

NATAN GLÁUBER FILIPPI

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO
UTILIZANDO UM MATERIAL HÍBRIDO A BASE DE SÍLICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Miguel Soriano

Balparda Caro

Coorientadora: Prof. Dra. Hérica Aparecida

Magosso Volpato

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Filippi, Natan Gláuber

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO
UTILIZANDO UM MATERIAL HÍBRIDO A BASE DE SÍLICA /
Natan Gláuber Filippi ; orientador, Miguel Soriano
Balparda Caro, coorientadora, . Hérica Aparecida
Magosso Volpato, 2019.

118 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química,
Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. corante. 3. adsorção. 4. efluentes
textéis. I. Balparda Caro, Miguel Soriano . II.
Magosso Volpato, . Hérica Aparecida . III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Natan Gláuber Filippi

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO
UTILIZANDO UM MATERIAL HÍBRIDO A BASE DE SÍLICA**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de
Mestre em
Química no **Programa de Pós-Graduação em Química** da
Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis, 18 de Junho de 2019.

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr Miguel Soriano Balparda Caro
Orientador
(CBS-UFSC)

Prof.^a Dr.^a Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan,
(DQ-UFSC)

Dr.^a Natasha Londero Ferreira.
(PG-UFSC)

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Itamar e Arivane, que mesmo apesar de todas as dificuldades, nunca desistiram de mim.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Miguel Soriano Balparda Caro, que me apoiou em momentos de dificuldade e me permitiu continuar estudando para poder realizar essa dissertação. Também gostaria de agradecer a minha coorientadora Profa. Dr^a. Hérica Aparecida Magosso Volpato pelos conselhos, orientação, ajuda e liberdade dada durante a realização desse trabalho.

Em segundo lugar, agradeço ao Prof. Dr. Joni Stolberg por toda a ajuda durante a etapa de escrita, e com algumas ideias de novos experimentos que possibilitaram uma complementação chave para o trabalho.

Também quero agradecer aos meus amigos, assim como a todos os meus outros colegas de turma – tchunai ou não, na qual a assistência foi fundamental para a realização do trabalho, desde ajuda com correções e dicas, até mesmo em momentos de frustração ou lazer.

Agradeço também meus colegas de trabalho da UFSC – Campus Curitibanos - Higor Feinstein e Larissa Topanotti pelas dicas e apoio fundamentais desde que cheguei nessa cidade gelada.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcos Antônio Pinto Martins, da Universidade Federal de Santa Maria, e ao MSc. Marcos Scheide, da própria UFSC, pelas análises de RMN de estado sólido e TGA, fundamentais para a caracterização completa do material.

Ao pessoal da central de análises, principalmente o técnico Nilton Cezar Pereira, pelas imprescindíveis análises de FTIR fundamentais para confirmação de algumas hipóteses.

A Prof^a. Dr^a. Vera Frescura, a Dra. Natasha Londero Ferreira e o Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado pela contribuição na avaliação dessa dissertação.

“If you can't explain something to a first year student, then you
haven't really understood it”
Richard Feynman

RESUMO

A presente dissertação realizou a síntese, funcionalização e caracterização completa de um material orgânico-inorgânico baseado em sílica. Este material foi aplicado para o estudo de adsorção em corantes no meio aquoso, três corantes foram estudados, em três pHs diferentes. Para cada um dos corantes, em cada um dos pHs, uma isoterma cinética foi realizada para se determinar o tempo de contato ótimo. Após a obtenção desse tempo, isotermas de adsorção foram construídas, variando-se a quantidade de corante em diversas porções do material adsorvente. Os resultados cinéticos e termodinâmicos foram ajustados a modelos teóricos, a fim de se obter os parâmetros que regem o processo adsorptivo. Todas as isotermas de adsorção se encaixaram no modelo de Langmuir e tiveram cinética de pseudo-segunda ordem. Um dos corantes apresentou comportamento anormal, havendo mudança na ordem de reação durante o prosseguimento da reação. Este comportamento foi investigado por espectroscopia de infravermelho, e acredita-se que a mudança no espectro é causada pela formação de uma interação forte entre adsorvente e adsorvato.

Palavras-chave: Silsesquioxano, adsorção, corantes

ABSTRACT

The present dissertation fully synthesized, functionalized and characterized a silica-based organic-inorganic hybrid material. This material was applied to the sorption of dyes from aqueous phase. Three dyes were studied, in three different pHs. For each one of the dyes, in the respective pHs, a kinetic isotherm was built to determine the optimal contact time. Afterwards, an adsorption isotherm was built, by varying the quantity of dye in portions of the sorbent material. The results were, then, adjusted to theoretical models, to find the parameters that control the sorption process. All adsorption isotherms built fit the Langmuir model, and the kinetics were all pseudo-second order. One of the studied dyes presented an abnormal behavior during the kinetic study, by changing reaction order during the reaction. This behavior was investigated using infrared spectroscopy, and it is believed that it is caused by the formation of a strong intermolecular interaction between sorbent and sorbate.

Keywords: Silsesquioxane, dyes, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cachorro azul pela presença de corante na água de Mumbai	21
Figura 2 - Exemplo de como o aumento do grau de conjugação em uma molécula leva ao aumento do comprimento de onda absorvido.....	25
Figura 3 - Representação do diagrama de energia para as transições eletrônicas mais comuns em moléculas orgânicas.	26
Figura 5 - Curva de calibração para o azul de bromofenol	27
Figura 6 - Exemplos de estruturas de corantes com seus respectivos nomes e classes. O grupamento azo está presente em boa parte dos corantes, e é o grupo cromóforo responsável por aumentar a conjugação do sistema.....	29
Figura 7 - Representação do mecanismo de reação dos corantes reativos	31
Figura 8 - Estrutura do azul da Prússia e sua coloração típica	31
Figura 9 - Representação das forças intermoleculares de uma espécie no interior (esquerda) e na superfície (direita) do sólido.....	32
Figura 10 - Representação da adsorção de benzeno sobre uma superfície de ródio (representado por elipses). Os benzenos apresentam interações entre si do tipo π -stacking, logo, mais de um benzeno pode ser adsorvido por um único sítio ativo.....	33
experimentos cinéticos de adsorção realizados para cada um dos corantes, em cada um dos pHs.	75
Figura 31 - Isotermas de adsorção dos corantes estudados sob o material Si-3Pic.....	79
Figura 32 - Ajuste da isoterma de adsorção dos corantes utilizando a equação de Langmuir linearizada.....	81
Figura 33 - Ajuste da isoterma de adsorção dos corantes utilizando a equação de Langmuir não-linearizada pelo <i>software</i> OriginPro 8.	84
Figura 34 - Gráficos de q_m contra χ^2_{exp} para o corante D , em ambos os pHs estudados. A linha horizontal representa o valor de $\chi^2_{teorico}$	87
Figura 35 - Ajuste da isoterma de adsorção para o corante D , utilizando a equação de Langmuir não-linearizada pelo <i>script</i> CLINP 2.1.	88
Figura 36 - Estruturas de ressonância típicas para o fenol sem substituintes.....	90
Figura 37 - Foto das soluções utilizadas para as quatro lavagens relativas ao processo dessortivo após o tratamento do material. O bôquer da esquerda representa a primeira lavagem, e o da direita a última lavagem.	92
Figura 38 - Foto do material a) antes e b) após o tratamento com MeOH/HCl.....	92

Figura 39 - Ajustes lineares dos dados relativos aos experimentos cinéticos.	95
Figura 40 - Ajustes não-lineares dos dados relativos aos experimentos cinéticos.	98
Figura 41: Ajustes não-lineares, para o corante D , em pH = 7, executados com a separação dos pontos experimentais em duas regiões distintas.	101
Figura 42 - Espectro de FTIR sobreposto, para o material puro (em preto) e do material com o corante D , em pH 7, adsorvido com tempo de contato de 1h (cinza escuro) e 8h (cinza claro).....	102
Figura 43 - Espectro de FTIR sobreposto para a Si-3Pic (em preto), e a mesma após adsorção com o corante D , em pH 2, com tempo de contato de 1h (cinza escuro) e 8h (cinza claro).....	104
Figura 44 - Representação da interação do anel fenólico dos corantes (a) E e (b) D , com o SA. Os δ representam as respectivas densidades de carga relativas dos anéis.	105
Figura 45 - Resultados dos mapas de densidade eletrônica gerados por DFT para os corantes estudados. Cada corante está indicado com sua letra respectiva.	106
Figura 46 - Três imagens, em três ângulos diferentes, com o resultado do estudo teórico de modelagem do dímero da 1,3-dimetilpiridina e do 4-metilfenol. As distâncias intermoleculares relevantes são: $d_{N-O} = 3,024 \text{ \AA}$ (átomos contendo um quadrado verde) e $d_{C-H} = 2,972 \text{ \AA}$ (átomos contendo um círculo vermelho).	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores médios de absorvidade molar para as transições eletrônicas mais comuns.....	28
Tabela 2 - Tipos possíveis de equilíbrio de um processo adsorptivo relativo ao valor de R_L	39
Tabela 3 - Corantes e respectivos pHs e concentrações iniciais utilizadas na otimização do tempo de adsorção para cada um dos corantes estudados.	63
Tabela 4 - Concentrações iniciais e finais utilizadas na construção das isotermas de adsorção.....	65
Tabela 5 - Resumo dos sinais de SS-NMR de ^{29}Si para o xerogel. O sinal apresentado está relacionado ao silício em negrito.	69
Tabela 6 - Atribuição dos sinais de SS-NMR de ^{13}C para o xerogel.....	70
Tabela 7 - Atribuição dos sinais de NMR de ^{13}C para o material Si-3Pic (cloreto omitido para clareza).....	71
Tabela 8 - Resumo dos sinais encontrados no espectro de FTIR para o xerogel e a Si-3Pic.....	72
Tabela 9 - Resumo dos parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Langmuir linearizada.....	78
Tabela 10 - Resumo dos parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Langmuir não-linearizada.	86
Tabela 11 - Resumo dos parâmetros obtidos pelo melhor ajuste de q_m para o corante D em ambos os pHs estudados. Os valores em parênteses representam o desvio padrão.	86
Tabela 12 - Sumarização dos trabalhos encontrados na literatura utilizando os mesmos corantes, porém diferentes materiais adsorventes.	91
Tabela 13 - Resumo dos parâmetros obtidos a partir do ajuste linear dos dados experimentais cinéticos.	93
Tabela 14 - Resumo dos parâmetros obtidos no ajuste não linear das isotermas cinéticas de adsorção.....	97
Tabela 15 - Resumo dos parâmetros cinéticos obtidos para o corante D , em pH = 7, quando os pontos experimentais foram tratados com duas equações diferentes, de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente.....	103
Tabela 16 - Energia de interação do dímero calculada utilizando-se de modelos teóricos.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ACS – *American Chemical Society*
CA – Capacidade adsortiva
CA% - Capacidade adsortiva percentual
CHN – Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio
CI – Corante inorgânico
CNNPA - Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP-MAS - polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico (do inglês, *cross polarization magic angle spinning*)
CPTMS – (3-cloropropil)trimetoxissilano
DBO – Demanda biológica de oxigênio
DFT – Teoria de densidade funcional (do inglês, *density functional theory*)
DP-MAS - pulso direto com rotação em torno do ângulo mágico (do inglês, *direct pulse magic angle spinning*)
DQO - Demanda química de oxigênio
ETE – Estação de tratamento de esgoto
FT-IR – Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier-transform infrared spectroscopy*)
LMCT – Transferência de carga metal-ligante (do inglês, *ligand -metal charge transfer*)
MLCT – Transferência de carga ligante-metal (do inglês *ligand- metal charge transfer*)
MO – Matéria orgânica
OLED – Diodo emissor de luz orgânico (do inglês, *organic light emitting diode*)
ppb – partes por bilhão
ppm – partes por milhão
RPM – Rotações por minuto
SA – Sítio ativo
SEM – Microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *scanning electron microscopy*)
Si-3Pic - cloreto de 3-n-propil(3-metilpiridínio) silsesquioxano
SS-NMR - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear em estado sólido (do inglês, *solid state nuclear magnetic resonance*)
TEOS – tetraetilortossilicato
TGA – Análise termogravimétrica (do inglês, *thermogravimetric analysis*)
UV-Vis – Ultravioleta-visível

λ_{max} – Comprimento de onda em que a absorção é máxima para uma molécula

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1.	POLUENTES EMERGENTES.....	19
2.2.	CORANTES ORGÂNICOS E SUA IMPORTÂNCIA	25
2.2.1.2.	CORANTES BÁSICOS	30
2.2.1.3.	CORANTES DIRETOS	30
2.2.1.4.	CORANTES MORDENTES.....	30
2.2.1.5.	CORANTES REATIVOS.....	30
2.3.	CORANTES INORGÂNICOS	31
2.4.	PROCESSOS DE ADSORÇÃO	32
2.4.1.	MODELOS TERMODINÂMICOS DE ISOTERMAS	34
2.4.2.	REGENERAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	39
2.4.3.	MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO	40
2.5.	INTERAÇÕES NO ANEL AROMÁTICO.....	44
2.6.	CÁLCULOS TEÓRICOS AB INITIO	46
3.	OBJETIVOS	55
3.1.	OBJETIVO GERAL	55
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	55
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
4.1.	CÁLCULOS TEÓRICOS	57
4.2.	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	57
4.3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
4.3.1.	SÍNTESE DO MATERIAL ADSORVENTE Si-3Pic.....	58
4.3.2.	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE Si-3Pic.....	58
4.3.3.	ESTUDOS CINÉTICOS E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	59
4.3.4.	TESTE ADSORTIVO PARA O AZUL DE METILENO.....	62
4.3.5.	ADSORÇÃO DOS CORANTES CONTENDO O GRUPO FENÓLICO.....	63
4.3.6.	ESTUDO DO PROCESSO DESSORTIVO	65
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO XEROGEL E DO MATERIAL Si-3Pic.....	67
5.2.	AVALIAÇÃO DA AFINIDADE DO MATERIAL ADSORVENTE PELO GRUPO FENÓLICO.....	74
5.3.	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO IDEAL.....	75
5.4.	ANÁLISE DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	78
5.4.1.	AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS UTILIZANDO-SE A EQUAÇÃO DE LANGMUIR	78

5.4.2	DISCUSSÃO DOS PARÂMETROS OBTIDOS PELA EQUAÇÃO DE LANGMUIR.....	93
5.4.3	COMPARAÇÃO DAS CAPACIDADES ADSORTIVAS DE OUTROS MATERIAIS.....	95
5.5.	TESTE DE REGENERAÇÃO DA SI-3PIC.....	96
5.6.	ANÁLISE DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	97
5.7.	ADSORÇÃO FÍSICA OU QUÍMICA?.....	112
6.	CONCLUSÕES.....	115
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	117
8.	BIBLIOGRAFIA.....	119

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a pesquisa científica tem avançado muito em todos os campos do conhecimento, nos proporcionando um aumento significativo na qualidade de vida. Porém, estas novas tecnologias acabam gerando novos problemas, tais como o impacto ambiental decorrente da utilização em quantidades maiores e mais específicas de recursos, alguns deles não renováveis. Outro problema que pode ser citado é a poluição ambiental, pois estes recursos são processados e acabam gerando resíduos que necessitam receber tratamento adequado.

A indústria têxtil é a 5ª maior indústria do mundo, o que acaba gerando grande impacto socioeconômico. Ela emprega, somente no Brasil, aproximadamente 1,6 milhões de pessoas, porém, acaba tendo um grande impacto ambiental, por ser um dos setores industriais que mais consome água, principalmente no processo de tingimento, onde são utilizados cerca de 50 a 100 litros por quilo de tecido produzido. Isto acaba gerando uma grande quantidade de efluentes, que normalmente contém uma diversidade de compostos orgânicos, muitos deles tóxicos à vida. Dessa forma, é importante ressaltar que a demanda para o tratamento desse tipo de efluente está se tornando cada vez maior.

Estes efluentes normalmente contêm resíduos orgânicos, que podem servir para tingir e fixar as cores nos tecidos. Uns dos principais tipos de resíduos gerados são os corantes que, se descartados em ambientes aquáticos sem tratamento, levam rapidamente a uma diminuição na incidência de luz solar nas camadas mais inferiores, levando a um desequilíbrio no ecossistema local.

Os materiais híbridos aparecem como uma solução para este problema, pois a variação da matriz de suporte e do grupo modificador leva estes a apresentar certas propriedades, que podem acabar favorecendo sua utilização no tratamento de efluentes, como alta estabilidade térmica e mecânica. Além disso, os materiais híbridos também se destacam por ter uma imensa capacidade e facilidade no controle da funcionalização, permitindo sua aplicação como sensores eletroquímicos, semicondutores, lubrificantes de alta temperatura e também como adsorventes. Algumas das principais classes de materiais híbridos são aquelas baseadas em silício, pelo fato de terem baixo custo de obtenção, propriedades controláveis e condições reacionais brandas. Estes materiais, chamados de silsesquioxanos, possuem todas as propriedades descritas anteriormente, tornando sua aplicação viável como material adsorvente. Um desses compostos, o cloreto de 3-*n*-propil(3-

metilpiridínio) silsesquioxano (Si-3Pic), já foi utilizado como adsorvente de íons metálicos, porém testes com relação a sua capacidade de adsorção frente à moléculas orgânicas ainda não haviam sido realizados, e serão apresentados como resultados desta dissertação, que teve como objetivo a determinação de uma nova estratégia para o tratamento de efluentes têxteis utilizando como adsorvente o referido material.

Portanto, o objetivo do presente trabalho é caracterizar cinética e termodinamicamente o processo adsorptivo de diversos corantes, em pHs distintos, sobre o material adsorvente supracitado. Essa dissertação também tem como objetivo avaliar a relação entre a estrutura dos corantes e as características do processo adsorptivo através da comparação dos parâmetros retirados a partir de o ajuste dos dados experimentais a modelos teóricos com dados retirados de estudos computacionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLUENTES EMERGENTES

O desenvolvimento tecnológico dos últimos séculos permitiu o rápido avanço da sociedade humana. Porém, este avanço não ocorreu sem ônus, dentre eles, a poluição desenfreada e aumento nos níveis de CO₂ na atmosfera. Uma das indústrias que apresentaram uma grande taxa de crescimento foi a indústria química, com uma quantidade sempre crescente de aditivos que podem ser utilizados para vários fins, como na indústria de polímeros, farmacêutica, alimentar, cosmética, entre diversas outras possíveis utilizações.

Atualmente, mais de 142 milhões de compostos químicos tem registro CAS na American Chemical Society (ACS), porém somente 388.000 substâncias tem registro em sistemas de legislação de substâncias químicas no mundo (“CAS Content”, 2018) (“CAS Content”, 2018). Isto acaba se tornando um grande problema, pois desses 388.000, cerca de 3000 compostos acabam sendo produzidos para uso em larga escala. Além disso, novos produtos são adicionados nessa lista todo o ano, alguns sem nenhum estudo de impacto ambiental ou toxicológico. Estes novos compostos que ainda não tiveram seus efeitos ambientais avaliados são considerados poluentes emergentes e, muitos deles, podem ter efeitos danosos para o meio ambiente, principalmente para vias hídricas, podendo causar distúrbios endócrinos em animais aquáticos, eutrofização de rios e lagos, afetando, até mesmo a reprodução de certos animais. Estes poluentes também tendem a não ser biodegradáveis, ou seja, acabam persistindo e se magnificando pela cadeia alimentar através do fenômeno de bioacumulação, atingindo, dessa forma, toda a biosfera, incluindo os seres humanos. Os principais tipos de poluentes emergentes são hormônios, agrotóxicos, fármacos, surfactantes, agentes quelantes e corantes (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014).

As principais fontes de inserção dos poluentes emergentes no meio ambiente são resíduos domésticos, industriais, hospitalares e rurais (D.J. LAPWORTH, N. BARAN, M.E. STUART, 2012). Como discutido por RIVERA-UTRILLA et al. (2013), nota-se que as estações de tratamento de esgoto (ETEs), por não terem preparo nem tecnologia para lidarem com a quantidade sempre crescente de poluentes emergentes, acabam centralizando e concentrando esses poluentes no meio hídrico, tendo como consequência concentrações cada vez mais elevadas desses compostos no meio ambiente. Também pode-se observar a ineficiência

das ETEs na remoção desses tipos de compostos, abrindo caminho para novas metodologias de remediação e tratamento desses efluentes (ROBINSON et al., 2001).

2.1.1. Corantes como poluentes

Por serem substâncias com cores vívidas, os corantes sempre foram objeto de fascínio para os seres humanos. As primeiras evidências no uso de substâncias coloridas para a pintura rupestre aparecem por espécies anteriores ao ser humano, os homens Cro-Magnon, e são datadas de 75.000 anos a.C. As primeiras evidências de tinturas utilizadas pelo ser humano são datadas de 15.000 anos a.C, e eram baseadas em uma mistura de ocre (óxido férrico, com diferentes proporções de óxido ferroso), gordura, areia e carvão, mas não eram utilizadas para o tingimento de tecido, somente para pintura rupestre e corporal, e são uma das primeiras evidências de comportamento complexo nas espécies predecessoras aos humanos (EDGAR, 2008).

A primeira evidência de tingimento de tecidos por seres humanos é datada de 10.200 anos aC, porém naquela época, todos os corantes utilizados eram de origem natural, e, portanto, de difícil e custosa obtenção em larga escala. Por exemplo, o corante chamado de púrpura tíria era extraído de um caracol, e para se obter 1,4 g de corante, eram necessários mais de 12.000 caracóis, de forma que após o estabelecimento das sociedades modernas, somente as classes aristocráticas utilizavam roupas tingidas (FLETCHER-WOOD, 2016). Os corantes naturais permaneceram em voga até 1852. Neste ano, William Perkin (1838 - 1907), com 18 anos, estava tentando sintetizar quinina, pois era o único tratamento conhecido para malária na época. Sua primeira tentativa de síntese partiu da oxidação da anilina mas, após a reação, Perkin notou o aparecimento de uma coloração púrpura intensa quando lavou o frasco contendo o material reagido com etanol, e foi assim que ele descobriu o primeiro corante sintético, a mauveína, que em seguida foi patenteada por ele e acabou sendo o primeiro corante orgânico a ser produzido em larga escala (MUSTROPH, 2014). De lá para cá, a síntese e utilização de corantes se intensificou de tal forma que problemas de poluição começaram a ter destaque, de modo que hoje os corantes são considerados poluentes emergentes.

Corantes são definidos pela legislação brasileira (resolução CNNPA nº 17, de 9 de maio de 1977) como substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de um alimento, bebida ou objeto, e são classificados com base no seu tipo, podendo ser:

corantes orgânicos naturais, orgânicos sintéticos, orgânicos sintéticos idênticos ao natural, corantes inorgânicos e corantes caramelo. Dentre os corantes orgânicos, também existe uma subdivisão: corantes ácidos, básicos, diretos, mordentes, reativos, azóicos e sulfurados.

Os corantes também podem ser considerados poluentes emergentes, pois são utilizados frequentemente na indústria têxtil e alimentícia. Cerca de 1 milhão de toneladas de corantes são produzidas por ano no mundo, e aproximadamente 10% dessa quantidade acaba indo parar no meio ambiente, pois parte dos corantes têxteis acabam não sendo fixados no tecido (ROBINSON et al., 2001). Seu uso frequente e em grandes quantidades, aliado a falta de legislação em alguns países, acaba facilitando seu descarte sem tratamento em córregos e rios, o que leva a uma diminuição na penetração de luz solar na superfície do corpo d'água, afetando a fotossíntese e causando um desequilíbrio na quantidade de oxigênio dissolvido no meio, assim como a contaminação de lençóis freáticos (PEREIRA; ALVES, 2004). A consequência disso é um sério problema ambiental e de saúde pública, além de uma demanda por novas formas de remoção ou degradação desses compostos de meios aquosos. Um exemplo de um desses problemas gerados pelo descarte de resíduos sem tratamento prévio pode ser observado na Figura 1, onde um cachorro com pelos tingidos foi avistado, consequência do descarte inadequado de corantes em um curso d'água.

Figura 1- Cachorro azul pela presença de corante na água de Mumbai.



Fonte: Sky News, disponível em <https://news.sky.com/story/stray-dogs-in-mumbai-turned-bright-blue-by-contaminated-river-11001555>, acessado em Jan. 2019.

Os corantes que apresentam o maior impacto ambiental são os corantes orgânicos sintéticos, pois normalmente não são biodegradáveis e em certos casos podem apresentar carcinogenicidade. Outra classe de

corantes que apresenta impacto ambiental significativo são os corantes inorgânicos, por tornarem o metal solúvel em meio aquoso e aumentar sua biodisponibilidade (PEREIRA; ALVES, 2004). Um exemplo desse tipo de corante é o amarelo cobalto. A legislação brasileira (CONAMA, resolução nº 357, de 17 de março de 2005, e resolução nº 430, de 13 de maio de 2011) impõe um limite de coloração de 75 mg Pt/L para que um determinado efluente possa ser descartado em um corpo de água, o que acaba sendo um desafio para a indústria têxtil, pois pequenas quantidades de corante já podem resultar em um efluente de coloração intensa.

2.1.2. *Formas de remediação*

Atualmente, poucas formas de remediação e tratamento desses resíduos são abordadas na literatura, entre elas, tratamentos biológicos ou físico-químicos. As principais formas de tratamento de efluentes, bem como as principais características e desvantagens de cada tipo de tratamento, serão discutidas a seguir. O foco desta parte será, principalmente, em efluentes têxteis (D.J. LAPWORTH, N. BARAN, M.E. STUART, 2012; NCIBI et al., 2017; RIVERA-UTRILLA et al., 2013; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014).

2.1.2.1. *Tratamentos biológicos*

Os tratamentos biológicos baseiam-se principalmente através da ação de bactérias para remediação dos resíduos, podendo ser de diversos tipos, entre eles: aeróbicos, como lodo ativado ou lagoas de estabilização, ou anaeróbicos, como reatores de fluxo ascendente, ou até tratamentos mistos, envolvendo bactérias dos dois tipos trabalhando juntas, como o caso de fossas sépticas.

As bactérias anaeróbicas seguem um fluxo geral para a degradação de compostos orgânicos particulados, principalmente proteínas, lipídeos e carboidratos, começando com a hidrólise da matéria orgânica (MO), liberando e solubilizando seus constituintes individuais (aminoácidos, monossacarídeos e ácidos graxos). A segunda parte do processo, denominada de acidogênese, envolve a transformação dessas moléculas complexas em etanol e ácidos de cadeias mais curtas, além da formação concomitante de acetato, CO₂, amônia e H₂. Na terceira etapa do processo, os ácidos graxos e etanol formados durante a acidogênese são metabolizados oxidativamente para acetatos, e por esse motivo, essa etapa acaba recebendo o nome de acetogênese. Essa fase do processo gera diminuição da DBO, DQO e pH do meio. A quarta etapa chama-se metanogênese, e nela, as bactérias transformam o acetato em metano utilizando o H₂ em excesso no meio (VÖGELI et al., 2014).

Na literatura, encontram-se alguns artigos em que bactérias anaeróbicas já foram utilizadas para tratar efluentes têxteis, mas

obtiveram uma porcentagem de remoção de corantes de somente 60,8% (VENKATESH BABU; RAGHUPATHY; RAJASIMMAN, 2016). Acredita-se que a remoção de corantes utilizando-se bactérias anaeróbicas não é efetiva, pois essas bactérias tem características redutoras, que quando aplicadas a corantes que contém grupos azo, acabam por reduzi-lo a um grupamento do tipo amina, que é conhecido por ser carcinogênico (SKIPPER et al., 2010) (HERRMANN; GHISEPPONE; LEHN, 2009). Estas aminas, por já encontrarem-se reduzidas, não conseguem mais ser degradadas, necessitando de um sistema aeróbico para que o processo oxidativo seja completo, e assim, causar a mineralização total do resíduo (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

Este processo também tem algumas desvantagens, como a necessidade de uma grande área para o tratamento, a variação na atividade das bactérias quando as condições do meio, como temperatura ou pH, são alteradas, ineficiência na degradação de compostos com alta massa molar, a não especificidade para todos os corantes e a formação de compostos que são tóxicos, não biodegradáveis e carcinogênicos, que por sua vez podem atrapalhar a eficiência do processo (SAQIB NAWAZ; AHSAN, 2014).

Outra via para tratamento biológico de efluentes é a utilização de associação de bactérias aeróbicas com anaeróbicas, pois após a redução dos corantes pelas bactérias anaeróbicas, as bactérias aeróbicas conseguem realizar a oxidação e mineralização dos resíduos.

2.1.2.2. *Tratamentos físico-químicos*

Os principais tratamentos físico-químicos utilizados são: filtração por membrana, ozonização, oxidação e adsorção com carvão ativado. Os processos físico-químicos normalmente são utilizados em associação entre si ou com outros tipos de tratamento, pois alguns processos removem as impurezas da água, enquanto outros degradam esses compostos retirados da água. Os tratamentos físico-químicos têm diversas desvantagens, como a utilização de reagentes químicos, que podem reagir com os corantes, formando espécies com toxicidade elevada, alto custo para implantação e manutenção, a necessidade de mais de um método associado, constante supervisão, e formação de produtos tóxicos (AKTAŞ; ÇEÇEN, 2007; SAQIB NAWAZ; AHSAN, 2014).

O carvão ativado atualmente é o método adsorptivo mais utilizado para efluentes têxteis, e resulta em adsorção de corantes catiônicos, porém, a produção de carvão ativado é um processo custoso. Sua capacidade adsorptiva (CA) está relacionada à sua matéria prima e condições de produção, assim como o tipo de corante utilizado, pois a adsorção de outros tipos de corantes, que não os catiônicos, não é tão

significativa. Sua reutilização depende de processos dessortivos, que acabam gerando uma perda de 10-15% de eficiência, tornando seu uso imprevisível (ROBINSON et al., 2001).

Outro método físico-químico muito utilizado para o tratamento de efluentes têxteis é a ozonização. Por ser o ozônio (O_3) um reagente com alto potencial de oxidação (2,07 eV), este é capaz de realizar a oxidação de moléculas orgânicas complexas em compostos mais simples, diminuindo a DBO e DQO do meio. Porém, a ozonização tem algumas desvantagens: a primeira delas envolve o fato de a meia vida do ozônio ser extremamente curta em meio aquoso ($t_{1/2} = 20$ min a $20^\circ C$), requerendo injeção constante de ozônio na água, o que acarreta em um aumento do custo do processo. O segundo problema de sua utilização é que sua degradação é acelerada dependendo das condições do meio, portanto, requer constante monitoramento das características do meio. A terceira desvantagem é que este método tem preferência por atacar somente moléculas contendo duplas ligações não aromáticas, e não promove a mineralização completa dos corantes, podendo gerar intermediários tóxicos (PERALTA-ZAMORA et al., 1999). Sugere-se a utilização de um tratamento desse tipo aliado a um tratamento biológico ou adsorptivo para se garantir uma descoloração do meio aquoso e a ausência de substâncias tóxicas na água que retornaria ao meio ambiente. Outros métodos oxidativos também são empregados, como hipoclorito de sódio ($NaClO$) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2), mas nenhum deles acaba mineralizando os corantes de forma completa, podendo também produzir intermediários tóxicos, como clorofórmio, haloaldeídos, halocetonas, e outras moléculas pequenas, como cloropicrina (PICKUP, 2010).

Uma terceira opção para o tratamento de efluentes têxteis é a utilização de membranas filtrantes, sendo uma boa opção para a retenção de sólidos suspensos e tratamento contínuo do efluente. Porém, o uso destas membranas gera alguns problemas, tais como o aumento da concentração dos corantes, o que acaba dificultando seu descarte, assim como entupimentos na membrana e o alto custo do processo, já que as próprias membranas são bastante caras. Além disso, há a necessidade de um gradiente de pressão para realizar a filtração, o que também dificulta sua implementação (SAQIB NAWAZ; AHSAN, 2014).

Portanto, a demanda por novos métodos mais abrangentes, com a menor formação de compostos tóxicos e por materiais com alta capacidade adsorptiva é de extrema importância.

2.2. CORANTES ORGÂNICOS E SUA IMPORTÂNCIA

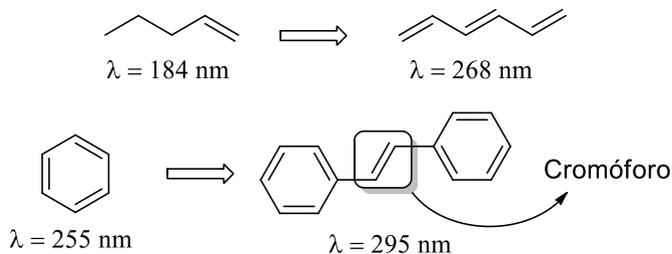
Corantes são substâncias que contêm grupos cromóforos, ou seja, um arranjo de átomos que é capaz de aumentar o grau de conjugação quando inseridos dentro de uma molécula orgânica. Exemplos de cromóforos típicos são grupos azo (-N=N-), alcenos (-C=C-), alcinos (-C≡C-), iminas (-C=N-), nitro (-NO₂), entre outros.

As transições eletrônicas normalmente requerem energia na faixa do UV (100-400 nm) para moléculas orgânicas com baixo grau de conjugação, porém, a inserção de um cromóforo provoca um aumento no número de conjugações possíveis, gerando um orbital π maior e mais deslocalizado, e portanto, uma melhor distribuição dos elétrons dentro desse orbital, provocando uma diminuição na diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado. Sabe-se que energia e comprimento de onda são grandezas inversamente proporcionais, como observado na Equação 1.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Equação 1})$$

Portanto, uma molécula que antes absorvia na região do UV pelo fato de ter um sistema π menos extenso, com o aumento no número de átomos do tipo sp^2 devido à ligação com um cromóforo, acaba conseguindo formar um número maior de orbitais π , pois cada orbital atômico gera um orbital molecular, gerando uma diminuição na energia de transição e, conseqüentemente, um aumento no comprimento de onda, agora sendo observada na região do visível (400-700 nm) (BRUICE, 2011). Um exemplo de como a extensão no grau de conjugação de uma molécula aumenta o comprimento de onda absorvido pode ser visto na Figura 2.

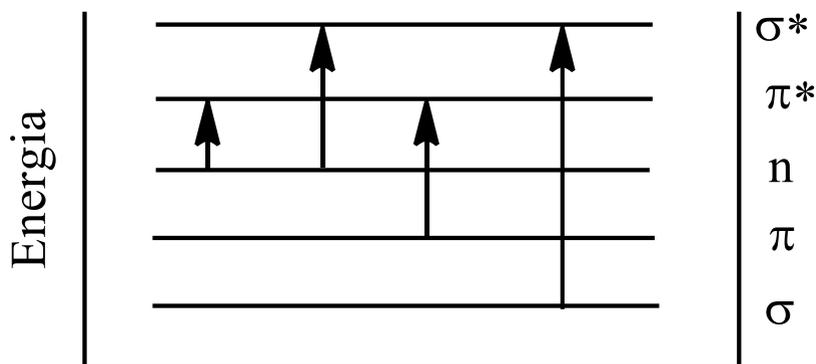
Figura 2 - Exemplo de como o aumento do grau de conjugação em uma molécula leva ao aumento no comprimento de onda absorvido



Fonte: TANIGUCHI; LINDSEY, 2018

As transições eletrônicas em moléculas orgânicas são divididas em alguns tipos, sendo que as principais transições são do tipo $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, ou $\pi \rightarrow \pi^*$, como observado na Figura 3. O tipo de transição eletrônica é característica da substância, por exemplo, o metano, que não contém sistema de elétrons π , só realiza transições do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$, tendo máximo de absorção em 125 nm. Estas transições, portanto, são consideradas de alta energia. As transições $n \rightarrow \sigma^*$ acontecem em moléculas saturadas contendo halogênios ou outro átomo com par de elétrons livres, e são de menor energia que as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

Figura 3 - Representação do diagrama de energia para as transições eletrônicas mais comuns em moléculas orgânicas.



Fonte: BRUICE, 2010.

Já as moléculas que contém ligações duplas tendem a ter transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$. Estas transições são bem menos energéticas e, devido a isso, tendem a cair na região do UV-vis. As moléculas que contém átomos com elétrons livres e baixa energia de transição tendem a realizar transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Um exemplo disso são grupos azo, em que os nitrogênios contém pares de elétrons livres.

De modo geral, utiliza-se um espectrofotômetro para a determinação da concentração de soluções que absorvem na faixa do UV-Visível do espectro eletromagnético. A concentração tem uma relação linear com a absorbância da solução, de acordo com a lei de Lambert-Beer, observada na Equação 2.

$$A = \epsilon b c \quad (\text{Equação 2})$$

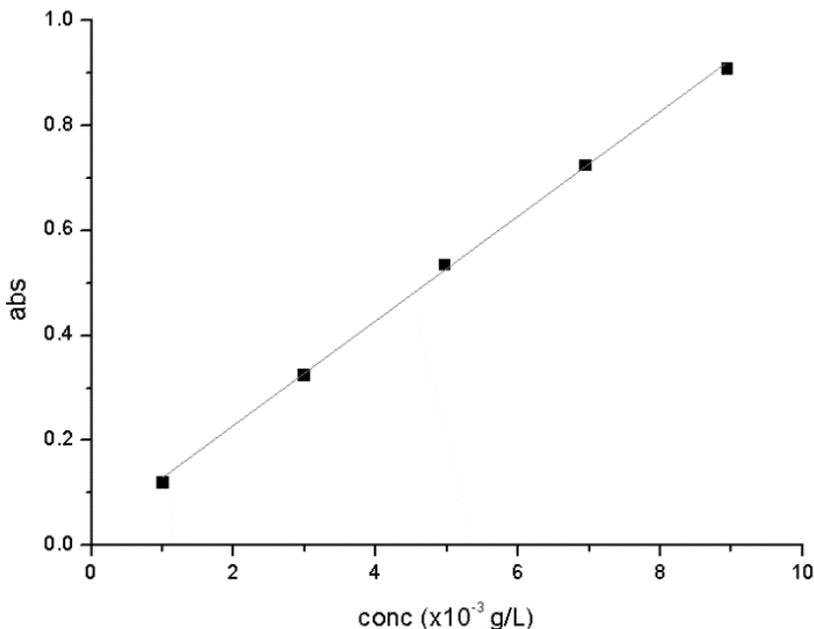
Em que:

A é a absorbância, unidade adimensional;

ϵ é a absorvidade molar, em $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$;
 b é a largura do caminho óptico, em cm;
 c é a concentração da solução, em mol L^{-1} .

Logo, é possível se obter uma curva de calibração, plotando-se um gráfico entre a absorbância e a concentração para um determinado comprimento de onda, como exemplificado na Figura 4.

Figura 4 - Curva de calibração para o azul de bromofenol em Ph 6 ($\lambda_{\text{max}} = 592 \text{ nm}$).



Fonte: o autor

O coeficiente linear dessa reta dá informações sobre o valor da absorvidade molar (ϵ) da substância em estudo para um determinado comprimento de onda, permitindo o cálculo da concentração a partir de um valor obtido de absorbância. Este ϵ está relacionado à probabilidade de uma transição eletrônica ocorrer e, conseqüentemente, a intensidade da cor, conforme tabela 1. Sua magnitude ajuda a definir o tipo de transição eletrônica que está ocorrendo no material, sendo que quanto maior o valor, mais provável que a transição ocorra (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).

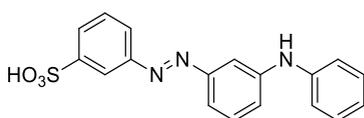
Tabela 1 - Valores médios de absorvidade molar para as transições eletrônicas mais comuns.

Tipo de transição	Absorvidade molar (ϵ , L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
$n \rightarrow \pi^*$	10 a 1000
$n \rightarrow \sigma^*$	140 a 2500
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<10
$\pi \rightarrow \pi^*$	1000 a 10000

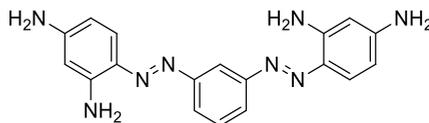
2.2.1. Tipos de corantes orgânicos

Uma das classificações mais utilizadas para corantes se baseia em sua estrutura química e no tipo de interação que este terá com o substrato. Os principais tipos são: corantes ácidos, básicos, mordentes, reativos e diretos (MUSTROPH, 2014), e exemplos de corantes de cada uma das classes citadas encontram-se na Figura 5.

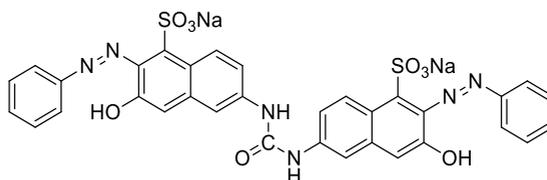
Figura 5 - Exemplos de estruturas de corantes com seus respectivos nomes e classes. O grupamento azo está presente em boa parte dos corantes, e é o grupo cromóforo responsável por aumentar a conjugação do sistema.



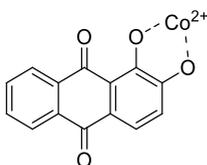
Amarelo ácido 36



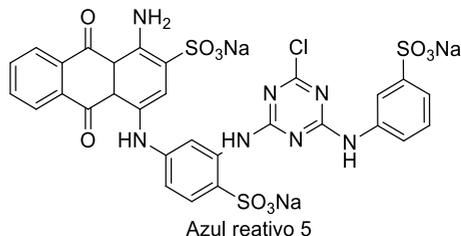
Marrom básico 1



Laranja direto 26



Vermelho mordente 11



Azul reativo 5

Fonte: wikipedia

2.2.1.1. Corantes ácidos

Corantes ácidos são corantes que contêm funções sulfônicas ($-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{SO}_2\text{H}$). Devido ao próton estar ligado a um oxigênio com baixa densidade eletrônica, este é facilmente ionizável, justificando suas características ácidas. Estes corantes, portanto, tendem a ser solúveis em meio aquoso devido à carga negativa, e por sua capacidade de formar sais, acabam sendo úteis para o tingimento de fibras que contêm grupos catiônicos em sua superfície, como seda, lã e nylon. Este tipo de interação iônica acaba gerando uma boa fixação do corante com a superfície (MUSTROPH, 2014).

2.2.1.2. *Corantes básicos*

São aqueles corantes que contêm funções básicas, como grupamentos amina ($-\text{NH}_2$), podendo ser facilmente protonados, o que torna este tipo de corante solúvel em meio aquoso. É o principal tipo de corante utilizado pela indústria papelreira, e também se baseia em interações iônicas para se fixar no tecido (MUSTROPH, 2014).

2.2.1.3. *Corantes diretos*

São corantes solúveis em água que usualmente contém um sistema aromático conjugado extenso, permitindo interações do tipo Van der Waals, assim como átomos que propiciam a formação de ligações de hidrogênio, e, portanto, podem ser adsorvidos diretamente sobre o tecido. Geralmente são utilizados em tecidos com características neutras, em que interações iônicas não são possíveis, como o algodão, composto majoritariamente de celulose. Devido à atuação somente de forças intermoleculares, estes corantes não possuem boa fixação, mas podem ser melhorados com pós-tratamento (MUSTROPH, 2014).

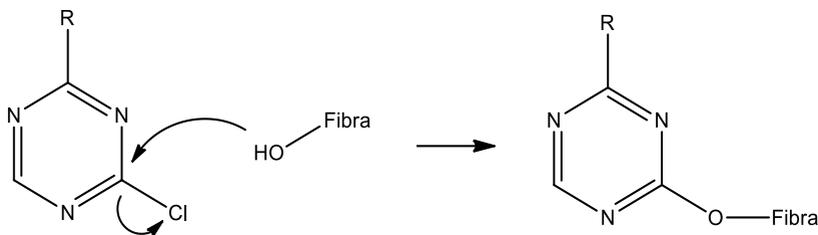
2.2.1.4. *Corantes mordentes*

Estes corantes eram utilizados para colorir fibras neutras que não fixavam nenhum dos outros tipos de corantes. São corantes que requerem um agente “mordente” para a fixação no tecido. Em geral estes mordentes são íons metálicos, que podem formar complexos ácidos ou básicos com o corante utilizado e, assim, melhorar a fixação da cor no tecido. Devido a sua característica ácida ou básica, tendem a se fixar melhor em tecidos com características anfóteras, como seda ou lã. Como dependem da utilização de metais tóxicos, como cromo(III), foram gradativamente substituídos pelos corantes diretos e hoje em dia caíram em desuso (MUSTROPH, 2014).

2.2.1.5. *Corantes reativos*

Corantes reativos são corantes solúveis em água que em geral contém clorotriazina em sua estrutura e, através de uma reação de substituição nucleofílica intermolecular, pode substituir o cloro por grupos presentes nas fibras dos tecidos, como hidróxi ($-\text{OH}$), aminas ou tiól ($-\text{SH}$), de acordo com a Figura 6 (CARLIELL et al., 1995).

Figura 6 - Representação do mecanismo de reação dos corantes reativos



R = Corante

Fonte: (MUSTROPH, 2014).

2.3. CORANTES INORGÂNICOS

Outra classe importante de corantes refere-se aos inorgânicos (CI), que normalmente são originados de complexos com ligantes orgânicos. Estes complexos acabam se formando de diversas formas, e com diversos ligantes, ou seja, suas propriedades conseguem ser modeladas facilmente, a fim de se desenvolver corantes com colorações diferentes e mais intensas. As cores nos CI também se originam devido a transições eletrônicas, mas podem ser devido a transferências de cargas do ligante para o metal (MLCT), do metal para o ligante (LMCT) ou mesmo entre os orbitais do próprio metal (d-d). Da mesma forma que com os corantes orgânicos, é possível distinguir o tipo de transição pela magnitude do valor da absorvidade molar (SLATER, 1928)(MIESSLER; TARR, 2011). A Figura 7 mostra a estrutura do primeiro corante inorgânico utilizado em larga escala, o azul da Prússia, bem como sua tonalidade azul típica.

Figura 7 - Estrutura do azul da Prússia e sua coloração típica



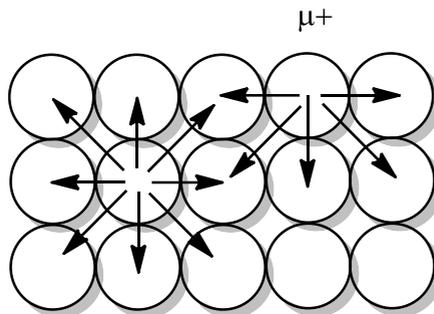
Fonte: Wikipedia, disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Prussian_blue, acessado em Jan. 2019

2.4. PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Adsorção é definida como um aumento na concentração de uma substância pelo contato dessa substância na forma sólida dissolvida, líquido ou gás (adsorvato) com uma superfície sólida (adsorvente), possibilitando a separação do adsorvato de uma solução (MASEL, 2004).

Uma superfície é definida como a região superior ou externa em que as propriedades do sólido mudam abruptamente, pois as interações intermoleculares se tornam assimétricas, gerando um potencial positivo de energia na interface. Estes locais são chamados de sítios ativos (SA), e são responsáveis por interagir com, ou seja, adsorver, átomos, íons ou moléculas, a fim de diminuir essa energia disponível, como ilustrado pela Figura 8.

Figura 8 - Representação das forças intermoleculares de uma espécie no interior (esquerda) e na superfície (direita) do sólido.



Fonte: o autor

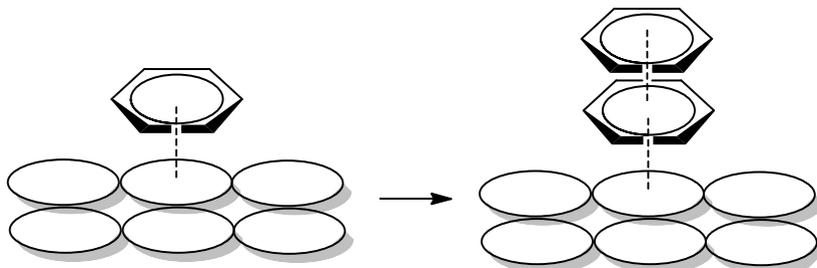
A adsorção pode ser classificada com base no tipo e intensidade da interação do adsorvato com a superfície, sendo separada em adsorção química e física.

A adsorção química, ou quimissorção, é caracterizada pela formação de ligações covalentes entre adsorvente e adsorvato, tendo energias médias entre 63-420 kJ/mol (CHRISTMANN, 2012).

Já a adsorção física é caracterizada por interações não covalentes, como forças de Van der Waals ou eletrostáticas, e portanto, pertencem a uma faixa de energia menos elevada, de 8,4 – 42 kJ/mol, em média (BAJPAI; RAJPOOT, 1999). Esse tipo de adsorção em geral é mais rápido e reversível do que a adsorção química, por não haver formação de ligações covalentes e permite a formação de mais de uma camada de

adsorvato, pois as moléculas podem apresentar interações intermoleculares entre elas, como exemplificado pela Figura 9.

Figura 9 - Representação da adsorção de benzeno sobre uma superfície de ródio (representado por elipses). As moléculas de benzeno apresentam interações entre si do tipo π -stacking, logo, mais de um benzeno pode ser adsorvido por um único sítio ativo.



Fonte: o autor

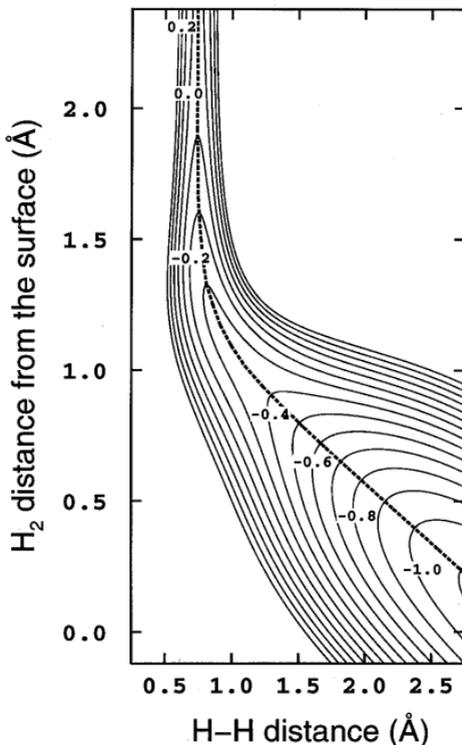
Como apontado pelo próprio *report* da IUPAC (IUPAC, 2002), a distinção entre a adsorção física e química é difícil, pois em certos casos, há a formação de interações intermoleculares fortes, assim como pode haver o caso de uma transferência de carga fraca. Algumas características permitem reconhecer uma quimissorção, como:

- 1) mudanças no estado eletrônico, como averiguado por mudança no deslocamento químico na técnica de ressonância magnética nuclear, ou mudanças no espectro de varredura de UV-visível (como o aparecimento de novas bandas ou ombros);
- 2) normalmente o equilíbrio é lento e irreversível;
- 3) como há a formação de ligação entre o SA do adsorvente e o adsorvato, ocorre a formação exclusiva de uma monocamada.

A capacidade de adsorção de um material depende muito das características do meio, como temperatura, pH e pressão. Através da otimização desses parâmetros é possível construir isotermas de adsorção, de forma a se conhecer melhor os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo adsorptivo.

A adsorção é algo presente em diversos tipos de sistemas, sejam eles químicos, físicos ou biológicos. Como exemplo, pode-se citar a utilização de carvão ativado como tratamento para alguns fármacos ou para purificação de água. Outro exemplo são catalisadores heterogêneos, que conseguem mudar as características químicas dos adsorvatos após a adsorção, como no caso de H_2 por platina, em que a distância internuclear dos átomos de hidrogênio diminui em função da proximidade deles com a superfície de platina, como exemplificado pela Figura 10.

Figura 10 - Corte do gráfico do potencial de energia livre para o processo de adsorção de $H_2/Pd(100)$; os números presentes no gráfico mostram a diminuição no potencial da superfície, em eV.



Fonte: figura adaptada de CHRISTMANN, 2012.

2.4.1. Modelos termodinâmicos de isotermas

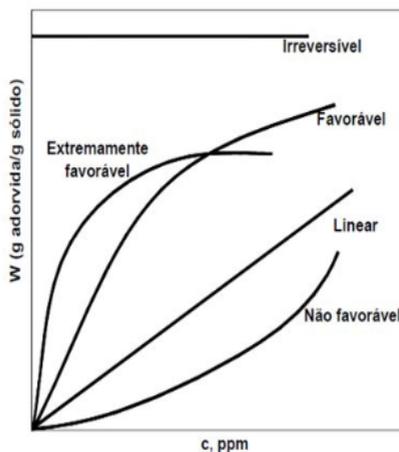
Para que a adsorção ocorra, deve haver energia superficial livre no adsorvente, de forma que a interação com o adsorvato leve à uma diminuição dessa energia, e conseqüentemente, à formação de um sistema mais estável. As principais forças que agem na adsorção física são forças não covalentes, como forças de Van der Waals, interações eletrostáticas, ligação de hidrogênio ou π -stacking (MASEL, 1996).

Durante o processo de adsorção, é estabelecido um equilíbrio dinâmico entre as moléculas sorvidas e em solução, que é característico da afinidade do adsorvente com o adsorvato. Portanto, analisando-se

características macroscópicas, consegue-se obter o tipo de adsorção que ocorre, o tamanho dos poros do material, assim como dados termodinâmicos, a fim de se conseguir controlar melhor o processo.

Com base no formato do gráfico da isoterma de adsorção, pode-se obter informações sobre a favorabilidade do processo. Se, em pressões altas, a quantidade adsorvida é baixa, pode-se assumir que o processo é desfavorável. O contrário também é válido. Em alguns casos, a adsorção também pode ser um processo linear ou irreversível, como visto pela Figura 11.

Figura 11 - Gráfico da concentração contra massa adsorvida do adsorbato, mostrando as possíveis formas de equilíbrio de um processo adsorptivo.



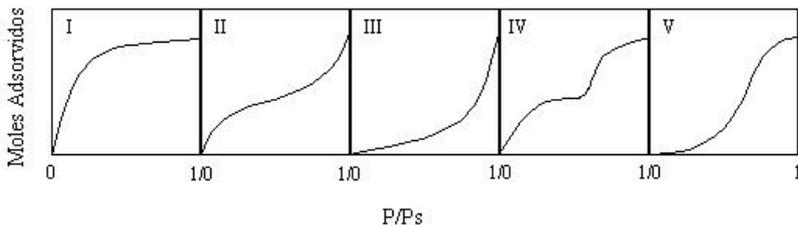
Fonte: adaptado de PRICE, 2002

Os gráficos das isotermas foram classificados em cinco tipos distintos por Brunauer, como exposto na Figura 12. O tipo de isoterma vai depender das condições do meio, como pH e força iônica, assim como de características do próprio adsorbato, como o tipo de interação intermolecular que este vai apresentar.

A isoterma do tipo I, em geral, é típica para adsorventes regulares com poros pequenos e é típica para monocamadas. A quantidade adsorvida aumenta com a pressão até se atingir um patamar, quando a monocamada satura. Na isoterma do tipo II, ocorre-se uma rápida adsorção inicial, atinge-se um patamar, e a adsorção começa a crescer de novo em pressões maiores, sendo típica para adsorvatos que conseguem formar multicamadas. Já a isoterma do tipo III é característica de sistemas com poros largos e interação adsorbato-adsorbato intensa. Nela, uma baixa quantidade adsorvida inicialmente, mas à medida que há um aumento na quantidade de adsorbato nos poros, as interações

intermoleculares entre eles dominam, e permitem um acréscimo exponencial na quantidade adsorvida com o aumento da pressão, permitindo a formação de multicamadas. Um exemplo de adsorção do tipo III é amônia, que tem interações intermoleculares fortes entre si, em carbono grafite. Os tipos IV e V são isotermas onde ocorrem a formação de monocamada, gerando um aumento na pressão de vapor dentro do poro, o que permite que o fenômeno de condensação capilar ocorra (RUTHVEN, 1985).

Figura 12 - Tipos de isotermas de adsorção definidos por Brunauer em 1945.



Fonte: adaptado de MASEL, 1996

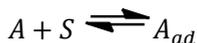
A condensação capilar acontece devido ao fato de que a pressão de vapor do adsorvato aumenta dentro do poro conforme este vai sendo adsorvido, até o ponto em que sua pressão de vapor se torna alta o suficiente para o gás condensar dentro do poro. Devido a isto, ocorre pouca adsorção inicial, com formação de monocamada, até que a pressão de vapor dentro do poro aumenta o suficiente para que o adsorvato comece a condensar dentro do poro, formando uma ilha de nucleação, permitindo a formação de multicamadas, pois as interações adsorvato-adsorvato se tornam mais intensas. Portanto, pode-se observar um aumento exponencial da adsorção em pressões maiores (RUTHVEN, 1985).

Historicamente, o primeiro modelo de adsorção em uma superfície plana foi criado por Irving Langmuir (1881-1957), baseando-se no conhecimento sobre cinética dos gases. Por ser um modelo, deve-se partir de pressupostos. Assim, Langmuir assume que:

- 1) a superfície é homogênea, ou seja, a energia é constante para a todos os possíveis sítios de adsorção;
- 2) as moléculas adsorvem em um sítio específico e localizado na superfície do adsorvato;
- 3) cada sítio acomoda somente uma molécula, e é um processo em monocamada.

- 4) não existe interação entre as moléculas já adsorvidas, de forma que a constante de equilíbrio não é afetada pela concentração do adsorvato na superfície do adsorvente. Isto pode ser considerado como uma limitação do modelo, visto que na maior parte do tempo, interações adsorvato-adsorvato acontecem em sistemas reais.

O processo de adsorção pode ser tratado como a reação de uma molécula (A) com um sítio livre na superfície (S) para dar origem à espécie adsorvida (A_{ad}), como visto a seguir:



Pode-se assumir que as reações de adsorção e dessorção são processos elementares, tornando possível derivar expressões de velocidade de reação para ambas as etapas:

$$v_{ad} = k_{ad}[A][S] \quad (\text{Equação 3})$$

$$v_d = k_d[A_{ad}] \quad (\text{Equação 4})$$

A partir de o momento que o processo de adsorção entra em equilíbrio, é possível igualar as duas velocidades e obter-se a constante de equilíbrio de Langmuir (K_L):

$$\frac{[A_{ad}]}{[A][S]} = \frac{k_{ad}}{k_d} = K_L \quad (\text{Equação 5})$$

O valor da constante de equilíbrio de Langmuir normalmente é expresso em sua função logarítmica, como definido pela Equação 6.

$$\beta = \log K_L \quad (\text{Equação 6})$$

Deve-se, então, definir uma razão entre o número de sítios ocupados (A_{ad}) pelo número de sítios livres totais (S_0), chamada de D, ou seja:

$$D = \frac{[A_{ad}]}{[S_0]} \quad (\text{Equação 7})$$

Substituindo-se esta expressão na Equação 5, e fazendo os devidos rearranjos, é possível obter-se a equação para a construção da isoterma de adsorção de Langmuir:

$$D = \frac{K_L [A]}{1 + K_L [A]} \quad (\text{Equação 8})$$

O valor de D pode ser calculado utilizando o número de mols de moléculas adsorvidas em função da massa de adsorvente. Portanto, também pode ser chamado de N_f , com unidade em mol g^{-1} . A Equação 8 descreve uma isoterma do tipo I, em que inicialmente a adsorção ocorre rapidamente pelo fato de existirem muitos sítios vazios e alta concentração de A, mas que tende a atingir um patamar e entrar em equilíbrio.

Usualmente, a equação de Langmuir é apresentada em função da quantidade adsorvida relativo à massa de adsorvente. Ou seja, ao invés de usar-se a $[A]$, utiliza-se a variável descrita na Equação 9, a fim de se descrever a quantidade adsorvida normalizada pela massa em um ponto específico.

$$\frac{(n_i - n_f)}{m} = q_t \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

n_i = quantidade de matéria inicial de adsorvato;

n_f = quantidade de matéria final de adsorvato;

m = massa de adsorvente utilizada (em g).

A equação de Langmuir também é utilizada mais comumente em sua forma linearizada. Essa equação, já adaptada com a variável criada na Equação 7 e linearizada, é apresentada na Equação 10. A variável q_m é a quantidade máxima adsorvida, e também é calculada utilizando-se a Equação 7.

$$\frac{C_f}{q_t} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_f \quad (\text{Equação 10})$$

A constante de equilíbrio de Langmuir (K_L), calculada pela aplicação da Equação 8 aos dados experimentais, reflete a afinidade do adsorvente pelo adsorvato. A partir desta constante e a concentração inicial de adsorvato ($[A_i]$), torna-se possível calcular um parâmetro de separação adimensional (R_L), exposto na Equação 11, que dá informações sobre a favorabilidade ou reversibilidade do processo (CHRISTMANN, 2012).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L [A_i]} \quad (\text{Equação 11})$$

Estes valores do R_L podem ser melhor explicados quando se observa o significado da constante de equilíbrio. Se a K_L é muito alta, significa que a velocidade de adsorção é muito maior do que a de dessorção, podendo-se considerar o processo irreversível. O inverso vale caso a K_L tenha grande magnitude, porém, com sinal negativo, tornando o processo desfavorável. Se a K_L tem valor de 1, implica-se que a velocidade de adsorção e dessorção no equilíbrio são iguais, portanto, o processo torna-se linear. Por último, caso a velocidade de adsorção seja levemente maior que a de dessorção, o valor de K_L seria de baixa magnitude e sinal positivo, logo, o processo pode ser considerado favorável (MASEL, [s.d.]). O resumo do tipo de equilíbrio relativo ao valor do R_L está resumido na tabela 2.

Tabela 2 - Tipos possíveis de equilíbrio de um processo adsorptivo relativo ao valor de R_L .

Valor do fator de separação (R_L)	Tipo de equilíbrio
$R_L = 0$	Irreversível
$R_L = 1$	Linear
$R_L > 1$	Desfavorável
$0 < R_L < 1$	Favorável

Se o gráfico de $(1/D)$ contra $[S_0]$ resultar em bom fator de correlação quadrática ($R^2 > 0,95$), pode-se assumir que o processo adsorptivo é ideal. Caso contrário, outros modelos devem ser aplicados, pois o processo de adsorção se afasta da idealidade. Como nem todos os SAs são ocupados com adsorvatos, o valor máximo de N_f gera uma estimativa grosseira do valor de q_m , portanto, deve-se encontrar uma maneira de simular todos os parâmetros do modelo simultaneamente e de forma independente. Logo, os valores possíveis de q_m são testados, e para cada valor varrido, o valor de β é calculado a partir do critério de minimização, exposto na Equação 12 (PEARSON, 1900).

$$\chi_{exp}^2 = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2 \quad (\text{Equação 12})$$

Onde $\Delta = [N_f]_{\text{calculado}} - [N_f]_{\text{experimental}}$, k é o número de pontos experimentais, e w_k é o peso estatístico, definido pela Equação 13.

$$w_k = \frac{1}{(N_f)_k^2} \frac{1}{s_r} \quad (\text{Equação 13})$$

Em que s_r é o erro relativo da determinação do N_f . Para isso, utiliza-se o *script* CLINP 2.1 para o Excel. A adequação do modelo é testada utilizando-se o critério definido na Equação 14, sendo que:

$$\chi_{exp}^2 < \chi_f^2 \quad (\text{Equação 14})$$

Em que $\chi_f^2(5\%)$ corresponde ao ponto com 5% da distribuição de χ^2 com f graus de liberdade ($f = N - x$, sendo x o número de constantes de equilíbrio não conhecidas). Os valores de q_m e β que resultam no melhor ajuste da isoterma, ou seja, que geram o menor valor de χ^2 , são aqueles considerados a melhor estimativa para os parâmetros de ajuste.

2.4.2. Regeneração do material adsorvente

Para que o material possa ser aplicado em problemas reais, é interessante que o mesmo tenha um processo dessorptivo favorável sob certas condições, visto que isso permite a regeneração do material para ser aplicado novamente, bem como o isolamento do adsorvato. Os

principais métodos para a regeneração envolvem mudanças nas características do meio, como pH ou temperatura, a fim de se modificar as características do adsorvato. Outro método comum de dessorção é a passagem de corrente elétrica, para a oxidação do adsorvato (WU; CHANG, 2013).

2.4.3. Modelos cinéticos de adsorção

Como se pôde observar, a partir da construção de isotermas é possível obter-se parâmetros termodinâmicos importantes com relação ao processo de adsorção, porém, essas informações nada dizem sobre a velocidade, mecanismo ou etapa determinante do processo adsorptivo.

Para se obter informações sobre a velocidade de uma reação química, pode-se realizar experimentos cinéticos, plotando-se um gráfico de concentração de reagentes ou produtos contra o tempo. Mas, para o caso de adsorção, usualmente não se utiliza concentração, e sim a variável definida pela Equação 9, que é relativa a quantidade adsorvida em função da massa de adsorvente utilizada no ponto (HO; MCKAY, 1999).

A adsorção pode ser interpretada como uma reação multi-etapas, pois antes do adsorvato atingir o SA do adsorvente, a molécula a ser adsorvida deve difundir do meio para o filme de solvente que cobre cada um dos sítios adsorventes. Em seguida, o adsorvato migra para dentro dos poros maiores (macroporos), e depois, para os poros menores (microporos). Na última etapa, então, o adsorvato pode interagir diretamente com o adsorvente. Em resumo, são quatro etapas:

- 1) difusão do seio da solução para o filme fino que cobre o adsorvente;
- 2) difusão para dentro dos macroporos;
- 3) difusão para dentro dos microporos;
- 4) adsorção no SA do adsorvente.

Cada uma dessas etapas pode ser descrita por um modelo. O modelo que melhor se ajustar aos dados experimentais descreverá a etapa determinante na velocidade da adsorção.

2.4.3.1. Difusão intra-partícula

A etapa de difusão do seio da solução para o filme fino que cobre o adsorvente (etapa 1) dificilmente é a lenta, pois os experimentos adsorptivos são frequentemente conduzidos sob agitação, o que acaba impedindo a formação de um filme fino significativo ao redor do adsorvente. Portanto, a modelagem dessa etapa através de uma equação será ignorada. Porém, para se determinar se as etapas 2 e 3 são as

determinantes na velocidade da reação, deve-se utilizar um modelo que consiga descrever o processo de difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente (SIMONIN; BOUTÉ, 2016).

Para isso, o modelo de difusão intra-partícula foi criado, e sua equação linearizada é apresentada na Equação 15.

$$q_t = t^{1/2} k_{IPD} + \theta \quad (\text{Equação 15})$$

Na qual:

q_t = quantidade adsorvida no tempo t (em mol g^{-1});

t = tempo (em min);

k_{IPD} = constante de velocidade do processo de difusão intra-partícula (em mol $g^{-1} \text{min}^{-1/2}$);

θ = constante proporcional à espessura da camada de difusão (em mol g^{-1}).

O comum é que o gráfico apresente duas regiões, uma inicial, mais inclinada, em que a difusão ocorre para dentro dos macroporos e dos microporos, e uma segunda região, menos inclinada, em que ocorre somente difusão para dentro dos microporos. Caso os dados obtidos se ajustem no modelo, é possível distinguir entre a velocidade de difusão dos microporos e dos macroporos. Caso os dados cinéticos não se ajustem a equação linearizada, a etapa determinante do processo adsorvativo não será a difusão intra-partícula, e pode ser a interação do adsorvato com o SA do adsorvente, como discutido a seguir (FIERRO et al., 2008).

2.4.3.2. Interação adsorvente-adsorvato

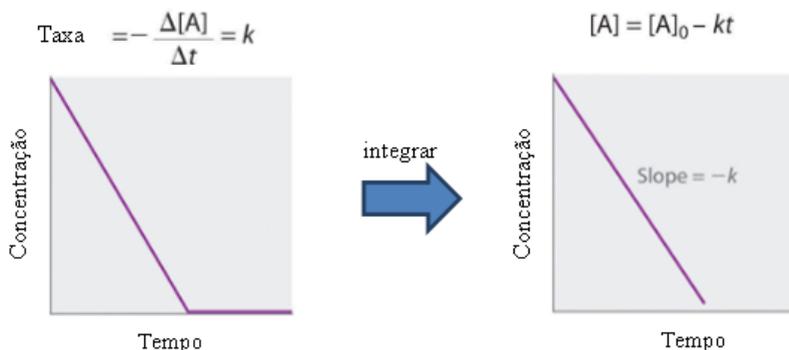
A interação adsorvente-adsorvato pode ser modelada a partir da adaptação de modelos cinéticos clássicos. A primeira etapa é a integração da lei de velocidade, como demonstrado pelas equações 14 e 15, de forma a se linearizar estas, e permitindo a construção de um gráfico linear, como exemplificado na Figura 13.

Após a linearização, o coeficiente angular do gráfico corresponde ao valor de k_{ads} . É importante ressaltar que normalmente não se conhece o modelo de melhor ajuste dos dados, e portanto, é necessário realizar testes com modelos de ordem zero, primeira ou segunda ordem, e observar quais desses ajustes resultam na linearização do gráfico.

Porém, as equações de velocidade dificilmente são utilizadas de forma direta, pois a velocidade de uma reação usualmente está relacionada à concentração de duas ou mais espécies. Para isso, utiliza-se um artifício: se aumenta a quantidade de um dos reagentes o suficiente para que esta se torne tão grande que a variação no número de espécies durante o decorrer da reação seja pequena, de forma que a concentração

do reagente em questão possa ser considerada constante. As equações de ordem n tornam-se, então, equações de pseudo-ordem n .

Figura 13 - Exemplo de linearização de uma reação de ordem 0 com relação a A.



Fonte: adaptado de *Chemistry LibreText* (CC BY-NC-SA 3.0 US) (2017).

As fórmulas, porém, devem ser adaptadas através da utilização da variável definida na Equação 9. Para a cinética de primeira ordem, também é necessário medir a quantidade adsorvida no ponto em que o tempo tende ao infinito, quando o processo adsorptivo atinge o equilíbrio, que será chamada de quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e). Obtendo-se a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade no tempo t , pode-se plotar gráficos quantificando a adsorção em função do tempo, e, a partir daí, obtém-se a constante de velocidade observável do processo de adsorção. As equações adaptadas para as cinéticas de adsorção de a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem são apresentadas nas equações 16 e 17, respectivamente.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Equação 16})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Equação 17})$$

Sendo que:

t = tempo (em min);

q_t = quantidade adsorvida no tempo t (em mol g⁻¹);

k_1 = constante de velocidade de primeira ordem (em min⁻¹);

k_2 = constante de velocidade de segunda ordem (em g mol⁻¹ min⁻¹).

1).

Caso a difusão para dentro dos poros não seja a etapa lenta, pode-se começar a imaginar que a interação adsorvato-adsorvente é a etapa determinante. Se isso se provar verdadeiro, os dados devem se ajustar em

uma das equações apresentadas acima, relativas à cinética de pseudo-primeira ou pseudo-segunda ordem.

2.4.4. Modelos cinéticos não lineares

Os modelos não-lineares são amplamente utilizados por serem simples e possíveis de se calcular sem a utilização de computadores, porém acabam falhando pois necessitam que a variável puramente independente seja plotada relativa a outra variável, o que acaba por resultar em erros maiores durante o ajuste dos pontos experimentais em algum modelo. Um exemplo é a Equação 17, em que a variável independente (tempo) deve ser dividida pela variável dependente (q_t). Esse tipo de operação acaba resultando em desvios padrões individuais diferentes, o que contribui para uma menor exatidão, mesmo que esses encaixes as vezes propiciem um coeficiente de correlação quadrática muito próximo a um.

Com o advento dos *softwares* de estatística, tornou-se possível a aplicação de modelos não lineares, que não necessitam das transformações supracitadas, garantindo mais precisão e exatidão nos valores dos parâmetros obtidos. A vantagem dos *softwares* é que esses automatizam a realização de testes consecutivos (iterações) para a obtenção dos parâmetros que minimizam o valor de χ^2 . As equações de cinética não-lineares de primeira e segunda ordem, adaptadas ao fenômeno de adsorção, são apresentadas nas Equações 18 e 19.

$$q_t = q_e e^{-kt} \quad (\text{Equação 18})$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (\text{Equação 19})$$

Por se tratar da interação de um substrato com uma superfície sólida, o fenômeno de adsorção tende a ser mais complexo do que quando se trata de uma reação química. Isso se dá por dois motivos principais: os modelos cinéticos para reações químicas são construídos com base na irreversibilidade do processo, enquanto a adsorção normalmente é um fenômeno reversível. O segundo motivo é que normalmente ocorre mais de um mecanismo de adsorção, seja por diferentes energias liberadas no processo, como diferentes conformações, assim como mudanças no número de prótons do adsorvato ou do adsorvente. A combinação desses fatores acaba tornando as Equações 18 e 19 inadequadas para descrever alguns processos adsorptivos.

Para se resolver esse problema, as equações 18 e 19 podem ser adaptadas para modelos de pseudo- n ésima ordem, a fim de se incluir os fenômenos descritos acima. As equações de pseudo-primeira e pseudo-

segunda ordem, também já adaptadas a modelos cinéticos, são apresentadas nas Equações 20 e 21.

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (\text{Equação 20})$$

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt} \quad (\text{Equação 21})$$

Ou seja, inicialmente tenta-se tratar o fenômeno adsorptivo como primeira ou segunda ordem, utilizando as Equações 18 e 19, mas caso os dados experimentais não sejam ajustados adequadamente a esses modelos, as Equações 20 e 21 podem ser utilizadas. Muitas vezes, a utilização de equações de pseudo-ordem acaba gerando ajustes mais adequados aos processos de adsorção (HO; MCKAY, 1999).

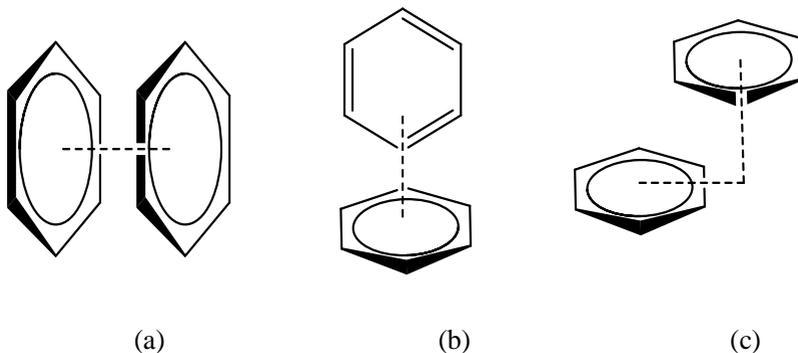
Com isso, é possível o tratamento de isotermas de cinética, a fim de obter-se os parâmetros que permitem uma caracterização mais profunda da velocidade, etapa determinante e mecanismo do processo adsorptivo (ROSS; VLAD, 1999).

2.5. INTERAÇÕES NO ANEL AROMÁTICO

Existem diversos tipos de interações intermoleculares, dentre as mais conhecidas, pode-se citar como exemplos interações de Van der Waals, dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio. Porém, existe uma classe de interações específicas para anéis aromáticos, principalmente as interações do tipo π - π *stacking*. Estas interações são elusivas, pois não há consenso na literatura sobre o motivo dessas interações ocorrerem, porém, podem ser classificadas como interações fracas, com magnitude calculada teoricamente de 2-3 kcal/mol para a fase gasosa. Para fins de comparação, a ligação de hidrogênio tem magnitude de 1-12 kcal/mol (SINNOKROT; VALEEV; SHERRILL, 2002). Por este motivo, estas interações se provam difíceis de serem estudadas. Existem três formas mais comuns de alinhamento de dois monômeros aromáticos, como descrito pela Figura 14.

Os conformeros mais estáveis são o (b) e o (c), pelo motivo de que, acima e abaixo no anel, há elétrons deslocalizados em orbitais do tipo π , ou seja, presença de uma carga negativa. O confôrmero (a) tende a maximizar a sobreposição de cargas do mesmo tipo, e logo, acaba gerando repulsão, aumentando a energia deste confôrmero (BATTAGLIA; BUCKINGHAM; WILLIAMS, 1981; RILEY; HOBZA, 2013).

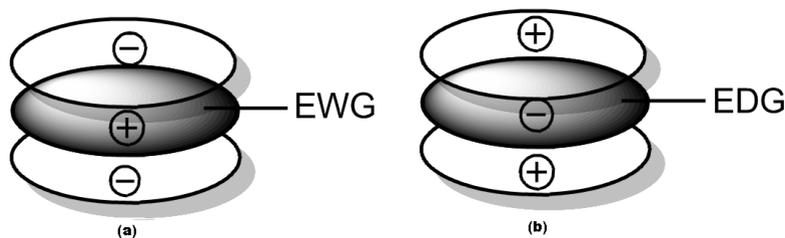
Figura 14 - Interação entre dois benzenos do tipo: (a) sanduiche, (b) em forma de T e (c) deslocado paralelamente.



Fonte: o autor

Porém, caso haja a presença de vários substituintes eletronegativos, e portanto, retiradores de elétrons, em um dos anéis aromáticos, a distribuição de cargas se inverte, como visualizado na Figura 15. Nesse caso, a conformação (a) seria a mais estável se houvesse interação entre um anel contendo grupos retiradores e um anel contendo grupos doadores, visto que a carga relativa das nuvens eletrônicas seria compatível, causando uma diminuição na energia do sistema (RASHKIN; WATERS, 2002).

Figura 15 - Representação de um sistema aromático (elipse sombreada), com a respectiva densidade relativa da nuvem eletrônica acima e abaixo do anel (elipse transparente), contendo grupos a) retiradores de elétrons (EWG) e b) doadores de elétrons (EDG).



Fonte: o autor

2.6. CÁLCULOS TEÓRICOS *AB INITIO*

No fim da década de 30, a física quântica havia estagnado: os cálculos teóricos para átomo de hidrogênio haviam sido realizados com ótima precisão, porém, quando se adicionava mais do que dois elétrons, surgia o problema de vários corpos.

O problema de vários corpos acontece quando tenta-se calcular a energia de um sistema que contenha mais do que dois elétrons, pois as forças de atração e repulsão geradas entre os vários elétrons e o núcleo acabam tornando o cálculo dos hamiltonianos de forma manual próximo a impossível. Este cenário começou a mudar com o advento dos computadores, permitindo a realização destes cálculos.

Atualmente, o campo da química teórica tem avançado muito, e vêm sendo amplamente utilizado para se conhecer a estrutura e propriedades de diversos tipos de sistemas, como cálculos de energia de solvatação, adsorção, entre outros.

Diversos métodos teóricos e computacionais existem para esses cálculos, variando entre cálculos altamente precisos, utilizando modelos puramente teóricos e necessitando de alto poder computacional, até modelos semi-experimentais, que acabam sendo mais simples, e podem ser utilizados para se calcular as propriedades de sistemas contendo milhares a milhões de átomos, como proteínas.

Apesar dessa necessidade de um poder computacional alto, os métodos *ab initio* tem a vantagem de conseguir calcular e prever o comportamento de sistemas. A comparação desses modelos com resultados experimentais nos permite obter um conhecimento mais detalhado sobre a realidade.

Um método computacional muito utilizado é a Teoria da Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*). Este é um modelo muito simples, que necessita baixo poder computacional, mas ao mesmo tempo consegue obter resultados precisos, por vezes muito próximos aos dados experimentais, podendo ser utilizado para cálculos de superfícies, sólidos e até nanoestruturas. Este modelo foi amplamente utilizado, e sua importância foi tanta que acabou rendendo um prêmio Nobel, em 1998, a um de seus realizadores, Walter Kohn (1923-2016).

Como discutido acima, qualquer sistema contendo mais de dois elétrons pode ser descrito como um problema de vários corpos. Este sistema pode ser descrito pelo Hamiltoniano, observado na Equação 22 (SIMON, J. D.; MCQUARRIE, 1997).

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\pi} \sum_k \frac{\nabla_k^2}{M_k} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{Z_k Z_l e^2}{|R_k - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{k,i} \frac{Z_k e^2}{|r_i - R_k|} \quad (\text{Equação 22})$$

A Equação 22 pode ser separada em componentes, pois cada parte dela corresponde a uma contribuição individual para a energia total do sistema, de acordo com a Equação 23.

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{N,N} + V_{e,e} + V_{N,e} \quad (\text{Equação 23})$$

Na qual: T corresponde a energia cinética total do núcleo (N) e dos elétrons (e), V corresponde a interação Coulombica do tipo íon-íon (N,N), elétron-elétron (e,e) e íon-elétron (N,e).

Mesmo havendo a separação da equação em seus termos cinéticos e Coulombicos, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, a resolução da equação de Schrödinger utilizando o Hamiltoniano descrito na Equação 24 ainda continua sendo uma tarefa extremamente complexa.

$$\hat{H}_{el} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{k,i} \frac{Z_k e^2}{|r_i - R_k|} \quad (\text{Equação 24})$$

Porém, a teoria de Hartree-Fock (1930), utilizando o princípio variacional, e assumindo que a equação de múltiplos elétrons é um produto assimétrico da combinação linear das funções de onda para os elétrons individuais (aproximação de Slater), é possível rearranjar a Equação 24 em diversas equações para os elétrons individuais, de acordo com a Equação 25.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) \right] \psi_i(r) - \sum_j^{occ} \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \psi_j(r) \delta_{\sigma_i \sigma_j} = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{Equação 25})$$

Onde V_{ext} representa o potencial externo devido a íons, $V_H = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|}$ é a repulsão eletrônica entre os elétrons, $n(r)$ é a densidade de carga, enquanto o último termo é o potencial de correlação, que é não local e dependente de spin. Esta aproximação gera bons resultados para a predição de energia total em átomos e moléculas pequenas, porém, não funciona bem para sistemas sólidos. Devido ao fato da Equação 25 ser descrita em função de um único determinante de Slater, significa que os efeitos de correlação dos outros elétrons são desconsiderados. Uma aproximação capaz de considerar esses efeitos leva em consideração a combinação linear dos diversos determinantes de Slater, que também é um método utilizado no cálculo computacional. A desvantagem dessa

aproximação é que o número de determinantes cresce exponencialmente com o número de elétrons. Isso acaba implicando na necessidade de um poder computacional muito alto, sendo uma grande desvantagem (ERHART, 2016).

Para solucionar esse problema, parou-se de tentar gerar a minimização do valor da função de onda em si, e começou-se a pensar em uma abordagem envolvendo a minimização do valor de uma função de densidade eletrônica. Esta função tem a vantagem de depender somente de três variáveis e é observada na Equação 26.

$$n(r) = \int dr_2, \dots, dr_n \Psi^+(r, r_2, \dots, r_n) \Psi(r, r_2, \dots, r_n)$$

(Equação 26)

Esta equação é a base da técnica de DFT, pois a partir dela é possível obter um método de baixo custo computacional e que ainda consegue obter bons resultados para moléculas com vários elétrons, assim como sistemas sólidos, porém, falha em modelar interações intermoleculares. A técnica de DFT se baseia em utilizar uma funcional (ou seja, uma função de funções) da densidade eletrônica para se obter a energia do estado fundamental com boa precisão, ao invés de todas as aproximações discutidas anteriormente, que envolvem necessidade de alto poder de processamento computacional. A química quântica, utilizando cálculos computacionais, têm avançado muito nos últimos anos, principalmente devido a técnica de DFT, permitindo cálculo de superfícies eletrônicas, energia de estado fundamental e até de transição (CUEVAS, [s.d.]).

2.7. Materiais híbridos a base de sílica

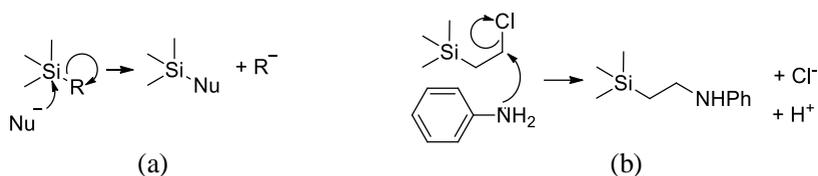
Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm despertado muito interesse na literatura nos últimos anos, principalmente devido a sua capacidade de combinar propriedades tanto da porção orgânica quanto da inorgânica, através da funcionalização. Isto permite a modulação das propriedades térmicas, ópticas, mecânicas e químicas do material. Portanto, este tipo de material tem uma variada gama de aplicações, como em sensores eletroquímicos, materiais adsorventes, OLEDs, transistores, catalisadores, etc (MIR et al., 2018).

Em geral, estes materiais são sintetizados pelo método sol-gel, que consiste na formação de uma rede polimérica através de reações de gelificação em baixas temperaturas. Estas reações começam com todos os componentes em solução, mas o produto final é um sólido. Durante a reação, são formados diversos oligômeros, que por sua vez precipitam da reação, formando uma solução coloidal estável (sol), que, ao ter o número

de monômeros aumentada, permitem a formação de ligações cruzadas entre os oligômeros, gerando um estado gel macroscopicamente visível. A última etapa do processo é a secagem do solvente, a fim de se obter a matriz sólida para posterior maceração (DEGHANGHADIKOLAEI; ANSARY; GHOREISHI, 2018).

Suportes baseados em sílica e silicatos são amplamente utilizados, por serem materiais de fácil obtenção, possuem grande área superficial e alta resistência térmica e mecânica. Isto pode ser explicado pelo fato de que a ligação Si-O é muito estável, com energia de ligação de 452 kJ/mol, o que torna o suporte altamente estável à degradação. Outra característica importante da matriz de sílica é a facilidade de funcionalização, seja por reações com o próprio grupo orgânico ou pela troca dos grupos funcionais em si, através de reação direta sobre a cadeia inorgânica, como esquematizado na Figura 16.

Figura 16 - Esquema representando os dois tipos de funcionalização de sílica mais comuns, sendo (a) reação sobre o grupo inorgânico e (b) troca de grupo orgânico.

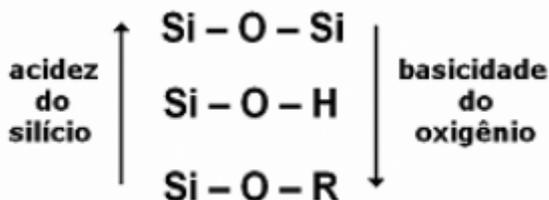


Fonte: o autor

Estes suportes de sílica são normalmente sintetizados através da metodologia sol-gel, que é separada em duas etapas. A primeira etapa envolve a hidrólise ácida ou básica de um precursor de sílica. A segunda etapa é, então, a policondensação por uma reação de substituição nucleofílica no átomo de silício, dando origem ao produto polimerizado. Este método de síntese é relativamente desorganizado, impedindo, portanto, a formação de unidades ordenadas de silsesquioxanos, além de apresentar longos tempos de reação. Porém, permite uma distribuição mais homogênea dos grupos orgânicos sobre a superfície do suporte (KANEKO et al., 2012).

Para a matriz de sílica, pode-se considerar três unidades básicas de ligação entre silício, oxigênio e um grupo orgânico R. É importante perceber que cada uma delas vai apresentar propriedades ácido-base diferentes que ocorre pela diferença de eletronegatividade entre os átomos, como exemplificado na Figura 17.

Figura 17 - Representação das três unidades básicas na formação de uma matriz polimérica de sílica



Fonte: Benvenuti, Edilson V. et al.; *Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel*, Química Nova, 2009, v. 32 (7), p. 1926-1933.

Em geral, pelo fato de hidrólise/condensação na primeira etapa ser lenta, utiliza-se um catalisador, que pode ser ácido ou básico. Se um catalisador ácido for utilizado, o ácido terá mais afinidade pelos oxigênios ligados ao grupo orgânico, que são os grupos posicionados na extremidade da cadeia. A consequência disso é uma matriz mais linear e com baixo volume de poros.

No caso da catálise básica, o ataque nucleofílico vai ocorrer sobre o silício mais ácido, ou seja, onde a cadeia já encontra-se formada (unidade Si-O-Si), o que acaba evitando a formação de longas cadeias e propicia a formação de esferas com alto volume de poro (YE; ZHOU; XU, 2016).

As unidades mais comuns dentro dos silsesquioxanos são as unidades T e Q, que são denominadas com base no número de átomos de oxigênio que o silício está se ligando. Para a unidade T, três átomos de oxigênio e um grupo orgânico, que em alguns casos pode ser um átomo de hidrogênio, estão ligados ao átomo de silício, portanto, a fórmula mínima seria ($\text{RSiO}_{3/2}$). A unidade Q é a unidade constituinte da sílica, com fórmula mínima ($\text{SiO}_{4/2}$). Por intercalar unidades orgânicas com inorgânicas, é possível de se imaginar este material como um híbrido entre o silicone e a sílica, apresentando propriedades de ambos, como já discutido acima (CORDES; LICKISS; RATABOUL, 2010).

Uma das funcionalizações desse tipo de material foi realizada com a 3-picolina (3-metilpiridina), aplicando-a para detecção de disruptores endócrinos e foi percebido que este novo material apresentou boa interação com grupos fenólicos (CORAZZA et al., 2017a).

2.1.1. Síntese do material adsorvente

A primeira etapa na síntese do material adsorvente envolve a formação da matriz orgânica-inorgânica de sílica, e começa com a hidrólise ácida do precursor alcóxido TEOS, podendo ser repetida até quatro vezes. Em seguida, a unidade hidrolisada se condensa com outras unidades que também já sofreram hidrólise, dando início à formação dos oligômeros, como observado na Figura 18.

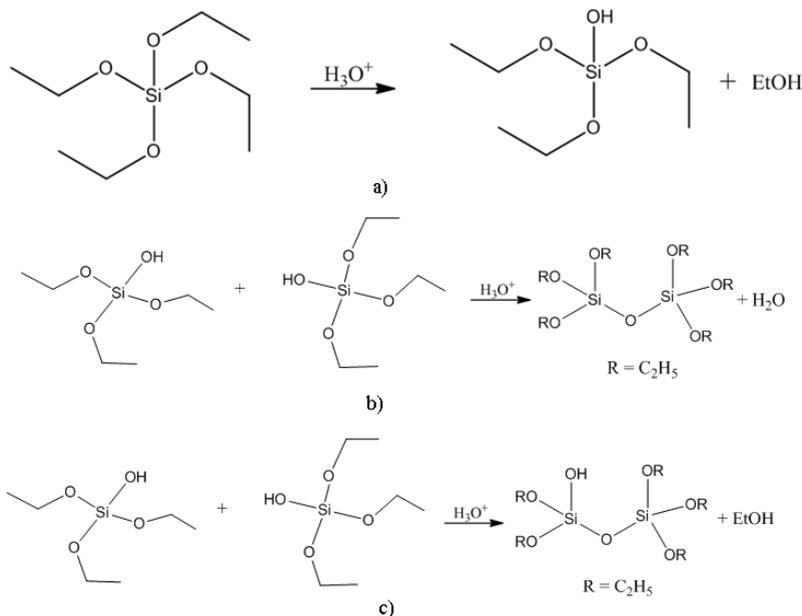
Após a adição do CPTMS, este também sofre hidrólise e é incorporado aos oligômeros previamente formados através de reações de condensação, permitindo uma posterior substituição do grupo cloro por algum outro grupo orgânico qualquer.

A última etapa da síntese envolve a policondensação entre os diversos oligômeros formados em reação, a fim de se dar origem ao estado gel. O solvente, em seguida, é evaporado da solução utilizando altas temperaturas, dando origem ao xerogel. É importante ressaltar que a hidrólise pode não ocorrer de forma completa, ou seja, a estrutura final do material de suporte ainda pode conter grupos etóxi. Após a síntese da matriz, podem-se perceber quatro vizinhanças químicas distintas ao redor dos átomos de silício. Estes tipos de átomos de silício são nomeados na literatura da seguinte forma: X^n , sendo que X o número de ligações com oxigênio e o sobrescrito n indica quantas vezes o átomo de silício está ligado a cadeia polimérica de sílica.

Nesta síntese, são formadas as unidades Q^4 , Q^3 , T^3 e T^2 , destacadas na Figura 19, que também representa a reação de formação da matriz de sílica (KANEKO et al., 2012).

Após maceração para a formação de um pó fino, o xerogel é submetido a uma reação posterior, na qual o material é posto em contato com a 3-metilpiridina, ou 3-picolina, utilizando um solvente apolar. Nessa reação, ocorre um ataque nucleofílico do nitrogênio da piridina sobre o átomo de carbono ligado ao cloro, liberando um cloreto, como pode se observar na Figura 20.

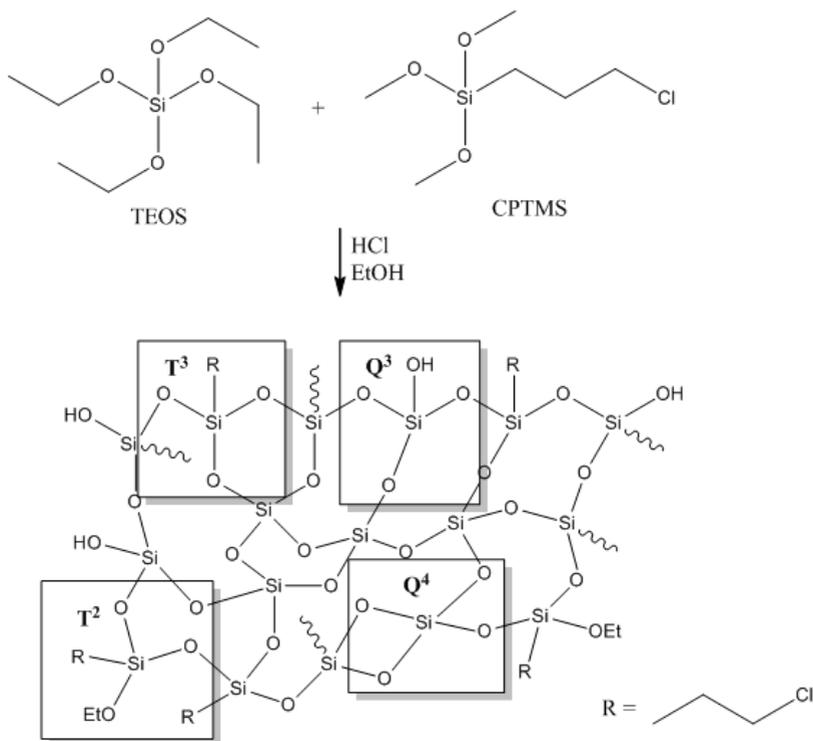
Figura 18 - a) Hidrólise do precursor TEOS e posterior condensação b) aquosa e c) alcoólica dos monômeros



Fonte: o autor

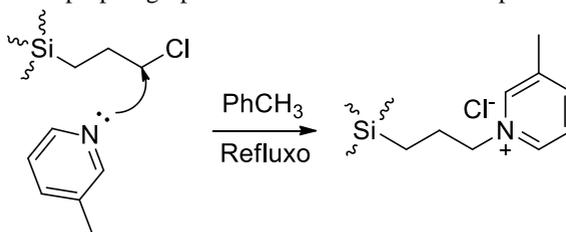
A reação apontada na Figura 20 se processa por um mecanismo quase exclusivamente S_N2 , pois a formação de um carbocátion em um carbono primário não estabilizado é altamente desfavorável. Outro fator que aponta para uma reação S_N2 é o solvente apolar, pois a tendência é que a primeira etapa de uma reação S_N1 , a ionização espontânea da ligação carbono-cloro, não vá ocorrer, pois este solvente não solvataria as cargas geradas devido a essa ionização.

Figura 19 - Formação da matriz híbrida de sílica, com os tipos de unidades de silício destacados.



Fonte: o autor

Figura 20 - Ataque nucleofílico do nitrogênio da piridina sobre o carbono α ao grupo de saída. O próprio grupo de saída será o contraíon da piridina.



Fonte: o autor

O curto tempo de reação impede que todos os cloros sofram o ataque por moléculas de 3-picolina, portanto, alguns grupamentos do tipo haleto de alquila ainda estarão presentes na estrutura do material

sintetizado Si-3Pic. Como a reação gera uma carga intrínseca positiva conectada ao material, isso acaba aumentando a solubilidade do mesmo em meio aquoso. Este acaba sendo outro motivo para um tempo curto de reação.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar um material orgânico-inorgânico baseado em sílica, e estudar cinética e termodinamicamente sua aplicação na adsorção de corantes contendo grupos fenólicos em meio aquoso. Modelar a interação adsorvente-adsorvato utilizando-se de modelos teóricos.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a matriz de silsesquioxano, e funcionalizá-la com o grupo 3-metilpiridina;
- Caracterizar a matriz e o material após a funcionalização, através de análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês, *Fourier-transform infrared spectroscopy*), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C em estado sólido (SS-NMR, do inglês, *nuclear magnetic resonance*), e titulação potenciométrica de íons cloreto;
- Realizar o estudo de otimização do tempo de adsorção para diversos pHs;
- Obter as isotermas de adsorção dos corantes para diversos pHs;
- Analisar os resultados referentes a cinética do processo adsortivo e buscar relação entre a propriedades dos corantes e a velocidade do processo adsortivo;
- Estabelecer a relação entre a estrutura dos corantes, pH e quantidade adsorvida;
- Realizar estudo teórico para determinar a densidade de carga presente nos diferentes corantes.
- Averiguar a natureza do processo adsortivo;
- Obter mapas de densidade eletrônica utilizando-se de DFT;
- Modelar a interação adsorvente-adsorvato com modelos teóricos avançados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. CÁLCULOS TEÓRICOS

Primeiramente, utilizou-se o *software* Avogadro versão 1.90.0, a fim de se construir a estrutura dos corantes e de um dímero das unidades 1,3-dimetil-piridina e 4-metilfenol. Em seguida essas estruturas foram otimizadas, utilizando-se mecânica molecular, com campo de força universal (UFF, do inglês, *universal force field*).

Em seguida, os cálculos teóricos *ab initio* foram realizados utilizando-se o *software* Orca 4.1.1. Para a construção dos mapas de densidade eletrônica dos corantes, foi utilizado DFT com conjunto de base do tipo def2-SVP, em modo de otimização de estrutura. Para se modelar a interação do dímero, utilizou-se dois níveis de teoria: um mais simples para os monômeros em si; e outro, mais robusto para se estudar a interação intermolecular entre os dímeros. O modelo escolhido para os monômeros foi MP2, com conjunto de bases def2-SVP, enquanto o modelo escolhido para a interação entre os dímeros foi DLPNO-CCSD(T), com conjunto de bases def2-SVP/C. O programa foi instruído a realizar o cálculo de otimização de estrutura.

Por fim, os resultados dos cálculos e os mapas da densidade eletrônica foram realizados, novamente utilizando-se do *software* Avogadro versão 1.90.0.

4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes e solventes utilizados nesse trabalho foram obtidos a partir das empresas Sigma-Aldrich, Vetec, Nuclear, Dinâmica e Synth, todos com qualidade P.A.. A água utilizada para a titulação potenciométrica foi proveniente de um aparelho Mili-Q (Milipore, EUA), com condutividade de $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$. Para as outras soluções, foi utilizada água destilada com condutividade máxima de $2 \mu\text{S cm}^{-1}$.

4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1. Síntese do material adsorvente Si-3Pic

Na primeira etapa, foi realizada a síntese da matriz de sílica, como descrito a seguir. Em um balão de fundo redondo de três bocas de 250 mL acoplado a um condensador e tubo secante foram adicionados 27,3 mL de tetraetilortossilicato (TEOS), 50 mL de etanol e 11 mL de HCl 1,0 mol/L. A solução resultante foi posta sob agitação magnética por 3h. Em seguida, foram adicionados ao balão 35,7 mL de (3-cloropropil)trimetoxissilano (CPTMS) e a agitação mantida por 2 h, tempo após o qual foi desligado. O sistema foi, então, aquecido sob banho de glicerina até a temperatura de 60 °C, por mais 72 h. Em seguida, o conteúdo do balão foi transferido para um béquer, e sua temperatura mantida constante a aproximadamente 80 °C, até a evaporação total do solvente, resultando em um sólido vítreo, chamado de xerogel. Este sólido foi macerado e passado por uma peneira granulométrica de 212 µm. Este sólido fino, com massa total de 32,2 g, foi utilizado na segunda etapa da reação.

Na segunda etapa, 15 g do xerogel foram transferidos para um balão de fundo redondo, seguido da adição de 150 mL de tolueno e 50 mL de 3-metilpiridina. A mistura foi aquecida até refluxo sob agitação magnética por 4 h, sendo, a seguir, filtrada sob vácuo e o sólido lavado com aproximadamente 300 mL de etanol. O sólido, que será chamado de Si-3Pic, foi totalmente seco sob banho de glicerina a aproximadamente 70 °C e guardado em recipiente apropriado, totalizando 14,5 g de sólido.

4.3.2. Caracterização do material adsorvente Si-3Pic

A determinação da capacidade de troca iônica foi realizada através da titulação potenciométrica. A titulação potenciométrica foi realizada utilizando um multímetro digital Western modelo DT-830B ligado a um eletrodo de referência de calomelano saturado e um eletrodo de fio de prata como eletrodo de trabalho. A titulação foi realizada de acordo com a seguinte metodologia: em um béquer, foram pesados aproximadamente 0,010 g do material adsorvente, onde, em seguida, foram adicionados 10 mL de ácido nítrico 1 mol L⁻¹, sendo o sistema

mantido sob agitação magnética por 30 min. O objetivo da adição do ácido nítrico é o de liberar os cloretos tituláveis que estavam agindo como contra-íons para a piridina. Após este tempo, a agitação foi desligada, os eletrodos foram submersos no sistema, e o conteúdo foi titulado com solução padrão de AgNO_3 $9,65 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ previamente padronizada. A padronização foi realizada pelo método potenciométrico, utilizando-se NaCl seco em estufa a 150°C por 3 h e guardado em dessecador a vácuo até o momento da pesagem. A titulação foi conduzida em duplicata, adicionando-se porções de titulante e aguardando-se a estabilização do resultado antes da adição da próxima porção.

As análises de FT-IR do xerogel e da Si-3Pic foram realizadas com o espectrofotômetro de Infravermelho da marca ABB, modelo FTLA 2000, prensando-se o material com KBr seco em forma de pastilha. A faixa de análise foi de 450 a 4000 cm^{-1} . Foi utilizado aproximadamente 0,1% de massa de sólido relativo à massa de KBr.

Os espectros de NMR em estado sólido de ^{13}C e ^{29}Si foram obtidos a partir de um aparelho da marca Bruker, modelo Avance III, com resolução de 600 MHz. Para o espectro de ^{29}Si , a técnica utilizada foi a de pulso direto com rotação em torno do ângulo mágico (DP-MAS, do inglês, *direct pulse magic angle spinning*), com largura de pulso de $5 \mu\text{s}$, tempo de aquisição de 49 ms e intervalo entre pulsos de 2 s. Para a análise de ^{13}C , escolheu-se realizar o espectro pela técnica de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico (CP-MAS, do inglês *cross polarization magic angle spinning*), com largura de pulso de $7 \mu\text{s}$, tempo de aquisição de 40 ms e intervalo entre pulsos de 3 s.

Os termogramas foram realizados em um aparelho da marca Shimadzu, equipado com módulo TGA-50. A taxa de aquecimento foi de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, até a marca de 900°C , com fluxo de nitrogênio de 20 mL min^{-1} .

4.3.3. Estudos cinéticos e isotermas de adsorção

Todos os estudos foram realizados através da técnica de espectrometria de UV-visível, em um equipamento SP-2000UV, utilizando-se cubeta de quartzo com largura espectral de 1 cm. Todas as diluições foram realizadas com pipetas da marca Eppendorf modelo *Research* e *Research Plus*, com volume variável, previamente calibradas, como instruído pelo fabricante. Para todos os experimentos de adsorção, a agitação foi padronizada em 160 RPM, todos os frascos foram tampados a fim de se evitar evaporação do solvente e a temperatura foi mantida

constante durante todos os experimentos, a cerca de 20 °C. As regressões lineares, não lineares e cálculo dos parâmetros cinéticos e adsorptivos foram realizadas por meio do *software* OriginPro versão 8.0 ou pelo *script* Clinp 3.2 para o Excel, dependendo qual regressão resultou no melhor ajuste, calculado pelo valor de χ^2 ou R^2 .

Inicialmente, tampão de pH 6 foi preparado utilizando-se uma solução 0,1 mol L⁻¹ de biftalato de potássio e ajustando o pH com NaOH 0,1 mol L⁻¹. O tampão de pH 7 também foi preparado, mas utilizando-se uma solução de fosfato monossódico 0,1 mol L⁻¹ e realizando o ajuste de pH com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Os pHs foram verificados utilizando-se um pHmetro Instrutherm 2600 e um eletrodo de vidro combinado.

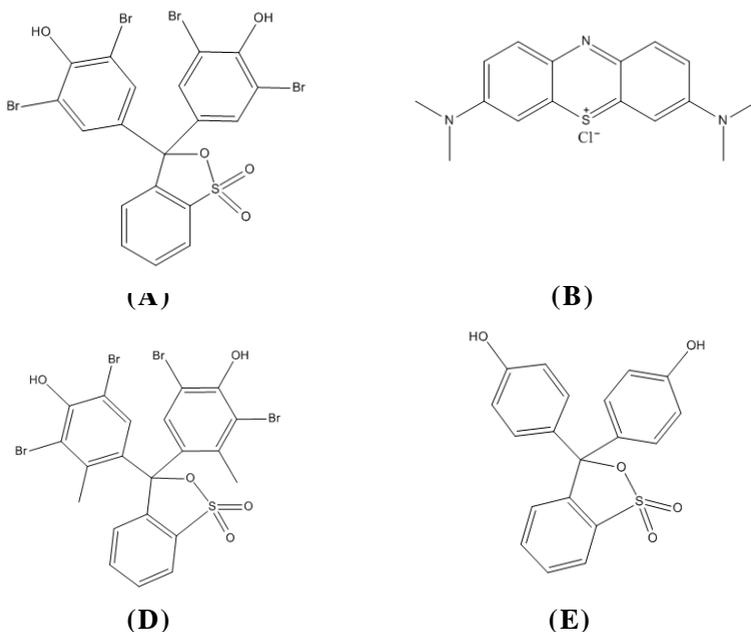
Os corantes escolhidos para o trabalho foram o azul de bromofenol (**A**, pKa = 3,8), o azul de metileno (**B**, pKa = 3,1), o verde de bromocresol (**D**, pKa = 5,1) e o vermelho de fenol (**E**, pKa = 7,9). Quase todos os corantes escolhidos têm como característica comum a presença de um grupo fenólico em sua estrutura, pois acredita-se que o material Si-3Pic tenha boa afinidade por este grupo. O corante **B** não contém fenol em sua estrutura, e serviu como controle.

Excluindo-se o corante **B**, os corantes estudados apresentam basicamente a mesma estrutura, diferindo somente nos substituintes do anel fenólico. O corante **E** apresenta somente o anel fenólico, enquanto os corantes **A** e **D** apresentam dois bromos em posição *orto*, porém o corante **D** apresenta também uma metila em posição *para*. As estruturas dos corantes utilizados nesse trabalho são apresentadas na Figura 21.

As soluções de corantes foram obtidas pesando-se as massas necessárias de material necessário para a preparação de soluções próximas ao ponto de saturação dos corantes em meio aquoso, à temperatura ambiente, dando origem a soluções estoques concentradas, que foram posteriormente diluídas para a realização dos estudos.

Após o preparo das soluções dos corantes, foi necessário realizar uma varredura em todos os comprimentos de onda na faixa de 200-800 nm, para se determinar o comprimento de onda em que a absorbância é máxima (λ_{\max}) para cada um dos corantes, em cada um dos pHs estudados.

Figura 21 - Estrutura dos corantes totalmente protonados utilizados neste trabalho, sendo: A) azul de bromofenol, B) azul de metileno, D) verde de bromocresol e E) vermelho de fenol



Fonte: o autor

Após o preparo das soluções tampão e das soluções estoque dos corantes e da determinação do λ_{\max} , foram obtidas duas curvas de calibração para cada corante, uma em um pH de aproximadamente duas unidades acima do pKa e outra, em um pH de aproximadamente duas unidades abaixo do pKa do corante. A exceção foi o vermelho de fenol, pKa = 7,9, em que o estudo só foi realizado em pH 6, pois a rede de sílica se degrada em pHs acima de 8 (MAGOSSO; GUSHIKEM, 2008). Outra exceção foi o corante **A**, em pH = 7. Isto garantiu que o corante estivesse, em sua maior parte, na sua forma iônica ou molecular, evitando interferências da outra espécie durante a obtenção das curvas de calibração. As curvas de calibração foram obtidas com cinco pontos, com absorbâncias distribuídas na faixa de 0,1 a 0,9.

Em seguida, a menor concentração inicial para a realização dos experimentos cinéticos foi determinada realizando-se testes de adsorção utilizando-se aproximadamente 10 mg de material, diversas

concentrações dos corantes estudados e tempo de contato de 72 h. Após este tempo, a solução foi centrifugada, e sua absorvância lida. É importante notar que, em alguns casos, foi necessário realizar a diluição da solução final de corante para que a absorvância da mesma estivesse dentro da faixa de linearidade da lei de Lambert-Beer. A solução com absorvância final mais próxima a 0,1 e que não necessitou de diluição foi a escolhida para a realização dos estudos cinéticos, de forma que, após o maior tempo de contato fixado, ainda exista uma pequena quantidade de corante em solução, sendo possível a análise por UV-visível.

4.3.4. Teste adsorativo para o azul de metileno

Antes de se realizar os estudos cinéticos, a afinidade do corante pelo grupo fenólico foi avaliada. Para isso, foram preparados 10 mL de uma solução de azul de metileno, através da mistura de 7 mL da solução estoque de corante mais 3 mL de tampão pH 6. Foi, então, pesada uma porção de aproximadamente 10 mg do material. Em seguida, o frasco contendo o material pesado foi acrescido de barra magnética e a solução de corante previamente preparada foi vertida sobre o frasco, sendo a agitação magnética ligada. O tempo de contato com a solução de corante foi de 24h. A concentração inicial da solução de azul de metileno preparada foi de $1,52 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, enquanto a massa de material adsorvente pesada foi de 10,8 mg.

4.3.5. Adsorção dos corantes contendo o grupo fenólico

O estudo para a obtenção dos parâmetros cinéticos foi realizado de acordo com a seguinte metodologia: dez tubos com aproximadamente 10 mg de material adsorvente foram mantidos sob agitação magnética juntamente com 7 mL de solução de corante com concentração conhecida e mais 3 mL de solução tampão de pH apropriado. Por ser adicionado 3mL de tampão, as concentrações iniciais são menores do que as concentrações conhecidas dos corantes, como resumido na tabela 3.

Tabela 3 - Corantes e respectivos pHs e concentrações iniciais utilizadas na otimização do tempo de adsorção para cada um dos corantes estudados.

Corante	pH	Conc. estoque (mol L ⁻¹)	Conc. inicial após adição de tampão (mol L ⁻¹)
Azul de bromofenol (A)	2	4,19 10 ⁻³	3,32 10 ⁻⁴
Verde de bromocresol (D)		6,11 10 ⁻³	4,84 10 ⁻⁵
	7		
Vermelho de fenol (E)	6	2,86 10 ⁻³	4,72 10 ⁻⁵

Após um determinado tempo de contato, sendo estes tempos fixados entre 5 min e 24h, cada um dos dez tubos foi retirado, centrifugado, diluído (se necessário) e teve sua absorbância lida no espectrofotômetro, dando origem a um gráfico de quantidade adsorvida por tempo, a partir do qual pôde-se determinar o tempo ótimo de contato entre o material e o corante para a construção das isotermas, bem como obter-se os dados cinéticos do processo adsorptivo. Os experimentos cinéticos foram realizados somente uma vez, porém testes envolvendo a otimização da metodologia foram previamente realizados.

Foi considerado como tempo de contato ótimo aquele que garantiu uma adsorção de aproximadamente 80% do corante. Para cada um dos corantes foi encontrado um valor de tempo de contato ótimo, como será apresentado na parte de resultados e discussões.

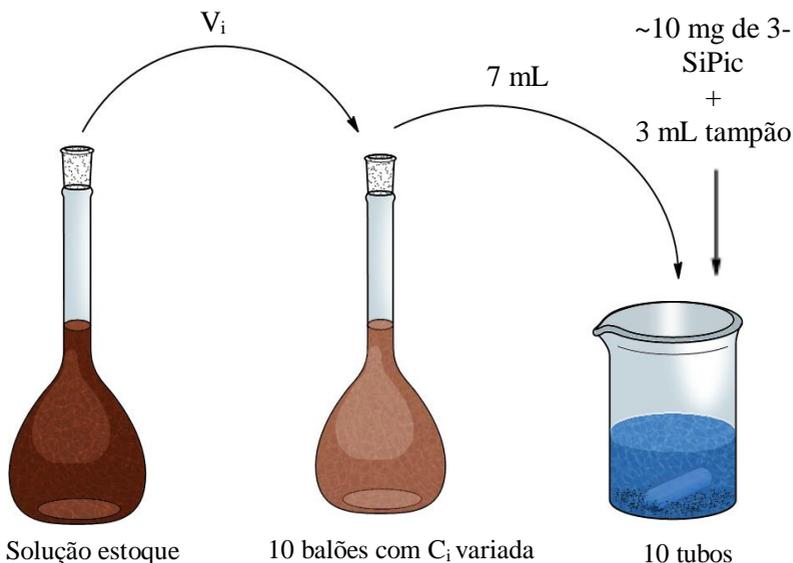
Após os experimentos cinéticos, os materiais contendo o corante adsorvido foram separados por filtração, e aqueles relativos aos tempos de contato de 1h e 8h foram submetidos a nova análise por FTIR, utilizando-se as mesmas condições descritas anteriormente.

Outro experimento realizado independentemente foi a determinação da quantidade de corante adsorvida no tempo infinito (q_e), em que uma solução com a mesma concentração inicial utilizada nos experimentos cinéticos (tabela 4) foi deixada em contato com aproximadamente 10 mg do material adsorvente sob agitação a 120 RPM durante 24h.

Realizado o estudo de otimização de tempo, as isotermas de adsorção foram construídas. Inicialmente, foram preparadas soluções com concentração inicial variada, através da adição de quantidades variáveis (v_i) da solução estoque, seguido de adição de água suficiente para completar 10 mL. Em seguida, foi pesado aproximadamente 10 mg

do material Si-3Pic em 10 tubos diferentes, seguido da adição de 7 mL da solução de corante com concentrações variadas preparadas anteriormente e 3 mL do tampão de pH adequado. Em seguida, a agitação magnética foi ligada e aguardou-se o tempo de contato ótimo determinado anteriormente. Um esquema do experimento encontra-se na Figura 22. Após este tempo, a agitação foi desligada, os tubos foram centrifugados em uma centrífuga Daiki (modelo 80-2-B) a 4000 RPM por 2 min.

Figura 22 - Esquema do experimento para a construção das isotermas.



Fonte: Fábio Almeida de Araújo

Como os primeiros pontos envolvem diluições altas, deve-se minimizar as interferências causadas por partículas suspensas na leitura de absorbância. Para isso, uma pequena alíquota da solução centrifugada anteriormente foi transferida a um béquer e diluída até próximo dos 15 mL. Então, essa solução foi filtrada a vácuo sob membrana porosa PES 0,22 μm . Como a membrana também tem capacidade de adsorver corante, a mesma foi lavada com aproximadamente 5 mL de água. Os 20 mL totais foram transferidos a um balão volumétrico de 25 mL e completados com água. Todas as diluições foram realizadas em duplicata, a fim de se minimizar o erro causado por essas diluições extremas.

Após a diluição, a absorbância final da solução foi lida. Com estes dados, construiu-se um gráfico de quantidade adsorvida por concentração final em solução. Dessa forma, foi possível determinar os parâmetros do processo adsorptivo, bem como o tipo de adsorção que está ocorrendo. As faixas de concentração escolhidas para cada um dos corantes estão resumidas na tabela 4.

Tabela 4 - Concentrações iniciais e finais utilizadas na construção das isotermas de adsorção.

Corante	pH	Concentração do primeiro ponto (mmol L ⁻¹)	Concentração do ultimo ponto (mmol L ⁻¹)
A	2	0,189	3,52
D		0,205	2,56
	7	0,205	4,05
E	6	3,21.10 ⁻²	2,40

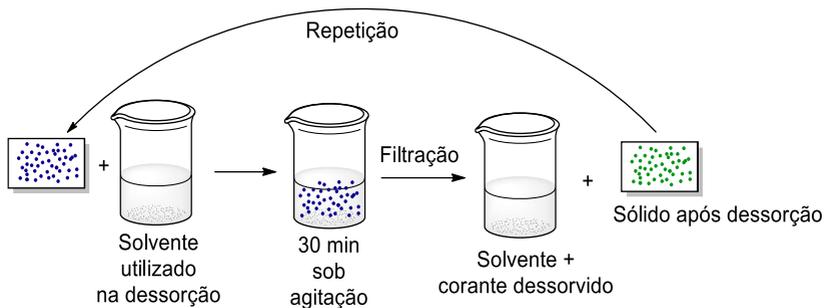
As faixas de concentrações escolhidas não puderam ser variadas muito mais do que isso devido à alta CA do material para os pontos inferiores, e devido à baixa solubilidade dos corantes em meio aquoso para os pontos superiores.

4.3.6. Estudo do processo dessortivo

Para o estudo do processo dessortivo, foi realizada uma abordagem qualitativa, adicionando-se cerca de 10-20 mg de material já adsorvido com o corante **D**, obtido durante a realização dos experimentos de construção das isotermas, em diversos bequeres, adicionando-se sistemas diferentes de solventes em cada um deles, e deixando-os sob agitação magnética por 30 min, seguido de filtração com membrana porosa de PES 0,22 µm e repetição do ciclo até o momento que não houve mais alteração na coloração do meio líquido. Como os corantes tendem a ser mais polares e há a presença de carga dependendo do pH utilizado, os solventes escolhidos inicialmente foram acetona, metanol e glicerina, sendo que os dois últimos são capazes de realizar ligação de hidrogênio com os corantes, o que facilitaria a interação desses solventes com os corantes. HCl 1 mol L⁻¹ foi utilizado na dissertação realizada por DE BARROS (2018) para a dessorção de 4-nitrofenol em um material idêntico, mas contendo a metila ligada a piridina na posição 4 do anel, portanto um teste com esse solvente também foi realizado. Outros testes realizados foram a mistura dos solventes orgânicos com o HCl 1 mol L⁻¹

na proporção de 1:1. A Figura 23 mostra um esquema do experimento de dessorção realizado.

Figura 23 - Ilustração esquemática do experimento de dessorção.



Fonte: o autor

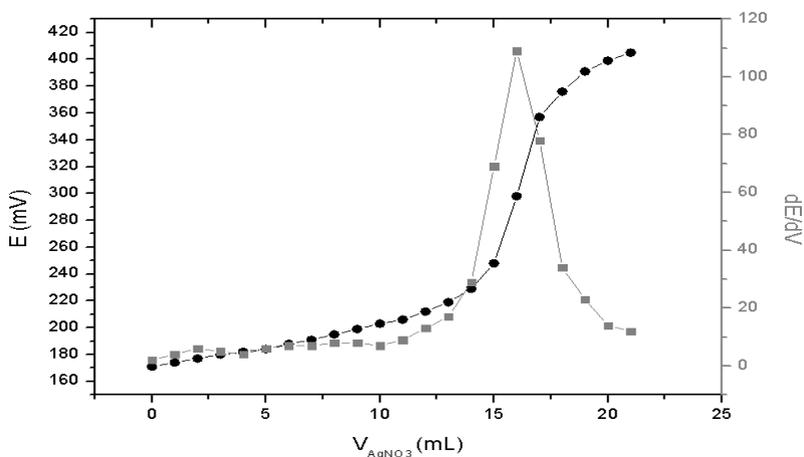
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO XEROGEL E DO MATERIAL SI-3PIC

A capacidade de troca iônica do material foi avaliada através da utilização da metodologia de titulação potenciométrica, que se baseia na relação estequiométrica que existe entre a piridina e seu contra-íon, o cloreto. A partir da capacidade de troca foi possível estimar a quantidade máxima de adsorção para cada um dos corantes, se considerando adsorção em monocamada.

O gráfico obtido durante a titulação potenciométrica, juntamente com sua primeira derivada, são mostrados na Figura 24. A partir da primeira derivada, foi possível se obter o volume final da titulação, viabilizando o cálculo da capacidade de troca iônica do material, cujo valor foi igual a $1,45 \text{ mmol Cl}^- \text{ g}^{-1}$.

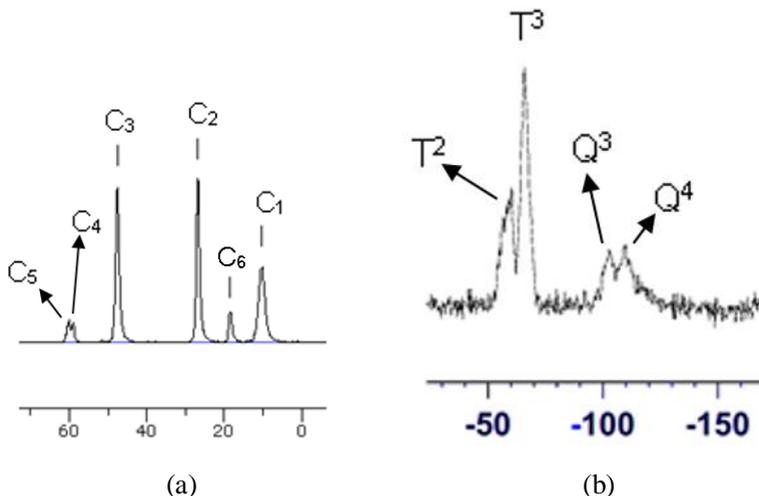
Figura 24 - Curva de titulação potenciométrica (em preto) e da derivada primeira (em cinza) para o material Si-3Pic.



Fonte: o autor

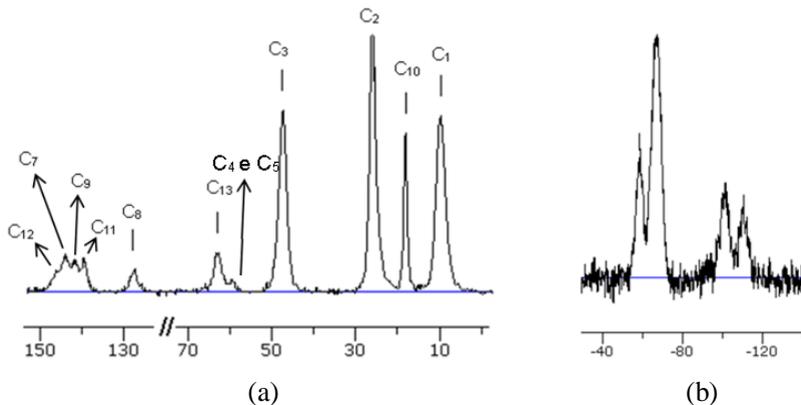
Os espectros de RMN em estado sólido de ^{13}C e ^{29}Si permitem observar em qual tipo de ambiente químico encontram-se os átomos de carbono e silício. Estes espectros são apresentados nas Figuras 25 e 26 e discutidos a seguir.

Figura 25 - Espectro de RMN de (a) ^{13}C e (b) ^{29}Si em estado sólido para o xerogel.



Fonte: o autor

Figura 26 - Espectro de RMN de (a) ^{13}C e (b) ^{29}Si para o material Si-3Pic.



Fonte: o autor

Como observado na Figura 25 (b), existem quatro sinais diferentes para o NMR de silício do xerogel, que correspondem às quatro unidades constituintes do material de suporte. Os sinais mais blindados em $\delta = -110,68$ e $\delta = -101,19$ ppm são atribuídos às unidades do tipo Q. Como já abordado, os dois tipos de unidade Q fazem quatro ligações com oxigênio, porém, em um dos casos, o silício está em posição terminal na cadeia, ligado a uma hidroxila e três vezes à rede de sílica (Q^3), enquanto

a outra unidade está ligada quatro vezes a rede de sílica (Q^4). A ligação Si-O-H tende a não ser tão polarizada quanto a ligação Si-O-Si, logo, o oxigênio retirará mais densidade eletrônica do silício do que do hidrogênio, portanto, o sinal em $\delta = -101,19$ ppm corresponde a unidade Q^3 , enquanto o sinal em $\delta = -110,68$ ppm corresponde a unidade Q^4 .

Os dois outros sinais, em $\delta = -67,01$ e $\delta = -58,36$ ppm estão relacionados às unidades do tipo T. A diferença entre estes deslocamentos pode ser explicada pelo mesmo motivo anterior, porém, no caso da unidade T^2 , a ligação do silício com o oxigênio do grupo etóxi (Si-O-C) tende a ser mais polarizada do que a ligação do silício com a rede de sílica (Si-O-Si), logo, este silício estará mais desblindado, sendo atribuído o sinal em $\delta = -58,36$ ppm. A unidade T^3 corresponde ao sinal em $\delta = -67,01$ ppm. Comparando-se as Figuras 25(b) e 26(b), é possível perceber que houve pouca diferença de deslocamento químico para os átomos de silício quando se compara o espectro do xerogel ao espectro da Si-3Pic. Isto já é esperado e indica que a funcionalização ocorre sobre o carbono ligado ao átomo de cloro, que, por estar afastado da rede de sílica, gera pouca interferência no ambiente químico do silício. Os resultados discutidos acima estão resumidos na tabela 5.

Tabela 5 - Resumo dos sinais de ^{29}Si SS-NMR para o xerogel. O sinal apresentado está relacionado ao silício em negrito.

Unidade	Deslocamento químico (ppm)	Estrutura
Q^4	-110,68	$(\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$
Q^3	-101,19	$(\equiv\text{SiO})_3\text{Si-OH}$
T^3	-67,01	$(\equiv\text{SiO})_3\text{Si-R}$
T^2	-58,36	$(\equiv\text{SiO})_2(\text{OEt})\text{Si-R}$

A estrutura da parte orgânica do xerogel (Figura 25 (a)) envolve cinco tipos de carbono, três deles referentes à parte do CPTMS, enquanto dois são referentes a grupos etóxi provenientes da hidrólise incompleta do TEOS. Seria de se esperar o aparecimento de cinco sinais distintos no espectro de NRM de ^{13}C , porém, observando-se a figura, é possível perceber a presença de seis sinais no NMR. Isso pode ser atribuído à diferença no ambiente químico do carbono ligado ao oxigênio do grupo etóxi, como será discutido a seguir. Os três sinais referentes à presença de grupos etóxi aparecem em $\delta = 18,47$, $58,99$ e $60,04$ ppm, sendo que os dois sinais mais desblindados correspondem ao carbono em destaque na unidade O- CH_2CH_3 . Porém, esses grupos etóxi podem aparecer ligados a unidades do tipo Q^3 ou a unidades do tipo T^2 , o que causa provocar um deslocamento químico no sinal do carbono, fazendo com que apareçam

dois sinais no espectro. Pode-se atribuir o sinal com menor deslocamento a unidade T², pois a ligação Si-C é pouco polarizada. O outro sinal, em $\delta = 18,47$ ppm, é referente a metila terminal, CH₃-CH₂-O.

Para o grupo orgânico referente ao CPTMS, o sinal em $\delta = 47,55$ ppm corresponde ao carbono α ao cloro, enquanto os sinais progressivamente mais blindados correspondem aos carbonos β e γ ao cloro. Estes resultados estão sumarizados na tabela 6.

Tabela 6 - Atribuição dos sinais de ¹³C SS-NMR para o xerogel.

Tipo de carbono	Deslocamento químico (ppm)	Estrutura
C ₁	10,22	
C ₂	26,77	
C ₃	47,55	
C ₄	58,99	
C ₅	60,04	
C ₆	18,47	

O espectro de RMN de ¹³C da Si-3Pic (Figura 26 (a)) apresenta o mesmo perfil do espectro obtido para o xerogel, porém com sinais adicionais em $\delta = 128,50$; 140,46; 142,61; 144,89 e 146,95 ppm. Deve-se observar que o sinal referente ao grupo metil ligado ao anel piridínico não está presente, porém acredita-se que haja sobreposição deste sinal com o sinal em $\delta = 18,47$ ppm (C₆ na tabela 6), que aqui aparece levemente deslocado, em 18,99 ppm (C₁₀ na tabela 7), referente à metila do grupo etóxi. Os sinais presentes na região aromática estão relacionados à piridina. Pelo fato da 3-picolina ser uma molécula assimétrica, os cinco sinais na região aromática estão dentro do esperado e concordam com a incorporação da 3-picolina na estrutura do xerogel. A atribuição dos sinais é mostrada na tabela 7.

Tabela 7 - Atribuição dos sinais de NMR de ^{13}C para o material Si-3Pic (cloreto omitido para clareza).

Estrutura	
Carbono número	Deslocamento químico (ppm)
C ₇	144,89
C ₈	128,50
C ₉	142,61
C ₁₀	18,99
C ₁₁	140,46
C ₁₂	146,95
C ₁₃	63,75

Em seguida, foi utilizada a técnica de FTIR para a caracterização dos grupos funcionais presentes no xerogel e na Si-3Pic. Levando-se em consideração a estrutura já apresentada e corroborada pela técnica de SS-NMR, o xerogel apresenta uma larga banda entre $920\text{-}1200\text{ nm}^{-1}$. Esta banda é referente à sobreposição das bandas dos grupos funcionais do tipo éter de silício (Si-O-C), no caso a ligação Si-O e a ligação O-CH₂. Outra banda sobreposta nessa região é relativa à ligação Si-CH₂. Como sabe-se que, durante a reação de formação do xerogel, a hidrólise não foi completa, outra banda presente no espectro é relativa ao estiramento da

ligação O-H (3000-3500 cm^{-1}). Outras bandas presentes são os de estiramento e movimento de tesoura referentes a ligação C-H dos grupos alifáticos presentes, que aparecem, respectivamente, em 2870-2992 cm^{-1} e na região de 1436-1449 cm^{-1} .

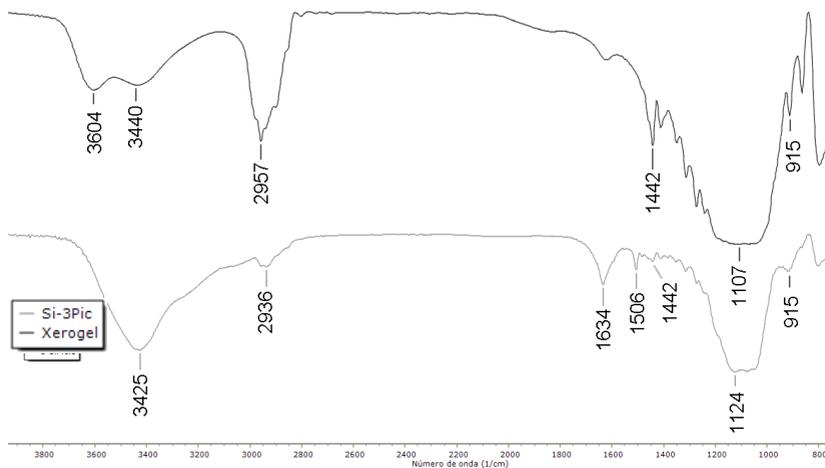
Dois sinais referentes à ligação C-Cl também estão presentes em 865 cm^{-1} e 914 cm^{-1} . Com relação ao Si-3Pic, a diferença básica no espectro é a banda atinente à ligação C=N, que, para o caso da 3-picolina pura, aparece em 1606 cm^{-1} , enquanto na Si-3Pic, esta banda aparece em 1640 cm^{-1} . Outra banda presente na Si-3Pic é referente ao estiramento das ligações C=C do anel piridínico, em 1509 cm^{-1} . Como a funcionalização com a 3-picolina não foi completa, a banda referente a ligação C-Cl não desaparece totalmente, apresentando as mesmas bandas demonstradas anteriormente.

A seguir, os espectros sobrepostos são apresentados na Figura 27 e as bandas atribuídas, com seus valores exatos, resumidos na tabela 8. Tabela 8 - Resumo das bandas encontradas no espectro de FTIR para o xerogel e a Si-3Pic.

Atribuição	Xerogel (cm^{-1})	Si-3Pic (cm^{-1})
$\delta(\text{C}_{\text{sp}3}\text{-Cl})_{\text{CH}_2\text{-Cl}}$	797	800
$\delta(\text{C}_{\text{sp}3}\text{-Cl})_{\text{CH}_2\text{-Cl}}$	914	914
$\nu(\text{Si-O-Si})$	946-1224	946-1224
$\nu(\text{Si-O-CH}_2)$		
$\nu(\text{Si-O})$		
$\nu(\text{Si-CH}_2)$		
$\delta(\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H})_{\text{cadeia alifática}}$	1442	1442
$\nu(\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H})_{\text{cadeia alifática}}$	2957	2936
$\nu(\text{O-H})_{\text{Si-OH}}$	3604 e 3440 (sobreposto H_2O)	3425
$\nu(\text{C}_{\text{sp}2}\text{-C}_{\text{sp}2})_{\text{anel piridínico}}$	--	1505
$\nu(\text{C=N})_{\text{anel piridínico}}$	--	1634

δ : *bending*, ν : estiramento

Figura 27 - Espectro de FTIR sobreposto do xerogel (em preto) e da Si-3Pic (em cinza escuro).

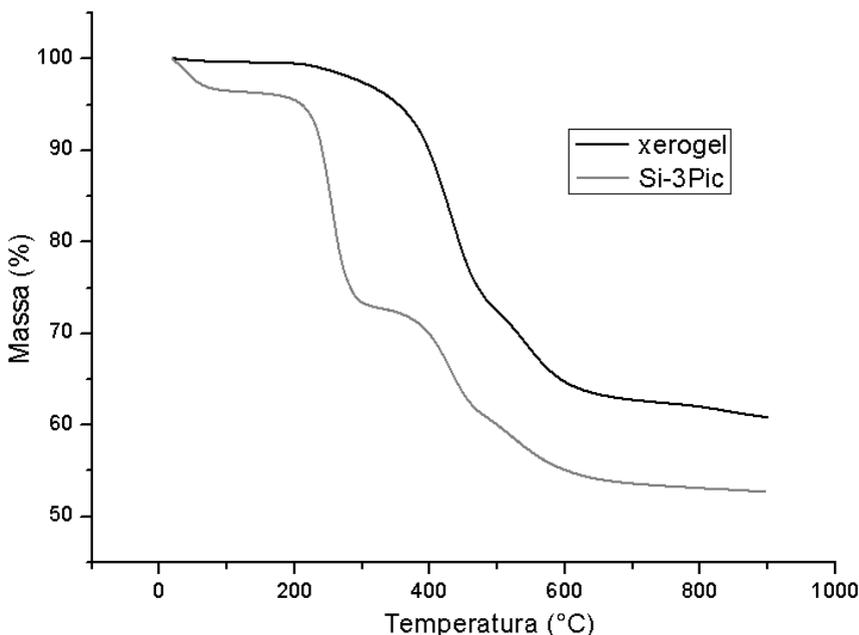


Fonte: o autor.

Os termogramas obtidos pela técnica de TGA, com as respectivas porcentagens de perda de massa para o xerogel (preto) e o material Si-3Pic (cinza) são apresentados e discutidos na Figura 28.

Para o xerogel, percebe-se uma perda de aproximadamente 35% de massa acima dos 220 °C, que se dá pela perda dos grupos orgânicos incorporados ao material. Esta perda também está presente no termograma da Si-3Pic, mas para o caso material funcionalizado, observa-se uma perda inicial de 3% de massa que ocorre em torno de 50 °C, que corresponde a uma dessorção de gases e solvente, assim como uma perda de 15% de massa na faixa de 200 °C a 400 °C, que se dá pela saída do grupo picolínico da estrutura. A partir de 400 °C, o perfil do termograma se encaixa com aquele do xerogel, com a perda das cadeias orgânicas incorporadas ao material. (DE BARROS, 2018)

Figura 28 - Termograma para o xerogel e a Si-3Pic.



Fonte: o autor

5.2. AVALIAÇÃO DA AFINIDADE DO MATERIAL ADSORVENTE PELO GRUPO FENÓLICO

No teste realizado com o azul de metileno (corante **B**), corante que não contém o grupo fenólico em sua estrutura, o material apresentou q_e (calculado pela Equação 9) muito abaixo do esperado, tendo o valor de $1,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$. Este valor é considerado baixo pois a capacidade de troca de íons cloreto, citada no item 5.1, é cerca de dez vezes maior do que a quantidade de corante **B** adsorvido, mesmo após 24 h de tempo de contato.

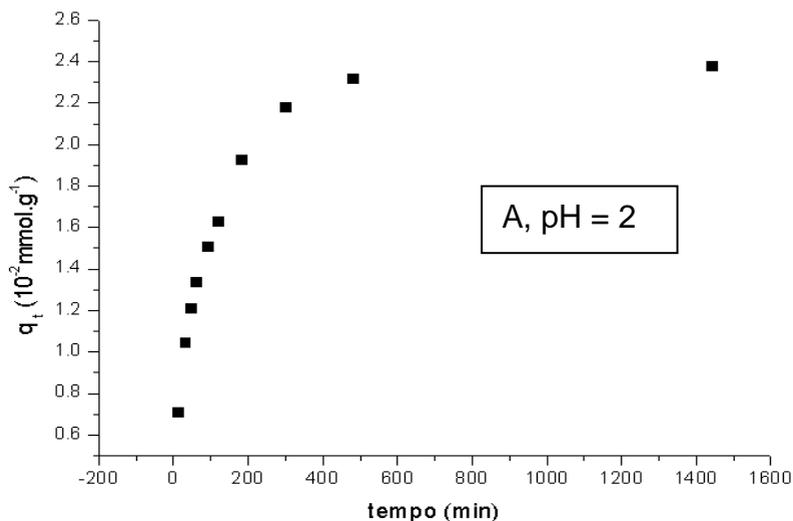
Estes dados e alguns trabalhos encontrados na literatura⁴⁰⁻⁴¹ parecem confirmar que o material adsorvente tem pouca afinidade por espécies orgânicas sem fenol em sua estrutura. Outra análise que pode ser feita é que o azul de metileno contém uma carga positiva intrínseca em sua estrutura em pH 6, como apresentado na Figura 21 (B). Ou seja, caso

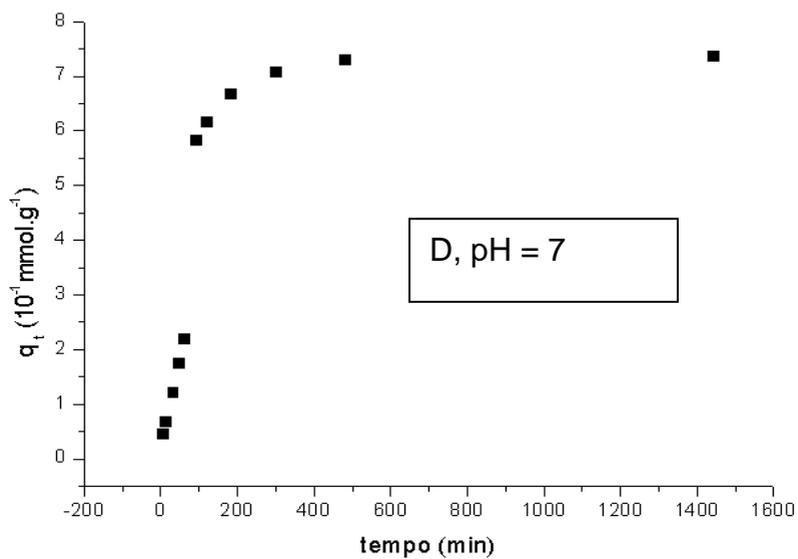
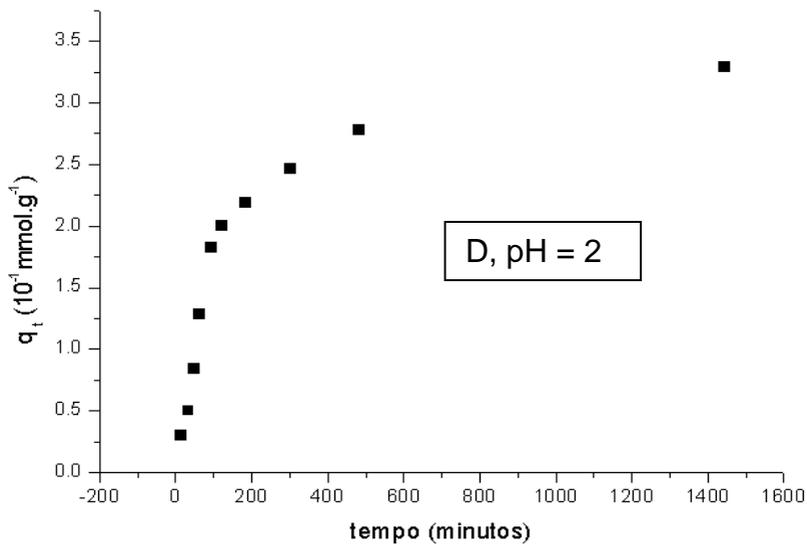
o mesmo consiga se aproximar da picolina, este será repellido eletrostaticamente pela presença da carga positiva sobre a piridina.

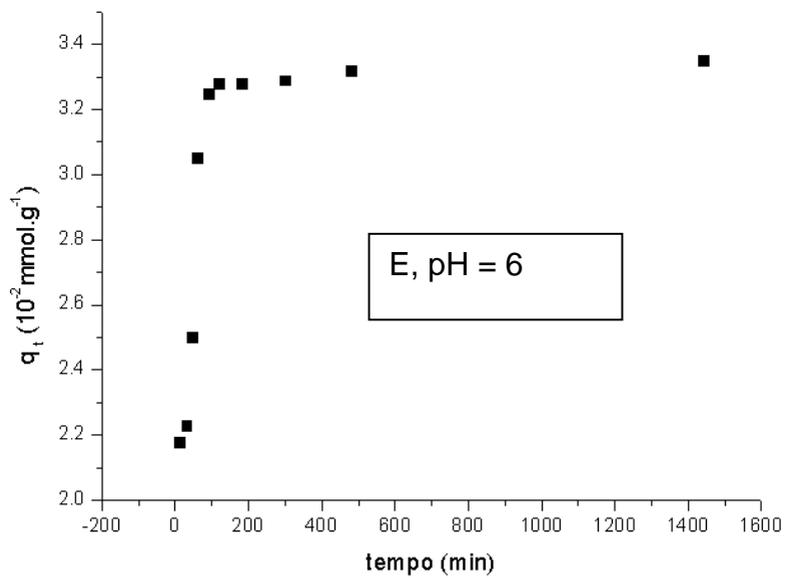
5.3. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO IDEAL

As isotermas de tempo de contato para cada um dos corantes em seus respectivos pHs de estudo são mostradas na Figura 29. A partir dela, foram analisados o tempo em que cerca de 80% do corante é adsorvido, e este foi definido como o tempo de contato para a construção das isotermas de adsorção. Analisando essa figura, é possível perceber que, para o corante **A**, o tempo de contato fixado foi de 240 min. Para o corante **D**, em ambos os pHs, e para o corante **E**, o tempo de contato foi fixado em 180 min.

Figura 29 - gráficos dos experimentos cinéticos de adsorção realizados para cada um dos corantes, em cada um dos pHs.







Fonte: o autor

5.4. ANÁLISE DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

5.4.1. Ajuste dos dados experimentais utilizando-se a equação de Langmuir

As isotermas foram construídas de acordo com o procedimento citado no item 4.2.3, e são apresentadas na Figura 30. Todos os gráficos pareciam se adequar ao comportamento descrito pelo modelo de Langmuir, portanto, inicialmente, os dados experimentais foram submetidos ao tratamento através da equação de Langmuir linearizada, como descrito no item 2.4.1 e pela Equação 10. Este modelo linearizado foi escolhido por ser um dos mais utilizados na literatura e pela simplicidade na obtenção dos parâmetros. Os gráficos linearizados encontram-se na Figura 31, e os parâmetros obtidos são sumarizados na tabela 9.

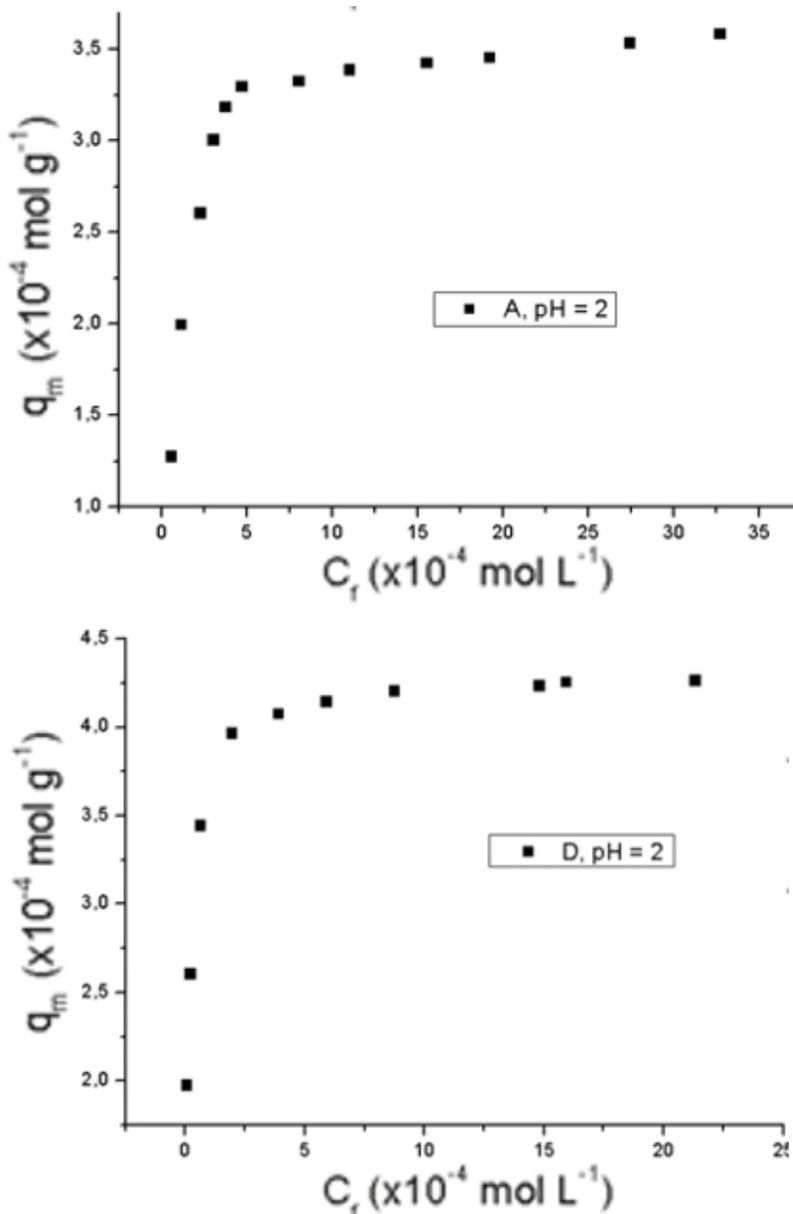
A equação de Langmuir linearizada apresentou bom fator de correlação quadrático, significando um ajuste adequado dos dados experimentais nesse modelo. Os valores de β estão dentro da mesma escala de magnitude. Dentre todos os adsorvatos estudados, o corante **D** apresentou o maior valor de β , sendo que este apresenta o maior número de substituintes em seu anel fenólico.

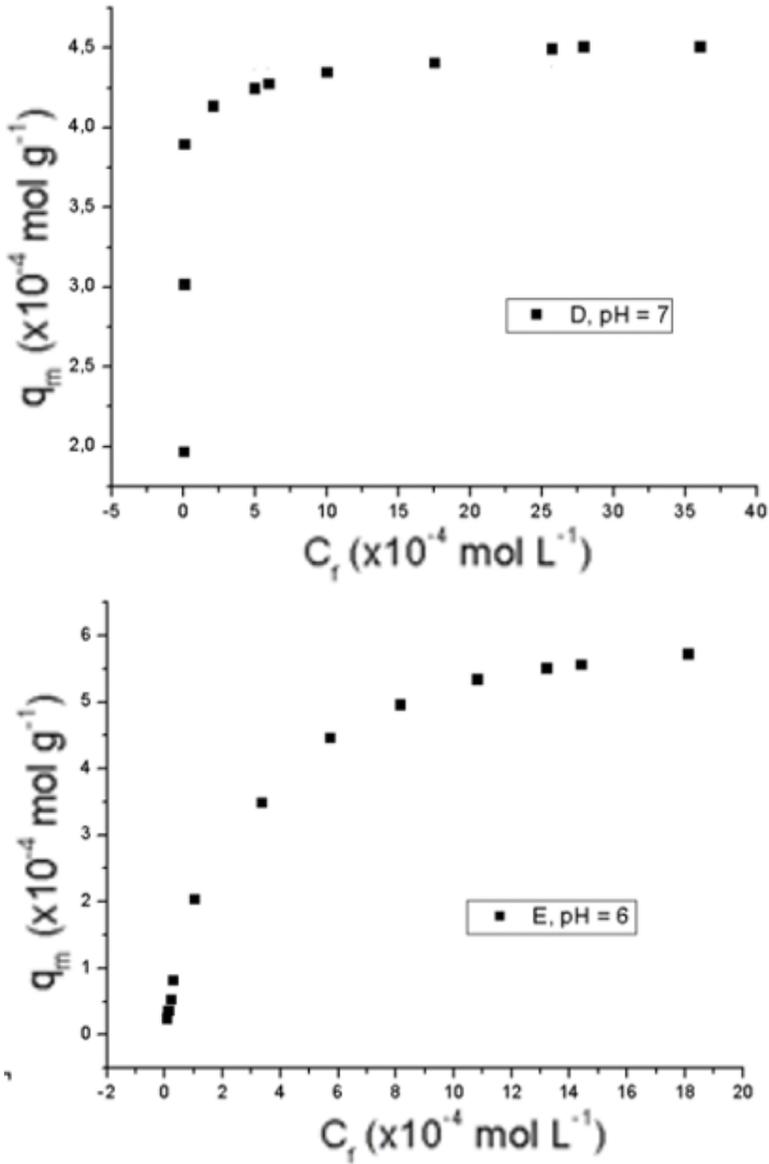
Tabela 9 - Resumo dos parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Langmuir linearizada.

Corante	pH	$q_m (10^{-4} \text{ mol L}^{-1})$	β	R^2
A	2	3,65 (0,021)	4,09 ($2,93 \cdot 10^{-3}$)	0,99963
D		4,29 (0,01)	4,85 ($1,75 \cdot 10^{-4}$)	0,99995
	7	4,52 (0,018)	4,73 ($3,8 \cdot 10^{-4}$)	0,99983
E	6	6,35 (0,09)	3,68 (0,011)	0,9976

A equação de Langmuir linearizada, porém, tende a apresentar limitações. A forma não-linear da equação de Langmuir considera o peso dos desvios padrões igualmente em cada ponto. Após a linearização, os antigos desvios padrões não são mais válidos para a forma não linear. Isto acaba levando a erros nos coeficientes obtidos, mesmo produzindo bons valores de correlação quadrática. Ou seja, a linearização acaba forçando o ajuste dos dados a uma reta, mesmo em casos que os dados experimentais não se adequam a equação de Langmuir.

Figura 30 - Isotermas de adsorção dos corantes estudados sob o material Si-3Pic.

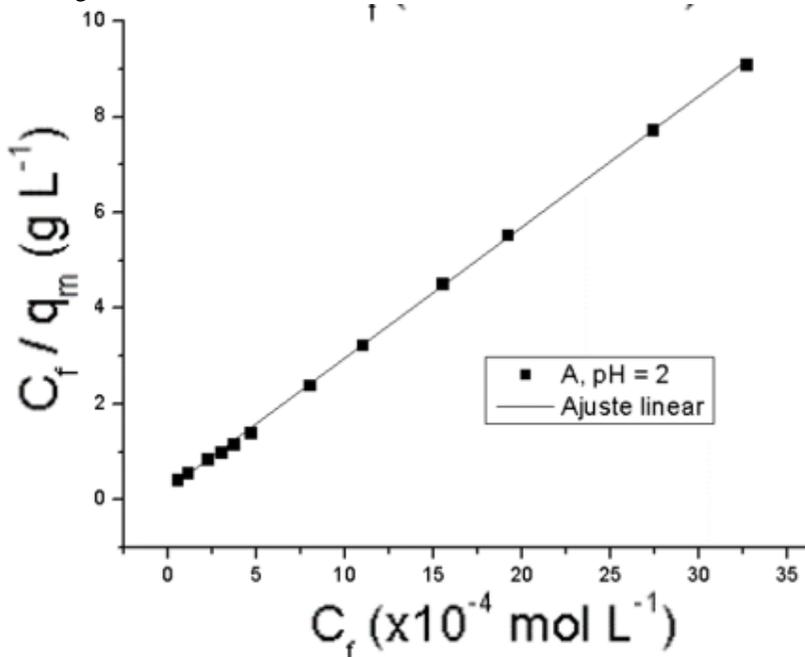


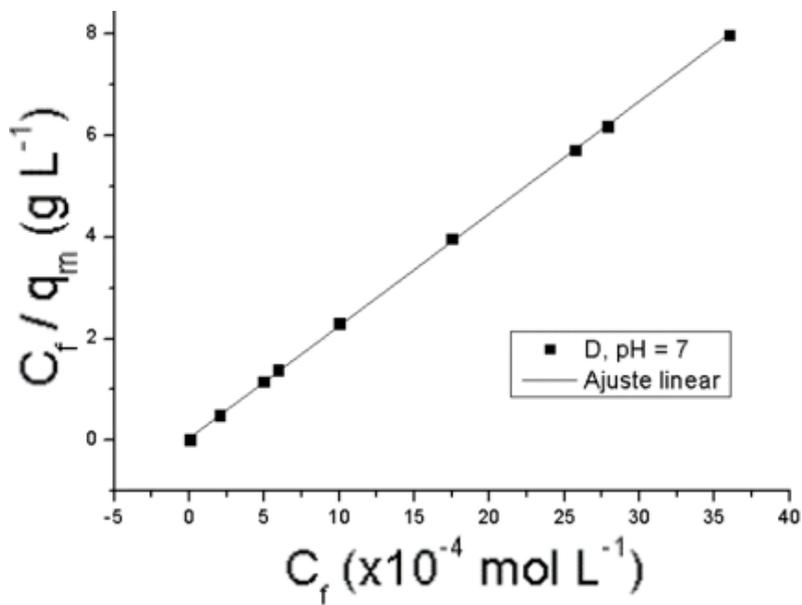
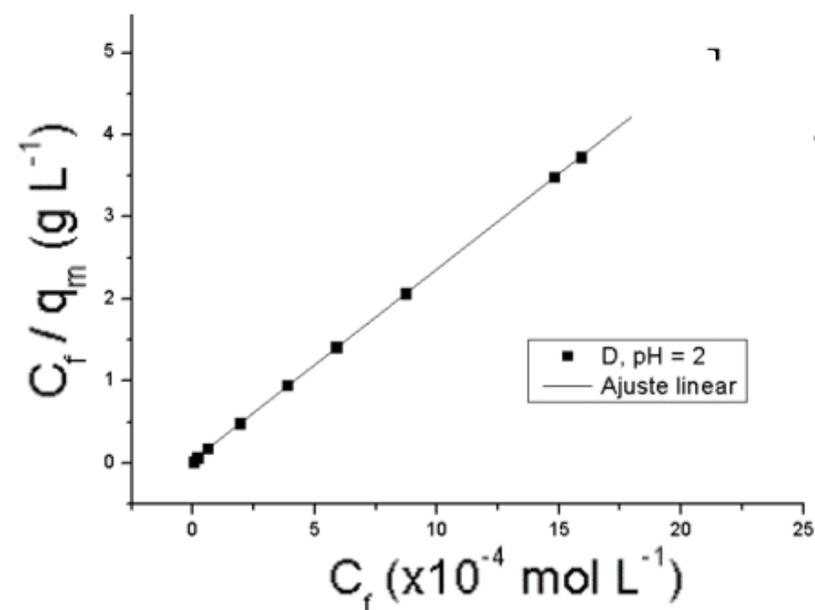


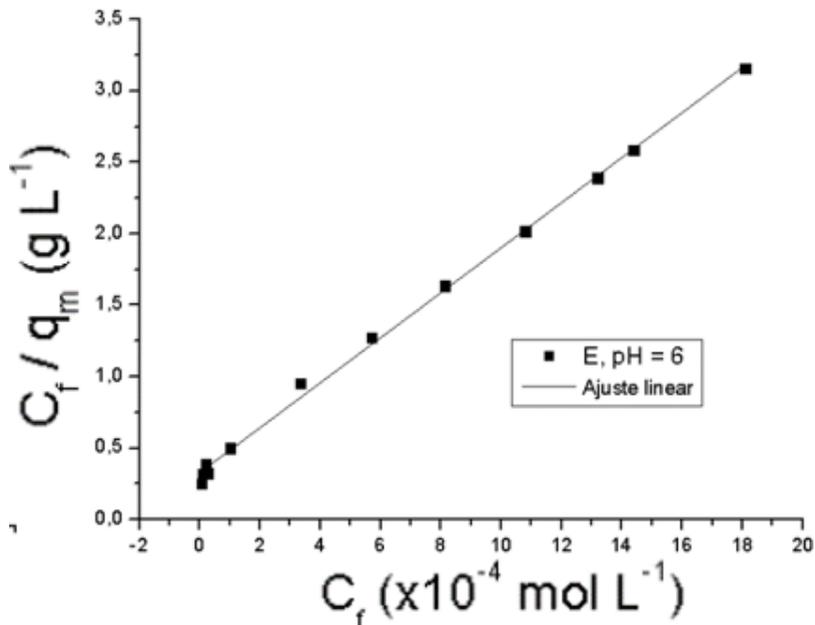
Fonte: o autor

Outra limitação da forma linearizada é que esta é realizada plotando-se o gráfico de C_f contra C_f/q_e , tornando as variáveis escolhidas

dependentes entre si. Portanto, a fim de se avaliar se o processo adsorptivo realmente se encaixa no modelo de Langmuir, e também se o ajuste dos dados experimentais é válido, estes serão tratados utilizando-se da forma não linearizada da equação de Langmuir, como visto na Equação 8. Dessa forma, as variáveis plotadas tornam-se independentes entre si (q_e contra C_f) e os desvios padrões obtidos podem ser utilizados diretamente. Figura 31 - Ajuste da isoterma de adsorção dos corantes utilizando a equação de Langmuir linearizada.







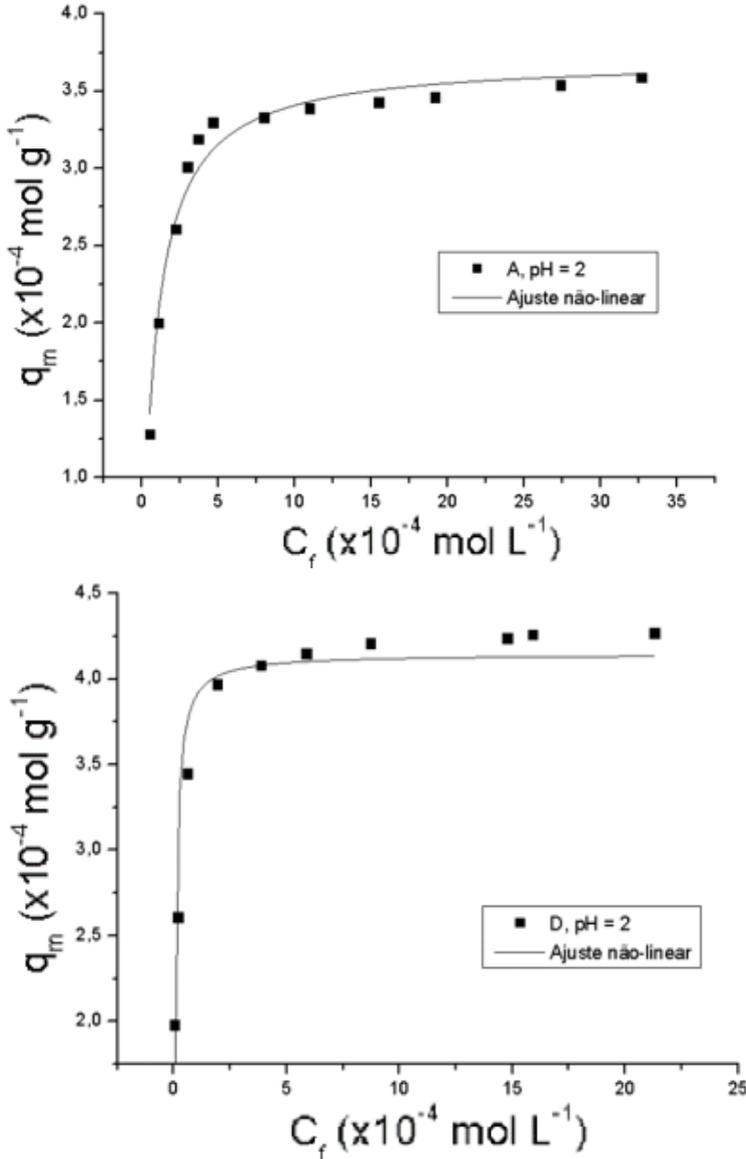
Fonte: o autor

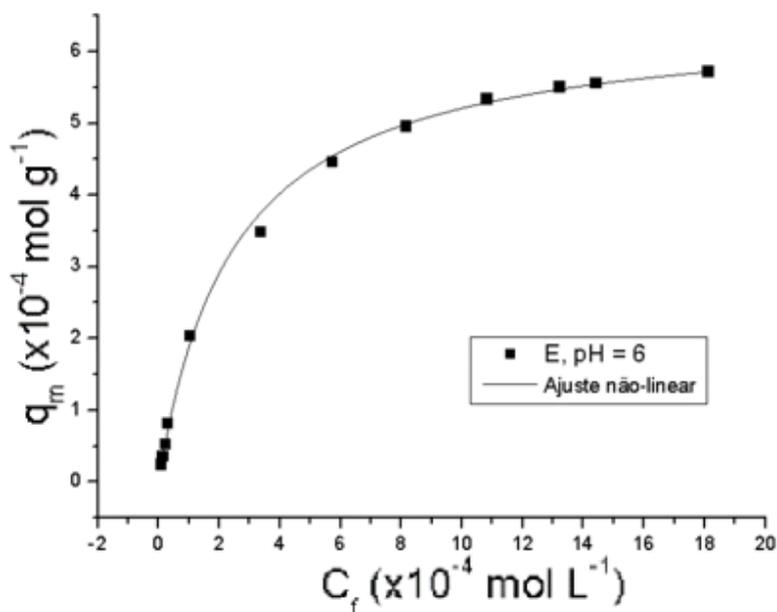
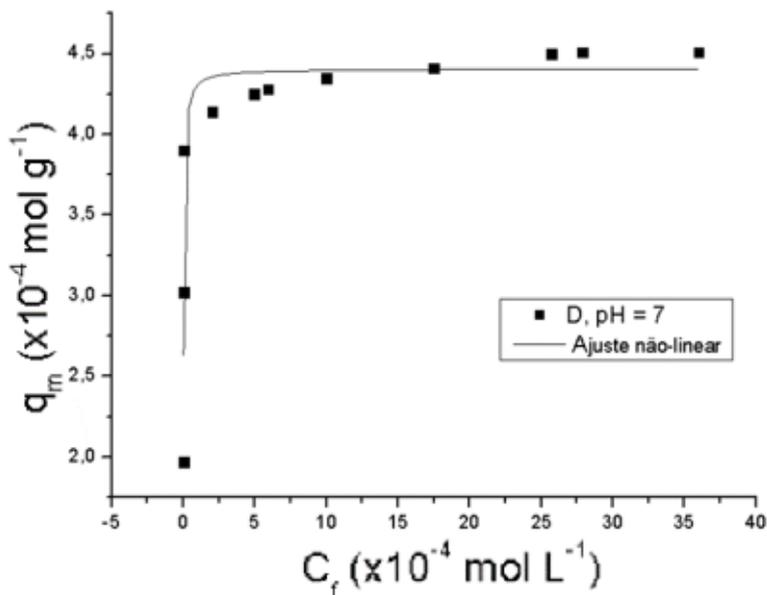
Num primeiro momento, para o ajuste dos dados experimentais, utilizou-se o *software* OriginPro 8. Estes gráficos são apresentados na Figura 32 e os parâmetros encontrados resumidos na tabela 10.

Pela tabela 10, pode-se perceber que o fator de correlação quadrático teve um valor considerado bom para os dados experimentais dos corantes **A** e **E**, mas um valor menor que 0,90 para os dados experimentais do corante **D**, em ambos os pHs. Portanto, a forma não linearizada da equação de Langmuir utilizando este *software* pareceu não ser o melhor ajuste para o corante **D**, porém para os corantes **A** e **E**, o bom valor de R^2 , tanto para a forma linearizada, quanto para a forma não-linearizada parece confirmar que o ajuste dos dados experimentais foi realizado com sucesso, se assumindo o modelo de Langmuir. Quando se compara a tabela 9 e 10, percebe-se que os parâmetros obtidos pela equação de Langmuir linearizada tiveram valor de R^2 maior do que aqueles obtidos utilizando-se a forma não linearizada. Isto parece confirmar o que foi discutido anteriormente, que a linearização da equação de Langmuir acaba produzindo ajuste dos pontos experimentais ao modelo, mesmo produzindo erros nos parâmetros obtidos. Ainda

observando-se a tabela 9 e 10, pode-se perceber que o ajuste linear gerou uma estimativa superior ao valor real.

Figura 32 - Ajuste da isoterma de adsorção dos corantes utilizando a equação de Langmuir não-linearizada pelo *software* OriginPro 8.





Fonte: o autor

Como para o corante **D** não se obteve bom valor de correlação quadrática, um novo tratamento de dados foi realizado. Para isso, o *script*

CLINP 2.1 para o Microsoft Office Excel 2010 foi utilizado, com a finalidade de se obter parâmetros mais refinados, propiciando um ajuste mais adequado dos dados experimentais sobre a equação de Langmuir. A vantagem desse *script* frente ao ajuste não-linear realizado pelo *software* OriginPro é a capacidade de manipular-se cada um dos parâmetros de forma individual, bem como ajustar o erro de cada um dos pontos. Como já discutido no item 2.4.1 e visualizado na Equação 12, a melhor estimativa de q_m é aquela que gera a menor dependência sobre o valor de χ^2_{exp} .

Tabela 10 - Resumo dos parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Langmuir não-linearizada.

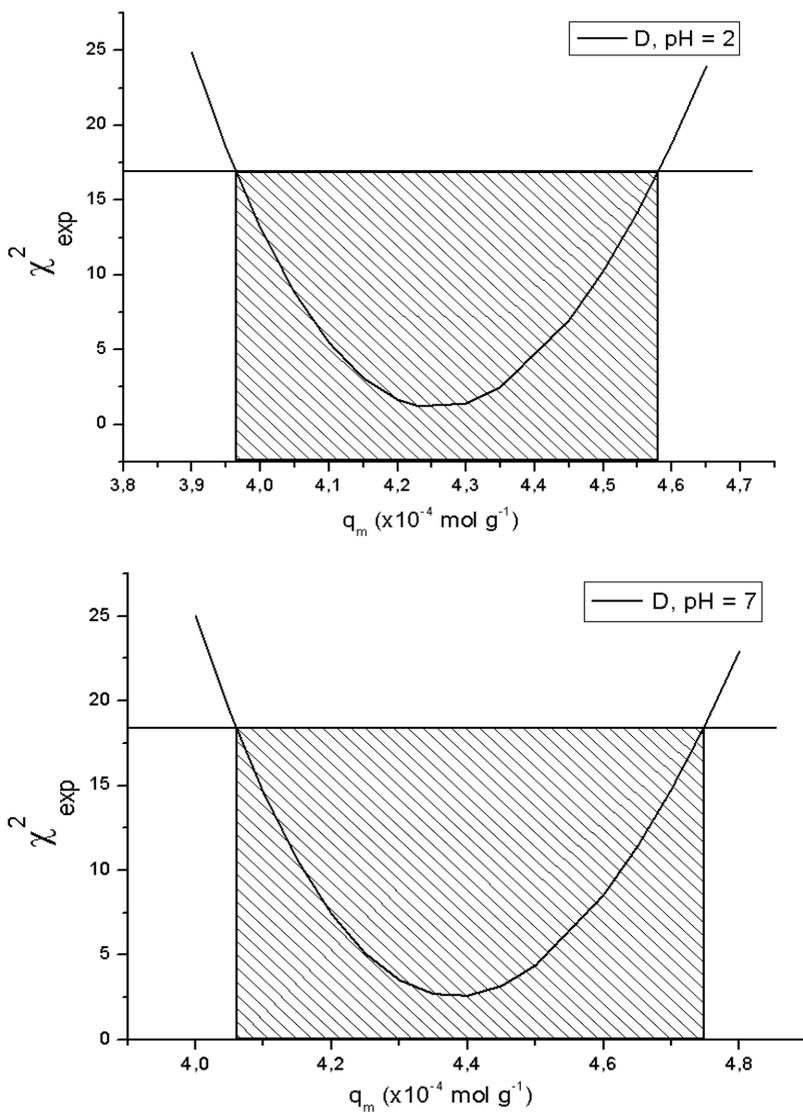
Corante	pH	q_m ($\times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$)	β	R 2
A	2	3,71 (0,058)	4,06 (0,21)	0,97302
D		4,15 (0,1)	5,21 (0,57)	0,87051
	7	4,41 (0,19)	5,64 (0,49)	0,8255
E	6	6,49 (0,12)	3,61 (0,17)	0,99731

Portanto, os valores de q_m foram varridos para ambos os pHs, e os gráficos de q_m contra χ^2_{exp} são apresentados na Figura 33. A partir desses gráficos, percebeu-se que o melhor ajuste dos dados foi obtido para o modelo com $q_m = 4,38 \cdot 10^{-4}$ mol g $^{-1}$ em pH = 7 e $q_m = 4,25 \cdot 10^{-4}$ mol g $^{-1}$ em pH = 2. Os valores de β , χ^2_{exp} e $\chi^2_{\text{teórico}}$ obtidos estes pontos são resumidos na tabela 11 e o ajuste não linear apresentado na Figura 34.

Tabela 11 - Resumo dos parâmetros obtidos pelo melhor ajuste de q_m para o corante **D** em ambos os pHs estudados. Os valores em parênteses representam o desvio padrão.

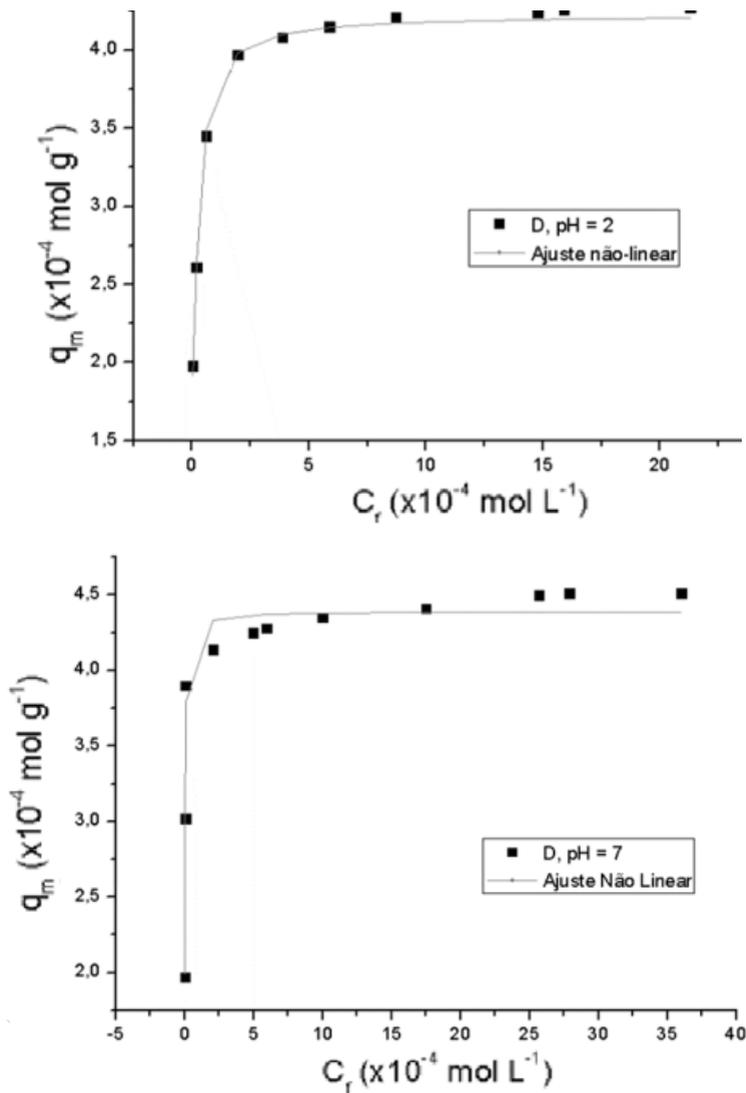
pH	q_m (mol g $^{-1}$)	β	χ^2_{exp}	$\chi^2_{\text{teórico}}$
2	$4,25 \cdot 10^{-4}$	4,91 (0,002)	1,10	16,92
7	$4,38 \cdot 10^{-4}$	5,63 (0,10)	2,56	18,31

Figura 33 - Gráficos de q_m contra χ^2_{exp} para o corante **D**, em ambos os pHs estudados. A linha horizontal representa o valor de $\chi^2_{\text{teórico}}$.



Fonte: o autor

Figura 34 - Ajuste da isoterma de adsorção para o corante **D**, utilizando a equação de Langmuir não-linearizada pelo *script* CLINP 2.1.



Fonte: o autor

5.4.2 Discussão dos parâmetros obtidos pela equação de Langmuir

Após os tratamentos de dados realizados no item 5.4.2, percebeu-se que o processo adsorptivo de todos os corantes estudados ajustou-se no modelo de Langmuir, significando que o processo adsorptivo ocorre com a formação de monocamada e que a superfície do adsorvente pode ser considerada homogênea. Para se discutir os parâmetros obtidos nos ajustes, deve-se perceber que, o ajuste não-linear utilizando o *software* OriginPro 8 foi aquele que obteve a melhor correlação para os corantes **A** e **E**, enquanto o melhor ajuste para o corante **D**, em ambos os pHs, foi aquele utilizando-se o *script* CLINP 2.1. Portanto, os valores comparados e discutidos a seguir serão referentes a estes tratamentos.

Quando se compara o q_m obtido para todos os corantes com a capacidade de troca de íons cloreto, citada no item 5.1, percebe-se que a CA do material frente aos corantes é menor do que para os íons cloreto. Isso acontece pelo fato das moléculas de corante serem significativamente mais volumosas do que os íons cloreto, o que acaba gerando um impedimento estérico nos SAs livres próximos as moléculas de corante já adsorvidas, evitando a total saturação do material adsorvente.

O corante **D** apresentou valores de q_m próximos, para ambos os pHs, o que faz crer que a presença de carga na molécula de corante tende a não ter efeito significativo na capacidade de adsorção do material. Isso parece embasar a hipótese do impedimento estérico sobre os SAs livres, em detrimento de uma hipótese envolvendo efeitos eletrônicos.

Porém, ainda referindo-se ao corante **D**, quando observa-se a diferença no valor de β para ambos os pHs, percebe-se que o corante desprotonado tem um valor muito maior para essa constante, o que significa que o equilíbrio tende a ser muito mais deslocado para a reação de adsorção, indicando uma interação mais intensa do corante desprotonado com o SA.

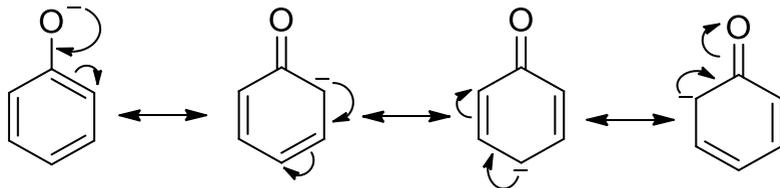
Em resumo, pela análise dos dados obtidos pelo ajuste não linear utilizando-se o *script* CLINP 2.1, pode-se perceber que a desprotonação do corante afeta a capacidade adsorptiva minimamente, mas acaba afetando significativamente o valor de β . Isso significa que efeitos estéricos tendem a dominar sobre o valor de q_m , enquanto efeitos eletrônicos dominam o valor β . Portanto, o aumento na densidade eletrônica negativa no anel fenólico acaba propiciando uma interação mais intensa do corante com os SAs, refletido pelo maior valor de β quando o corante está carregado negativamente.

O corante **E** foi aquele que apresentou o maior valor de q_m ($6,49 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$). Este é o único corante que não apresenta outros substituintes em seu anel fenólico, tendo o menor volume dentre todos os corantes estudados, o que também parece corroborar com a teoria de impedimento estérico discutida anteriormente. Este corante também apresenta o menor valor de β , indicando uma interação mais fraca com os SAs do material.

O corante **A** apresenta o menor valor de q_m dentre todos os estudados, o que pode acontecer por dois motivos distintos: primeiro, caso a interação do SA com o corante ocorra pelo grupamento hidroxila, a presença de dois átomos de bromo em posição *orto* a este grupamento podem gerar um impedimento estérico, causando uma diminuição no valor de q_m ; segundo, caso a interação ocorra paralelamente, os átomos de bromo tendem a retirar densidade eletrônica do anel fenólico, deixando este mais carregado positivamente e dificultando a interação desse com a 3-picolina, que contém uma carga positiva intrínseca.

Porém, o valor de β apresentou correlação positiva com o número de substituintes do anel, o que leva a indagar se os substituintes possuem algum efeito estabilizador durante a interação do corante com o SA. Pela estrutura de ressonância típica do fenol, apresentada na Figura 35, percebe-se que a carga negativa concentra-se nas posições *orto* e *para* do anel benzênico. Como, para o caso do corante **A** e **D**, os bromos ligados ao anel encontram-se em posição *orto*, e levando em consideração que estes substituintes têm um efeito indutivo retirador de elétrons, pode-se concluir que estes corantes tendem a ter uma estabilização extra da carga negativa quando esta se encontra na posição *orto*. Devido a isto, deduz-se que a densidade eletrônica dentro do anel benzênico acaba influenciando o valor de β positivamente.

Figura 35 - Estruturas de ressonância típicas para o fenol sem substituintes.



Fonte: o autor

5.4.3. Comparação das capacidades adsorptivas de outros materiais

Todos os trabalhos citados abaixo encaixaram o processo adsorptivo no modelo de Langmuir, porém houve variações no tipo de material utilizado, tempo de adsorção e pH.

Como a quantidade de corantes existente na literatura é muito grande, encontrar trabalhos onde se apresentam estudos de adsorção com outros materiais, mas com os mesmos corantes utilizados nesse trabalho provou-se difícil, porém os resultados encontrados foram sumarizados na tabela 12.

Tabela 12 - Sumarização dos trabalhos encontrados na literatura utilizando os mesmos corantes, porém diferentes materiais adsorventes.

Corante	Adsorvente	t_e (min)	pH	q_m (mol g ⁻¹)	K_L (L mol ⁻¹)
E	CGCC	240	7	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^4$
	SSO	240	7	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^4$
D	PCBP	12	3,25	$7,41 \cdot 10^{-5}$	$2,03 \cdot 10^4$
	CACBP			$2,79 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^5$
	CAC			$1,55 \cdot 10^{-4}$	$5,59 \cdot 10^4$
	PCBP	11,31	11,31	$4,63 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^4$
	CACBP			$8,52 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^6$
	CAC			$1,03 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^5$
	PZN	8	2	$2,81 \cdot 10^{-5}$	50,95
A	NPQ	15	6	$3,39 \cdot 10^{-5}$	2,01
	ATA	60	2	$2,16 \cdot 10^{-5}$	56,92

CGCC = Cinza gerada pela combustão de carvão, SSO = soja sem óleo, PCBP = Pó de caule de *Bryophyllum pinnatum*, CACBP = Carvão ativado do caule de *Bryophyllum pinnatum*, CAC = carvão ativado comercial, PZN = Pó seco de *Ziziphus numulári*, NPQ = Nanopartícula de quitina, MCCB = Material composto de carbono e betonita, ATA = Argila tratada com ácido, CACM = Carvão ativado do caule do milho.

Em alguns trabalhos nota-se que a variação de pH parecia não influenciar no processo adsorptivo, o que também parece sustentar que capacidade adsorptiva dos material, em alguns casos, acaba não sendo dependente da presença de carga.

5.5. TESTE DE REGENERAÇÃO DA SI-3PIC

Após todos os testes descritos no item 4.3.6, o sistema de solventes para o qual se obteve o melhor resultado na dessorção (atestado pela mudança de cor do meio líquido) foi a mistura de MeOH:HCl (1 mol L⁻¹). Após quatro ciclos de lavagem do material sólido, o meio líquido apresentou mudança desconsiderável de coloração, como atestado pela foto na Figura 36. Duas fotos do material antes da lavagem e depois de quatro ciclos encontram-se na Figura 37. Percebe-se que houve uma mudança na coloração do material após quatro ciclos, porém não houve a dessorção total do corante **D**. A mudança na coloração do material pode indicar a ocorrência de alguma reação entre o material e o corante. Essa reação pode estar ocorrendo entre o corante e o grupo cloropropil, ou até mesmo através de uma substituição da 3-picolina pelo corante.

Figura 36 - Foto das soluções utilizadas para as quatro lavagens relativas ao processo dessorativo após o tratamento do material. O béquer da esquerda representa a primeira lavagem, e o da direita a última lavagem.

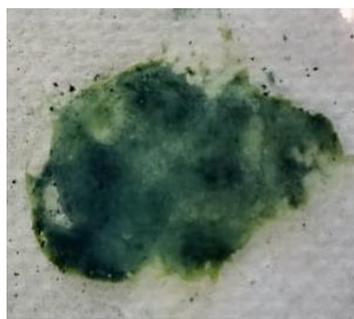


Fonte: o autor

Figura 37 - Foto do material a) antes e b) após o tratamento com MeOH/HCl (1 mol L⁻¹).



(a)



(b)

Fonte: o autor

5.6. ANÁLISE DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Os dados obtidos durante os experimentos cinéticos foram utilizados para se determinar o tempo de contato ideal para os experimentos de adsorção. Estes dados, porém, podem dar informações sobre a velocidade do processo de adsorção, bem como ajudar a encontrar a etapa determinante na velocidade da reação. A fim de se descobrir qual das etapas é a determinante para o processo adsorptivo, pode-se imaginar que ela deva ser uma das etapas discutidas no item 2.4.3. A primeira etapa, porém, deve ser eliminada, pois o experimento é conduzido sobre agitação, evitando a formação do filme fino de adsorvato.

A segunda e terceira etapa também podem ser eliminadas, pelo fato do material ser muito pouco poroso, pois este foi sintetizado utilizando-se catálise ácida. Portanto, a etapa determinante deve ser a interação do adsorvente com o SA do material, e com isso, pode-se determinar os parâmetros relativos às cinéticas de adsorção.

Num primeiro momento, os dados experimentais foram tratados com os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem linearizados, correspondentes as equações 14 e 15, respectivamente. Todos os corantes foram tratados utilizando-se ambas as equações, pois não se sabe se o comportamento é de primeira ou segunda ordem. Os gráficos mostrados são aqueles que obtiveram melhor ajuste, inicialmente observado pelo valor de R^2 . Estes são apresentados na Figura 38, e seus parâmetros resultantes resumidos na tabela 13.

Tabela 13 - Resumo dos parâmetros obtidos a partir do ajuste linear dos dados experimentais cinéticos.

Corante	pH	k_2 (min g mol ⁻¹)	q_e (mol g ⁻¹)	DP _{qe}	DP%	R^2
A	2	23,42	$3,57 \cdot 10^{-5}$	$8,06 \cdot 10^{-6}$	22,5	0,99543
D		916,50	$2,46 \cdot 10^{-5}$	$2,29 \cdot 10^{-7}$	0,93	0,99921
	7	5,53	$8,88 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	11,3	0,88348
E	6	3831,42	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^{-7}$	0,36	0,99988

k_2 : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, DP: desvio padrão relativo ao valor experimental, DP%: desvio padrão, q_e : valor teórico para a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio, R^2 : coeficiente de correlação quadrática.

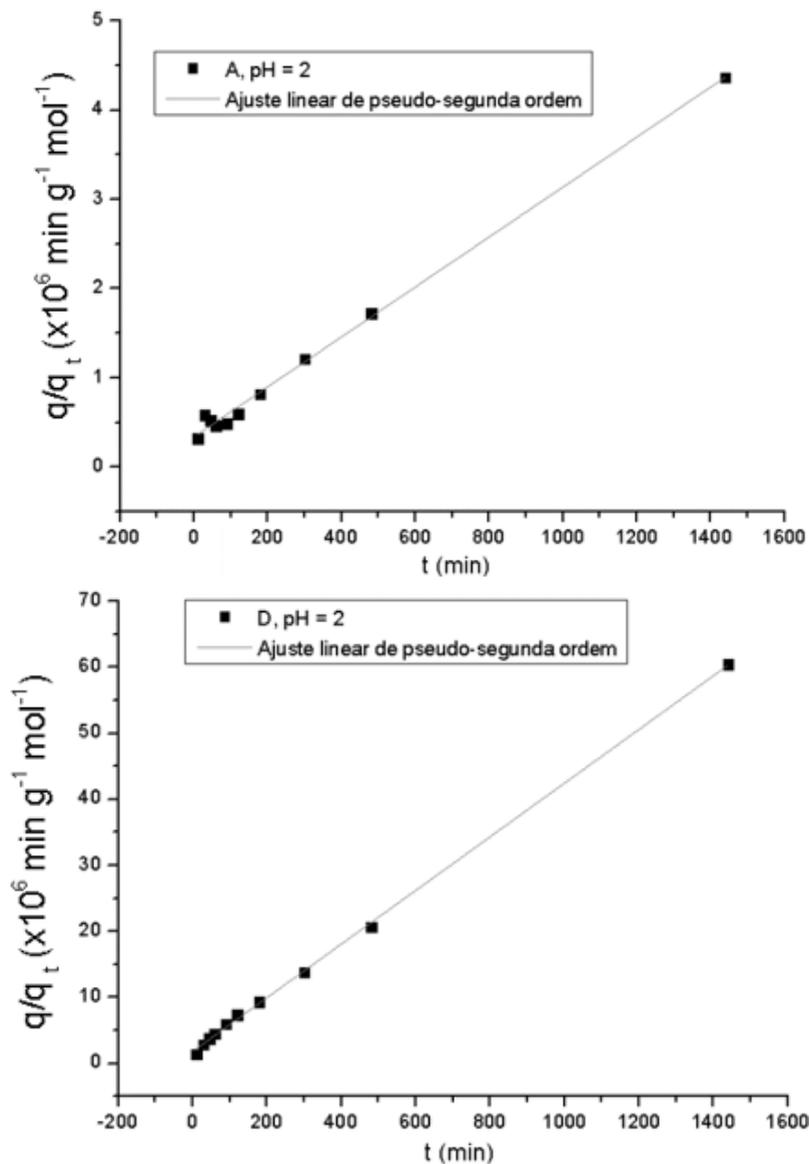
Como pôde-se observar, o processo de adsorção pareceu se encaixar em um modelo de cinética de segunda ordem para todos os corantes, em todos os pHs. Os valores de R^2 obtidos foram altos, acima de 0,99 para todos os casos, exceto para o corante **D**, em pH = 7.

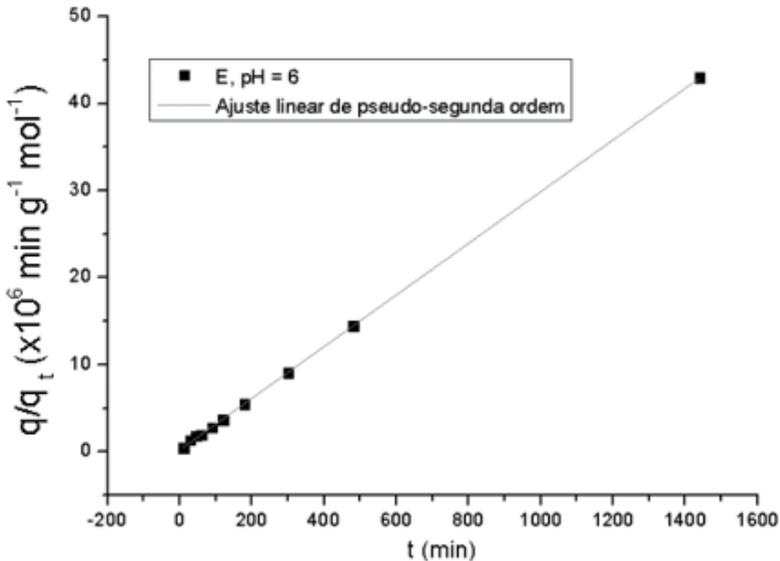
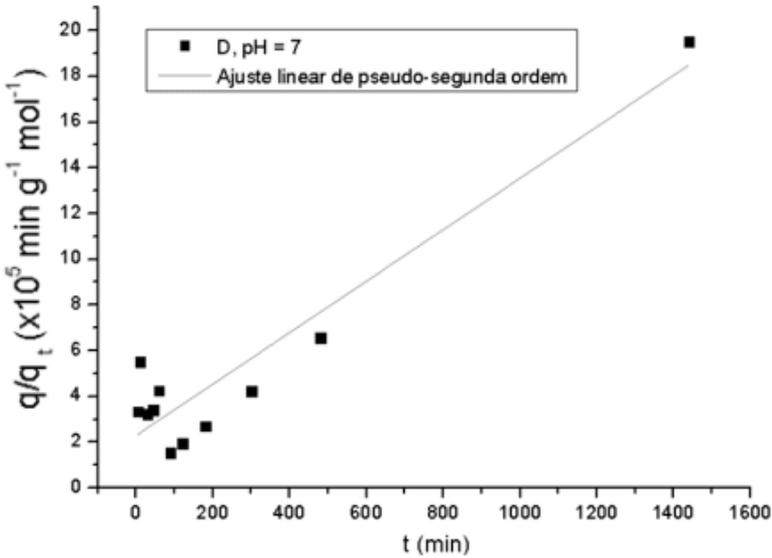
Em seguida, os dados experimentais foram ajustados utilizando-se a forma não linear para todos os corantes, utilizando as equações 16 a 19, correspondendo às cinéticas de ordem primeira e segunda, e suas respectivas versões de pseudo-ordem. O item 2.4.4 explica a utilização dessas equações e a diferença entre elas. Estes ajustes são apresentados na Figura 39, e os parâmetros retirados resumidos na tabela 14. Novamente, somente os gráficos que resultaram no melhor ajuste foram apresentados.

Infelizmente, a comparação direta de modelos estatísticos entre variáveis dependentes e independentes entre si é impossível, pelo fato já explicado anteriormente, em que a mudança no tipo da variável acaba gerando uma alteração nos desvios padrões dos pontos. Portanto, a comparação será realizada entre os valores dos parâmetros encontrados por cada um dos tratamentos, bem como seu desvio padrão percentual relativo ao valor experimental. No entanto, a comparação de parâmetros também acaba sendo deficiente, por não ser possível calcular o desvio padrão para a constante de velocidade.

Quando observam-se os valores de desvio padrão do q_e teórico comparado ao valor experimental para os corantes **A** e **D**, em pH 2 e 7, respectivamente, estes parecem indicar que a linearização não se ajustou adequadamente para esses dois corantes, pois, ao transformá-los em porcentagem, percebe-se que o DP% corresponde a mais de 20% do valor de q_e para o corante **A**, e aproximadamente 11% para o corante **D**, em pH 7. Enquanto esses valores para os outros corantes não passam de 1%. Para o corante **D**, também se nota que o valor de R^2 foi menor do que 0,90, indicando que os dados experimentais não foram ajustados adequadamente ao modelo em questão. Outro fator destoante é que, ao se analisar os gráficos, percebe-se que estes dois corantes têm, na região inicial, alguns pontos que desviam significativamente do ajuste linear.

Figura 38 - Ajustes lineares dos dados relativos aos experimentos cinéticos.





Fonte: o autor

Dessa forma, comparando-se as tabelas 13 e 14, pode-se perceber que os valores para o ajuste linear possuem R^2 maior, porém, este tratamento apresenta algumas inconsistências apontadas acima, como os pontos iniciais com desvio significativo do valor teórico para os corantes

A e **D** em pH 2 e 7, respectivamente, que acaba refletindo em altos valores de DP% para o q_e , frente ao valor experimental.

Juntando estes fatos com o discutido anteriormente, envolvendo a independência das variáveis plotadas, e também observando-se os valores de DP%, que foram menores para o tratamento não linear (para os corantes **A** e **D**, em pH 2 e 7, respectivamente), pode-se concluir que este modelo gera o melhor ajuste dos dados experimentais. Desconsiderando-se isso, os valores dos parâmetros obtidos entre os ajustes tiveram pouca diferença entre si, sendo que o ajuste linear pareceu sobre-estimar estes valores.

Tabela 14 - Resumo dos parâmetros obtidos no ajuste não linear das isotermas cinéticas de adsorção.

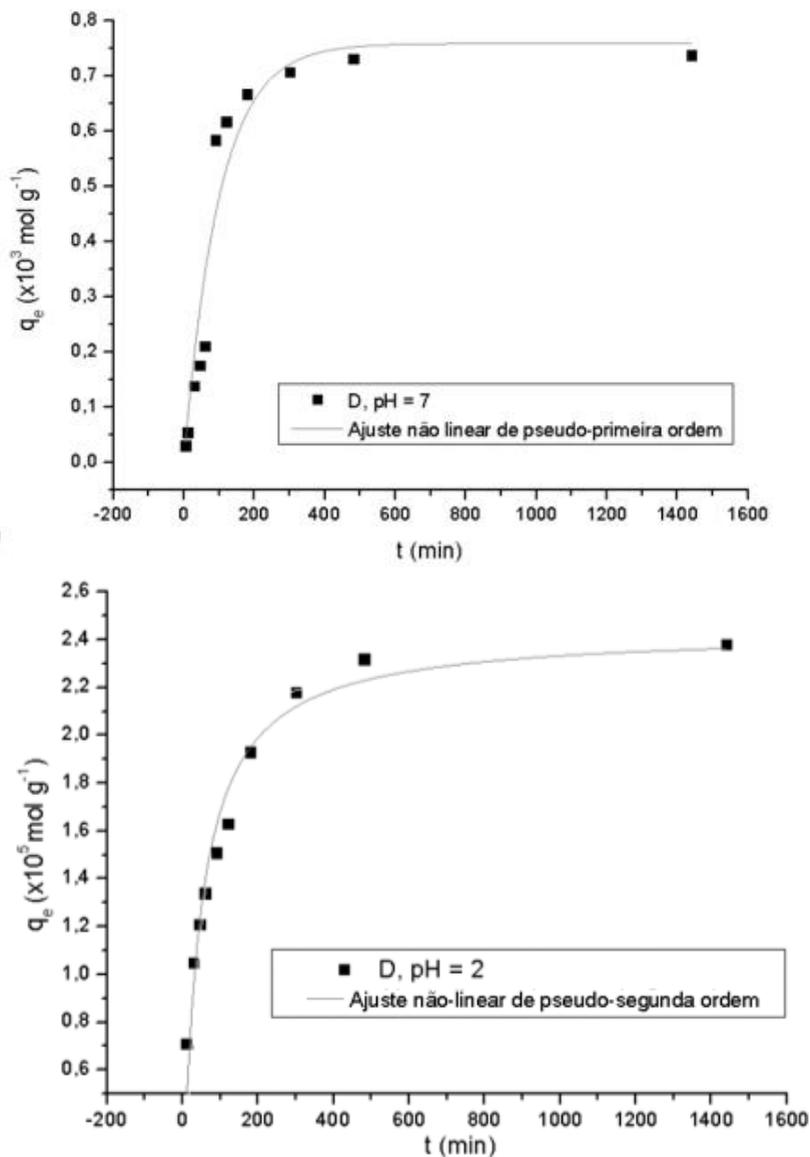
Dye	pH	k_1 (min^{-1})	k_2 (min g mol^{-1})	q_e (mol g^{-1})	DP $_{q_e}$	DP% $_{q_e}$	R ²
A	2	--	26,8	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$	4,66	0,977
D		--	912,2 4	$2,44 \cdot 10^{-5}$	$9,10 \cdot 10^{-7}$	5,23	0,950
	7	10^{-2}	--	$7,59 \cdot 10^{-4}$	$5,14 \cdot 10^{-5}$	6,77	0,925
E	6	--	3620	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	3,41	0,748

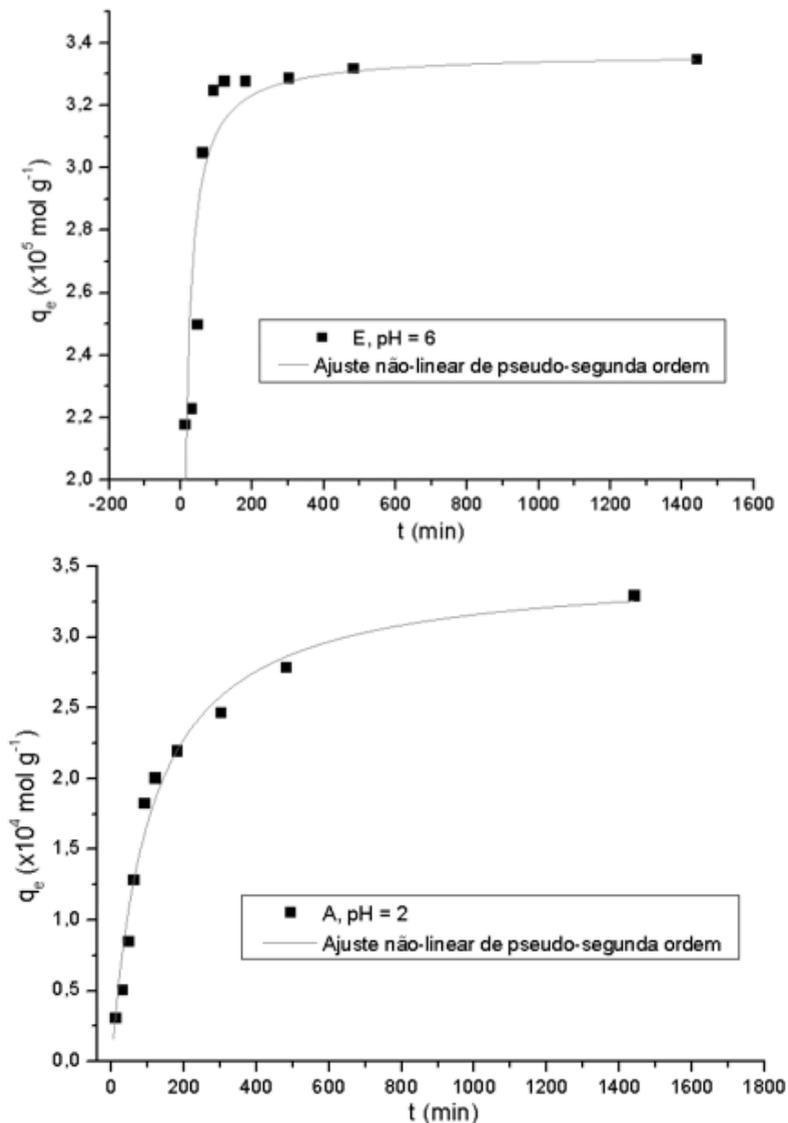
k_1 : constante de velocidade de pseudo-primeira ordem k_2 : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, DP: desvio padrão relativo ao valor experimental, DP%: desvio padrão, q_e : valor teórico para a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio, R²: coeficiente de correlação quadrática.

Ainda comparando os tratamentos, percebe-se outra inconsistência: a mudança de ordem de reação para o corante **D**, em pH 7. Quando os pontos experimentais foram tratados linearmente, o melhor encaixe obtido foi utilizando-se a equação relativa à cinética de pseudo-segunda ordem. Mas, para o tratamento não-linear, o melhor ajuste encontrado foi através do uso da equação de pseudo-primeira ordem.

Quando se observa o gráfico e os parâmetros obtidos para o corante **D**, em pH 7, nota-se que, mesmo utilizando-se o ajuste não linear, estes parâmetros apresentam o maior DP% e o menor R² dentre todos os tratamentos, o que parece indicar que o ajuste de pseudo-primeira ordem também não seja o mais adequado. Exceto por esse corante, nesse pH, o comportamento do processo adsorptivo, para todas as outras espécies estudadas, parece ter sido exclusivamente de pseudo-segunda ordem.

Figura 39 - Ajustes não-lineares dos dados relativos aos experimentos cinéticos.





Fonte: o autor

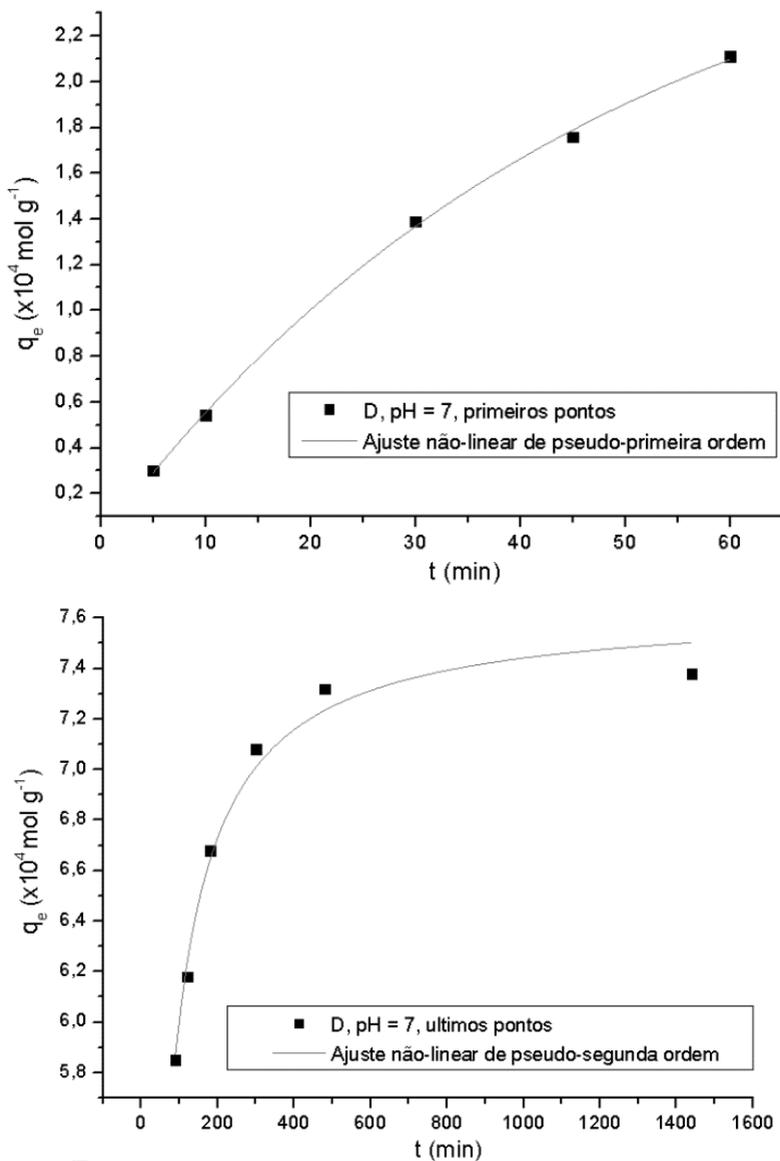
Devido a isso, acredita-se que o comportamento para o corante **D**, em pH 7, possa ser de ordem mista, ou seja, inicialmente, como a concentração de corante é muito alta, imagina-se que existam muitas moléculas próximas aos SAs, o que a torna essa concentração

virtualmente constante, e, dessa forma, estabelece-se uma situação de pseudo-primeira ordem. Porém, com o decorrer do processo adsorptivo, a diminuição na concentração do corante próximo aos SAs faz com que este também passe a influenciar na velocidade de adsorção.

Quando observa-se a tabela 3, percebe-se que, de todas as concentrações iniciais utilizadas para a construção das isotermas cinéticas, a maior utilizada foi para este corante, sendo aproximadamente três vezes mais concentrada que o corante A, em pH 2 ($C_{i(D)} = 9,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contra $C_{i(A)} = 3,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Portanto, essa concentração elevada parece ser o suficiente para que se estabeleça uma situação de pseudo-primeira ordem com relação ao material, e também embasa a hipótese de ordem mista.

Para se confirmar a hipótese supracitada, o gráfico cinético do corante **D**, em pH 7, foi separado em pontos iniciais e pontos finais. Esses pontos foram, então, tratados com ajustes não-lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente. Os gráficos encontram-se na Figura 40 e os parâmetros obtidos estão resumidos na tabela 15.

Figura 40: Ajustes não-lineares, para o corante **D**, em pH = 7, executados com a separação dos pontos experimentais em duas regiões distintas.



Fonte: o autor

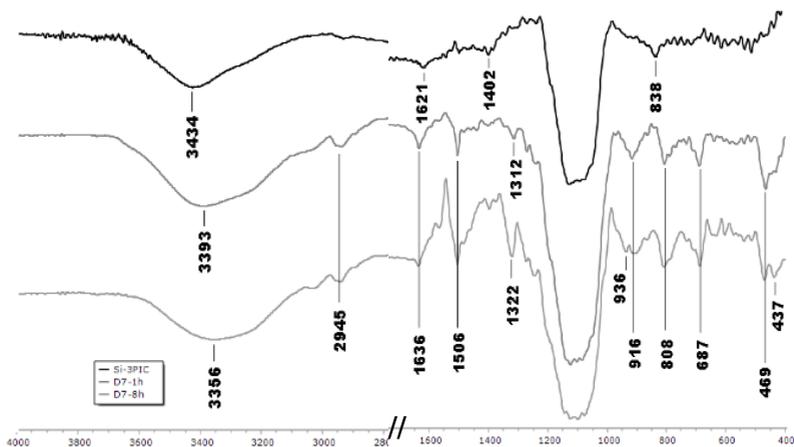
Comparando-se os parâmetros dos tratamentos envolvendo os pontos juntos e separados, nas tabelas 14 e 15, é possível perceber que o

valor de DP% para o q_e experimental aumentou, porém, o R^2 teve valores mais próximos a um, o que significa um ajuste da equação mais adequada aos pontos experimentais.

Uma outra hipótese para que ocorra mudança na ordem da reação seria uma mudança no mecanismo de adsorção, seja por mudança na conformação da interação, troca da estequiometria, ou até mesmo a mudança na força de interação adsorvato-adsorvente, podendo-se caracterizar o processo como quimissorção.

Para se averiguar a hipótese de quimissorção, os espectros de FTIR do material puro e contendo o sólido com corante adsorvido em diferentes tempos de contato (1h e 8h) são apresentados de forma sobreposta na Figura 41.

Figura 41 - Espectro de FTIR sobreposto, para o material puro (em preto) e do material com o corante D, em pH 7, adsorvido com tempo de contato de 1h (cinza escuro) e 8h (cinza claro).



Fonte: o autor

Como observado na Figura 41, é possível perceber o aparecimento de bandas distintas quando se compara o espectro da Si-3Pic (mais acima, em preto) com o espectro da Si-3Pic adsorvida com o corante **D** (em cinza escuro, no meio), em tempo de contato de 1h. As bandas exclusivas do material com o corante adsorvido aparecem em $\nu = 1506, 1312, 916, 808, 687$ e 469 cm^{-1} . Estas bandas provavelmente se referem as ligações do corante, visto que a banda em 1312 cm^{-1} é característica do *bending* da ligação O-H do fenol. As bandas em 916 e 808 cm^{-1} correspondem ao *bending* das ligações C-H aromáticas,

enquanto as bandas em 687 e 469 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação C-Br.

Tabela 15 - Resumo dos parâmetros cinéticos obtidos para o corante **D**, em pH = 7, quando os pontos experimentais foram tratados com duas equações diferentes, de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

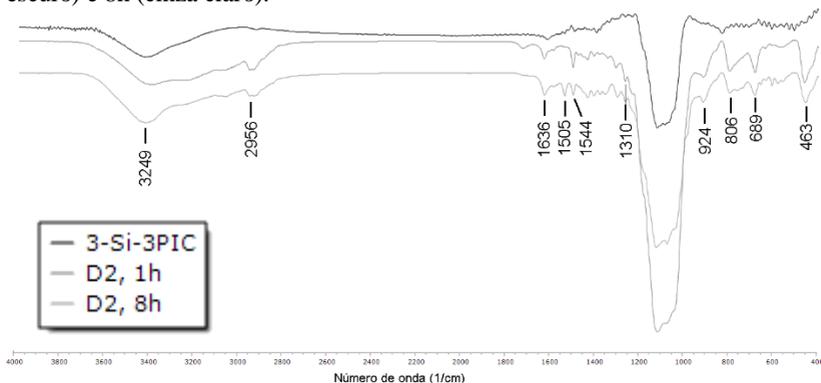
	k_1 (min^{-1})	k_2 (min g mol^{-1})	q_e (mol L^{-1})	DP_{q_e}	$DP\%_{q_e}$	R^2
Primeiros pontos	10^{-2}	--	2,93 10^{-4}	1,28 10^{-5}	7,31	0,999
Últimos pontos	--	48,19	7,64 10^{-4}	7,31 10^{-6}	8,36	0,979

Curiosamente, quando se compara o espectro do corante adsorvido com diferentes tempos de contato, percebe-se que as bandas em 1312, 916 e 469 cm^{-1} , relativas as ligações dos carbonos fenólicos com seus substituintes, se deslocam ou desdobram-se em novas bandas, correspondentes a 1322, 936 e 437 cm^{-1} , respectivamente (em cinza claro, abaixo). Destaca-se que o tempo de contato de 1h se encaixaria dentro da parte do processo que é de pseudo-primeira ordem, enquanto o tempo de contato de 8h já se encontra na região de pseudo-segunda ordem, como observado na Figura 40.

Logo, isso parece indicar uma mudança na força de ligação referente àqueles átomos ligados diretamente aos carbonos do anel fenólico, o que é um forte indício da ocorrência de formação de uma interação intermolecular mais estável, sendo uma das características necessárias para a identificação de um processo quimissorçivo, e parece ser, então, a hipótese mais válida para se explicar a mudança na ordem de reação.

Caso a passagem de um processo fisissorçivo para uma quimissorção, para o corante **D**, em pH 7 cause a mudança na ordem de reação, é de se esperar que os corantes em que não houve mudança na ordem de reação não ocorra o desdobramento dos picos relativos às ligações dos substituintes. Para isso, o experimento anterior foi repetido com o mesmo corante, mas em pH 2. Os resultados encontram-se na Figura 42.

Figura 42 - Espectro de FTIR sobreposto para a Si-3Pic (em preto), e a mesma após adsorção com o corante D, em pH 2, com tempo de contato de 1h (cinza escuro) e 8h (cinza claro).



Fonte: o autor

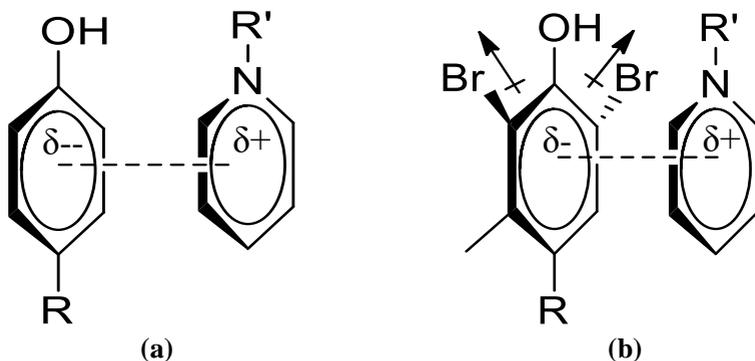
Como pôde-se perceber, os picos que se desdobraram anteriormente agora permanecem na mesma posição, observados nos picos em $\nu = 1310, 924$ e 469 cm^{-1} , relativos ao *bending* da ligação O-H do fenol, da ligação $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ e da ligação $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Br}$. Logo, isso também parece suportar a teoria de que a mudança na ordem de reação ocorre pela formação de uma interação intermolecular forte entre adsorvente e adsorvato. A seguir, modelagens teóricas ajudarão a embasar essa afirmação.

Deve-se lembrar que a distinção entre adsorção física e química é de difícil confirmação. Porém, a quimissorção segue algumas características específicas, discutidas no item 2.4, entre elas: a formação de monocamada, confirmada anteriormente pelo ajuste das isotermas de adsorção no modelo de Langmuir; ser um processo lento, ocorrendo somente para tempos de contato maiores que uma hora; e, também, mudança na estrutura eletrônica do material contendo o corante adsorvido, visualizado pelo espectro de FTIR na Figura 41. Logo, pelo menos para o corante **D**, em $\text{pH} = 7$, o processo parece se tratar de uma fisissorção inicialmente. Porém, após aumento da concentração de corante ligado aos SAs, a interação adsorvente-adsorvato passa a ser mais forte, ou seja, de natureza quimissorçiva.

O tratamento linear, para o corante **E**, parece ter sido o mais adequado, mesmo levando-se em consideração os problemas discutidos acima. Isso se dá pois este tratamento apresenta R^2 muito próximo a um ($R^2 = 0,99988$), e muito superior ao valor obtido pelo ajuste não linear (R^2

= 0,74807). Este tratamento também tem o mesmo valor de q_e para o ajuste linear e não linear ($3,37 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), e também por apresentar DP% menor que 1%.

Figura 43 - Representação da interação do anel fenólico dos corantes (a) E e (b) D, com o SA. Os δ representam as respectivas densidades de carga relativas dos anéis.



Fonte: o autor

Agora, discutindo-se os valores da constante de velocidade obtidas para os diversos corantes, percebe-se que existe uma relação proporcional entre o valor de pK_a dos corantes, contra o valor da constante de velocidade obtida, quando estes encontram-se protonados.

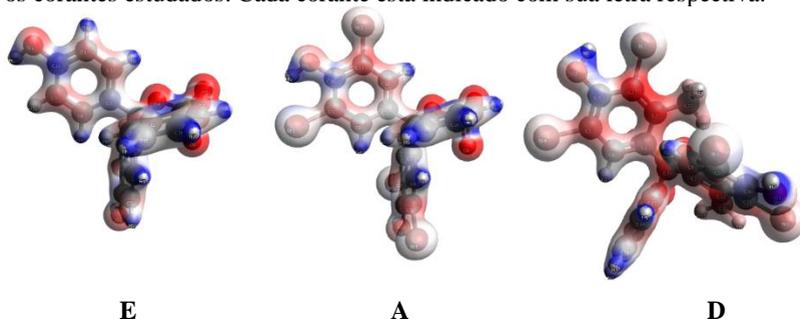
O valor de pK_a pode ser correlacionado com a densidade de carga sobre o oxigênio do fenol, afinal, quanto mais polarizada é a ligação, maior a densidade eletrônica negativa sobre o oxigênio. Portanto, se a interação ocorre na forma de π - π *stacking*, através do empilhamento paralelo dos anéis, pode-se imaginar que aqueles anéis em que o oxigênio está mais rico em elétrons tendem a ter uma densidade de carga negativa menor dentro do anel, e interagem mais fracamente com a 3-picolina, carregada positivamente, como ilustrado na Figura 43.

Para se averiguar essa hipótese, estudos teóricos simples foram realizados, a fim de se medir a densidade eletrônica dentro do anel, e, dessa maneira, afirmar com mais segurança que o pK_a está sim relacionado a quantidade de carga negativa presente dentro do anel. Os resultados dos cálculos *ab initio* são apresentados na Figura 44.

De acordo com os resultados, percebe-se que o corante **D** é aquele que contém a maior densidade de carga negativa dentro do anel (em vermelho). Logo, a hipótese de que o corante com a maior a velocidade de interação com o SA, através de empilhamento paralelo dos anéis, provavelmente não é válida, visto que o corante com maior

densidade eletrônica dentro do anel aromático não foi o que interagiu mais rapidamente.

Figura 44 - Resultados dos mapas de densidade eletrônica gerados por DFT para os corantes estudados. Cada corante está indicado com sua letra respectiva.



Fonte: o autor, utilizando *software* Avogadro versão 1.90.0

Porém, quando se observa a Figura 45, percebe-se que o corante **E** tem a carga negativa mais concentrada sobre o oxigênio fenólico, portanto, isso parece favorecer a hipótese de uma interação do nitrogênio da picolina com o oxigênio do corante. Porém, como visto na sessão 2.5, o fenômeno de π - π *stacking* pode acontecer de diversas formas. Uma interação desse tipo também pode envolver o empilhamento dos anéis, porém, dessa vez deslocados entre si. Esse deslocamento paralelo dos anéis ainda é possível de ocorrer caso haja uma interação entre oxigênio e nitrogênio como a descrita acima.

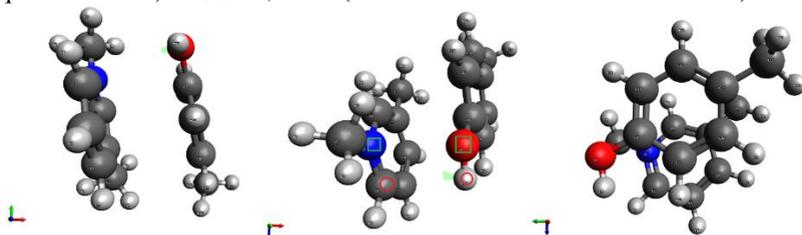
Para se investigar essa hipótese, um novo estudo teórico, dessa vez utilizando-se um nível de teoria e um conjunto de bases diferentes, com capacidade de descrever interações intermoleculares de forma adequada, foi realizado. Como a simulação de uma superfície requer poder computacional elevado, modelou-se somente a interação da 1,3-dimetilpiridina com o 4-metilfenol. A razão para esses substituintes foi a de simular onde esses conjuntos se ligam ao suporte de sílica e ao resto da molécula de corante, respectivamente. Os resultados desse estudo podem ser visualizados na Figura 45.

Paralelamente, foi realizado outro estudo utilizando o mesmo nível de teoria para o cálculo do dímero, porém modelando a 1,3-dimetilpiridina e o 4-metilfenol individualmente. O objetivo desse estudo é obter o valor de energia total dos monômeros de forma individual, de forma a se calcular a energia de interação do dímero, através da subtração da energia total do sistema dimerizado menos a soma da energia dos monômeros individuais. Os resultados encontram-se sumarizados na tabela 16.

Tabela 16 - Energia de interação do dímero calculada utilizando-se de modelos teóricos.

Estrutura	Energia (kcal/mol)
1,3-dimetilpiridina	-321,65
4-metilfenol	-345,45
dímero	-669,24
Energia de interação	-2,15

Figura 45 - Três imagens, em três ângulos diferentes, com o resultado do estudo teórico de modelagem do dímero da 1,3-dimetilpiridina e do 4-metilfenol. As distâncias intermoleculares relevantes são: $d_{N-O} = 3,024$ Å (átomos contendo um quadrado verde) e $d_{C-H} = 2,972$ Å (átomos contendo um círculo vermelho).



Fonte: o autor, utilizando *software* Avogadro versão 1.90.0

As distâncias intermoleculares indicadas na legenda da Figura 45 mostram que a interação preferencial parece ser entre o oxigênio do fenol e o nitrogênio da piridina, e entre o hidrogênio do fenol com o carbono *orto* a piridina.

Como observado, a magnitude da energia de interação, observada na tabela 15, encontra-se dentro da faixa de energia esperada para uma interação do tipo π - π *stacking*. Entretanto, percebe-se que os anéis estão deslocados paralelamente, como conjecturado acima. Portanto, a densidade eletrônica sobre o fenol parece controlar a velocidade da adsorção, o que consegue explicar a correlação positiva entre velocidade de adsorção e pK_a .

Quanto ao valor de q_e , deve-se perceber que este depende da concentração inicial de corante utilizada no experimento. Como para cada experimento foi utilizada uma quantidade inicial diferente de corante, é difícil realizar comparações entre este valor. Uma métrica melhor para a quantidade máxima adsorvida é o valor de q_m , calculado no item 5.4.1.

O único corante em que o estudo foi realizado em dois pHs distintos foi o corante **D**, porém, somente os pontos com tempo maior que uma hora se encaixaram em um modelo de pseudo-segunda ordem. A comparação é complicada pois os estudos mecanísticos embasam a hipótese de reação quando o corante está desprotonado, o que não é

verdadeiro para o caso do corante protonado, como visualizado nos espectros das Figuras 41 e 42.

A seguir, a hipótese de quimissorção é discutida mais a fundo, utilizando todos os dados obtidos nesse trabalho.

5.7 Natureza do processo adsorptivo

O sistema em estudo tem algumas características que apontam para uma quimissorção. A primeira delas é que a etapa determinante da velocidade do processo adsorptivo é a própria interação dentro do SA. Isto parece ser corroborado quando se observa o tempo necessário para se atingir o equilíbrio, que, como observado pela tabela 12, tende a não ser tão alto para outros materiais encontrados na literatura. O alto tempo de contato indica que a interação do corante com o SA é lenta, ou seja, pode estar ocorrendo a formação de ligação química, pois sabe-se que a fisissorção tende a atingir o equilíbrio rapidamente. Isso pode ser confirmado pelas constantes de velocidade obtidas e apresentadas nas tabelas 13 a 15.

O segundo fator que aponta para uma quimissorção é a irreversibilidade do sistema, que pode ser caracterizado pelos altos valores da constante de Langmuir logaritmizada (β). Sistemas em que ocorre a formação de uma interação forte tendem a ser irreversíveis. Quando se observa o trabalho realizado por CORAZZA et al. (2017), que estuda o mesmo material, mas utilizando fenóis endócrinos como adsorvato, percebe-se que os fenóis conseguem se desligar totalmente do adsorvato através de ciclos com MeOH:CH₃CN. No caso do presente trabalho, a dessorção não foi completa, mesmo com um sistema de MeOH:HCl (1 mol L⁻¹), o que também sustenta a hipótese de uma quimissorção.

O terceiro fator é que todos os processos adsorptivos foram descritos satisfatoriamente utilizando-se a equação de Langmuir, e caso haja formação de uma interação forte, ocorrerá o estabelecimento de somente uma monocamada. Com os dados dos experimentos cinéticos e de FTIR, o que parece ocorrer é: inicialmente, o corante se aproxima do SA, para que em seguida essas possam formar uma interação mais forte.

Todos esses fatores juntos parecem apontar fortemente para o estabelecimento de uma ligação forte e irreversível entre corante e o SA da Si-3Pic. Este comportamento é único para as moléculas estudadas no trabalho, visto que as outras aplicações desse material para a adsorção de fenóis tiveram caráter reversível.

6. CONCLUSÕES

O método sol-gel para a síntese do material híbrido orgânico-inorgânico baseado em sílica, bem como sua posterior funcionalização, foram aplicados com sucesso, como averiguado pelo rendimento final da síntese e a capacidade de troca de íons cloreto. O material foi caracterizado por diversas técnicas, como SS-NMR de ^1H e ^{13}C , para constatar as diferenças nos ambientes químicos dos átomos, bem como FT-IR, para coletar informações sobre a presença de grupos funcionais chave que comprovaram a funcionalização. Também foi utilizada a técnica de TGA, para caracterizar a termoestabilidade do composto. Por último, uma titulação potenciométrica foi realizada a fim de se constatar a capacidade de troca de íons cloreto, para poder estimar-se uma capacidade de adsorção do material frente aos corantes, bem como efetivar comparações entre os dois valores.

A segunda parte dessa dissertação envolveu a construção de isotermas de adsorção, variando-se a concentração de corante frente a um mesmo tempo de contato e quantidade de material adsorvente. Com isso, obteve-se coeficientes que caracterizavam o processo adsorptivo para cada um dos corantes, e foi possível realizar uma comparação entre estes coeficientes, para se averiguar as características chaves que controlam o processo adsorptivo. Conhecendo-se essas características, é possível se modular o material para obter uma adsorção melhor e mais específica.

Na terceira parte dessa dissertação, os dados cinéticos tratados foram aliados a estudos teóricos de densidade eletrônica para se averiguar qual das características (estérica ou eletrônica) era mais importante no controle da velocidade de adsorção, e percebeu-se que a densidade eletrônica presente na parte aromática do fenol modula o valor da constante de velocidade, enquanto efeitos estéricos têm pouca influência. Com a utilização de um espectro de infravermelho do material puro e contendo corante adsorvido com diferentes tempos de contato, foi possível averiguar mudança no espectro eletrônico, embasando a hipótese de que existe uma interação forte entre adsorvente-adsorvato, mas essa interação leva um tempo significativo para se tornar significativa.

Em resumo, os objetivos do presente trabalho foram concluídos, e os resultados apresentados parecem sustentar a teoria de que o material gerado pela funcionalização de uma matriz híbrida orgânica-inorgânica baseada em sílica com a 3-picolina tem boa capacidade adsorvente em meio aquoso de corantes que contém fenol em sua estrutura, porém, sua

irreversibilidade acaba dificultando a aplicação desse material em situações como tratamento de efluentes têxteis.

O trabalho com a adsorção de corantes utilizando a Si-3Pic tem caráter inédito. O material apresentou capacidade adsortiva para corantes maior do que outros trabalhos encontrados na literatura, porém, essa comparação acaba sendo de difícil comprovação pois cada trabalho fixa um tempo de contato diferente. Todas essas características fazem crer que o presente trabalho foi realizado com sucesso.

7. PERSPECTIVAS

Como mencionado no trabalho, diversos experimentos podem ser realizados a fim de se comprovar algumas hipóteses levantadas nessa dissertação. A primeira hipótese é que os corantes não conseguem ocupar todos os SAs do material, pelo motivo de impedimento estérico. Para isso, deve-se pensar em uma molécula contendo fenol e que tenha alta massa molar, e realizar os experimentos de adsorção com essa molécula, a fim de se avaliar se realmente há queda na CA.

Para se eliminar a hipótese que a mudança na ordem de reação ocorra devido à alta concentração de corante, é necessário realizar um espectro de UV-Vis de estado sólido para a Si-3Pic, para o corante e para o material adsorvido com corante, a fim de se averiguar se há mudança nas características fotoquímicas do material e do corante isolados e do material adsorvido com cada um dos corantes, dessa forma embasando a hipótese da formação de uma interação intermolecular estável e forte entre adsorvente e adsorvato, caracterizando a hipótese de quimissorção.

Outro experimento que pode ser realizado para se confirmar a hipótese supracitada é a realização de novos experimentos cinéticos variando-se a temperatura, a fim de se obter o valor de E_a , e através de sua magnitude, confirmar se há a formação de uma interação intermolecular forte.

Por último, um estudo de dessorção quantitativo deve ser realizado, a fim de se confirmar a quantidade de corante presente no material após quatro ciclos de dessorção.

8. BIBLIOGRAFIA

AKTAŞ, Ö.; ÇEÇEN, F. Bioregeneration of activated carbon: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, n. 4, p. 257–272, 1 jun. 2007.

BAJPAI, A. K.; RAJPOOT, M. Adsorption Techniques. **Journal of Scientific & Industrial Research**, p. 844–860, 1999.

BATTAGLIA, M. R.; BUCKINGHAM, A.-D.; WILLIAMS, J.-H. **THE ELECTRIC QUADRUPOLE MOMENTS OF BENZENE AND HEXAFLUOROBENZENE**. [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<

e=client>. Acesso em: 16 maio. 2019.

BRUICE, P. **Organic chemistry**. 6th. ed. Boston: Prentice Hall, 2011.

BRUICE, P. Y. **Organic Chemistry**. 6^a ed. Cambridge: Prentice Hall, 2010.

CARLIELL, C. M. et al. Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. **Water SA**, v. 21, n. 1, p. 61–69, 1995.

CAS Content. Disponível em: <<https://www.cas.org/about/cas-content>>. Acesso em: 16 jul. 2018.

CHRISTMANN, K. **Thermodynamics and Kinetics of Adsorption**. Disponível em: <http://w0.rz-berlin.mpg.de/imprs-cs/download/Vortrag_IMPRS_Schmoeckwitz_Mi_9-11_KChrist.pdf>. Acesso em: 7 ago. 2018.

CORAZZA, A. G. et al. A hybrid material as a sorbent phase for the disposable pipette extraction technique enhances efficiency in the determination of phenolic endocrine-disrupting compounds. **Journal of Chromatography A**, 2017a.

CORAZZA, G. et al. A hybrid material as a sorbent phase for the disposable pipette extraction technique enhances efficiency in the determination of phenolic endocrine-disrupting compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1513, p. 42–50, 2017b.

CORDES, D. B.; LICKISS, P. D.; RATABOUL, F. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 4, p. 2081–2173, 2010.

CUEVAS, J. C. **Introduction to Density Functional Theory**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www-tfp.physik.uni-karlsruhe.de/~cuevas>. Acesso em: 30 abr. 2019.

D.J. LAPWORTH, N. BARAN, M.E. STUART, R. S. W. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, n. 163, p. 287–303, 2012.

DE BARROS, M. R. **ESTUDO DA ADSORÇÃO DE 4-NITROFENOL UTILIZANDO UM SILSESQUIOXANO COMO MATERIAL ADSORVENTE**. [s.l.] UFSC, 2018.

DEGHANGHADIKOLAEI, A.; ANSARY, J.; GHOREISHI, R. Sol-gel process applications: A mini-review. **Proceedings of the Nature Research Society**, v. 2, n. June, p. 02008, 2018.

Desorption techniques. Disponível em: <https://th.fhi-berlin.mpg.de/th/lectures/summer_term_2006/6_desorption.pdf>. Acesso em: 30 abr. 2019.

EDGAR, B. **Letter from South Africa: Home of the Modern Mind - Archaeology Magazine Archive.** Disponível em: <<https://archive.archaeology.org/0803/abstracts/letter.html>>. Acesso em: 25 jul. 2018.

ERHART, P. **A very short introduction to density functional theory (DFT).** Disponível em: <http://physics.gu.se/~tfkhj/lecture_VIII_DFT-3.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2019.

FIERRO, V. et al. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, n. 1–3, p. 276–284, 2008.

FLETCHER-WOOD, R. **I shall wear purple.** Disponível em: <<http://prospect.rsc.org/blogs/cw/2016/03/18/i-shall-wear-purple/>>. Acesso em: 25 jul. 2018.

HERRMANN, A.; GHISEPPONE, N.; LEHN, J. M. Electric-field triggered controlled release of bioactive volatiles from imine-based liquid crystalline phases. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 1, p. 117–124, 2009.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes** *Process Biochemistry*. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000_China \(Independent\)/PDF/Pro Bio34, 451.pdf](http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000_China (Independent)/PDF/Pro Bio34, 451.pdf)>. Acesso em: 30 abr. 2019.

IUPAC. **Chemisorption and physisorption.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html>.

KANEKO, Y. et al. Silsesquioxanes: Recent advancement and novel applications. **International Journal of Polymer Science**, v. 2012, p. 2012–2014, 2012.

MAGOSSO, H. A.; GUSHIKEM, Y. **PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DE NOVOS POLÍMEROS ÂNION-TROCADORES CLORETO DE n-PROPIL (METILPIRIDÍNIO) SILSESQUIOXANO.** [s.l: s.n.].

MASEL, R. I. **PRINCIPLES OF ADSORPTION AND REACTION ON SOLID SURFACES.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://cds.cern.ch/record/643993/files/0471303925_TOC.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2018.

MESSLER, G. L.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry.** 4^a ed. Londres: Pearson-Prentice Hall, 2011.

MIR, S. H. et al. Review—Organic-Inorganic Hybrid Functional Materials: An Integrated Platform for Applied Technologies. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 8, p. B3137–B3156, 2018.

MUSTROPH, H. Dyes, General Survey. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, p. 1–38, 2014.

NCIBI, M. C. et al. Remediation of Emerging Pollutants in Contaminated Wastewater and Aquatic Environments: Biomass-Based Technologies. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 45, n. 5, 2017.

PEARSON, K. **On the deviations from the probable in a correlated system of variables.** *Philosophical magazine*, 1900.

PERALTA-ZAMORA, P. et al. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**, v. 38, n. 4, p. 835–852, 1 fev. 1999.

PEREIRA, L.; ALVES, M. Dyes-Environmental Impact and Remediation. [s.d.].

PICKUP, J. **Environmental safety of halogenated by-products from use of active chlorine.** [s.l: s.n.].

PRICE, R. M. **RMP Lecture Notes.** Disponível em: <<http://facstaff.cbu.edu/rprice/lectures/adsorb.html>>. Acesso em: 7 ago. 2018.

RASHKIN, M. J.; WATERS, M. L. Unexpected substituent effects in offset

π - π stacked interactions in water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 9, p. 1860–1861, 2002.

RILEY, K. E.; HOBZA, P. On the Importance and Origin of Aromatic Interactions in Chemistry and Biodisciplines. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 4, p. 927–936, 16 abr. 2013.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 1 out. 2013.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247–255, 1 maio 2001.

ROSS, J.; VLAD, M. O. NONLINEAR KINETICS AND NEW APPROACHES TO COMPLEX REACTION MECHANISMS. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 51–78, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption & adsorption processes**. 1^a ed. ed. Boston: Wiley & Sons, 1985.

SAQIB NAWAZ, M.; AHSAN, M. Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment. 2014.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, p. 15, 2014.

SIMON, J. D.; MCQUARRIE, D. A. **Physical Chemistry: a molecular approach**. 1^a ed. Boston: [s.n.].

SIMONIN, J.; BOUTÉ, J. INTRAPARTICLE DIFFUSION-ADSORPTION MODEL TO DESCRIBE LIQUID/SOLID ADSORPTION KINETICS. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 15, n. 1, p. 161–173, 2016.

SINNOKROT, M. O.; VALEEV, E. F.; SHERRILL, C. D. Estimates of the ab initio limit for π - π interactions: The benzene dimer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 36, p. 10887–10893, 2002.

SKIPPER, P. L. et al. Monocyclic aromatic amines as potential human carcinogens: old is new again. v. 31, n. 1, p. 50–58, 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6th. ed. Quebec: Thomson, 2007.

SLATER, J. C. The Self Consistent Field and the Structure of Atoms. **Physical Review**, v. 32, n. 3, p. 339–348, 1 set. 1928.

TANIGUCHI, M.; LINDSEY, J. S. Database of Absorption and Fluorescence Spectra of >300 Common Compounds for use in PhotochemCAD. **Photochemistry and Photobiology**, v. 94, n. 2, p. 290–327, 2018.

VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-A short review of bioreactor studies. **Water Research**, v. 39, p. 1425–1440, 2005.

VENKATESH BABU, S.; RAGHUPATHY, S.; RAJASIMMAN, M. **Anaerobic Treatment of Textile Dye Wastewater using Mixed Culture in Batch Reactor** *Journal of Advanced Chemical Sciences*. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://jacsdirectory.com/journal-of-advanced-chemical-sciences/admin/issues/20160225134046_2-2-05_08_JESPR15083_Published.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2018.

VÖGELI, Y. et al. **Anaerobic Digestion of Biowaste in Developing Countries**. [s.l: s.n.].

WU, Y.; CHANG, V. W.-C. Comparison of solvent extraction and thermal desorption methods for determination of volatile polyfluorinated alkyl substances in the urban atmosphere. **Analytical Methods**, v. 5, n. 13, p. 3410, 2013.

YE, Q.; ZHOU, H.; XU, J. Cubic polyhedral oligomeric silsesquioxane based functional materials: Synthesis, assembly, and applications. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 11, n. 9, p. 1322–1337, 2016.