

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Obtenção e funcionalização da superfície da zeólita FAU  
particulada e imobilizada em fibras de PLA para a adsorção  
de corantes”**

**Bruno Cano Mascarenhas\***

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
MESTRE EM QUÍMICA. Área de  
concentração: FÍSICO-QUÍMICA

**Orientadora: Dra Elaine Cristina Paris  
\* bolsista CAPES - EMBRAPA**

**São Carlos - SP  
2017**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Bruno Cano Mascarenhas, realizada em 23/02/2017:

---

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris  
Fmhrapa

---

Prof. Dr. Mano Gedinho Junior  
UFSCatalão

---

Prof. Dr. Júlio César Szczancoski  
UFSCar

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho:  
Aos meus pais Nilson e Maria,  
Aos meus irmãos e amigos.

“Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo está vendo e pensar uma coisa diferente”.

Roger Von Oech

## **Agradecimentos**

À Dra. Elaine Cristina Paris pela orientação e pela transferência de conhecimento técnico.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar), pela oportunidade de cursar o mestrado.

À banca, pela disponibilidade de tempo e por correções e sugestões para a melhoria desse texto.

À CAPES – EMBRAPA pelo apoio financeiro.

Aos técnicos e funcionários da Embrapa por todo auxílio e treinamento em equipamentos para que fosse possível a execução deste projeto.

Aos membros do grupo de pesquisa, em especial, a Camila e Adriany por disponibilidade de auxílio em experimentos.

A minha mais antiga companheira de laboratório, Francine, pela nossa trajetória e conquistas. Muito obrigado.

A todos aqueles que mantiveram contato e que colaboraram de certa maneira para a realização de mais uma etapa na minha vida.

## Lista de Abreviaturas

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil
APTS	(3-aminopropil)trietoxissilano
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
FAU	Faujasita
FEG campo	Microscopia Eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo
FTIR	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier
IZA	Associação Internacional de Zeólita (tradução do inglês)
LTA	Linde Type A
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPTS	(3-mercaptopropil)trietoxissilano
PCZ	Ponto de Carga Zero
PLA	Poli Ácido Lático
SOD	Sodalita
TCMS	Trimetil(cloro)silano
TEOS	Tetraetilortossilicato
TGA	Análise Termogravimétrica
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamônio
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível

## LISTA DE TABELA

TABELA 1-1: Classificação dos poros em função do número de átomos de oxigênio da estrutura.....	7
TABELA 3-1: Reagentes utilizados na parte experimental.....	16
TABELA 5-1: Valores de área superficial calculados pelo método BET.....	33
TABELA 5-2: Resultados de área superficial calculados pelo método BET.....	42
TABELA 5-3: Dados referentes ao ensaio de gravimetria da fibra 15%PLA : 20%FAU.....	57

## LISTA DE FIGURA

FIGURA 1-1: Esquema do processo de adsorção empregando-se material poroso como adsorvente.....	4
FIGURA 1-2: Modelo de estruturação das zeólitas A, Sodalita e Faujasita. ....	6
FIGURA 1-3: Diagrama esquemático da zeólita Faujasita. Fonte Vicente (2015). .....	8
FIGURA 1-4: Esquema experimental para a obtenção de fibras poliméricas via eletrofiação.....	11
FIGURA 1-5: Estrutura química da molécula de poliácido láctico (PLA).....	12
FIGURA 3-1: Esquema geral da rota sintética de Zeólita Faujasita baseada em YINGYING et al. (2013).....	17
FIGURA 3-2: Principais etapas da reação para a formação de Faujasita. (a) Solubilização do precursor de alumínio, (b) adição do precursor de silício e (c) aspecto da solução após processo de envelhecimento em bancada.....	18
FIGURA 3-3: Estrutura química dos agentes silanos. ....	18
FIGURA 3-4: Fluxograma do procedimento experimental para a obtenção de fibras PLA : Faujasita via eletrofiação. ....	21
FIGURA 3-5: Estrutura química das moléculas de corantes empregadas nos testes de adsorção. ....	22
FIGURA 5-1: (a) Difractogramas obtidos por tratamento hidrotérmico a 100°C com diferentes tempos e (b) Variação da temperatura de síntese, fixado 2 h de tratamento e tempo de envelhecimento em 24h .....	30
FIGURA 5-2: Difractogramas dos materiais obtidos por tratamento hidrotérmico a 100°C a (a) diferentes tempos de síntese e (b) Amplificação do difratograma para o intervalo em $2\theta$ de 20 a 30° .....	31
FIGURA 5-3: Espectros de infravermelho dos pós de FAU sintetizados a distintos tempos de hidrotermalização. ....	32
FIGURA 5-4: Imagens de microscopia eletrônica obtidas para as amostras sintetizadas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico a 100°C.....	33
FIGURA 5-5: Ensaio de ângulo de contato para amostra de FAU comercial. ...	34
FIGURA 5-6: Esquema do mecanismo reacional para os processos de funcionalização superficial das zeólitas.....	35

FIGURA 5-7: Difração de Raios X do pó de zeólita comercial após processo de silanização com 3-MPTS em tolueno. ....	36
FIGURA 5-8: Difração de raios X dos pós de zeólita comercial após processo de silanização com TMCS em (a) tolueno, (b) etanol.....	37
FIGURA 5-9: Ângulos de contato obtidos para as silanizações utilizando-se MPTS em tolueno, TMCS em tolueno e etano com relação ao tempo de refluxo.....	38
FIGURA 5-10: Espectro de UV-Vis dos ensaios de adsorção de Rodamina B utilizando pós silanizados com (a) MPTS e (b) TMCS. ....	39
FIGURA 5-11: Difratoograma obtido para as amostras sintetizadas por 2 h em tratamento hidrotérmico a 100°C antes e após o processo de modificação superficial. ....	41
FIGURA 5-12: Espectros de infravermelho dos pós de FAU sintetizados a antes e após processo de modificação empregando 3-MPTS.....	42
FIGURA 5-13: Ensaio de ângulo de contato para a FAU obtida com 2 h de tratamento hidrotérmico antes (a) e após (b) da modificação com MPTS em 24 h de refluxo.....	43
FIGURA 5-14: Valores iniciais e finais de pH medidos durante o experimento de determinação de PCZ para a zeólita 2 h – M. ....	45
FIGURA 5-15: Determinação da massa ótima de material para a máxima remoção de solução de corante rodamina B (5 ppm).....	47
FIGURA 5-16: (a) Ensaio cinético de adsorção frente à solução de rodamina B, empregando-se FAU 2h-M na concentração de 0,5 gL <sup>-1</sup> . Em (b) acompanha-se a eficiência do processo ao longo do tempo.....	48
FIGURA 5-17: Determinação da massa ótima de material para a máxima remoção de solução de corante azul de metileno (5 ppm).....	49
FIGURA 5-18: Ensaio cinético de adsorção frente à solução de Azul de metileno, empregando-se FAU 2h-M na concentração de 0,12 gL <sup>-1</sup> .....	50
FIGURA 5-19: Ensaio de ciclagem de adsorção para azul de metileno e rodamina B. ....	51
FIGURA 5-20: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PLA puras nas concentrações (a) 10 e (b) 15% e respectivos histogramas de distribuição de diâmetro médio de fibra. Vazão de trabalho de 2,0 mL h <sup>-1</sup> .....	52

FIGURA 5-21: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PLA puras nas concentrações (a) 10 e (b) 15%. Magnificação 15000 vezes. Vazão de trabalho de 2,0 ml h <sup>-1</sup> .....	53
FIGURA 5-22: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PLA e FAU 2h-M nas concentrações (a) 10, (b) 20 (c) 30 e (d) 40%. Vazão de trabalho de 2,0 mL h <sup>-1</sup> .....	54
FIGURA 5-23: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PLA contendo 20% Faujasita modificada nas (a) 1,0, (b) 2,0 (c) 3,0 e (d) 4,0 mL h <sup>-1</sup> .....	55
FIGURA 5-24: Difratoograma de raios X para as fibras de PLA pura e 15%PLA : 20%FAU.....	56
FIGURA 5-25: Imagens de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da fibra 15%PLA : 20%FAU.....	57
FIGURA 5-26: Microscopia eletrônica de varredura e respectivo histograma de diâmetro médio de fibras para o compósito de 15%PLA : 20%FAU obtida com vazão de 2,0 ml h <sup>-1</sup> .....	58
FIGURA 5-27: Aspecto fibra de PLA após ensaio de adsorção com rodamina B.....	58
FIGURA 5-28: UV Vis para os ensaios de remoção de corante azul de metileno (a) e rodamina B (b) de meio aquoso empregando-se fibra 15%PLA:20%FAU.....	59
FIGURA 5-29: Eficiência de remoção de Rodamina B em meio aquoso ao longo do tempo por fibra 15%PLA:20%FAU em concentração de 4,0 gL <sup>-1</sup> .....	60
FIGURA 5-30: Eficiência de remoção de Azul de Metileno em meio aquoso ao longo do tempo por fibra 15%PLA:20%FAU em concentração de 1,0 gL <sup>-1</sup> .....	60
FIGURA 5-31: Fibras de 15%PLA : 20%FAU, antes (a) e após contato com corantes rodamina B (b) e azul de metileno (c).....	61

## RESUMO

OBTENÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA ZEÓLITA FAU PARTICULADA E IMOBILIZADA EM FIBRAS DE PLA PARA A ADSORÇÃO DE CORANTES. A importância dada à questão ambiental leva-nos a cada vez mais buscar recursos que minimizem a degradação dos recursos hídricos. Neste contexto, há crescente interesse no desenvolvimento de métodos de tratamento de ambientes aquáticos que promovam eficiente remoção de poluentes, dentre os quais, o processo de adsorção. A grande problemática no uso de adsorventes é uma imobilização adequada, que proporcione a remoção e a reutilização destes compostos. O presente trabalho teve como interesse a obtenção de zeólita FAU impregnadas em fibras poliméricas (poli (ácido láctico), PLA) e avaliação da capacidade de adsorção de corantes em meio aquoso por este material. Visou-se também, a funcionalização da superfície das partículas por intermédio de silanização, a fim de avaliar a resposta deste material para o processo de adsorção de corantes (rodamina B e azul de metileno). As partículas de zeólita foram sintetizadas pelo método hidrotérmico e o compósito PLA: FAU foi obtido via eletrofiliação. A zeólita foi funcionalizada empregando-se 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) visando aumentar a hidrofobicidade da superfície. O material hidrofobizado foi avaliado para a adsorção de corantes em meio aquoso, apresentando eficiência superior a 90% para ambos os corantes analisados. Com respeito ao compósito PLA:FAU, obteve-se fibras uniformes com adição de 20% de FAU (m/m), ocorrendo boa distribuição das partículas sobre a matriz polimérica. Os ensaios de adsorção empregando-se o compósito revelam que o material é promissor para a remoção de corantes em meio aquoso pelo processo de adsorção, mantendo-se eficiências acima de 80% para rodamina B e 90% para azul de metileno, após 90 min de contato com a solução de corante. A impregnação de Faujasita em matriz de PLA viabilizou a aplicabilidade do material final como potencial adsorvente, pois diferentemente do particulado disperso em solução, este é facilmente retirado do meio por forças mecânicas.

## ABSTRACT

SYNTHESIS AND FUNCTIONALIZATION OF THE FAU ZEOLITE SURFACE AND IMMOBILIZATION IN PLA FIBERS FOR DYES ADSORPTION. The importance given to the environmental issue leads us to promote the search for resources that minimize the degradation of the environment, especially with respect to water resources area. In this context, there is a growing development of water treatment methods that promote the efficient removal of pollutants, among which, the adsorption process. The major problem in the use of adsorbents is adequate immobilization, which provides the removal and reuse of these compounds. Thus, the present work had the objective of obtaining FAU zeolite and PLA:FAU composite and evaluation of the adsorption capacity of dyes (Rhodamine B and Methylene blue) in aqueous medium. The zeolite particles were synthesized by the hydrothermal method and the PLA: FAU composite was obtained by the electro-spinning technique. The zeolite was functionalized using mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) to increase surface hydrophobicity. The hydrophobic material was evaluated for the adsorption of dyes in aqueous medium, presenting efficiency higher than 90% for both dyes analyzed. With respect to the PLA: FAU composite, uniform fibers were obtained with addition of 20% FAU (in mass), with good distribution of the particles on the polymer matrix. The adsorption tests using the composite reveal that the material is promising for the removal of dyes in the aqueous medium by the adsorption process, maintaining efficiencies above 80% for rhodamine B and 90% for methylene blue after 90 min. The impregnation of Faujasite in PLA matrix allowed the applicability of the material as a potential adsorbent, because unlike the dispersed particulate in solution, it is easily removed from the medium by mechanical forces

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.1. Contextualização do problema.....	1
1.2. Processo de adsorção.....	4
1.3. Zeólitas.....	6
1.3.1. Zeólita Faujasita .....	8
1.3.2. Aplicabilidade como adsorventes .....	9
1.4. Fibras poliméricas .....	10
2. Objetivos.....	14
2.1. Objetivos específicos .....	14
3. Materiais e métodos.....	15
3.1. Síntese dos materiais.....	16
3.1.1. Síntese da Zeólita Faujasita .....	16
3.1.2. Silanização da Zeólita.....	18
3.1.3. Determinação da porcentagem de modificação superficial .....	19
3.1.4. Determinação do ponto de carga zero (PCZ) .....	19
3.2. Preparo das fibras PLA : Faujasita.....	20
3.2.1. Obtenção de Fibras de PLA .....	20
3.2.2. Obtenção de Fibras de FAU : PLA .....	21
3.2.3. Quantificação de FAU na matriz da fibra de PLA .....	21
3.3. Ensaio de Adsorção .....	22
3.3.1. Ensaio empregando material particulado.....	22
3.3.2. Ensaio empregando fibras .....	23
4. Caracterização dos materiais .....	24
4.1. Difração de Raios X (DRX) .....	24
4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG) .....	24
4.3. Espectroscopia de Energia raios X (EDS).....	25
4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	25
4.5. Fisissorção de Nitrogênio.....	26
4.6. Ângulo de Contato.....	26
4.7. Potencial Zeta .....	27

4.8. Ensaio de viscosidade.....	27
4.9. Espectrofotometria no UV-Vis .....	27
5. Resultados e discussão .....	29
5.1. Obtenção de Faujasita .....	29
5.2. Faujasita modificada por grupos silanóis .....	35
5.3. Caracterização do material 2 h – M.....	40
5.3.1. Teste de adsorção da zeólita sintética.....	44
5.3.2. Ensaios de Regeneração empregando-se Zeólita 2 h – M.....	50
5.4. Obtenção das fibras de PLA e PLA : FAU.....	51
5.4.1. Caracterização da fibra de 15%PLA : 20%FAU.....	55
5.4.2. Ensaio de adsorção com a fibra 15%PLA:20%FAU .....	58
6. Conclusões .....	62
7. Etapas Futuras .....	63
Referências bibliográficas .....	64

## 1. Introdução

### 1.1. Contextualização do problema

Diante de intenso progresso científico e tecnológico, a sociedade concentrou sua inventividade e seus esforços no desenvolvimento e produção de novos compostos químicos, destinados principalmente a satisfazer as necessidades de subsistência ou para potencializar a criação de novos mercados consumidores emergentes, contudo, tal desenvolvimento também contribuiu para a poluição atmosférica, terrestre e principalmente dos ambientes aquáticos.

Atualmente, em todo o mundo, existe uma grande preocupação com as reservas de água, não só devido ao crescente potencial de problemas relacionados à escassez em algumas regiões, mas também por causa de processos constantes de contaminação (ROCHA *et al.*, 2012) e (INCHAURRONDO *et al.*, 2017). De acordo com dados fornecidos pelo ministério do meio ambiente, o território brasileiro retém o equivalente a 12% de toda a água doce disponível no planeta. Geograficamente, são cerca de 200 mil microbacias espalhadas em 12 regiões hidrográficas. Todo esse complexo hídrico é capaz de fornecer um volume de água, por habitante, 19 vezes maior do que o montante estipulado pela Organização das Nações Unidas (ONU).

As principais fontes de poluição dos recursos hídricos são os efluentes domésticos e industriais, descartados sem o devido tratamento (ROCHA *et al.*, 2012). A água é um recurso amplamente utilizado no meio industrial, sendo empregada diretamente nos processos de produção de materiais, assim como, em etapas de resfriamento de maquinarias e lavagens de instalações ou equipamentos. Em alguns casos, as águas residuais são lançadas em corpos d'água sem o devido conhecimento de seus impactos ambientais a médio e em longo prazo. Sendo assim, os consumidores estão em contato com um grande número de substâncias cujos efeitos são desconhecidos (ROCHA *et al.*, 2012, UEDA *et al.*, 2006).

De acordo com Ueda *et al.* (2006), uma das primeiras formas de amenização do impacto ambiental referente aos recursos hídricos, no meio industrial, deu-se através dos tratamentos “fim de tubo” (“*end of pipe*”), ou seja, o tratamento e o controle dos resíduos é realizado ao final do processo produtivo. Na prática esta abordagem é insuficiente para a recuperação hídrica, devendo-se

pensar também na redução de geração de efluentes na fonte, tratamento de algumas correntes durante o processo e políticas de reuso da água. Além disso, o efluente final é uma mistura muito complexa e difícil de ser tratada.

Duas principais vertentes se associam as formas de poluição dos recursos hídricos, uma relacionada à presença de íons de metais pesados (Chumbo, Níquel, Cádmio, Mercúrio, etc), outra se refere à contaminação envolvendo compostos orgânicos (fármacos, pesticidas, corantes, etc). Esses compostos apresentam alta toxicidade a baixas concentrações, além de serem prejudiciais à saúde humana (AKSU *et al.*, 2005, KOLPIN *et al.*, 2002). Níveis considerados tóxicos de metais pesados aos seres humanos podem ocasionar graves efeitos sobre a saúde, tais como quadros de diarreia, dermatites, convulsões e náuseas (BARQUIST *et al.*, 2010) e (MOREIRA 2004).

Uma das divisões industriais mais importantes no Brasil é a indústria têxtil. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT), a segunda maior fonte geradora de empregos no país é o parque industrial têxtil, perdendo somente para o setor de produção de alimentos/bebidas. Dados de 2015 revelam que o setor gera cerca de 1,5 milhão de empregos diretos e 8 milhões indiretos, dos quais 75% são de mão de obra feminina.

A alta competitividade pelo mercado consumidor leva as empresas de produção de tecidos a adotarem estratégias que atraiam o interesse do seu público alvo. Para atender a uma crescente busca por demanda de mercado consumidor, a indústria tem investido no uso de corantes com o intuito de agregar valor comercial ao seu produto final (NETTO, 2010).

Os corantes são moléculas orgânicas com estrutura altamente complexa, constituídos basicamente de dois componentes: um grupo cromóforo e um grupo auxocromo (MARIZA, 2008). O grupo cromóforo é responsável pela coloração, enquanto os grupos auxocromos são responsáveis pela fixação do próprio corante ao tecido. De um modo geral, a fixação do corante à fibra têxtil é realizada através de reações químicas ou até mesmo por interações intermoleculares (MARIZA, 2008). O grupo cromóforo mais empregado é o da família dos azo corantes, ou seja, aqueles que possuem em sua estrutura ligações do tipo N=N, enquanto dentre os auxocromos mais comuns estão os grupos etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi (FERREIRA, 2015).

A grande problemática associada à aplicação dos corantes no setor industrial consiste no fato de que sua fixação à fibra dá-se por meio de soluções aquosas, sendo necessários elevados volumes de água por quilo de tecido tingido (FERREIRA, 2015) e (KUNZ *et al.* 2002). Aliado a este fator, tem-se o problema de que nem todo o corante utilizado nos processos de tingimento fixa-se efetivamente a fibra têxtil, gerando assim, os efluentes têxteis que se caracterizam por serem altamente coloridos (KUNZ *et al.*, 2002). De fato, a remoção e degradação desses compostos dos rejeitos industriais têm sido um dos grandes desafios enfrentados pelo setor têxtil, uma vez que, a alta complexidade das moléculas dos corantes deixam esses compostos resistentes aos tratamentos convencionais. Além disso, outros compostos utilizados durante o banho de tintura, tais como: surfactantes, umectantes e ajustadores de pH, dificultam a eficácia dos processos de tratamento dos efluentes coloridos (KUNZ *et al.*, 2002)

A resolução nº 357 de 17 de março de 2005 (artigos 14, 15 e 16) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que não é permitida a presença, em recursos hídricos, de corantes provenientes de fontes antrópicas que não possam ser tratados.

Os processos de tratamento dos efluentes têxteis mais utilizados baseiam-se em métodos (1) físico-químicos, (2) químicos e (3) em processos biológicos (ROBINSON *et al.*, 2001). Os métodos comuns de tratamentos de recursos hídricos, tais como: coagulação e floculação, processos oxidativos avançados, utilização de membranas por nanofiltração, tratamento microbiano e/ou enzimático têm sido utilizados na remoção de efluentes contendo corantes têxteis, entretanto, apresentam como desvantagem um elevado custo operacional (XIMBO *et al.*, 2012).

Dentre as eficientes técnicas de tratamento de efluentes, o processo de adsorção utilizando-se adsorventes sólidos apresenta-se como um dos métodos mais eficazes para o tratamento e remoção de contaminantes orgânicos no tratamento de águas residuais (RASHED, 2013). Somado a isso, a adsorção tem algumas vantagens quando comparada com as técnicas convencionais acima mencionadas em termos de custo, flexibilidade e relativa simplicidade, especialmente se o adsorvente apresenta alta disponibilidade e baixo custo. Materiais adsorventes eficazes, geralmente, possuem estruturas porosas, resultando em elevados valores de área superficial (AYSAN *et al.*, 2016).

## 1.2. Processo de adsorção

O processo de adsorção é um fenômeno tipicamente superficial. Baseia-se nas forças de atração intermoleculares entre um soluto adsorvível com um sólido com uma estrutura superficial altamente porosa, cuja finalidade é fornecer sítios de deposição para a fixação do soluto. O material retido na superfície sólida denomina-se por adsorvato, enquanto que a superfície sólida sobre o qual o material é retido nomeia-se por adsorvente. Enquanto livre no meio, o soluto é comumente chamado de adsortivo (RASHED, 2013). A FIGURA 1-1 mostra o esquema do processo de adsorção em uma superfície porosa.

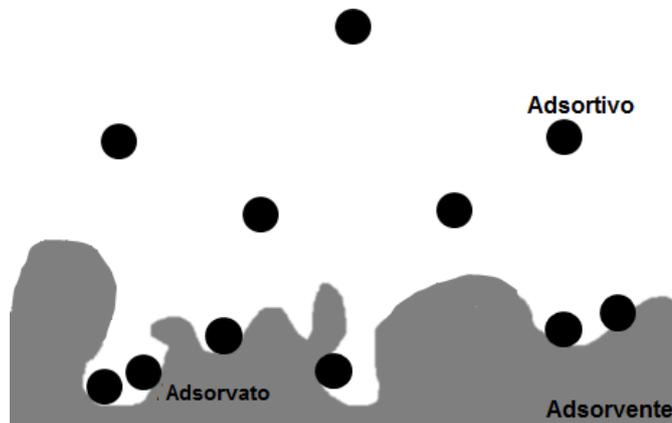


FIGURA 1-1: Esquema do processo de adsorção empregando-se material poroso como adsorvente. Fonte: autoria própria.

Durante o processo de adsorção atinge-se um equilíbrio entre o soluto em solução e o adsorvente. Tem-se ainda que quantidade de adsorção de moléculas, representada por  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), na etapa de equilíbrio é determinada de acordo com a equação 1:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

em que,  $V$  é o volume da solução (L);  $m$  é a massa de adsorventes (g); e  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações iniciais e no equilíbrio do adsorvato, respectivamente (RASHED, 2013).

O fenômeno de adsorção também pode ser definido como um processo de transferência de massa através do qual uma substância é transferida a partir da fase líquida para a superfície de um sólido. Neste processo podem ocorrer tanto interações físicas e / ou químicas (RASHED, 2013) e (KURNIAWAN, 2009). Há basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física, também denominada por fisiossorção e a adsorção química ou quimiossorção.

O processo de fisiossorção fundamenta-se na interação por forças de Van der Waals entre o adsorvente e o substrato. As interações existentes são fracas e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (ATKINS, 2008). Este tipo de adsorção é rápida e altamente reversível (RASHED, 2013).

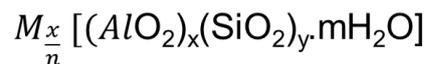
Entretanto na quimiossorção, as moléculas (ou átomos) efetivamente formam uma ligação química com a superfície do material adsorvente, em geral, as ligações formadas são covalentes. O processo de quimiossorção é um fenômeno reversível e exotérmico para a maioria dos casos (ATKINS, 2008).

O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, devido a sua alta eficiência, todavia, o preparo desse material pode ser demorado, envolver reagentes químicos e alto consumo de energia, além disso, o carvão ativado possui estrutura microporosa que dificulta a difusão das moléculas volumosas e portanto diminui a eficácia da adsorção dos corantes. A alta capacidade de adsorção do carvão ativado está relacionada com a sua respectiva área superficial, volume de poros e da própria porosidade do material. A capacidade de adsorção do carvão ativado depende fortemente do método de ativação e da natureza dos materiais de base (GUPTA *et al.*, 2009) e (MORENOCASTILLA *et al.*, 1995). Em função de possuir superfície com carga positiva, a utilização de carvão ativado tem limitação quando se trata de adsorção de materiais com caráter catiônico (KUNZ *et al.*, 2002).

Outra classe de compostos adsorventes são as zeólitas, tais materiais proporcionam elevada capacidade para aplicação industrial, visto que, apresentam propriedades físico-químicas que favorecem seu uso como adsorvedores, trocadores iônicos, catalisadores e peneiras moleculares (CARVALHO, 2010). Estudos revelam que o emprego de zeólitas sintéticas para a adsorção de compostos orgânicos é muito atraente, pois oferecem várias possibilidades em termos de tamanho dos poros, razão Si/Al e por serem facilmente adaptadas (CHAOUATI *et al.* 2013) e (GUINET *et al.*, 2004).

### 1.3. Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos baseados em arranjos tridimensionais de tetraedros  $TO_4$ , onde T equivale a um átomo de silício ou alumínio, ligados entre si através de átomos de oxigênio (CARVALHO, 2010). A fórmula estrutural do material zeolítico é baseada na configuração de sua respectiva célula cristalográfica, sendo representada por (HIDELBRANDO, 2012):



onde, M = cátion de compensação de valência n

x + y = número total de tetraedros por célula unitária

m = número de moléculas de água

Diferentes arranjos desses tetraedros dão origem a distintas unidades secundárias de construção. Estas unidades, por sua vez, agrupam-se em poliedros, denominados por unidades terciárias, responsáveis pela origem das cavidades, sendo que alguns são característicos de certas famílias de zeólitas (GUINET *et al.* 2004), conforme ilustrado na FIGURA 1-2.

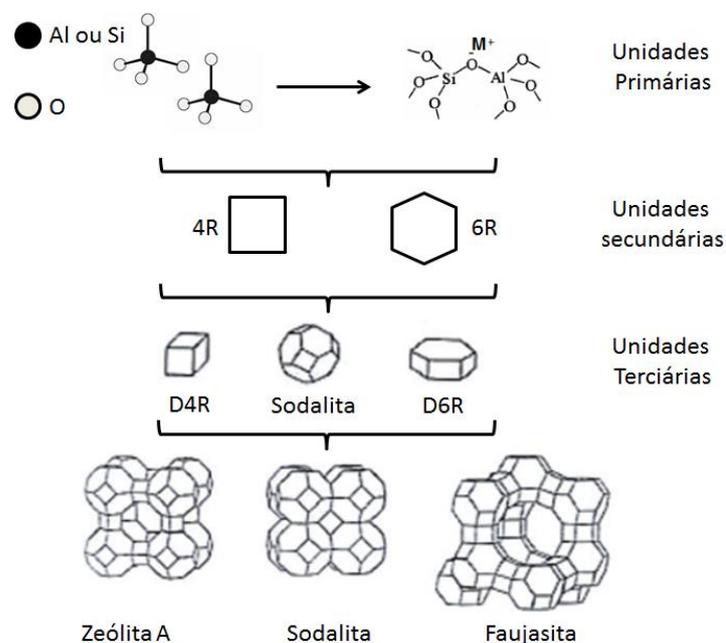


FIGURA 1-2: Modelo de estruturação das zeólitas A, Sodalita e Faujasita. Fonte: autoria própria.

De acordo com Vicente (2015) os materiais zeolíticos são obtidos, na maior parte dos casos, via síntese hidrotérmica em meio altamente alcalino, na qual se emprega precursores amorfos de sílica e alumina, assim como, uma fonte de cátion de compensação (em geral,  $\text{Na}^+$ ). A alta alcalinidade do sistema relaciona-se a melhor solubilidade dos precursores de alumina e sílica nestes valores de pH (LUNA *et al.* 2001). Hidróxidos de aminas quaternárias  $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{OH}^-$  (onde R pertence ao grupo alquila) são frequentemente utilizadas como direcionares de rede, auxiliando a formação de materiais com menores tamanhos de partícula (VICENTE, 2015).

Se comparado à velocidade de crescimento de cristais iônicos ou moleculares, os cristais de zeólita parecem apresentar uma taxa de crescimento mais lenta. A explicação para o fenômeno reside no fato de que o crescimento dos materiais zeolíticos dá-se a partir de unidades simples, ou seja, a complexa estrutura tridimensional apresentada por esses materiais é construída “parte por parte”, não havendo evidências de crescimento via agregação. Ressalva-se que o mecanismo de crescimento de zeólitas ainda não está totalmente elucidado (VICENTE, 2015) e (CUNDY *et al.*, 2003).

GUINET *et al.* (2004) relata que o diâmetro de poro das zeólitas é determinado pela forma com que as unidades terciárias interagem. Os poros são classificados de acordo com o número de átomos de oxigênio contidos nas estruturas, conforme descrito na TABELA 1-1.

TABELA 1-1: Classificação dos poros em função do número de átomos de oxigênio da estrutura. Adaptado de GUINET *et al.*, (2004)

<b>Nomenclatura</b>	<b>Número de átomos de oxigênio</b>	<b>Diâmetro de Poro [Å]</b>
<b>Pequeno</b>	6 a 8	4,3
<b>Médio</b>	10	6,3
<b>Grande</b>	12	7,5

Materiais com diâmetro de poro grande são amplamente utilizados industrialmente, sendo empregados como trocadores iônicos, catalisadores, em separação de gases e em processos de adsorção (OLIVEIRA *et al.* 2014). Dentre

esses materiais, destaca-se a zeólita Y, pertencente à família das zeólitas Faujasitas.

### 1.3.1. Zeólita Faujasita

As zeólitas do tipo faujasita (FAU) apresentam tamanho de microporo grande, com diâmetro médio de poro igual a 7,4 Å (LUNA *et al.* 2001) sendo subclassificadas em zeólitas X, quando a razão Si/Al é inferior a 1,5, e zeólitas Y, quando a razão Si/Al supera o valor de 1,5. As zeólitas dos tipos X e Y são as que predominantemente têm uso comercial como adsorventes e trocadoras de íons (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

Em termos de estrutura cristalina, a FAU é formada pela união de duas estruturas base, sendo estas descritas por um octaedro truncado (conhecido por cavidade Sodalita) e por um prisma hexagonal. A conexão das faces do prisma com as faces hexagonais da unidade Sodalita originam uma super cavidade, cujo diâmetro interno e de poro de entrada são da ordem de 1,24 e 0,74 nm, respectivamente (LUNA *et al.*, 2001) e (Vicente, 2015). Da combinação dessas formas tem-se a estrutura final da FAU, mostrada na FIGURA 1-3.

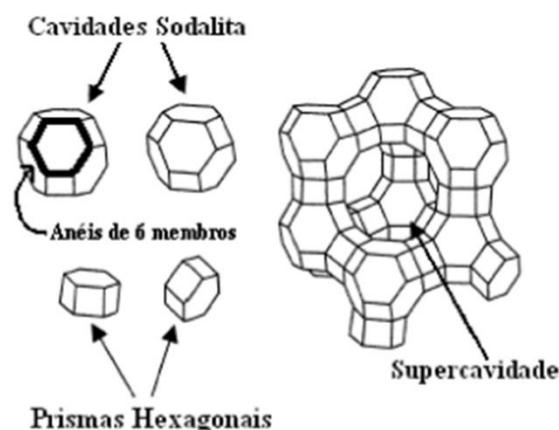


FIGURA 1-3: Diagrama esquemático da zeólita Faujasita. Fonte Vicente (2015).

CHAOUATI *et al.* (2013) atribuem a elevada capacidade de adsorção da zeólita FAU principalmente a sua elevada área superficial e estrutura porosa complexa e com diâmetro de entrada grande, garantindo boa acessibilidade aos locais internos.

### 1.3.2. Aplicabilidade como adsorventes

A literatura apresenta alguns trabalhos empregando zeólitas sintéticas para remoção de poluentes, em especial, íons de metais pesados e corantes. CARVALHO (2010) obteve uma capacidade de adsorção máxima do corante reativo laranja 16 em solução aquosa sobre zeólita sintetizada a partir de cinzas leves de carvão mineral de  $1,14 \text{ mg g}^{-1}$ . Zeólita Faujasita sintetizada a partir de rejeito de caulim via método hidrotérmico mostrou-se bastante promissora na adsorção de azul de metileno, principalmente em concentrações moderadas (HIDELBRANDO, 2012). Al Harbi *et al.* (2014) desenvolveram compósitos de  $\text{TiO}_2$  impregnados em zeólita dos tipos LTA e FAU para a decomposição fotocatalítica de corantes, neste trabalho, os autores relatam que a capacidade de adsorção do compósito é mais duradoura se comparada a do  $\text{TiO}_2$  puro.

A aplicabilidade dos materiais zeolíticos pode ser potencializada através do emprego de reações de modificação superficial, com o objetivo de aumentar o caráter hidrofóbico da superfície da zeólita e tornar possível a adsorção de compostos orgânicos de interesse.

Uma metodologia bastante empregada para a hidrofobização de compostos à base de Si é a silanização da superfície com o emprego de organosilanos (NOBREGA, 2010). Denomina-se por organosilano, uma molécula cuja estrutura química pode ser representada por  $\text{R}_n\text{SiX}_{(4-n)}$ , na qual o grupo X comumente é um grupo haleto, amino ou alcóxido hidrolizável.

Zeólitas do tipo ZSM-5 altamente hidrofóbicas foram obtidas em trabalho publicado por HAN *et al.* (2011). Os autores estudaram a influência do tamanho da cadeia alquílica no processo de obtenção de materiais zeolíticos hidrofóbicos. Os resultados mostraram que o grau de hidrofobicidade aumenta com o aumento da cadeia lateral do silano empregado.

Em geral as reações de silanização são realizadas em meio anidro, com emprego de solventes puros e substratos previamente secos, visto que, o mecanismo reacional é conduzido por uma reação de substituição nucleofílica do tipo bimolecular sobre o átomo de silício ( $\text{SN}_2$ ), sendo, portanto, inibida em presença de solventes próticos como a água (CHAVES, 2008).

HADI NUR *et al.* (2005) demonstraram que as partículas de zeólita NaY modificadas por n-octadeciltriclorosilano (OTS) pode adsorver simultaneamente diferentes compostos orgânicos, neste caso, corante azul (Cibacron Blue 3GA) e

um herbicida (Paraquat). Os pesquisadores propõem que o herbicida é adsorvido sobre os poros internos (hidrófilos), enquanto o corante azul, sendo hidrofóbico, é adsorvido sobre a superfície externa da zeólita modificada. Devido à dificuldade de remoção das partículas suspensas dos adsorventes, depois de terminado o processo de adsorção, o método tem a sua aplicação inviabilizada em escala industrial, fazendo-se necessário o desenvolvimento de metodologias de imobilização e remoção das partículas dos adsorventes empregados.

A solução para este problema pode associar-se ao desenvolvimento de suportes adequados para a imobilização dos materiais. Uma metodologia eficiente para a imobilização é a adição das nanopartículas em uma matriz polimérica via eletrofiação. As chamadas micro ou nanofibras apresentam propriedades únicas, como alta porosidade, alta área de superfície e o tamanho dos poros pequenos têm sido amplamente utilizados para a adsorção, principalmente de íons de metais pesados (LI *et al.*, 2016).

#### **1.4. Fibras poliméricas**

O grande interesse pela aplicação da técnica de eletrofiação é decorrente da possibilidade de obtenção de fibras poliméricas com diâmetro da ordem de micrômetros a nanômetros. Em virtude de suas características, tais como, tamanho do poro reduzido, propriedades mecânicas superiores e grande área superficial, as fibras eletrofiadas são consideradas materiais potenciais para diversas funcionalidades, sendo empregadas como membranas multifuncionais, filtros, têxteis e aplicações biomédicas em sistema de liberação controlada (SATO, 2011) e (SELL *et al.*, 2009).

O esquema experimental utilizado para a produção de fibras poliméricas é constituído por uma seringa, contendo uma agulha metálica, preenchida com a solução polimérica de interesse acoplada a uma fonte de alta tensão. A vazão de saída da solução polimérica na seringa é ajustada através de uma bomba ejetora. A ponta da agulha e o coletor são separados por uma distância de trabalho que permite a obtenção das fibras. Uma gotícula isolada na ponta da agulha sofre a ação da alta tensão aplicada, deformando-se no chamado cone de Taylor e, quando a tensão aplicada supera a tensão superficial da solução, um jato fino emerge da ponta da agulha. O jato polimérico percorre a distância até o coletor

(alvo aterrado), neste percurso ocorrem os fenômenos de alongação e estiramentos causados por forças de repulsões eletrostáticas, enquanto o solvente se evapora. A fibra é então depositada no coletor.

Esquematiza-se na FIGURA 1-4 o esquema ilustrativo utilizado para a obtenção das fibras poliméricas através da eletrofiação.

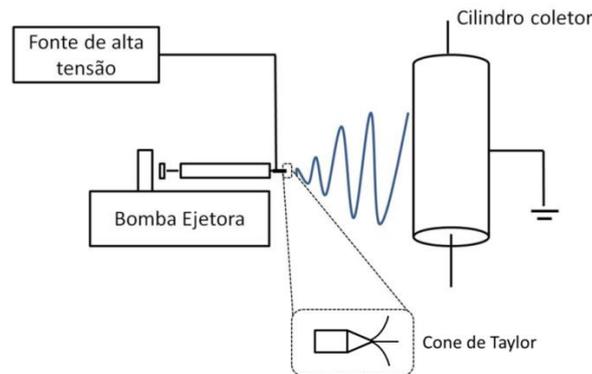


FIGURA 1-4: Esquema experimental para a obtenção de fibras poliméricas via eletrofiação. Fonte: Adaptado de MALAFATTI, 2016.

Existem parâmetros que podem influenciar diretamente nas propriedades morfológicas das fibras, dentre as quais se destacam a interação solvente/polímero, a tensão elétrica, a vazão e a distância de trabalho. Uma das variáveis mais importantes para o processo de eletrofiação é a concentração de polímero, pois se relaciona intimamente com a viscosidade da solução. Tanto a fabricação, quanto a morfologia das fibras dependem deste parâmetro (LIU *et al.*, 2008). Em contraste, soluções com viscosidade muito elevadas resultam em fibras de maior diâmetro, devido as maiores forças viscoelásticas que resistem ao alongamento axial durante o processo de eletrofiação (NEZARATI *et al.*, 2013).

De acordo com SATO (2011), os polímeros aptos para serem aplicados na técnica de eletrofiação são aqueles que apresentam boa solubilidade em solvente adequado. Em geral, polímeros com elevadas massas molares apresentam menor solubilidade. Assim como os polímeros com maiores graus de cristalinidade raramente serão empregados para a obtenção de fibras via eletrofiação, pois a baixa interação com o solvente devido à dificuldade de penetração no bulk do polímero ocasiona menor solubilidade do mesmo. Dentre os polímeros mais estudados, o

poliácido láctico (PLA) tem despertado grande interesse na literatura (HADJIZADEH *et al.*, 2016), (NATARAJAN *et al.*, 2014).

O PLA é um poliéster alifático e é obtido de fonte natural e renovável, cuja estrutura base é dada pela FIGURA 1-5. É classificado como um polímero biodegradável, possuindo cadeias carbônicas hidrolisáveis. O PLA é amplamente utilizado em medicina, principalmente no campo de liberação controlada de fármacos.

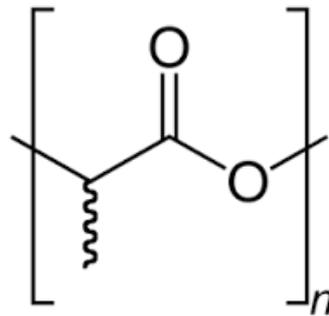


FIGURA 1-5: Estrutura química da molécula de poliácido láctico (PLA). Fonte: Própria autoria.

WEIHONG XU e colaboradores (2017) relatam que a grande variedade de trabalhos empregando-se PLA é decorrente da versatilidade de aplicação do material, aliado ao fato de que o mesmo apresenta-se solúvel em uma grande variedade de solventes, como acetona, clorofórmio, dimetilformamida e diclorometano.

Trabalhos recentes (ISARANKURA *et al.*, 2016) utilizam filtros compostos por nanofibras de PLA / queratina / argila (montmorilonita) para remoção de azul de metileno em meio aquoso. Neste trabalho os autores descrevem que a resposta do material foi melhorada após a adição de argila a matriz polimérica, ocorrendo melhoria nos processos de adsorção pelo compósito. Além disso, a viscosidade das soluções aumentou com o aumento do teor de argila. Rad e colaboradores (2014) obtiveram nanofibras de PVA / zeólita NaX que mostraram-se eficientes na remoção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  de soluções aquosas.

Nanofibras de polimetil-metacrilato (PMMA) incorporadas com zeólita mostraram-se promissoras para a retirada de corante alaranjado de metila do meio aquoso (LEE *et al.*, 2017). Os autores ainda comentam que a adição de particulado à solução polimérica não afetou significativamente a morfologia da fibra.

A literatura atual ainda é carente em trabalhos bem sucedidos de utilização de zeólitas impregnadas em matriz polimérica em processos de adsorção, seja de íons de metais pesados e/ou compostos orgânicos. Destaca-se ainda que, os poucos trabalhos sobre o tema encontrados no banco de dados da literatura não reportam se os materiais empregados são passíveis de remoção do meio aquoso eficazmente.

## **2. Objetivos**

Os objetivos deste trabalho são a obtenção de materiais nanoestruturados à base de zeólita Y e avaliação quanto à aplicação como material adsorvente alternativo no tratamento de soluções contendo corantes. Visa-se também, funcionalizar a superfície dos materiais obtidos objetivando aumentar o caráter hidrofóbico e conseqüentemente, a afinidade do mesmo por moléculas orgânicas. Assim como, a incorporação desses materiais em matriz polimérica com intuito de melhoria da capacidade de remoção do adsorvente do meio aquoso.

### **2.1. Objetivos específicos**

- Síntese de zeólita Faujasita Y de tamanho e forma controlada via rota úmida;
- Funcionalização da superfície zeolítica para aumento de sua hidrofobicidade;
- Obtenção de fibras de PLA;
- Obtenção de compósito PLA : FAU;
- Avaliar a capacidade de adsorção de corantes, em solução, por esses materiais;
- Avaliar a sua remoção do meio aquoso e seu potencial de reutilização.

### 3. Materiais e métodos

A sequência metodológica deste trabalho baseou-se na obtenção e funcionalização superficial do material zeolítico (FAU), seguido de incorporação destes em matriz de PLA e aplicação do produto FAU:PLA como potencial adsorvedor de compostos orgânicos em solução aquosa. A otimização dos parâmetros de síntese de FAU foi realizada com o auxílio dos resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica (MEV-FEG), ensaios de adsorção/dessorção (BET), sendo escolhida como material próprio para uso aquele que apresentasse as melhores respostas juntos as técnicas empregadas para caracterização. O estudo do processo de funcionalização da FAU foi baseado em experimentos empregando-se FAU-Aldrich (comercial), a eficiência das reações de modificação superficial foi mensurada via medidas de ângulo de contato e por DRX, após a caracterização avaliou-se a eficiência destes em ensaios de adsorção de corantes rodamina B – 5ppm. Os ensaios de adsorção foram avaliados pela técnica de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis). A reação de modificação superficial da zeólita sintética baseou-se na metodologia do material comercial funcionalizado que se mostrou mais promissor como adsorvente. Estudou-se a adsorção de corantes (rodamina B e azul de metileno) frente ao material sintético funcionalizado. Pelo método de eletrofiação foram obtidas as fibras poliméricas. Em seguida foram adicionados diferentes concentrações de FAU (m/m) na matriz de PLA, para a obtenção das fibras de FAU:PLA. A caracterização foi realizada por meio de DRX e MEV-FEG. Nesta etapa foram avaliadas a eficiência do material FAU:PLA frente a soluções de corantes, sendo os resultados avaliados por UV-Vis e confrontados com os pós sem fixação.

A seguir são listados todos os reagentes empregados para a realização deste trabalho, TABELA 3-1.

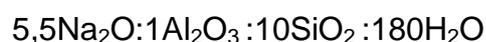
TABELA 3-1: Reagentes utilizados na parte experimental.

Reagente	Pureza (%)	Marca
Isópropóxido de alumínio	≥98	Sigma Aldrich
Tetraetil ortosilicato	98	Sigma Aldrich
Hidróxido de tetrametilamônio	25	Sigma Aldrich
Hidróxido de sódio	97	Synth
Tolueno	99,5	Dinâmica
Etanol	99,5	Vetec – Sigma Aldrich
(3-aminopropil)triétoxissilano	97	Sigma Aldrich
(3-mercaptopropil)trimetoxissilano	95	Sigma Aldrich
Trimetil(cloro)silano	≥99	Sigma Aldrich
Clorofórmio	99,8	Sigma Aldrich
Dimetilsulfoxido	99,9	Synth
Poli ácido láctico, MM = 66000 g mol <sup>-1</sup>	--	Nature Works
Rodamina B	99,8	Vetec - Sigma Aldrich
Azul de metileno	99	Vetec
Cloreto de sódio	99	Êxodo Científica
Alaranjado de metila	99	Sigma Aldrich
Ácido clorídrico	37	Vetec – Sigma Aldrich
Hexano	95	Mallinckrodt chemicals

### 3.1. Síntese dos materiais

#### 3.1.1. Síntese da Zeólita Faujasita

A síntese de Zeólita do tipo Faujasita foi baseada no artigo de YINGYING *et al.* (2013), a relação estequiométrica na qual se fundamentou a quantidade de reagentes utilizados é dada por:



Primeiramente, sob agitação vigorosa, foi preparada uma solução com Isopropóxido de Alumínio, água Mili-Q e 60 mL de TMAOH (Hidróxido de

Tetrametilamônio). Após a total solubilização do Isopropóxido (cerca de 1 h) é então adicionada uma solução de NaOH (4,0 gramas da base em 10 mL de água), a agitação é mantida por cerca de 15 min para homogeneização. Em seguida, TEOS (Tetraetilortosilicato) é adicionado ao meio reacional (em pequenas frações) e a agitação é mantida lentamente por 1 h, nesta etapa, há a formação de uma dispersão coloidal que é mantida em envelhecimento em bancada por x horas, com  $x = 0, 12, 24$  e  $36$  h. Transcorrido esse tempo, a solução é levada para hidrotérmica a  $100^{\circ}\text{C}$  a diferentes tempos de síntese (1 a 8 h). Na FIGURA 3-1 segue uma ilustração esquemática do procedimento abordado. A influência das variáveis: tempo de envelhecimento, tempo de síntese e temperatura de hidrotérmica foram estudadas.

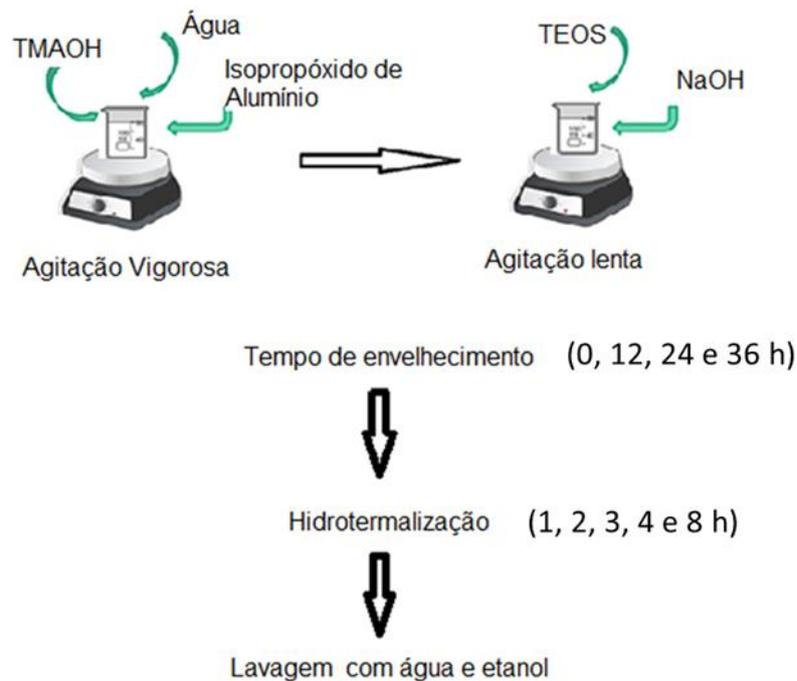


FIGURA 3-1: Esquema geral da rota sintética de Zeólita Faujasita baseada na composição de gel de YINGYING *et al.* (2013).

A FIGURA 3-2 demonstra as etapas de síntese mais importantes para a obtenção da zeólita. Em 3-2(a) tem-se a completa dissolução do isopropóxido de alumínio em TMAOH, com a adição lenta de TEOS, forma-se uma dispersão coloidal 3-2(b) que é envelhecida por 24 h, obtendo-se a dispersão final, mostrada em 3-2(c), que é levada a tratamento hidrotérmico.

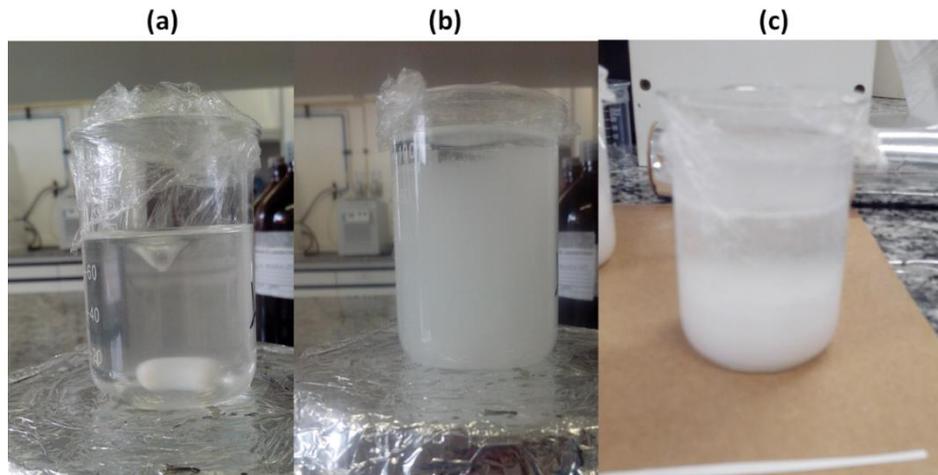


FIGURA 3-2: Principais etapas da reação para a formação de Faujasita. (a) Solubilização do precursor de alumínio, (b) adição do precursor de silício e (c) aspecto da solução após processo de envelhecimento em bancada.

### 3.1.2. Silanização da Zeólita

Para a otimização dos processos de silanização empregou-se Zeólita Faujasita comercial, obtida da Sygma-Aldrich. Antes do processo de modificação de superfície a zeólita foi levada à estufa a 100°C por 15 h com o intuito de aumento de área superficial útil do material através da liberação de eventuais águas de hidratação. Foram empregados três tipos de silano: 3-APTS (3-aminopropiltriétoxissilano), 3-MPTS (3-mercaptopropiltrimetoxissilano) e TMCS (trimetil(cloro)silano). As estruturas químicas dos agentes silanos empregados para o processo de modificação da Faujasita são dadas na FIGURA 3-3.

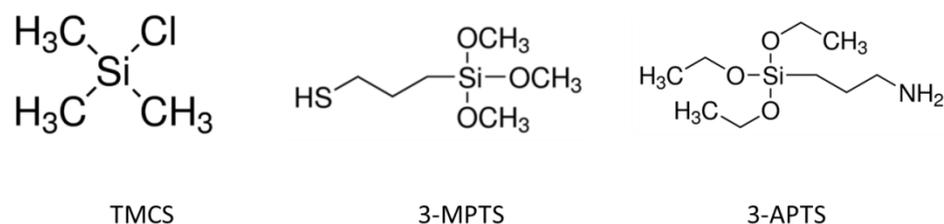


FIGURA 3-3: Estrutura química dos agentes silanos.

Cerca de 1 g de Faujasita foi dispersa em 15 mL de solvente orgânico, empregou-se tolueno ou etanol, por 1 h a temperatura ambiente, em seguida,

adicionou-se 2 mL silano, após homogeneização a suspensão foi levada a refluxo por distintos tempos a 110°C em tolueno (ou cerca de 60° para o etanol), transcorrido o tempo de síntese, as amostras foram lavadas utilizando-se o solvente na qual o material foi disperso inicialmente e secas a 100°C em estufa por 5 h para a retirada de solvente residual.

Para a verificação da hidrofobicidade do material pós-processo de modificação superficial, preparou-se pastilhas semelhantes às empregadas em análises de FT-IR, para tal, prensou-se 100 mg do pó a 10 t de carga por cerca de 2 min. Seguiu-se então com as medidas de ângulo de contato.

### 3.1.3. Determinação da porcentagem de modificação superficial

Empregando-se um funil de separação, agitou-se durante cerca de 2 minutos 300 mg de Faujasita previamente modificada com 30 mL de água destilada. Adicionou-se então 30 mL de hexano ao funil e agitou-se por mais 2 minutos. A mistura final foi mantida em repouso por 5 minutos. A fase aquosa foi recolhida e submetida à filtração. O sólido retido no papel filtro foi seco e posteriormente pesado.

A estimativa da massa de Faujasita retida na fase orgânica ( $m_{orgânico}$ ) foi mensurada pela equação 2:

$$m_{orgânico} = m_o - m_{aquoso} \quad (2)$$

Onde,  $m_o$  caracteriza a massa inicial de Faujasita empregada no ensaio e  $m_{aquoso}$  é a massa de sólido seco no papel filtro que foi recolhida na fase aquosa. O grau de hidrofobicidade foi calculado utilizando-se a equação 3:

$$Grau\ de\ hidrofobicidade = \frac{m_{orgânico}}{m_o} \cdot 100 \quad (3)$$

### 3.1.4. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Denomina-se por ponto de carga zero (PCZ) o pH na qual a superfície do sólido possui carga neutra. A PCZ pode ser determinada pelo experimento dos

11 pontos. O ensaio consiste em dispersar 20 mg do adsorvente em 20 mL de solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 M sob 11 diferentes condições de pH inicial, variando de 1,0 até 11, o ajuste foi realizado com soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl, 0,1 e 0,01 M) e hidróxido de sódio (NaOH, 0,1 e 0,01 M). Após 24 h de agitação mediu-se novamente o valor de pH. O resultado é interpretado por intermédio do gráfico de pH final versus pH inicial, na qual a PCZ corresponderá à faixa em que o pH final se mantiver constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

### **3.2. Preparo das fibras PLA : Faujasita**

A obtenção das fibras de PLA e FAU:PLA foram obtidas de acordo com os procedimentos transcritos abaixo. A escolha e proporção de solventes empregada para a obtenção das fibras foram baseadas em trabalhos prévios (MALAFATTI, 2016).

#### **3.2.1.Obtenção de Fibras de PLA**

Sob agitação magnética e a temperatura ambiente, preparou-se uma solução de PLA em 15 mL de clorofórmio. Após a completa homogeneização da solução (cerca de 1 h), adicionou-se 5 mL de dimetilsufóxido (DMSO) e manteve-se a agitação por mais 1 h. As massas de PLA utilizadas foram tais que obtiveram-se soluções finais de PLA com concentrações de 10 e 15% (m/v). Após a obtenção das soluções, as fibras de PLA foram obtidas pelo método de eletrofiação, sendo fixados os seguintes parâmetros: 5 cm de distância entre a agulha e o coletor, tensão elétrica de 20 kV. As vazões de trabalho foram avaliadas para cada solução polimérica, sendo variadas de (0,6 a 3,0 mL h<sup>-1</sup>).

Para a realização do experimento, empregou-se um sistema de eletrofiação composto por uma fonte de alta tensão da marca Glassman Hight Voltage, modelo PS/FC60P02.0-22, uma bomba ejetora do tipo KVS, modelo 100 e do conjunto de seringa de 20 mL da Art Glass e agulha de 40 x 1,2 mm. O sistema de coleta consiste em um cilindro rotativo encapado com folha de papel alumínio.

### 3.2.2. Obtenção de Fibras de FAU : PLA

As condições de impregnação da FAU nas fibras poliméricas de PLA foram realizadas como apresentado na FIGURA 3-4. As soluções de PLA foram preparadas como descrito no item 3.2.1, em seguida quantidades de material particulado foram dispersos nessa solução, via agitação magnética por 5 h. As quantidades de zeólitas foram calculadas de modo a obter-se a relação de x% (massa zeólita / massa PLA), com  $x = 10$  a 40. Após a dispersão da zeólita na solução polimérica, as fibras de PLA foram obtidas pelo método de eletrofiação, empregando-se os seguintes parâmetros: 5 cm de distância entre a agulha e o coletor, tensão elétrica aplicada de 20 kV. As vazões de trabalho foram avaliadas para cada solução polimérica, sendo variadas de (1,0 a 5,0 mL h<sup>-1</sup>).

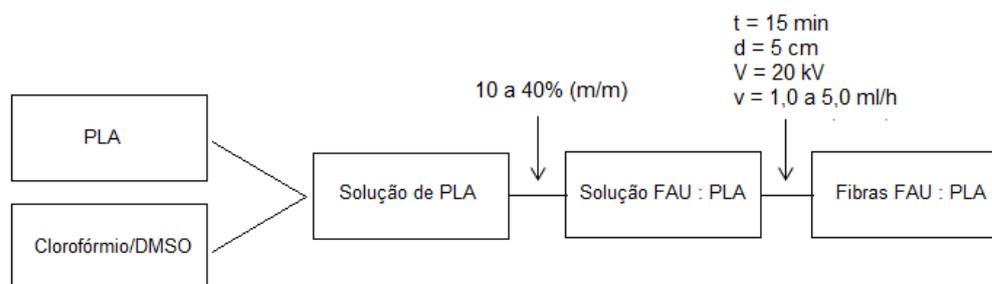


FIGURA 3-4: Fluxograma do procedimento experimental para a obtenção de fibras PLA : Faujasita via eletrofiação.

### 3.2.3. Quantificação de FAU na matriz da fibra de PLA

Uma estimativa da porcentagem mássica de zeólita impregnada na matriz polimérica foi obtida através da técnica de gravimetria. Neste ensaio, realizado em quadruplicata, uma massa conhecida da fibra PLA : FAU foi colocada em cadinho de mulita, cujas massas foram previamente aferidas, e levada a mufla (modelo EDG 3000).

A queima do material seguiu a programação descrita por: taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 300°C, manteve-se o material a essa temperatura por 3 h, seguido de queima a 900°C por mais 5 h, a segunda taxa de aquecimento foi de 10°C min<sup>-1</sup>. Resfriou-se o material até 100°C, os cadinhos foram

então colocados em dessecador. Após atingirem a temperatura ambiente, novamente pesou-se a massa dos cadinhos para a determinação da massa residual. Considerou-se como massa de Faujasita residual a diferença entre a massa do cadinho após a queima com a massa do mesmo inicialmente (vazio). A porcentagem mássica de FAU na matriz polimérica foi calculada com base na massa inicial da fibra utilizada para a realização do ensaio.

### 3.3. Ensaio de Adsorção

Os ensaios de adsorção tiveram por objetivo mensurar a eficiência dos materiais desenvolvidos perante a remoção de compostos orgânicos do meio aquoso.

#### 3.3.1. Ensaio empregando material particulado

Soluções dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila em concentrações de 5 ppm foram adicionadas a Erlenmeyers contendo massas previamente estabelecidas de zeólita e zeólita funcionalizada. As concentrações de material particulado empregados foram mantidas na faixa de 0,125 a 3,0 g L<sup>-1</sup>. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Os experimentos foram conduzidos sob agitação magnética (900 rpm) por 24 h e a temperatura controlada (25°C) e posteriormente submetidos à centrifugação (11000 rpm / 5 min). Em seguida, alíquotas da solução sobrenadante foram analisadas através de Espectrofotometria de UV-vis. As concentrações do corante no sobrenadante foram avaliadas em  $\lambda = 464, 554$  e  $664$  nm, para as soluções de alaranjado de metila, de rodamina B e de azul de metileno respectivamente. As estruturas químicas dos corantes estão ilustradas na FIGURA 3-5.

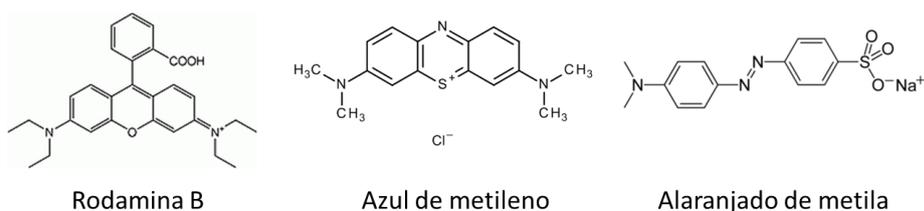


FIGURA 3-5: Estrutura química das moléculas de corantes empregadas nos testes de adsorção.

Em um segundo momento, após a determinação da concentração de zeólita adequada dentre as estudadas, realizaram-se ensaios de adsorção em intervalos mais curtos, com o intuito de avaliação do tempo necessário para que ocorra o equilíbrio de adsorção/dessorção.

Para estimar a capacidade máxima de utilização do material, fizeram-se ensaios de adsorção empregando-se os adsorventes já utilizados previamente. Para a limpeza da zeólita foi feita uma etapa de lavagem em acetona (agitação por 24 h), esse procedimento teve por intuito a retirada de moléculas do corante da superfície do adsorvente. Os ensaios de adsorção seguiram-se com os parâmetros (massa e tempo) otimizados conforme descritos acima.

### **3.3.2. Ensaios empregando fibras**

Os ensaios empregando-se fibras foram realizados nos mesmos moldes dos ensaios descritos para a partícula em solução. As concentrações de fibra utilizadas foram na faixa de 0,25 a 4,0 gL<sup>-1</sup>.

## **4. Caracterização dos materiais**

### **4.1. Difração de Raios X (DRX)**

A partir do difratograma de raios X é possível obter informações sobre a ordem cristalográfica do material analisado em uma ordem à média e longa distância no retículo cristalino, bem como, informações relativas à cristalinidade e presença de impurezas, denominadas por fase secundária. Esta é a principal técnica utilizada para caracterização de materiais cristalinos devido às características individuais de cada composto (CHAVES, 2008). O difratograma de um material amorfo apresenta-se com ausência de picos, enquanto o de um material cristalino exibe picos bem definidos que, quando comparados com as fichas cristalográficas de um banco de dados é possível à identificação de fases presentes no material. Para as zeólitas, o banco de dados é fornecido pela IZA (*Internacional Zeolite Association*). Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu®, modelo LabX XRD-6000, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  de  $\lambda=1,5406$  Å. Foram empregadas as seguintes condições de análise:  $\theta$ -2 $\theta$  variando de 5 a 60° em fixed time de 4 s. Neste trabalho, esta caracterização foi utilizada para confirmar os materiais de interesse, sua fase e sua cristalinidade.

### **4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de amplo uso devido à resolução altamente superior ao do microscópio óptico e, também, pela facilidade de preparo de amostras. Com ela é possível obter imagens com grande magnificação e alta resolução, além de ser possível a obtenção de imagens com aspecto tridimensional. Nesta técnica uma fonte é utilizada para a emissão de elétrons em que é criado de um feixe fino e controlado. Após a interação do feixe com a amostra, os elétrons secundários e os retroespalhados são captados pelo detector para a criação da imagem (MALAFATTI, 2016). Para estudo das partículas de Faujasita, dispersou-se com o auxílio de um ultrassom de ponteira cerca de 1 mg de amostra em 20 mL de tolueno, em seguida, gotejou-se uma gota dessa

dispersão em porta-amostra previamente aquecido a 110°C. Para as fibras, colou-se um pedaço da fibra diretamente no porta-amostra, seguiu-se de uma etapa de recobrimento com ouro para proteção do material contra o feixe de elétrons do equipamento. A partir das imagens obtidas pelo microscópio da marca JEOL® modelo 6701F foi possível observar a forma e aglomeração das nanopartículas sintetizadas. Estipulou-se a distribuição do tamanho das partículas por intermédio das imagens geradas, com o auxílio do software Image J fornecido pela *National Institutes of Health*.

### **4.3. Espectroscopia de Energia raios X (EDS)**

A técnica de EDS (conhecido também por EDX) permite o estudo de caracterização elemental de materiais. Um feixe de elétrons incide sobre o material, os elétrons mais externos dos átomos ou dos íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Tais elétrons liberam a energia adquirida ao retornarem para sua posição inicial e essa é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Contudo como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto a qual é incidido o feixe, determinar quais são os elementos químicos que estão presentes naquele local e assim identificar a composição química do material observado (MALAFATTI, 2016). A caracterização da presença do material zeolítico sobre a matriz polimérica foi feito via EDS. As amostras de fibras foram coladas em porta-amostra e posteriormente recobertas com carbono para proteção do material contra o feixe de elétrons do aparelho.

### **4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de absorção na região do infravermelho é utilizada na identificação das unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos constituintes de uma molécula. No caso de sólidos há um grande número de bandas, onde cada uma corresponde a um tipo de vibração específica de um material. Através da espectroscopia na região do infravermelho, é possível observar as espécies presentes na superfície da amostra, bem como determinar a presença de eventual impureza (CARVALHO, 2010). Para a obtenção

dos espectros, foi utilizado o modo de refletância em um equipamento Bruker VERTEX FT com módulo ATR, na região espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.5. Fisissorção de Nitrogênio

Foram realizadas análises de adsorção de  $\text{N}_2$  objetivando determinar a área superficial específica dos materiais sintetizados com o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) é possível à avaliação da capacidade de adsorção em multicamadas de moléculas de  $\text{N}_2$  do material e assim determinar o valor de área superficial. Devido ao fato de que o processo de adsorção é um fenômeno que ocorre a partir da superfície da matéria, o conhecimento da área superficial da mesma é fundamental para o melhor entendimento dos resultados obtidos no presente trabalho. O teste foi realizado no equipamento ASAP 2020 (Micrometrics). Cerca de 100 mg de material foi aquecido a 100°C, até atingir a pressão de 10  $\mu\text{m Hg}$  (etapa de degas). Esta etapa é de grande importância para que ocorra a liberação de gases ou moléculas de água adsorvidas na superfície da amostra (VICENTE, 2015). A leitura foi feita a pressões relativas ( $P/P_0$ ) escolhidas pelo *software* do equipamento e o valor da área específica foi determinado por meio da isoterma de B.E.T.

#### 4.6. Ângulo de Contato

Através de medidas de ângulo de contato pode-se avaliar, fundamentalmente, o grau de interação entre superfícies em contato. O grau de interação entre uma superfície sólida e um determinado líquido, por exemplo, pode ser verificado através do grau de molhabilidade da superfície sólida por este líquido. Quanto maior o grau de molhabilidade, maior a afinidade entre as superfícies das substâncias em contato. A hidroflicidade/hidrofobicidade de um material sólido pode ser analisada empregando-se água como fase líquida pelo método da gota séssil. O comportamento da gota sobre a superfície, assim como o grau de molhabilidade são estudados através das imagens do experimento obtidas por meio do sistema de captura de imagem acoplado ao equipamento. De acordo com a magnitude do valor de ângulo de contato ( $\theta$ ) obtido o material sólido é classificado como hidrofílico ( $\theta < 90^\circ$ ) ou hidrofóbico ( $\theta > 90^\circ$ ).

Os ensaios de ângulo de contato foram realizados em um medidor de ângulo de contato e tensão superficial KSV Instruments (2008). Para a realização dessas análises, cerca de 100 mg do material a ser analisado foi prensado (carga de 10 t) em forma de pastilha e sobre ele foi gotejado água milli-Q, com auxílio de uma seringa. O comportamento da gota em relação à superfície sólida e os valores de ângulo de contato foram avaliados por meio de diversas imagens captadas pela câmera do equipamento durante o processo.

#### **4.7. Potencial Zeta**

Materiais particulados quase sempre adquirem carga elétrica superficial (positiva ou negativa) em contato com um solvente líquido gerando, conseqüentemente, forças de atração e repulsão eletrostáticas. O potencial zeta (ZP) permite estudar a natureza e a magnitude destas cargas superficiais e avaliar a estabilidade de suspensões coloidais (MALAFATTI, 2016). A medida de potencial zeta da amostra de zeólita em suspensão foi realizada em um equipamento Malvern Instruments - Zetasizer Nano ZS90. Cerca de 1 mg de amostra foi dispersa em água deionizada com auxílio de ultrassom de ponta (10% de amplitude, por 2 minutos) e posteriormente analisadas no equipamento supramencionado.

#### **4.8. Ensaio de viscosidade**

As soluções poliméricas foram submetidas a ensaios de viscosidade. As medidas foram feitas a temperatura controlada de 25°C. O tempo de análise foi de 2 minutos empregando-se *spidle* 31. As velocidades de torque ajustadas para cada material garantiram o menor erro de análise de acordo com os dados de confiabilidade do resultado emitido pelo equipamento. As medidas foram obtidas com o auxílio de um viscosímetro Brookfield DV-I Prime.

#### **4.9. Espectrofotometria no UV-Vis**

A espectrometria compreende um grupo de métodos analíticos baseados nas propriedades dos átomos e moléculas de absorver ou emitir energia eletromagnética em uma determinada região do espectro eletromagnético. Dentro do campo da

espectrometria, tem-se a espectrofotometria no UV-Vis que é baseada em medidas de absorção da radiação eletromagnética, nas regiões visível e ultravioleta do espectro. Nesta técnica, mede-se a quantidade de luz absorvida pela amostra e relaciona-se tal grandeza com a concentração do analito. Como a capacidade de absorção de energia é dependente da estrutura eletrônica da molécula, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis é amplamente utilizada na caracterização de diversos materiais (HILDEBRANDO, 2012). No caso específico deste trabalho, as análises de espectroscopia de absorção UV-Vis foram úteis para avaliar se houve adsorção do corante. As medidas foram efetuadas na região de 200 a 800 nm, usando-se cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico. As estimativas de adsorção foram calculadas com base nas bandas dos grupos cromóforos dos corantes estudados, sendo estas nas regiões de 464, 554 e 664 nm para as moléculas de alaranjado de metila, rodamina B e azul de metileno, respectivamente. Todas as amostras dos experimentos de adsorção que foram submetidas a esta análise, foram diluídas com água Milli-Q.

## 5. Resultados e discussão

Nos tópicos seguintes serão discutidos os resultados referentes à obtenção e caracterização do material zeolítico via método hidrotérmico, seguido por apontamentos acerca da funcionalização da superfície da Faujasita e posterior aplicação deste material disperso em solução e impregnado em matriz de fibras poliméricas de PLA.

### 5.1. Obtenção de Faujasita

A FIGURA 5-1(a) mostra o resultado de análise de DRX para as amostras obtidas por tratamento hidrotérmico, a 100°C por 2 h, empregando-se distintos tempos de envelhecimento em bancada (0, 12, 24 e 36 h). A análise sugere que para a formação de fase Faujasita monofásica é necessário que haja um tempo mínimo de 24 h de envelhecimento do material em bancada. Wei Fan e colaboradores (2006) relataram que tempos de envelhecimento mais longos tendem a facilitar o crescimento preferencial da fase Faujasita, enquanto que um menor tempo de envelhecimento favorece preferencialmente a obtenção da fase LTA.

A zeólita do tipo Faujasita é construída através de combinações entre unidades do tipo 6R e anéis duplos (D6R), tais unidades são formadas a partir dos precursores das estruturas formadoras da zeólita LTA, denominadas por 4R e D4R, durante o tempo de envelhecimento. A conversão entre as estruturas é lenta, sendo assim, são necessários tempos de envelhecimentos relativamente grandes para que haja a formação de Faujasita (WEI FAN *et al.*, 2006).

Nota-se ainda na FIGURA 5-1(a) que o aumento do tempo de envelhecimento é acompanhado do decréscimo dos picos referentes à fase LTA e que o tempo ideal para a obtenção Faujasita monofásica é de 24 h. Em 36 h de envelhecimento, pode estar ocorrendo um desequilíbrio estequiométrico de Si e água, há excesso de Si e pouca água no meio devido à hidrólise do TEOS. Em baixas quantidades de água ocorre a formação de sodalita (SOD) (OLEKSIK *et al.* 2013) e (OLEKSIK *et al.* 2016), a fase LTA retorna devido provavelmente ao excesso de Al no meio, cátion que em excesso promove a formação desta fase.

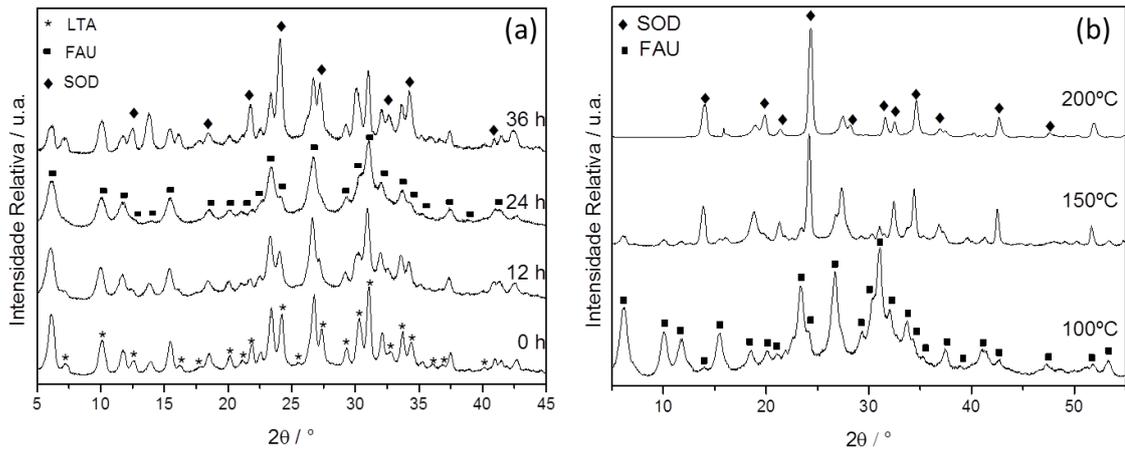


FIGURA 5-1: (a) Difratoogramas obtidos por tratamento hidrotérmico a 100°C com diferentes tempos de envelhecimento e (b) Variação da temperatura de síntese, fixado 2 h de tratamento hidrotérmico e envelhecimento do gel fixado em 24 h.

Fixado o tempo de envelhecimento ótimo em 24 h, pode-se verificar a influência da temperatura de síntese para o processo de formação do material zeolítico, conforme ilustra a FIGURA 5-1(b). Com o aumento da temperatura ocorre a transição FAU para SOD, pois quanto maior é a temperatura de tratamento térmico empregada, maior é a facilidade para que se formem zeólitas com menores tamanhos de poros, como é o caso da Sodalita (KAMINISHIKAWAHARA *et al.*, 2015)

Mantendo-se fixado o tempo de envelhecimento em 24 h e a temperatura de síntese em 100°C, verificou-se a influência do tempo de tratamento hidrotérmico no processo de síntese de Faujasita, conforme mostra a FIGURA 5-2.

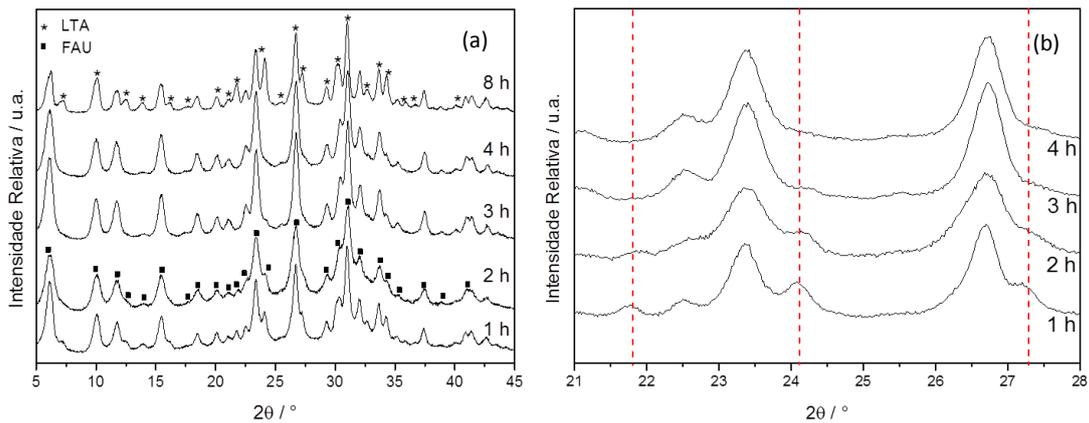


FIGURA 5-2: Difratogramas dos materiais obtidos por tratamento hidrotérmico a 100°C a (a) diferentes tempos de síntese e (b) Amplificação do difratograma para o intervalo em  $2\theta$  de 20 a 30°.

A análise da FIGURA 5-2(a) sugere que tempos de síntese curtos favorecem a formação de FAU, enquanto que em tempos mais longos de tratamento hidrotérmico, o crescimento é preferencial para a estrutura LTA. Ocorre a formação de FAU pura para 2 h de tratamento hidrotérmico. Através FIGURA 5-2(b), nota-se que os picos característicos da FAU,  $2\theta = 21,8^\circ$ ;  $2\theta = 24,2^\circ$  e  $2\theta = 27,3^\circ$ , sofrem decréscimo de suas intensidades quando se aumenta o tempo de tratamento, sugerindo que ocorre a formação preferencial de outra fase.

Na FIGURA 5-3 são mostrados os espectros de infravermelho realizados na região de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , para os pós de zeólita preparados pelo método hidrotermal. Na região de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda referente ao estiramento de grupos hidroxila, em  $1650 \text{ cm}^{-1}$  tem-se a banda relativa à molécula de água de hidratação presente na estrutura da zeólita Faujasita. Enquanto que na região de  $950 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de alongamento assimétrico das unidades tetraédricas ( $\text{TO}_4$ ) da zeólita, além disso, notam-se as flexões dessas unidades na região de  $451 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $750 - 650 \text{ cm}^{-1}$  referem-se à vibração simétrica de alongamento dos grupos Si-O, enquanto que a banda em  $560 \text{ cm}^{-1}$  sugere a presença de anéis duplos estruturais (D6R) atribuídos a zeólita Faujasita. Ocorre ainda uma banda característica do estiramento C-N na região de  $1480 \text{ cm}^{-1}$ , indicativa da presença de resíduo do direcionador de rede utilizado no procedimento experimental. Todos esses estiramentos apresentados concordam com trabalhos semelhantes encontrados na literatura (COLOMA *et al.* 2014) e (LTAIEF *et al.*, 2015).

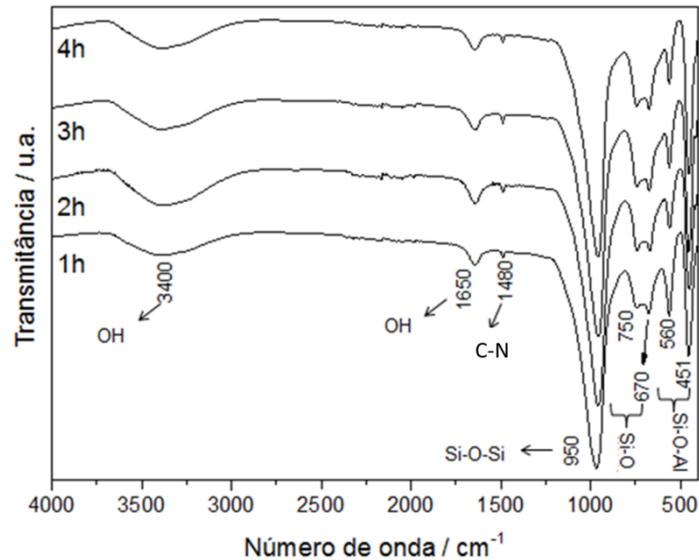


FIGURA 5-3: Espectros de infravermelho dos pós de FAU sintetizados a distintos tempos de hidrotérmalização.

As imagens de microscopia para as amostras obtidas a diferentes tempos de hidrotérmalização são dadas pela FIGURA 5-4. Pode-se verificar que com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico há uma mudança significativa quanto à forma das partículas obtidas. Observa-se que com 1 hora de hidrotérmalização, FIGURA 5-4(a), não há a homogeneidade dos cristais de zeólita, as estruturas não apresentam forma de partícula definido, fato que corrobora com os resultados de DRX obtidos para essa síntese, pois provavelmente os cristais de FAU estão sendo formados a partir da dissolução dos cristais menores, dando origem às estruturas vistas com 2 h de tratamento FIGURA 5-4(b). Verifica-se para a amostra obtida em 2h, FIGURA 5-4(b), a formação de pequenos cristais cúbicos com tamanho médio da ordem de 100 a 130 nm.

Para a amostra obtida por 3 h de hidrotérmalização, FIGURA 5-4(c), há a formação de pequenas estruturas altamente aglomeradas, com tamanhos médios na faixa de 80 a 120 nm, enquanto que para a síntese com tempo de 4 h ocorreu à formação de bastões alongados de diâmetros entre 70 e 150 nm, conforme FIGURA 5-4(d). A FIGURA 5-4(e) é referente ao padrão FAU-Aldrich comercial, nota-se que os cristais se apresentam facetados e com tamanhos relativamente maiores que os obtidos sinteticamente.

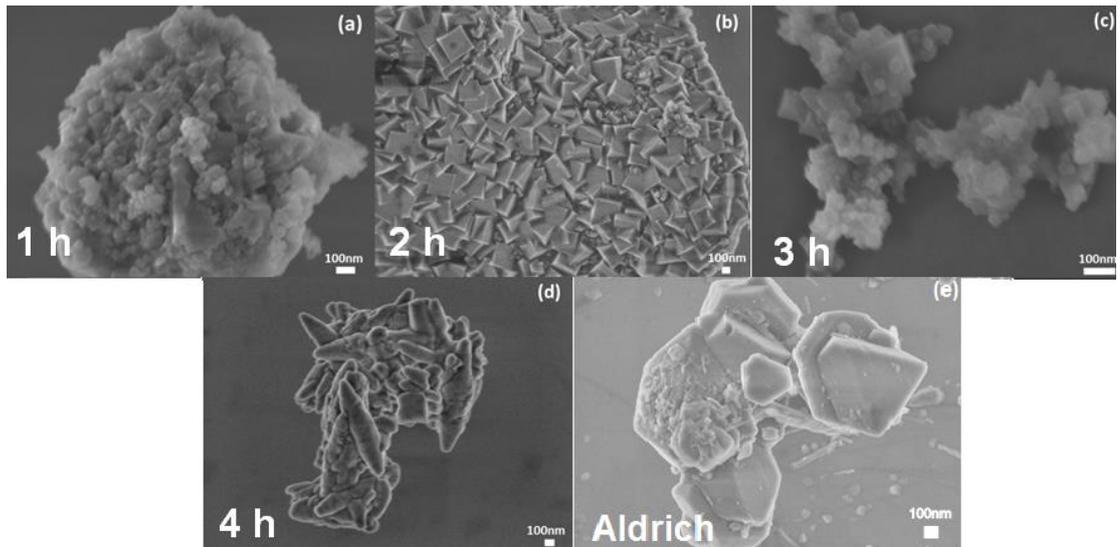


FIGURA 5-4: Imagens de microscopia eletrônica obtidas para as amostras sintetizadas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico a 100°C.

A TABELA 5-1 apresenta os resultados de valores de área superficial (S) calculados via método BET.

TABELA 5-1: Valores de área superficial calculados pelo método BET.

<b>Tempo (h)</b>	<b>S (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	454,44
<b>2</b>	669,43
<b>3</b>	571,58
<b>4</b>	564,00
<b>Aldrich</b>	640,10

Os resultados de área superficial obtidos concordam com os dados mostrados no DRX, visto que, para tempos superiores a 2 h de tratamento hidrotérmico ocorre decréscimo nas intensidades relativas dos picos pertencentes à zeólita do tipo FAU e consequente favorecimento do crescimento de cristais de LTA. As estruturas do tipo LTA possuem volume de poros inferiores ao apresentado pela estrutura da FAU, sendo assim é esperado o decréscimo nos valores de área superficial com o aumento do tempo de síntese. Seria esperado um valor de área superficial relativamente maior para a amostra sintetizada com 1 h de tratamento hidrotérmico, pois o material apresenta-se com os menores valores médios de

diâmetro, contudo estes se encontram altamente aglomerados, resultando em um valor de área superficial menor.

Comparado ao padrão Aldrich, a FAU obtida em 2 h de síntese apresenta valor de área superficial ligeiramente maior, este resultado pode ser oriundo do fato que o tamanho médio das partículas para o material sintetizado é relativamente menor que aquele encontrado no produto comercial.

É mostrado na FIGURA 5-5 o valor de medida de ângulo de contato para a zeólita faujasita comercial (Sigma Aldrich). Percebe-se que após a realização do teste que a amostra possui caráter predominantemente hidrofílico, visto que não foram observados valores de ângulo de contato para este material. Este resultado será utilizado como padrão para a averiguação do ganho de caráter hidrofóbico dos materiais modificados com agentes silanos.

## 5.2. Ângulo de Contato

O comportamento hidrofílico apresentado pela zeólita é explicado através da presença da interação, por ligação hidrogênio, entre as moléculas de água e os grupos hidroxila na superfície do material zeolítico. Apresentam maior caráter hidrofóbico os grupos de zeólitas que contém um baixo índice de Si/Al. A razão para tal propriedade provém da maior presença de prótons nesses materiais e, portanto, de maior afinidade por moléculas de água (KAWAI et al. 1992).



FIGURA 5-5: Ensaio de ângulo de contato para amostra de FAU comercial.

Adotando as características apresentadas pela amostra de zeólita Aldrich como padrão, pode-se averiguar a eficácia das reações de silanização quanto à capacidade de hidrofobização de superfície do material.

### 5.3. Faujasita modificada por grupos silanóis

Os materiais zeolíticos possuem muitos grupos silanóis (Si-OH) que podem reagir com um agente silano ( $\equiv\text{Si-OX}$ , com  $X = \text{Cl}$  ou  $\text{OR}$ ), resultando em ligações do tipo siloxano (Si-O-Si). De acordo com Bergaya (2006) a estabilidade do material modificado com grupos orgânicos é elevada. Além disso, os grupos adicionados só serão eliminados com aquecimento a temperaturas elevadas, seja por combustão ou pirólise (BERGAYA *et al.* 2006). Na Figura 5-6 estão ilustrados os esquemas representativos das reações entre a FAU e os agentes silanos empregados na modificação superficial para as zeólitas.

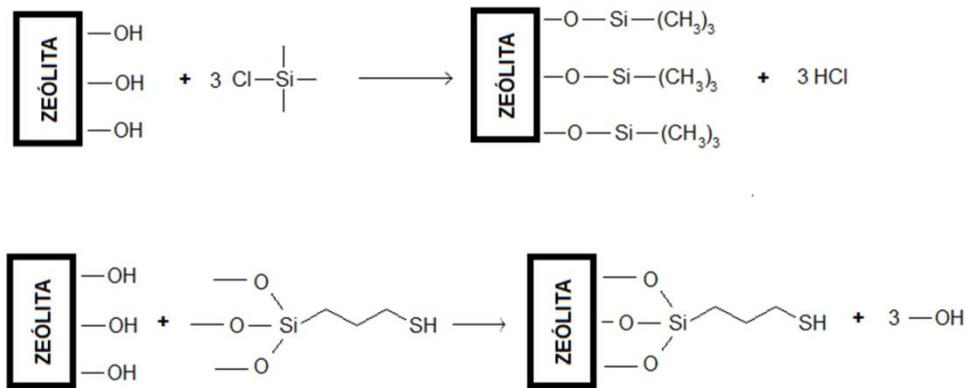


FIGURA 5-6: Esquema do mecanismo reacional para os processos de funcionalização superficial das zeólitas.

As zeólitas modificadas ganham características hidrofóbicas após o processo de silanização devido à substituição do hidrogênio, do grupo hidroxila, por grupos contendo cadeias de carbono fornecidas pelo agente silano. Essa substituição acarreta a diminuição da interação entre as hidroxilas na superfície do material com as moléculas de água, tornando, portanto, o material hidrofóbico (KAWAI, 1992).

O padrão comercial FAU-Aldrich foi adotado para a otimização dos parâmetros reacionais do processo de modificação superficial empregando-se silanos. Para garantir que o processo de hidrofobização não alterou a fase da zeólita Faujasita, fizeram-se novamente ensaios de difração de raios X após os processos de modificação de superfície com grupos silanos. A FIGURA 5-7 mostra o resultado de difração de raios X para o pó de zeólita Faujasita comercial silanizado com 3-

MPTS em tolueno. A análise sugere que não houve alteração de fase do material particulado, pois não ocorreu a formação e/ou desaparecimento de picos distintos daqueles apresentados pelo material puro independentemente do tempo de refluxo utilizado.

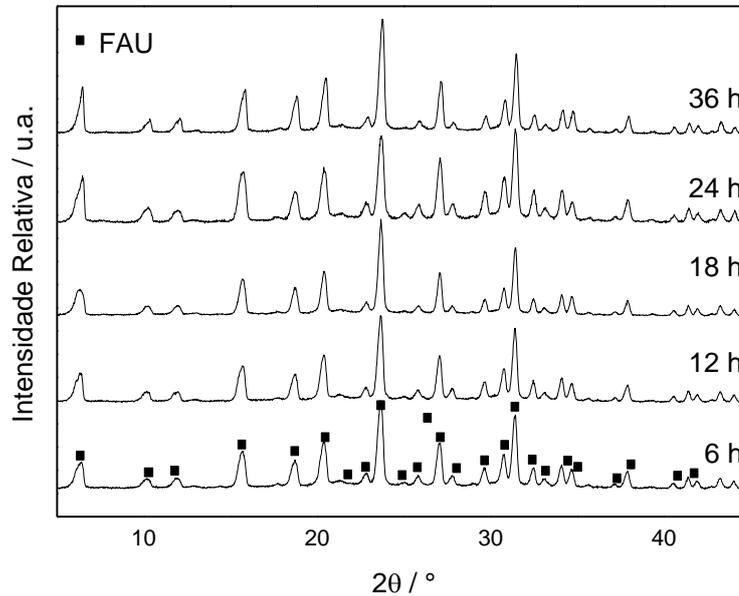


FIGURA 5-7: Difração de Raios X do pó de zeólita comercial após processo de silanização com 3-MPTS em tolueno.

A seguir são apresentados os resultados de DRX para o pó de zeólita Faujasita comercial silanizado com TMCS em tolueno FIGURA 5-8(a) e em etanol FIGURA 5-8(b). Conforme observado, houve alteração de fase do material particulado em ambos os casos, com formação de cloreto de sódio (NaCl). Quando tolueno foi utilizado como solvente houve a desestruturação da fase faujasita, devido provavelmente a deposição considerável de grupos silanos ou materiais amorfos na superfície (FIGURA 5-8(a)), em etanol (FIGURA 5-8(b)), não foi observada a perda da estrutura do material zeolítico.

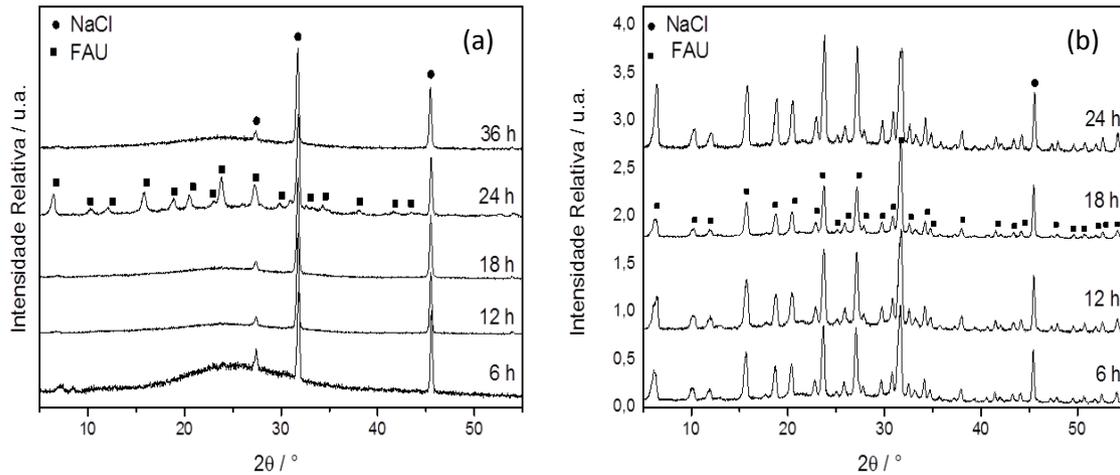


FIGURA 5-8: Difração de raios X dos pós de zeólita comercial após processo de silanização com TMCS em (a) tolueno, (b) etanol.

A desestruturação da fase é oriunda da troca iônica do cátion de compensação da zeólita ( $\text{Na}^+$ ) que, em presença do íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) gerado pelo silano, precipita na forma de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ). Em presença de tolueno a troca iônica foi mais acentuada, acarretando o completo rompimento das estruturas que compõem o material zeolítico, ocorrendo formação de sílica amorfa, caracterizada pelo aumento da linha de base em torno de 20 a  $30^\circ$ . O fenômeno pelo qual ocorre a amorfização da fase zeolítica cristalina não é totalmente elucidado pela literatura. CHAOUTI *et al.* (2013) constatam que há aumento de hidrofobicidade quando se funcionaliza zeólita com TMCS, contudo os autores não explicitam se houve mudanças de fase no material. Abaixo são ilustrados (FIGURA 5-9) os resultados de ângulos de contato do material modificado com 3-MPTS e TMCS em distintos tempos de refluxo.

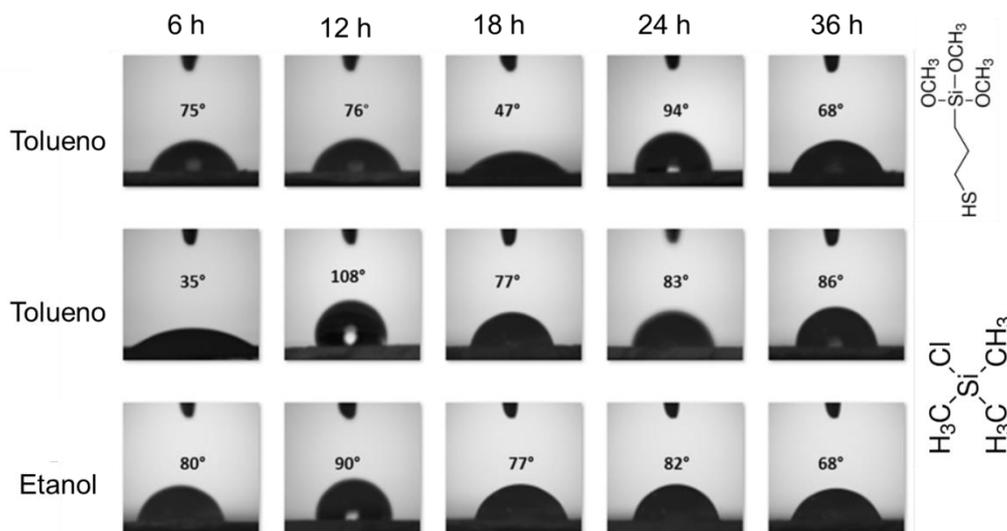


FIGURA 5-9: Ângulos de contato obtidos para as silanizações utilizando-se MPTS em tolueno, TMCS em tolueno e etanol, com relação aos diferentes tempos de refluxo.

Pode-se concluir que não há diferenças de caráter significativo quanto à resposta final do material comparando-se os resultados da reação com MPTS e TMCS (em etanol) para um mesmo tempo de refluxo. O melhor resultado de ângulo de contato foi obtido com TMCS em 12 h de tratamento. Quando o silano utilizado é o 3-MPTS, o material adquire caráter hidrofóbico em 24 h de refluxo.

A funcionalização superficial realizada com APTS mostrou-se insatisfatória para a hidrofobização da FAU por meio desta via metodológica, visto que, o produto modificado apresentou o mesmo comportamento que a FAU não modificada quando submetido aos ensaios de ângulo de contato. Desta forma, a modificação empregando este silano foi descartada.

#### 5.4. Ensaios de adsorção preliminares

Para a avaliação da influência do caráter hidrofóbico do material no processo de adsorção de rodamina B – 5 ppm, foram empregados os materiais com maiores e menores ângulos de contato obtidos, a FIGURA 5-10(a) retrata o processo quando o silano empregado foi o 3-MPTS e FIGURA 5-10(b) é ilustrado o mesmo procedimento, mas com TMCS em etanol.

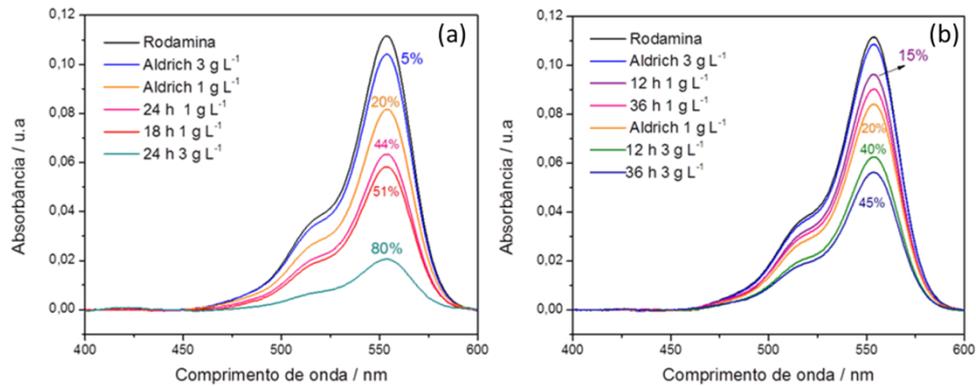


FIGURA 5-10: Espectro de UV-Vis dos ensaios de adsorção de Rodamina B utilizando pós silanizados com (a) MPTS e (b) TMCS.

A interpretação dos gráficos sugere que o processo de adsorção ocorre mesmo quando se emprega FAU não modificada, a capacidade de aprisionar moléculas já é uma característica intrínseca do material, sendo portando um resultado coerente. É esperado que em concentrações mais elevadas o processo de adsorção seja mais eficiente, contudo, para a amostra não modificada tal resultado não foi obtido. Supõe-se que em solução, a FAU teve a tendência de formar aglomerados, perdendo, portanto, área superficial e por consequência, seus sítios ativos para que ocorra o fenômeno. Quanto maior a concentração empregada, maior a formação desses aglomerados e menores são os resultados de adsorção. Os valores de porcentagem de corante adsorvido crescem com o crescimento do caráter hidrofóbico do material (Hadi Nur *et al.*, 2005).

Observa-se que houve adsorção independente da estrutura do silano empregada, contudo as melhores respostas foram alcançadas com o material modificado com MPTS, cuja eficiência foi da ordem de 80%. Como esperado, um material com maior caráter hidrofóbico apresenta maior capacidade de adsorção de compostos orgânicos em solução, visto que com o aumento da hidrofobicidade ocorre aumento das interações do material com a molécula orgânica, favorecendo assim, os processos de adsorção. Este resultado denota a grande eficácia do emprego de materiais hidrofóbicos para a adsorção de compostos orgânicos catiônicos em solução aquosa, ocorrendo o acréscimo de 5 para 80% em eficiência para a metodologia proposta.

Supõe-se que a menor capacidade de adsorção do material silanizado com TMCS associa-se ao fato de que houve a desestruturação da rede cristalina da zeólita e consequente formação de aluminossilicato amorfo. Deste modo, ocorre à

perda da complexa estrutura porosa apresentada pela zeólita faujasita, acarretando diminuição dos sítios responsáveis pelo aprisionamento das moléculas do composto orgânico.

CHAOUATI *et al.* (2013) obtiveram Faujasita silanizada com TMCS em condições similares as empregadas neste trabalho, contudo, os autores não retratam a ocorrência de mudanças significativas na estrutura cristalina do material, no entanto, obteve-se sucesso na melhoria de resposta quanto a adsorção de fenol em meio aquoso.

Nota-se ainda que o processo de adsorção é diretamente dependente da concentração de FAU funcionalizada. Tem-se ainda que o aumento da porcentagem de adsorção do corante é acompanhado pelo crescimento da concentração de adsorvente que foi empregada, tal fato é devido ao aumento da área superficial e da disponibilidade de sítios de adsorção (LOANNOU, 2013)

Baseado nos resultados obtidos até o momento escolheu-se como material de trabalho a zeólita faujasita obtida por 2 h de tratamento hidrotérmico a 100°C e 24 h de envelhecimento em bancada para ser submetida ao processo de silanização empregando-se 3-MPTS e 24 h de refluxo. Para efeitos de nomenclatura esse material será nomeado por 2 h – M.

## **5.5. Caracterização do material 2 h – M**

A seguir serão discutidas as caracterizações referentes ao material denominado por 2 h – M em comparação a Faujasita obtida em 2 h de tratamento hidrotérmico. Este procedimento visa comparar o ganho ou a perda de características da fase Faujasita após o processo de modificação superficial.

A FIGURA 5-11 mostra o resultado de difração de raios X para o pó de zeólita Faujasita sintetizada antes e após o processo de modificação superficial empregando-se 3-MPTS em tolueno. A análise do difratograma demonstra que o processo de hidrofilição não alterou a fase da zeólita, visto que, o material modificado apresenta todos os picos de difração referentes à fase FAU, estando de acordo com o difratograma padrão fornecido pela IZA.

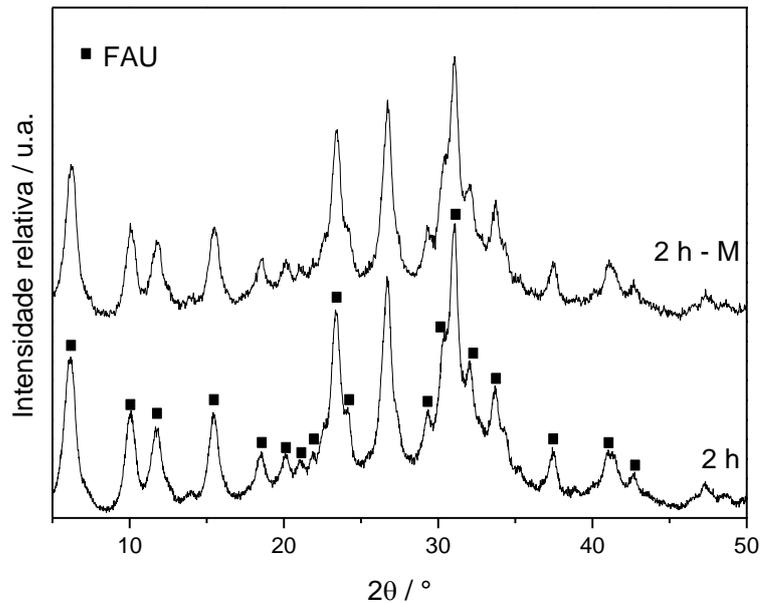


FIGURA 5-11: Difratoograma obtido para as amostras sintetizadas por 2 h em tratamento hidrotérmico a 100°C antes e após o processo de modificação superficial.

Os espectros de infravermelho (FIGURA 5-12) realizados na região de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , para os pós de zeólita 2 h - M. Observam-se todas as bandas referentes aos estiramentos característicos da FAU, assim como daqueles que são relativos às ligações do 3-MPTS, indicando que de fato ocorreu a modificação da FAU. Na região de 3500  $\text{cm}^{-1}$  observa-se a banda referente ao estiramento de grupos hidroxila. Em 1650  $\text{cm}^{-1}$  tem-se a banda relativa à molécula de água de hidratação presente na estrutura da zeólita Faujasita. Enquanto que na região de 950  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de alongamento assimétrico das unidades tetraédricas ( $\text{TO}_4$ ) da zeólita, além disso, notam-se as flexões dessas unidades na região de 451  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 750 – 650  $\text{cm}^{-1}$  referem-se à vibração simétrica de alongamento dos grupos Si-O, enquanto que a banda em 560  $\text{cm}^{-1}$  sugere a presença de anéis duplos estruturais (D6R) atribuídos a zeólita Faujasita. As vibrações características do grupo silano são vistas na região de 2940 e em 620  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a presença de ligações do tipo C-H e C-S, respectivamente. Ocorre ainda a presença banda característica do estiramento de  $\text{CO}_2$  próximo a 2350  $\text{cm}^{-1}$  e vibração referente à ligação C-N na região de 1480  $\text{cm}^{-1}$ , indicativa da presença de resíduo do direcionador de rede utilizado no procedimento experimental (LTAIEF *et al.*, 2015) e (SILVERSTEIN, 1991)

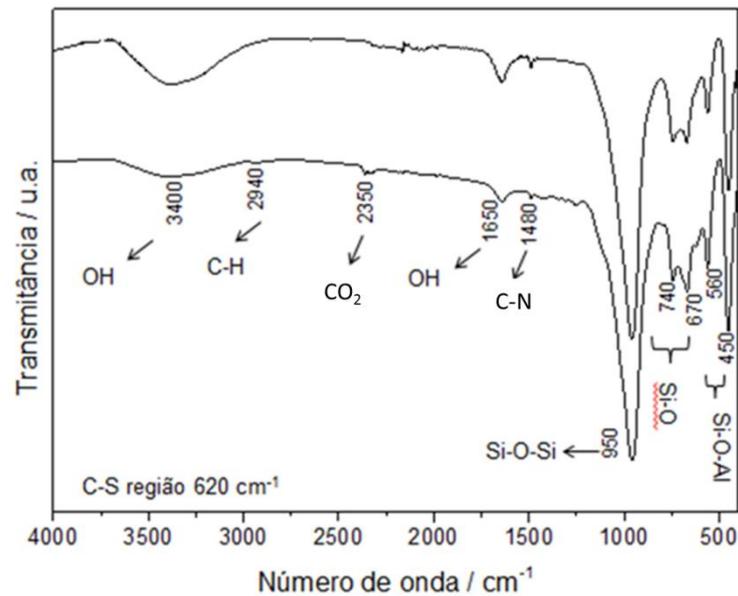


FIGURA 5-12: Espectros de infravermelho dos pós de FAU sintetizados a antes e após processo de modificação empregando 3-MPTS.

Os dados contidos na TABELA 5-2 apresentam os resultados de valores de área de superfície obtidos via método BET. Conforme observado, o processo de funcionalização da zeólita promove elevada perda da área superficial do material. Provavelmente os grupos silanos estão entrando nos poros do material, obstruindo-os, acarretando assim a diminuição de área superficial.

TABELA 5-2: Resultados de área de superfície calculados pelo método BET.

Amostra	Área de Superfície [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]
Padrão Aldrich	640
Aldrich modificado	88
2 h	669
2 h – modificado	91

Em trabalho semelhante com zeólitas hidrofobizadas com clorosilanos, HAN *et al* (2011) reportam a diminuição da área superficial dos materiais zeolíticos após a reação de funcionalização. De acordo com os autores, a superfície da zeólita reage com as moléculas de triclorossilano para formar ligações do tipo Si-O-Si e uma camada de sílica inerte é depositada dentro ou em regiões próximas dos poros do material, reduzindo efetivamente a abertura dos poros e promovendo o aumento

da resistência superficial para as moléculas de  $N_2$ , acarretando, portanto, a diminuição da área BET.

Abaixo é demonstrado o ensaio de ângulo de contato para as amostras antes FIGURA 5-13(a) e após FIGURA 5-13(b) o processo de funcionalização. O comportamento hidrofílico apresentado pela zeólita não modificada é explicado através da presença da interação que ocorre entre as moléculas de água com os numerosos grupos silanóis presentes na superfície do material zeolítico (MARIZA, 2008) e (CHAVES, 2008). Após a reação de funcionalização, as zeólitas modificadas ganham características hidrofóbicas devido ao aparecimento das ligações dos grupos siloxanos contendo cadeias de carbono e conseqüente diminuição dos grupos silanóis disponíveis. Com um menor número de grupos silanóis superficiais, menores são as interações com as moléculas de água e maior o caráter hidrofóbico do material.

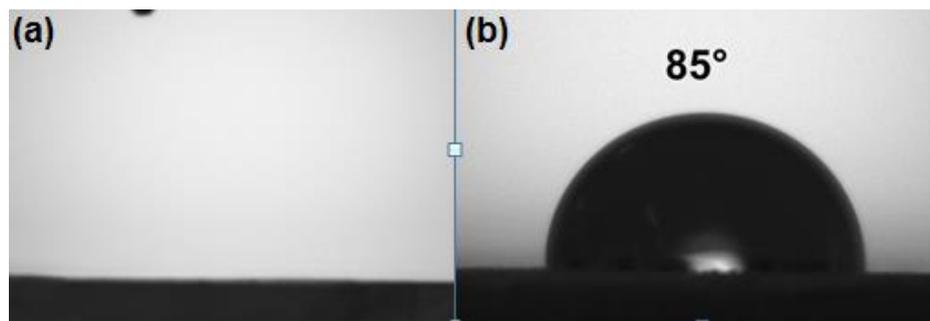


FIGURA 5-13: Ensaio de ângulo de contato para a FAU obtida com 2 h de tratamento hidrotérmico antes (a) e após (b) da modificação com MPTS em 24 h de refluxo.

O cálculo do grau de hidrofobicidade foi estimado uma vez que as interações entre os compostos orgânicos (corantes), a água e o material adsorvente são fatores determinantes para os processos de adsorção. O caráter do teste é somente a averiguação da mudança de polaridade do material adsorvente, não objetivando a estimativa quantitativa da modificação da superfície.

Como esperado, a zeólita antes do processo de modificação não apresenta grau de hidrofobicidade, sendo altamente hidrofílicas devido à presença de grupos hidroxila na superfície do material, apresentando pouca afinidade com a fase orgânica (hexano), sendo recolhida praticamente em sua totalidade na fase aquosa. No que se refere ao material 2 h – M foi calculado um grau de

hidrofobicidade na ordem de 80% evidenciando o sucesso da reação de modificação com agente silano.

### **5.5.1. Teste de adsorção da zeólita sintética**

A seguir serão abordados tópicos acerca da eficiência de adsorção do material obtido para a remoção de corantes em meio aquoso, para tal, serão abordados os resultados em dois momentos distintos. No primeiro momento, os resultados foram averiguados frente a composto orgânico de caráter aniônico (corante alaranjado de metila), posteriormente, os estudos englobaram a utilização de compostos catiônicos (Rodamina B e Azul de metileno).

### **5.5.2. Adsorção de corantes aniônicos**

O material foi testado frente à adsorção de solução do corante alaranjado de metila, contudo para todos os testes realizados, seja com faujasita não modificada, seja com material modificado, não houve qualquer adsorção significativa do poluente de interesse.

A justificativa para a não eficiência do material zeolítico na adsorção do corante alaranjado de metila dá-se pelo fato de que o mesmo apresenta caráter aniônico, sofrendo, portanto, repulsão pela carga superficial negativa da superfície da Faujasita. A FIGURA 5-14 é referente ao teste de potencial de carga zero (PCZ), na qual é evidenciado a influência do pH da solução na carga superficial apresentada pelo material sólido.

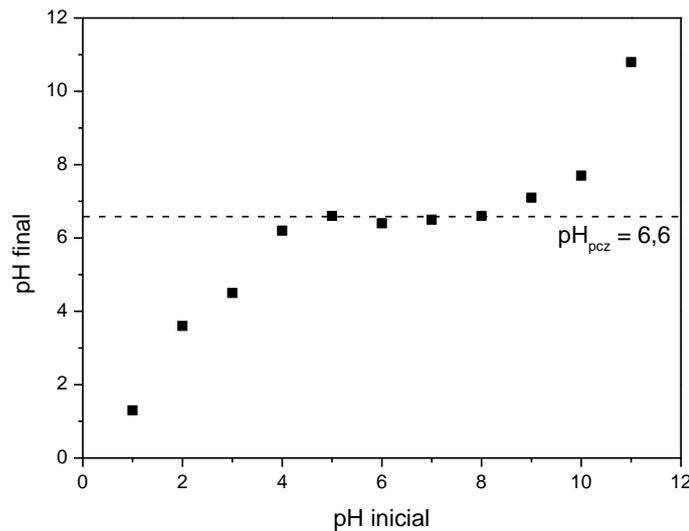
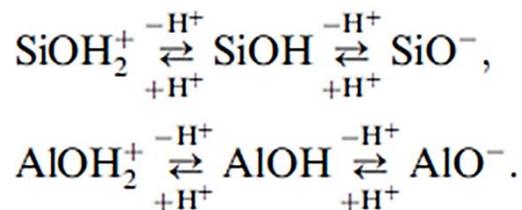


FIGURA 5-14: Valores iniciais e finais de pH medidos durante o experimento de determinação de PCZ para a zeólita 2 h – M.

De acordo com INCHAURRONDO *et al.* (2017), um material particulado ao entrar em contato com uma solução aquosa cujo valor de pH esteja abaixo do valor de  $pH_{PCZ}$ , tem a superfície carregada positivamente. Deste modo, os adsorventes são mais eficazes para a remoção, por exemplo, de corantes aniônicos. Enquanto que em soluções aquosas com um pH acima do valor de  $pH_{PCZ}$ , a superfície é carregada com cargas negativas, adsorvendo preferencialmente, cátions e compostos catiônicos.

A PCZ associa-se basicamente ao equilíbrio entre as concentrações dos sítios aniônicos e catiônicos do material. As mudanças de carga superficial são dependentes do pH do meio, sendo resultantes das protonações e dissociações dos grupos hidroxilas presentes na zeólita, seguindo o mecanismo:



O patamar na região de pH 6,6 é característico do efeito tampão da superfície da zeólita funcionalizada, sendo assim, foi considerado o PCZ apresentado pelo material. A solução de alaranjado de metila apresenta pH de 6,8, valor acima da  $pH_{PCZ}$  do material. Como dito, para valores de pH maiores que a PCZ, implicam que a superfície do material possui predominância de cargas

negativas, repelindo assim, as moléculas do corante, impedindo que ocorra o processo de adsorção.

### 5.5.3. Adsorção frente a corantes catiônicos

O espectro de UV-vis apresentado na FIGURA 5-15 corresponde aos ensaios de adsorção preliminares frente à solução de rodamina B. De acordo com os resultados obtidos, a zeólita modificada mostrou-se eficiente na remoção de coloração quando aplicada em concentrações nas faixas de 0,5 a 1,0 gL<sup>-1</sup>, neste intervalo de valores os materiais apresentaram-se equivalentes em termos de eficiência de remoção de corante. Verifica-se ainda uma menor eficiência para o processo de adsorção quando se emprega o material não modificado.

Como a molécula de rodamina B apresenta um diâmetro médio relativamente grande se comparado ao tamanho de poro da faujasita, a difusão para o interior dos poros da zeólita é dificultada (CANNING *et al.* 2014), deste modo, supõe-se que o corante é adsorvido preferencialmente pelos sítios superficiais do material via interações eletroestáticas, principalmente para o caso da zeólita não modificada, cujo valor de potencial Zeta é -34,9 mV, caracterizando uma superfície altamente negativa (CHENG *et al.*, 2016)

Ressalva-se que a rodamina B é um corante de caráter catiônico e em solução fornece um valor de pH de 6,7, assim, para tal faixa de pH a zeólita 2 h - M é carregada negativamente, conforme visto pelo teste de pH<sub>PCZ</sub>.

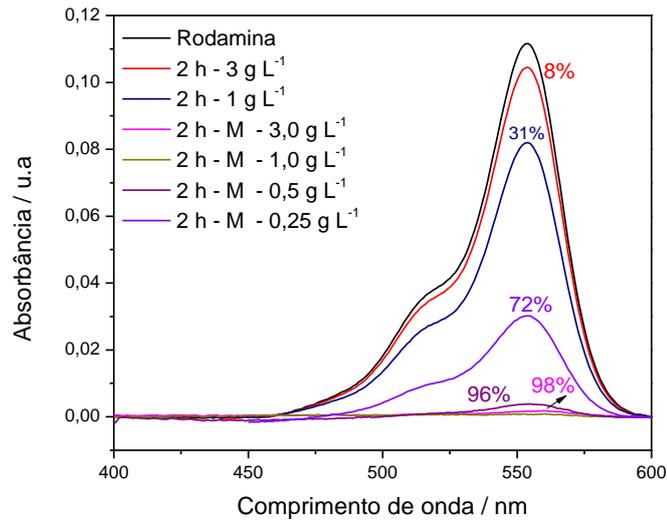


FIGURA 5-15: Determinação da massa ótima de material para a máxima remoção de solução de corante rodamina B (5 ppm).

Contudo, embora haja interações eletrostáticas entre a molécula do corante e o material funcionalizado, a maior eficiência do fenômeno de adsorção é atribuído as interações hidrofóbicas entre os finais de cadeia do MPTS com os grupos presentes na estrutura da rodamina B (CHANG *et al.*, 2016)

Em vista que a concentração de 0,5 gL<sup>-1</sup> é suficiente para a remoção de praticamente todo o corante da solução, realizou-se um estudo cinético do processo de adsorção, a fim de identificar o ponto de saturação nestas condições. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na FIGURA 5-16 a seguir.

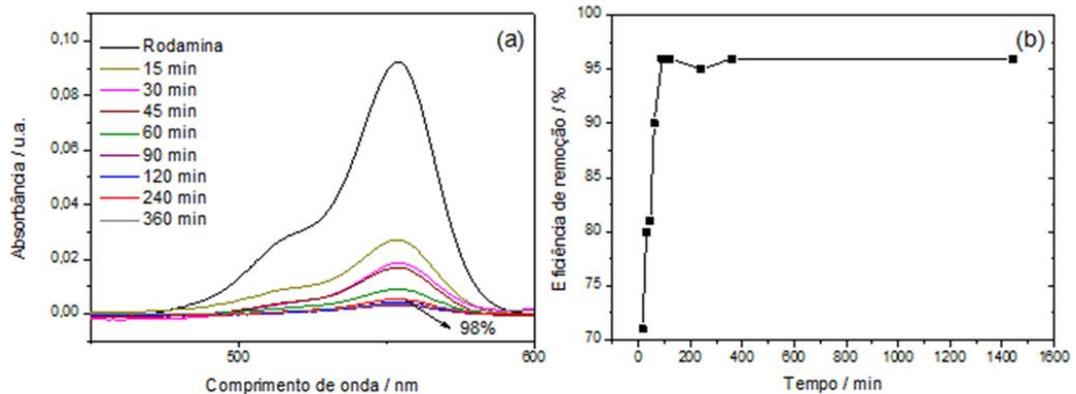


FIGURA 5-16: (a) Ensaio cinético de adsorção frente à solução de rodamina B, empregando-se FAU 2h-M na concentração de  $0,5 \text{ gL}^{-1}$ . Em (b) acompanha-se a eficiência do processo ao longo do tempo.

O processo de adsorção ocorre rapidamente nos tempos iniciais, ocorrendo à adsorção de quase 80% do corante após 15 min do início do experimento, conforme FIGURA 5-16(a). Verifica-se que o equilíbrio de adsorção é alcançado em aproximadamente 90 min após o contato do adsorvente com a solução do corante FIGURA 5-16(b). Para tempos maiores, a concentração de rodamina B se mantém constante até o final do experimento FIGURA 5-16(b). Esse comportamento pode ser explicado devido ao grande número de locais de superfície vazios disponíveis para adsorção durante a fase inicial e após o início do processo, os locais livres restantes não podem ser facilmente ocupados devido a forças de repulsão entre as moléculas de soluto nas fases sólida e no bulk da solução (AYSAN *et al.*, 2016).

A FIGURA 5-17 refere-se aos ensaios de eficiência do material diante da adsorção de solução do corante azul de metileno. KARASAVVIDIS *et al.* (2013) explicam que uma vez que a superfície dos materiais zeolíticos se assemelham às superfícies de certos óxidos, tais como a hematita, espera-se que o mecanismo de interação com moléculas de corante seja semelhante aquele apresentado pelos óxidos. Sendo assim, a superfície da zeólita deve proporcionar sítios de afinidade negativos para a molécula de azul de metileno (catiônica).

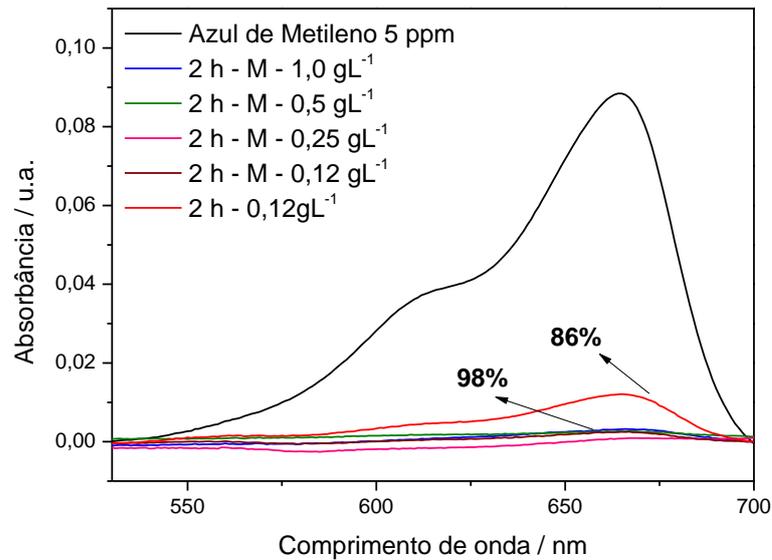


FIGURA 5-17: Determinação da massa ótima de material para a máxima remoção de solução de corante azul de metileno (5 ppm).

De acordo com os resultados obtidos, a zeólita 2 h - M mostrou-se eficiente na remoção de azul de metileno mesmo quando aplicada em baixas concentrações ( $0,12 \text{ gL}^{-1}$ ). Verifica-se ainda, para efeitos de comparação, uma menor eficiência para o processo de adsorção quando se emprega o material não modificado a baixas concentrações, sendo retirados do meio somente cerca de 86% do corante inicial. Similarmente ao que ocorre para a molécula de rodamina B, as interações de caráter hidrofóbico entre a superfície da zeólita e a molécula de corante são dominantes se comparadas às interações eletrostáticas, tal fato corrobora com a maior eficiência do material modificado na remoção do azul de metileno do meio aquoso. A cinética de adsorção para azul de metileno é ilustrado na FIGURA 5-18.

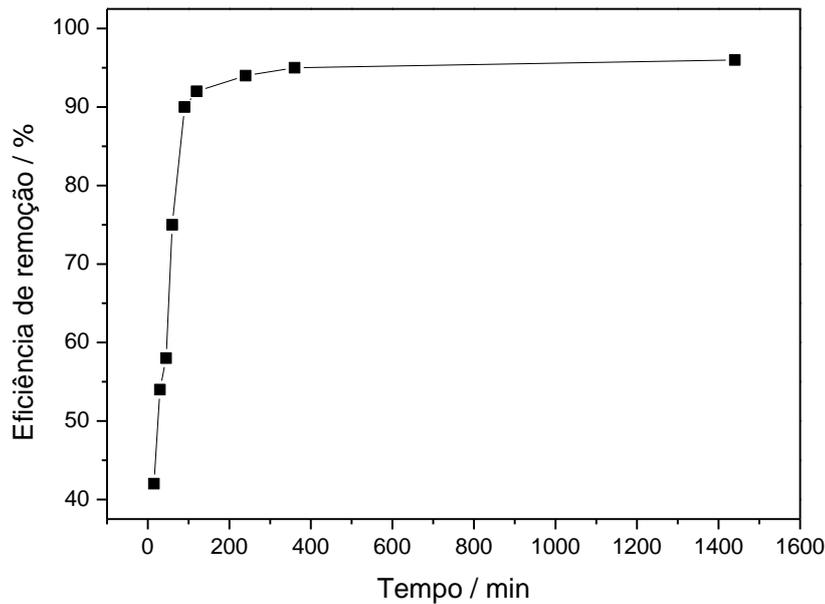


FIGURA 5-18: Ensaio cinético de adsorção frente à solução de Azul de metileno, empregando-se FAU 2h-M na concentração de  $0,12 \text{ gL}^{-1}$ .

O resultado mostra que o equilíbrio de adsorção de azul de metileno é atingido em cerca de 90 min, concordando com os resultados de HAN *et al.* (2009), os autores ainda explicam que o processo de adsorção se constitui por duas fases: uma fase inicial em que a adsorção é rápida e contribui significativamente para o alcance da situação de equilíbrio e uma segunda fase, cuja contribuição para a adsorção total é relativamente pequena. A primeira fase ocorre na superfície externa do adsorvente. Enquanto que a segunda fase provavelmente é dominada pela difusão do corante nos poros do material.

#### 5.5.4. Ensaio de Regeneração empregando-se Zeólita 2 h – M.

A regeneração da zeólita utilizada na remoção de corantes de solução aquosa tem por objetivo reativar o mineral, além de tentar recuperar os compostos orgânicos presos em sua estrutura. As amostras previamente lavadas com acetona foram novamente submetidas ao processo de adsorção, tomando como base os valores de massa mínima para cada corante. O material recuperado mostrou-se passível de reutilização com relativa eficiência, como pode ser observado na Figura 5-19.

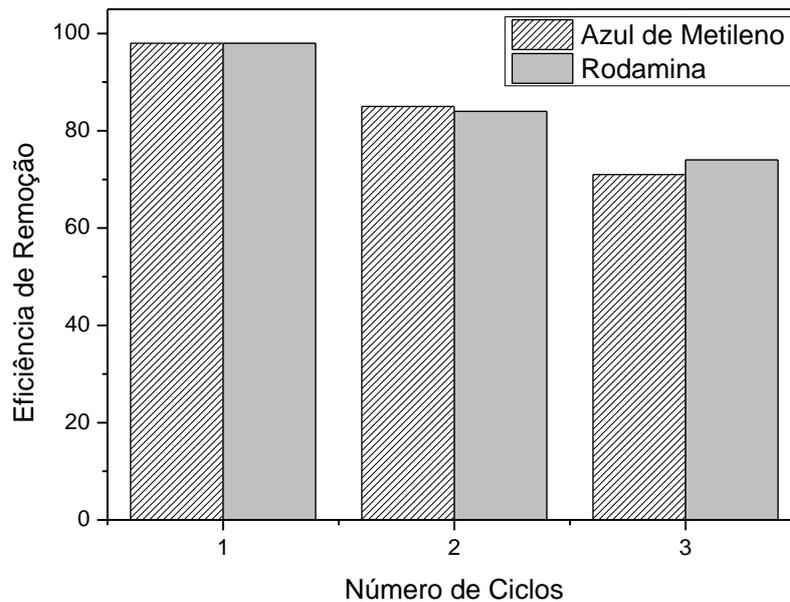


FIGURA 5-19: Ensaio de ciclagem de adsorção para azul de metileno e rodamina B.

## 5.6. Obtenção das fibras de PLA e PLA : FAU

A etapa de otimização da produção das fibras de PLA foi realizada com o intuito de obtenção de um material polimérico final mais homogêneo para que fosse realizada a inserção de Faujasita e posterior aplicação do material final como candidato a adsorvente. A eletrofiação foi realizada utilizando sempre uma distância de trabalho de 5 cm do coletor a ponta da agulha. A tensão de trabalho foi mantida fixa em 20 kV para todos os experimentos.

Fixados os parâmetros distância e tensão, estudou-se a influência da concentração do polímero na formação da fibra. Para este processo, empregou-se uma vazão de 2,0 mL h<sup>-1</sup>.

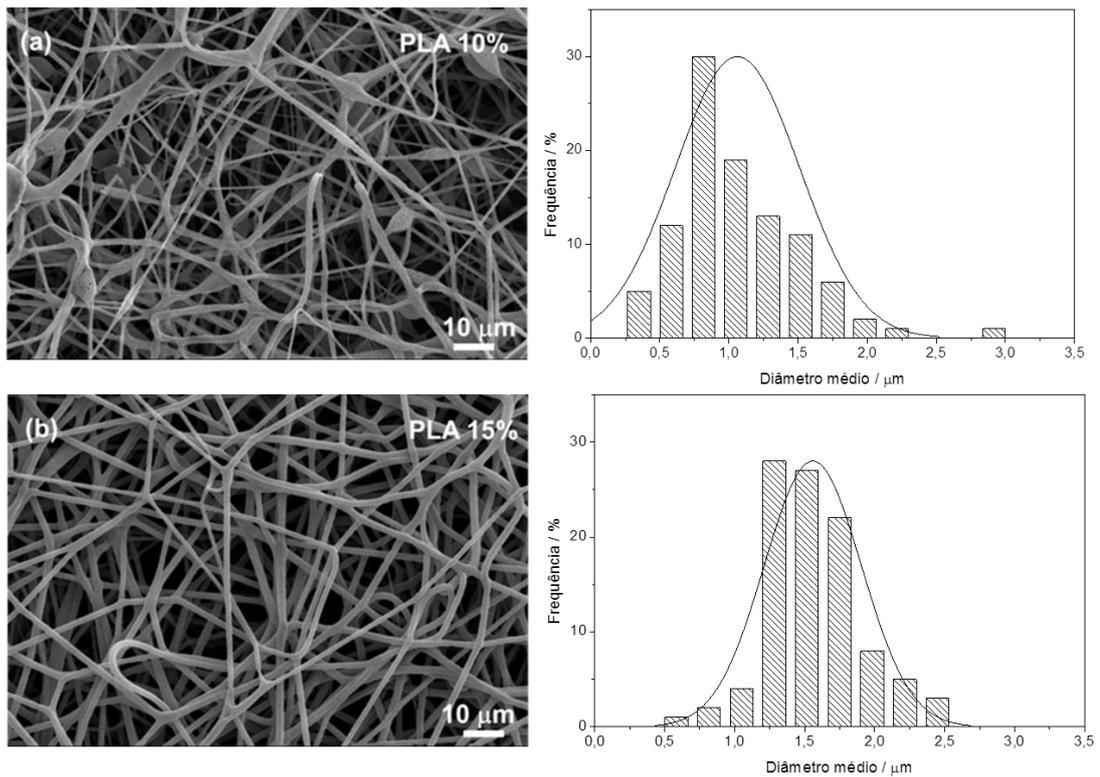


FIGURA 5-20: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PLA puras nas concentrações (a) 10 e (b) 15% e respectivos histogramas de distribuição de diâmetro médio de fibra. Vazão de trabalho de  $2,0 \text{ mL h}^{-1}$ .

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram a caracterização morfológica das fibras poliméricas eletrofiadas a partir de diferentes concentrações de polímero, 10 e 15% m/v. Como visto na FIGURA 5-20 é possível ressaltar que a variação da concentração de PLA na solução, acarretou a formação de fibras com presença de *beads* (microesferas de polímero) para baixas concentrações de PLA (FIGURA 5-20(a)). SAWAI *et al* (2017) retratam problema semelhante de formação de *beads* para soluções de composição de 6 a 8% PLA (m/v) em clorofórmio.

Para uma solução de PLA mais concentrada, nota-se que houve a formação de fibras mais homogêneas e ausentes de *beads* (FIGURA 5-20(b)), no entanto, houve ligeiro aumento no diâmetro médio das fibras. Soluções muito concentradas em PLA (20% m/v) não foram testadas neste trabalho, pois não houve boa solubilidade, provavelmente devido ao excesso de polímero para um mesmo volume de solução, ocasionado saturação da mesma.

Com um aumento da concentração de polímero, a tensão superficial torna-se cada vez maior, favorecendo a produção de fibras ausentes de *beads* (LIU *et al.*; 2008). De um modo geral, uma concentração mais elevada de solução polimérica resulta em uma maior viscosidade e elasticidade, oriundas do maior enovelamento que induz a elevadas forças de coesão entre as moléculas de polímero, reduzindo assim o alongamento do jato da solução polimérica, resultando na produção de fibras com maior diâmetro (SAWAI *et al.*, 2017) e (HADJIZADEH *et al.*, 2016).

O aumento da viscosidade foi confirmado com o auxílio de um viscosímetro, a solução de 10% PLA apresentou viscosidade de 64,5 cP, valor bem inferior se comparado aos 217,3 cP para a solução de 15% PLA.

Para ambas as concentrações se observam a formação de fibras porosas FIGURA 5-21, independente da concentração da solução de polímero 10%PLA (a) e 15% PLA (b). A explicação para o fenômeno dá-se pelo fato de que durante a evaporação do solvente, a solução polimérica torna-se termodinamicamente instável e ocorre a separação de fases. Uma das fases é rica em polímero (PLA), enquanto a outra é rica em solvente (DMSO e clorofórmio). Em suma, o que ocorre é que a fase rica em polímero se solidifica instantes após a segregação das fases, enquanto a fase rica em solvente é a responsável pela formação dos poros (COSTA *et al.*, 2012).

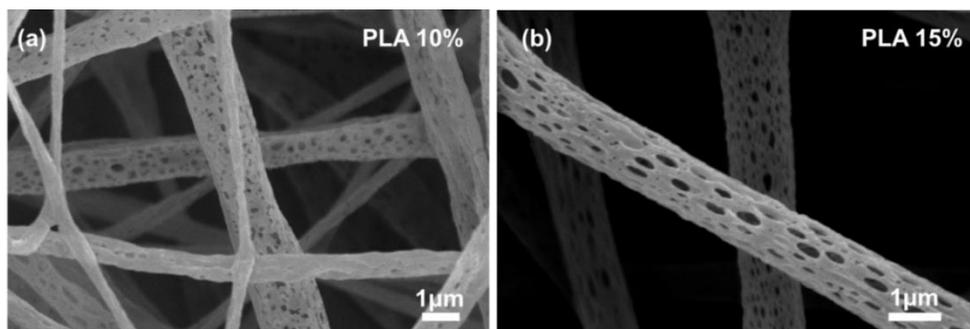


FIGURA 5-21: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PLA puras nas concentrações (a) 10 e (b) 15%. Magnificação 15000 vezes. Vazão de trabalho de 2,0 mL h<sup>-1</sup>.

Levando-se em consideração a formação de fibras mais uniformes, a incorporação da zeólita 2 h – M sobre a matriz polimérica foi realizada para soluções contendo 15% PLA (m/v). As porcentagens de massa de Faujasita 2 h - M na

solução foram calculadas com base na massa de PLA, sendo testadas incorporações de Faujasita nas concentrações de 10 a 40% (m/m). A imagem FIGURA 5-22(a-d) retrata a influência do material particulado na matriz polimérica durante o processo de eletrofiação. Essas imagens referem-se a fibras obtidas com vazão de trabalho fixada em  $2,0 \text{ mL h}^{-1}$ .

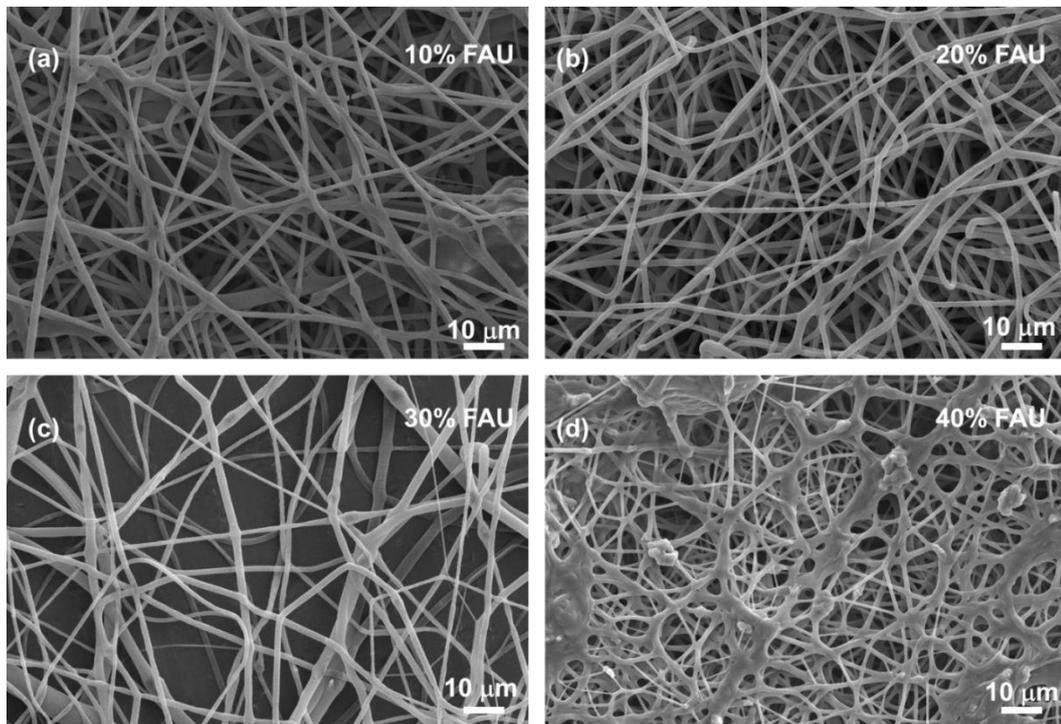


FIGURA 5-22: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PLA:FAU 2h-M nas concentrações (a) 10, (b) 20 (c) 30 e (d) 40%. Vazão de trabalho de  $2,0 \text{ mL h}^{-1}$ .

Observa-se a formação de fibras uniformes quando a concentração de FAU varia entre 10 e 20%, em massa, (FIGURA 5-22(a-b)). Com o aumento do teor de partículas (FIGURA 5-22(c-d)), devido ao atrito entre as partículas e ao aumento da força viscosa, torna-se mais difícil o estiramento da gota da solução, dificultando a obtenção de fibras uniformes. (YU *et al.*, 2016)

A influência da vazão de trabalho na forma da fibra é mostrada na FIGURA 5-23, na qual é mostrado que com o aumento da vazão há aumento do diâmetro médio das fibras e aparecimento de regiões com fibras fundidas (teias). De acordo com NGADIMAN *et al.* (2017), um valor mínimo para a taxa de fluxo de solução formará uma gota de polímero na ponta da agulha de modo a manter um Cone de Taylor estável. Taxas de fluxo mais baixas são desejáveis, pois possibilitam que o solvente tenha tempo suficiente para evaporação durante o percurso até o

coletor (FIGURA 5-23(a-b)). Quando a vazão é muito alta (FIGURA 5-23(c-d)), um maior volume de solução é enviado para ponta da agulha, necessitando de um tempo hábil mais longo para secar. Neste caso, todo o solvente residual pode induzir as fibras a fundirem-se em conjunto e formarem teias em vez de fibras (ZHARGAN *et al.*, 2012)

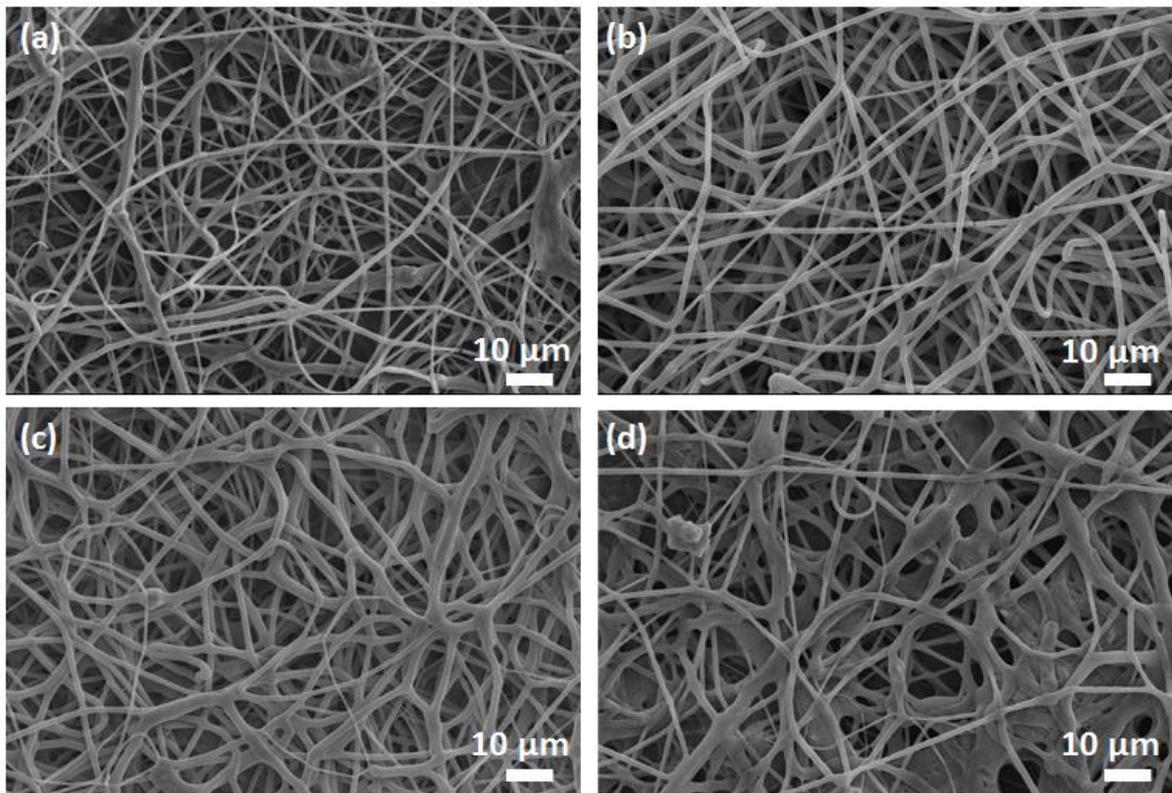


FIGURA 5-23: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PLA contendo 20% Faujasita modificada nas (a) 1,0, (b) 2,0 (c) 3,0 e (d) 4,0 mL h<sup>-1</sup>.

Dentre as fibras estudadas, escolheu-se a fibra 15%PLA : 20%FAU obtida com vazão de 2,0 mL h<sup>-1</sup> como fibra de trabalho, pois a mesma foi a que apresentou as melhores características morfológicas, aliado a este fato, encontra-se as vantagens práticas, pois pelas condições de eletrofiação foi a que mais favoreceu a formação de uma maior quantidade de fibras, propiciando mantas aptas a serem utilizadas nos processos de adsorção.

### 5.6.1. Caracterização da fibra de 15%PLA : 20%FAU

A seguir serão discutidos os resultados específicos com respeito às características estruturais e de dispersão da fase cerâmica na matriz polimérica para

a fibra de trabalho. A inserção efetiva do material zeolítico na matriz polimérica é evidenciada através do difratograma de raios X apresentado na FIGURA 5-24, na qual, é observado que a fibra de PLA exibe um enorme halo amorfo com um único pico cristalino na região de  $2\theta = 16,8^\circ$ , caracterizando a fase  $\alpha$  do material (Costa *et al.*, 2006). Por outro lado, os picos característicos da fase Faujasita estão indexados e de acordo com a ficha fornecida pela IZA.

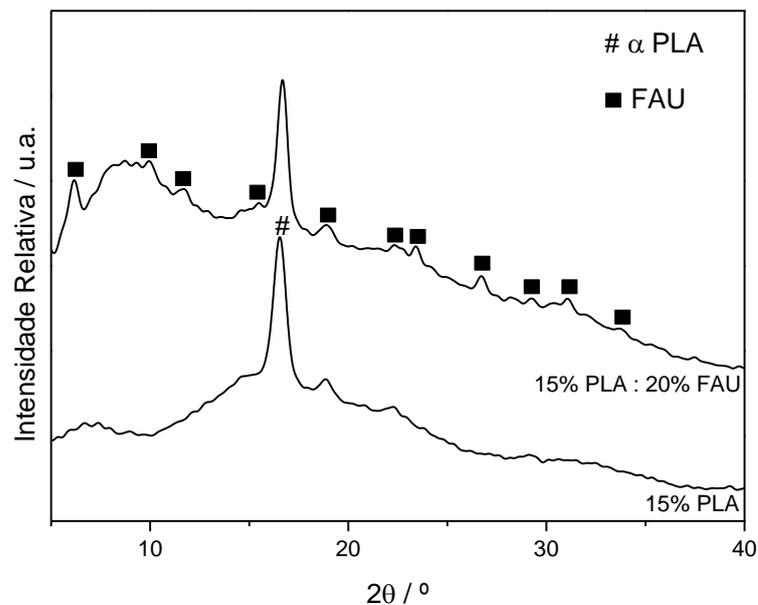


FIGURA 5-24: Difratograma de raios X para as fibras de PLA pura e 15%PLA : 20%FAU.

O mapeamento da dispersão das partículas de fase cerâmica sobre a fase polimérica foi realizado com o auxílio de EDS, FIGURA 5-25, na qual se revela a presença dos elementos Sódio (Na), Silício (Si) e Oxigênio (O) característicos da fase zeolítica distribuídas ao longo das fibras. O mapeamento para o elemento Alumínio (Al) não foi possível devido ao fato de que a amostra de fibra submetida à análise foi coletada sobre substrato cuja composição contém o elemento.

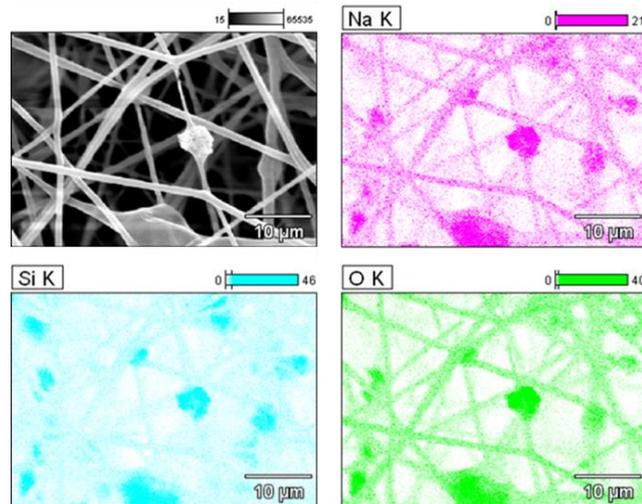


FIGURA 5-25: Imagens de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da fibra 15%PLA:20%FAU.

A quantificação da massa de zeólita 2 h – M dispersa na fibra polimérica foi mensurada por gravimetria. Os dados da variação de massa antes e após a decomposição do material polimérico são encontrados na TABELA 5-3. A correlação entre a massa inicial de fibra previamente determinada e a massa final após o ensaio (massa residual), permite o cálculo da quantidade de material cerâmico incorporado na fibra. Os cálculos comprovam que, de fato, houve a incorporação de 20% de Faujasita na matriz polimérica, conforme esperado pela composição da solução submetida à eletrofiação.

TABELA 5-3: Dados referentes ao ensaio de gravimetria da fibra 15%PLA:20%FAU.

<b>Amostra</b>	<b>Massa inicial / mg</b>	<b>Massa residual / mg</b>
<b>1</b>	17,0	3,6
<b>2</b>	14,5	2,7
<b>3</b>	16,1	3,5
<b>4</b>	14,1	2,8
<b>Média</b>	15,4	3,15

A inserção da zeólita não acarretou diferenças significativas no diâmetro médio das fibras, tampouco alterou a presença dos poros do material, conforme visto na FIGURA 5-26 .

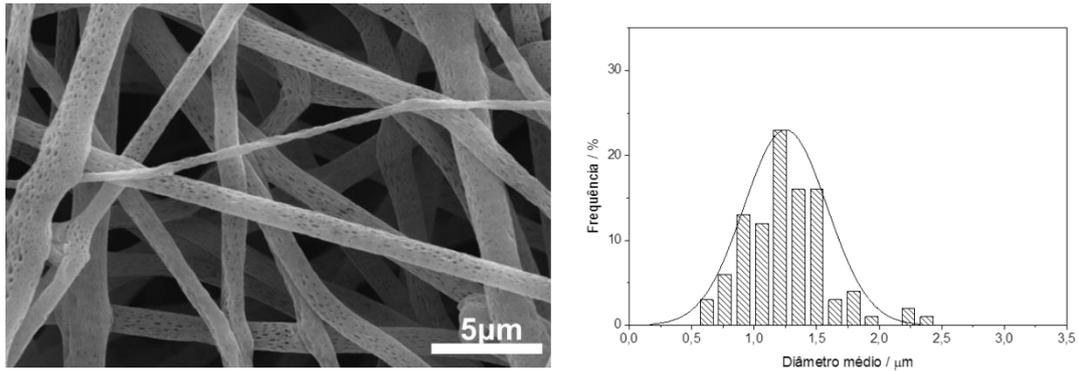


FIGURA 5-26: Microscopia eletrônica de varredura e respectivo histograma de diâmetro médio de fibras para o composto de 15%PLA:20%FAU obtida com vazão de  $2,0 \text{ ml h}^{-1}$ .

### 5.6.2. Ensaio de adsorção com a fibra 15%PLA:20%FAU

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de aplicação da fibra 15%PLA:20%FAU na adsorção de corantes azul de metileno e rodamina B em meio aquoso. Ressalva-se que um “branco” foi feito para a certificação de quão eficiente é a fibra de PLA na adsorção de corantes de solução aquosa, contudo, tais testes não serão apresentados devido ao fato de que a fibra de PLA pura degrada-se durante o processo, (FIGURA 5-27), tornando-a inapta para o uso como possível potencial adsorvente.



FIGURA 5-27: Aspecto fibra de PLA após ensaio de adsorção com rodamina B

Os espectros de UV-Vis representados na FIGURA 5-28(a-b) retratam a eficiência do material composto na remoção dos corantes Azul de Metileno e Rodamina B, respectivamente. Associando a ideia de que a fibra é composta por

cerca de 20% em FAU (m/m com relação ao PLA) e que foram necessárias concentrações de 1,0 e 4,0 gL<sup>-1</sup> de fibra para a remoção de uma boa porcentagem do corante, comparado ao resultado de adsorção para o particulado disperso em solução, não há mudanças significativas de concentração mínima necessária para a efetiva remoção de azul de metileno (0,2 g FAU em 1,0 g fibra), contudo, em termos de rodamina B a massa real de FAU empregada é menor (0,8 g FAU em 4 g de fibras), isso é um indicativo de que boa parte do corante é adsorvido pelo PLA, correspondendo a cerca de 63% do total removido.

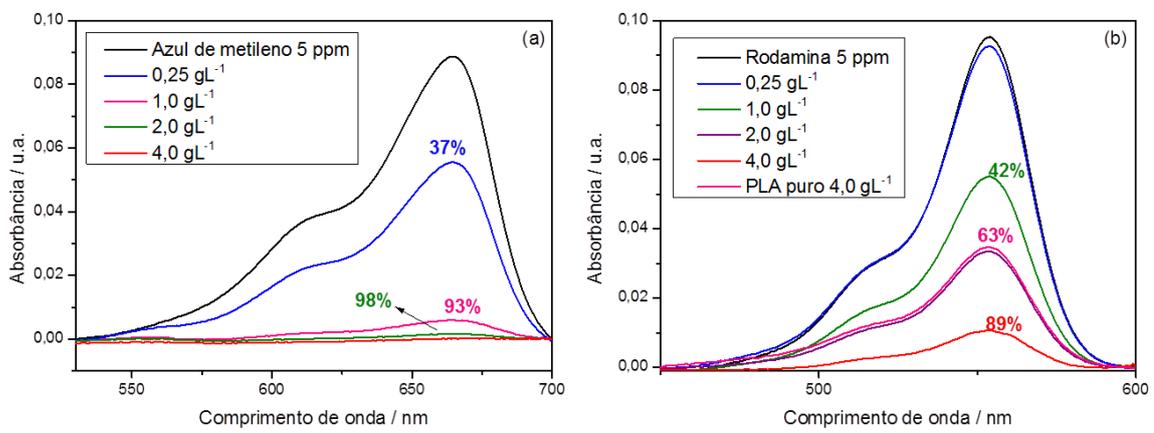


FIGURA 5-28: UV Vis para os ensaios de remoção de corante azul de metileno (a) e rodamina B (b) de meio aquoso empregando-se fibra 15%PLA:20%FAU.

Em um trabalho semelhante, LEE e colaboradores (2017) reportam que com a adição de faujasita a fibra de polimetilmeta(acrilato) (PMMA) a resposta de adsorção de alaranjado de metila é aumentada. Os autores atribuem tal fenômeno a maior quantidade de sítios ativos de adsorção presentes na fibra, tornando o processo mais favorável.

A FIGURA 5-29 denota o processo de remoção, em virtude do tempo, do corante Rodamina B, ao passo que na FIGURA 5-30 é evidenciado o mesmo ensaio, contudo para o corante Azul de Metileno. Em ambos os casos, há equilíbrio de adsorção em cerca de 90 min. Os resultados não foram comparados com dados da literatura devido à escassez de estudos sobre o tema no banco de dados da literatura.

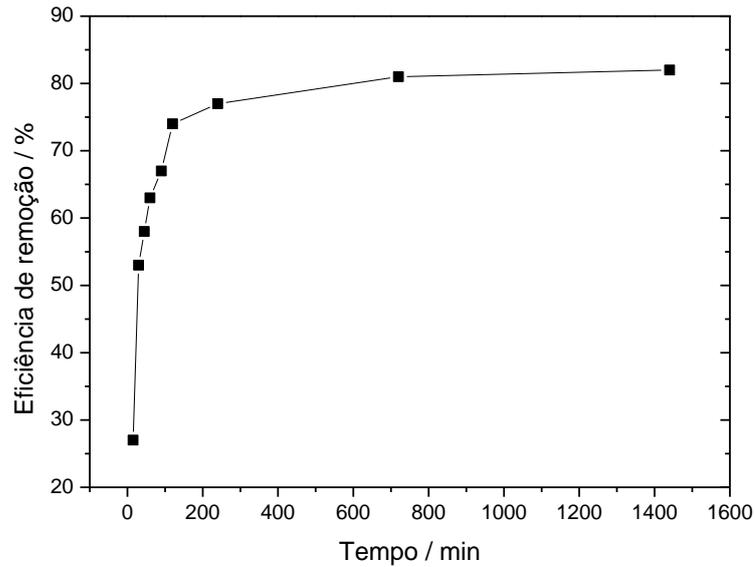


FIGURA 5-29: Eficiência de remoção de Rodamina B em meio aquoso ao longo do tempo por fibra 15%PLA:20%FAU em concentração de  $4,0 \text{ gL}^{-1}$ .

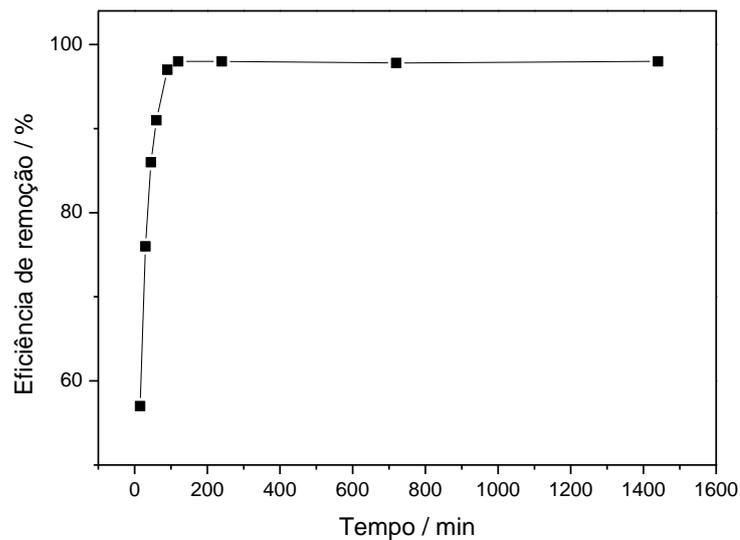


FIGURA 5-30: Eficiência de remoção de Azul de Metileno em meio aquoso ao longo do tempo por fibra 15%PLA:20%FAU em concentração de  $1,0 \text{ gL}^{-1}$ .

Como mencionado, um dos principais problemas para a utilização de materiais particulados em processos de adsorção é devido à dificuldade de retirada das partículas suspensas dos adsorventes do meio aquoso, depois de terminado o processo de adsorção.

Como mostra a FIGURA 5-31, a impregnação de Faujasita em matriz de PLA viabilizou a aplicabilidade do material final como potencial adsorvente, pois diferentemente do particulado disperso em solução, este é facilmente retirado do

meio por forças mecânicas. Na ilustração da FIGURA 5-31(a) tem-se a fibra de 15%PLA:20%FAU.

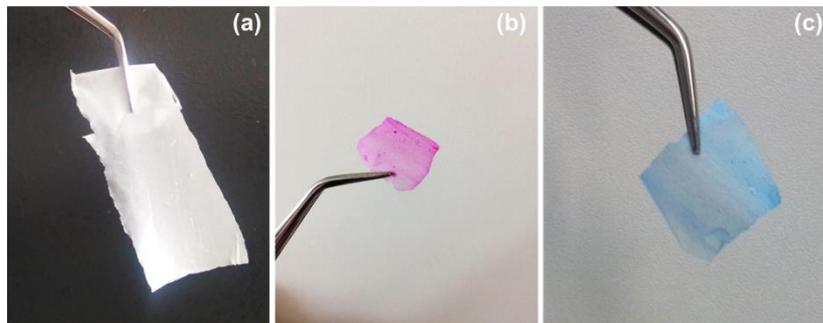


FIGURA 5-31: Fibras de 15%PLA : 20%FAU, antes (a) e após contato com corantes rodamina B (b) e azul de metileno (c).

Após a aplicação, a fibra adquire a coloração característica do corante, conforme visto na FIGURA 5-31(b) quando em contato com rodamina B e na FIGURA 5-31(c), para solução de azul de metileno.

De modo geral, embora a metodologia de impregnação ainda possa ser otimizada, o composto obtido se apresentou satisfatório para ser empregado na remoção de azul de metileno e rodamina de meio aquoso, apresentando capacidade de remoção destes compostos comparável ao de zeólitas funcionalizadas, contudo, apresentam o grande diferencial de serem retiradas facilmente do meio em que foram empregadas.

## 6. Conclusões

Obteve-se FAU monofásica e de elevada área superficial com 2 h de tratamento hidrotérmico a 100°C, após um tempo de envelhecimento de 24 h.

A zeólita modificada com MPTS apresentou caráter hidrofóbico e promissora para o processo de adsorção de corantes catiônicos em meio aquoso, atingindo eficiências maiores que 95%. E o material é passível de reutilização.

É possível a obtenção de fibras de PLA e PLA:FAU com sucesso via eletrospinning;

Com o aumento da concentração de polímero na solução, há a formação de fibras mais uniformes e ausentes de defeitos (*beads*), contudo há aumento do diâmetro médio das mesmas.

Para concentrações de FAU até 20% (m/m) e vazão de 2,0 mL h<sup>-1</sup> verificou-se que as fibras apresentam-se uniformes, acima destes valores, há a formação de fibras fundidas.

A fibra PLA:FAU apresenta boa eficiência em remoção de corantes em solução, aliado a isso, foram passíveis de remoção do meio aquoso por meio de separação mecânica.

## **7. Etapas Futuras**

Aplicar os materiais estudados em adsorção de soluções contendo outros contaminantes orgânicos.

Estimar dados termodinâmicos (entalpia) baseados nas curvas experimentais para os processos de adsorção de corantes em meio aquoso.

## Referências bibliográficas

- AKSU, Z.; TEZER, S. "Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*". *Process Biochemistry*, 40(3), 1347-1361, 2005.
- AL-HARBI, L. M.; A. KOSA. S.; ISLAM, H. A. M.; HEGAZY, E. Z. "The Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-Zeolite Composite for Degradation of Dye Using Synthetic UV and Jeddah Sunlight". *Journal of Nanomaterials*, 2015:1, 2015.
- ATKINS, P. & PAULA, J. D. *Físico-Química*; Editora LTC. Rio de Janeiro, RJ, cap 4-5, v.2, 2008.
- AYSAN H.; EDEBALI, S.; OZDEMIR, C.; KARAKAYA, M. C.; KARAKAYA, N. "Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye" *Microporous Mesoporous Mater.*, 235:78, 2016.
- BARQUIST, K. & LARSEN, S. C. "Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites". *Micropor. Mesopor. Mat.*, 130 (1-3): 197, 2010.
- BERGAYA, F.: THENG, B.K.G. and LAGALY, G., *Handbook of Clay Science*, Edited by Developments in Clay Science, Vol. 1, Elsevier, 2006.
- CANNING, J.; HUYANG, G.; MA, M.; BEAVIS, A.; BISHOP, D.; COOK, K.; CROSSLEY, M. J. "Percolation diffusion into self-assembled mesoporous silica microfibrils." *Nanomaterials*, 4(1):157, 2014.
- CARVALHO, T. E. M. "Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão.. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, 2010, Dissertação de mestrado, 107 p.
- CHAOUATI, N.; SOUALAH, A. & CHATER, M. "Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation". *C. R. Chim.*, 16 (3): 222, 2013.
- CHAVES, M. R. M. *Preparação de Sílica Organofuncionalizada a Partir de Casca de Arroz, Com Capacidade Adsorvente de Íons Metálicos*. Escola Politécnica da USP, USP, São Paulo, 2008. Tese de Doutorado, 118p.
- CHENG, W. Y.; LI, N.; PAN, Y. Z. "The Adsorption of Rhodamine B in Water by Modified Zeolites". *Modern Applied Science*, 10(5):67, 2016.
- COLOMA, A, RODRÍGUEZ, F. J., BRUNA, J. E., GUARDA, A, & GALOTTO, M. J.. "Development of an active film with natural zeolite as ethylene scavenger". *J. of the Chilean Chem. Society*, 59(2):2409, 2014.

COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E. DE; PAULA, G. F. DE; PICCIANI, P. H.S.; MEDEIROS, E. S. DE; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. "Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica". *Polímeros*, 22(2):170, 2012.

CUNDY, C. S.; COX, P.; "The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time" *Chem. Rev.*, 103(3):663, 2003.

FERREIRA, P.C. Remoção de Corantes de Efluente Textil por Zeólitas de Cinzas de Carvão Modificada por Surfactante e Avaliação de Efeitos Tóxicos. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, 2015. Tese de doutorado, 112 p.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R.; Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004, p.36-78.

GUPTA, V.K; SUHAS. "Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review". *J. Environ. Manage.*, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HADI, N.; MANAN, A. F. N. A.; WEI, L. K.; MUHID, M. N. M. "Simultaneous adsorption of a mixture of paraquat and dye by NaY zeolite covered with alkylsilane" *Journal of Hazardous Materials* Vol. 117(1):35, 2005.

HADJIZADEH, A.; SAVOJI, H.; A.; AJJI, A.; "A Facile Approach for the Mass Production of Submicro/Micro Poly (Lactic Acid) Fibrous Mats and Their Cytotoxicity Test towards Neural Stem Cells," *BioMed Research International*, v.2016, p.1-12, 2016.

HAN, R.; ZHANG, J.; HAN, P.; WANG, Y.; ZHAO, Z.; TANG, M. "Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite". *Chemical Engineering Journal*, 145(3):496, 2009.

HAN, X., WANG, L., LI, J., ZHAN, X., CHEN, J., & YANG, J. "Tuning the hydrophobicity of zsm-5 zeolites by surface silanization using alkyltrichlorosilane". *Applied Surface Science*, 257(22):9525, 2011.

HILDEBRANDO, E. A. Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente. Escola Politécnica, USP, São Paulo, 2012. Tese de Doutorado, 140 p.

INCHAURRONDO, N.; RAMOS, C. P.; ZERJAV, G.; FONT, J.; PINTAR, A.; HAURE, P. "Modified diatomites for Fenton-like oxidation of phenol" *Microporous and Mesoporous Materials* 239, 2017.

ISARANKURA, N. Z. S; TANPICHAI S; SANGKHUN W.; WOOTHIKANOKKHAN J. "Effect of clay content on morphology and processability of electrospun keratin/poly(lactic acid) nanofiber". *Int J Biol Macromol.* 2016(85):585, 2016.

KAMINISHIKAWAHARA, K.K.; PEREIRA, L. J.; DE SOUZA, E. C.; ARRÚA, M. P. A.; ANTUNES, S. R. M.; ANDRADE, A. V. A.; ALVES, H. J.; ANTUNES, A.C. "Transição de fases de zeólita do tipo Faujasita para Sodalita via tratamento térmico". *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, 36(2):71, 2015

KAWAI, T., AND K. TSUTSUMI. "Evaluation of hydrophilic-hydrophobic character of zeolites by measurements of their immersional heats in water." *Colloid & Polymer Science*, 210(7):711, 1992.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H.T. "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance". *Environ. Sci. Technol.* 2002,36, 1202-1211, 2002.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., DE MORAES, S. G., & DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química nova*, 25(1), 78-82. (2002).

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H. "Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment". *Water research*, 43 (16), 4079-4091, 2009.

LEE, J. J. L., ANG, B. C., ANDRIYANA, A., SHARIFUL, M. I. AND AMALINA, M. A. "Fabrication of pmma/zeolite nanofibrous membrane through electrospinning and its adsorption behavior". *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, p.1-13, 2017.

LI, G.; ZHU, Z.; QI, B.; LIU, G.; WU, P.; ZENG, G.; ZHANG, Y.; WANG, W.; SUN, Y. "Rapid capture of Ponceau S via a hierarchical organic–inorganic hybrid nanofibrous membrane". *J. Mater. Chem. A*, 4, 5423-5427, 2016.

LIU, Y.; HE, J.H.; YU, J.-Y.; ZENG, H. "Controlling numbers and sizes of beads in electrospun nanofibers". *Polym. Int.*, 57: 632–636, 2008.

LOANNOU Z1, KARASAVVIDIS CH, DIMIRKOU A, ANTONIADIS V. "Adsorption of methylene blue and methyl red dye from aqueous solutions onto modified zeolite" *Water Sci Technol.* 67(5):672, 2013.

LTAIEF, O.; SIFFERT, S.; POUPIN, C.; FOURMENTIN, S.; BENZINA, M. "Optimal Synthesis of Faujasite-Type Zeolites with a Hierarchical Porosity from Natural Clay" *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015(28):4658, 2015.

LUNA, F. J. & SCHUCHARDT, U. "Modificação de zeólitas para uso em catálise". *Quim. Nova*, 24 (6): 885, 2001.

MALAFATTI, J. O. Obtenção do sistema biodegradável PLA: amido para a incorporação do micronutriente manganês. Programa de Pós Graduação em Química, UFSCar, São Carlos, 2016. Dissertação de Mestrado, 81p.

MARIZA, B. Utilização de Zeólitas Sintetizadas a Partir de Cinzas de Carvão na Remoção de Corante em Água. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, 2008. Dissertação de mestrado, 101 p.

MASCARENHAS, A.; OLIVEIRA, E. & PASTORE, H. "Peneiras moleculares: Selecionando as moléculas por seu tamanho". QNESC, Ed. Especial, 25, 2001.

MOREIRA, F. R. & MOREIRA, J. C. "Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde". Rev Panam Salud Publica, 15 (2): 119, 2004.

MORENOCASTILLA C., UTRILLA, J.; JOLLY, J. P. "Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols". Carbon , 33(6): p. 845-851, 1995.

NATARAJAN, L., NEW, J.; DASARI, A.; YU, S.; MANAN, M. A. "Surface morphology of electrospun PLA fibers: mechanisms of pore formation". RSC Advances, 4(83):44082, 2014.

NETTO, R. C. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil - Série P+L, Sindicato das indústrias têxteis do estado de São Paulo, São Paulo, 2009, 15p.

NEZARATI, R. M., EIFERT, M. B., & COSGRIFF-HERNANDEZ, E. "Effects of humidity and solution viscosity on electrospun fiber morphology". Tissue Engineering Part C: Methods, 19(10), 810-819, 2013.

NGADIMAN, N. H. A.; YUSOF, N. M.; IDRIS, A.; MISRAN, E.; KURNIAWAN, D. "Development of Highly Porous Biodegradable Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Polyvinyl Alcohol Nanofiber Mats Using Electrospinning Process For Biomedical Application". Mater. Sci. Eng., C .70(1):520, 2017.

NOBREGA, M. D. O. Vermiculitas silanizadas como adsorventes para íons. departamento de química, UFJP, João Pessoa, 2010. Monografia, 41p.

OLEKSIK, M.; RIMER, J. "Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: factors governing crystal selection and polymorphism". Reviews in Chemical Engineering, 30(1):1-49, 2013.

OLEKSIK, M.; SOLTIS, J. A.; CONATO, M. T.; PENN, R. L.; RIMER, J.D. "Nucleation of FAU and LTA zeolites from heterogeneous aluminosilicate precursors". Chemistry of materials, 28(14):4906,2016.

OLIVEIRA, T. G.; MACHADO, S. W. M.; SANTOS, S. C. G.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G. "Adsorção de CO<sub>2</sub> em peneiras moleculares micro e mesoporosas". Química Nova, 37(4), 610-617, 2014.

Rad, L.R., Momeni, A., Ghazani, B.F., Irani, M., Mahmoudi, M. and Noghreh, B. (2014), Removal of Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent. Chemical Engineering Journal, 256), 119-127

RASHED, M.N. "Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment". INTECH Open Access Publisher. 2013, cap 7.

ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., & NIGAM, P. "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresource technology*, 77(3), 247-255, (2001).

ROCHA, O. R. Sá da; NASCIMENTO, G. E.; Silva, N. F.; LINS da, V.; BEZERRA, M. M. M "Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R". *Química Nova*, 35(7), 1369-137, (2012)

SATO, J. A. P. Fabricação e caracterização de sistemas poliméricos nanoestruturados obtidos por meio do uso da técnica de eletrospinning. Programa De Pós-Graduação Em Nanociências e Materiais Avançados, UFABC, Santo André, 2011. Dissertação de mestrado, 109p.

SELL, S.A.; MCCLURE, M.J.; GARG, K.; WOLFE, P.S.; BOWLIN, G.L., "Electrospinning of collagen/biopolymers for regenerative medicine and cardiovascular tissue engineering". *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61,p.1007, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSIER, G. C.; MIRRIE, T. C. "Spectroscopic Identification of Organic Compounds", 5a. ed, J.Wiley & Sons, 1991, p.54-87.

UEDA, A. C. Aplicação de micelas reversas na remoção de corantes têxteis catiônicos. Dissertação. Programa de pós-graduação em Engenharia Química. UFSC, 2006, 113p.

VICENTE, J. G. P. Síntese e propriedades da zeólita faujasita nanométrica aplicada a catálise básica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, 2015. Dissertação de mestrado, 138p.

XINBO, W.; HUIB K.N.; HUIA, K.S.; LEEC, S.K.; ZHOUD, W.; CHENE, R.; HWANGB, D.H.; CHOB, Y.R.; SON, Y.G. "Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents". *Chem. Eng. J.*, 180, p. 91-98, 2012.

XU, W.; SHEN, R.; YAN, Y.; GAO, J. "Preparation and characterization of electrospun alginate/pla nanofibers as tissue engineering material by emulsion electrospinning" *J Mech Behav Biomed Mater*, 65, 428-438. 2017.

YINGYING L.; XUFANG Q.; BO, T.; ZHAO, D. "Generalized synthesis of core-shell structured nano-zeolite@ordered mesoporous silica composites". *Catalysis today*, 204, p.2-7, 2013.

YU, G.; LIA, T. S.; XUA, M.; ANDERSSONB, M.; BAIHAI, L.; TANGA, H.; PARBEYA, J.; SHAO, J. "Fabrication of nickel-YSZ cermet nanofibers via electrospinning" *J. Alloys Compd.* 693(5):1214, 2016.

ZARGHAM, S.; BARGIR, S.; TAVAKOLI, A.; RASHID, A. S.; DAMERCHELY, R. "The effect of flow rate on morphology and deposition area of electrospun nylon 6 nanofiber" *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*,7(4):42, 2012.