

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

Materiais mesoporosos e suas membranas na remoção de corantes orgânicos provenientes da indústria têxtil

Diane Damaris Dorst*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRA EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador(a): Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

*** bolsista (Capes)**

**São Carlos-SP
2018**



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 da candidata Diane Damaris Dorst, realizada em 25/09/2018

Prof. Dr. Gáio Márcio Paranhos da Silva
UFSCar

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz
UFSCar

Prof. Dr. Daniel Komatsu
Fstec-SO

Aos meus pais, Renata e Valdir, aos meus grandes avós Neida e Renato (in memoriam), e a todos os meus amigos.

“Não tenha medo do trabalho duro. Nada que valha a pena é fácil. Não deixe que os outros a desencorajem nem lhe digam que não vai conseguir. Na minha época, me diziam que as mulheres não podiam estudar química. Eu não via motivo para não podermos.” – Gertrude Elion

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, à Deus, pela força e coragem durante toda esta longa caminhada;

À minha família, pela capacidade de acreditarem e investirem em mim. Mamãe Renata, papai Valdir, vovó Neida e vovô Renato, o cuidado e dedicação de vocês me deram, em muitos momentos, a esperança para seguir. A presença física e espiritual de vocês significou segurança e a certeza de que não estou sozinha nessa caminhada;

Ao professor Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva e o Dr. José Arnaldo Santana Costa pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta dissertação;

Ao Dr. Daniel Komatsu e à Dra. Sandra Andrea Cruz, que aceitaram prontamente ser minha banca;

À todos os professores do departamento de química, que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no meu desenvolvimento. E em especial ao professor Dr. Carlos Ventura D'Alkaine, por me ensinar o real sentido de se fazer ciência;

Ao programa de pós-graduação em química da UFSCar, e às pessoas com quem convivi nesses espaços ao longo desses anos. A experiência de uma produção compartilhada na comunhão com amigos nesses espaços foram a melhor experiência da minha formação acadêmica;

Aos amigos do Laboratório de Polímeros, pelo incentivo, apoio constante, convívio, conversas, brincadeiras e piadas, horas e horas de estudos e procrastinações juntos. Com vocês as pausas entre um parágrafo e outro de produção melhora tudo o que tenho produzido na vida;

Ao professor Dr. Luis Alberto Colnago por permitir a utilização do laboratório de RMN da Embrapa;

À Ma. Lilian Fiorini pela análise de MEV;

Ao Me. Willian Marcondes pelas análises de RMN de ^{29}Si e ^{13}C e TEM;

Ao Me. Tiago Tavares e o Me. Marcos Lorevice pela análise de adsorção de N_2 ;

À Ma. Renata Sala pela análise de SAX;

À téc. Isabelly Veronese pela análise de TGA;

À Bela. Maiza Granzotto e ao Iago de Oliveira pelas correções ortográficas, vocês são uns fofos;

A O.N.G. Fênix, em especial a Dra. Wanda e a todos os meus alunos, pois em uma sala de aula eles me ensinaram lições de amor e carinho. Aprendi a cada contato um pouco mais sobre cada um deles e muito mais sobre mim mesma;

Ao Me. Rodrigo Garcia, obrigada pelo amor, carinho, paciência, por sua capacidade de me trazer paz na correria de cada semestre e também pelas análises de RMN-DT.

À CAPES pela bolsa concedida.

Muito Obrigada!

Lista de Tabelas

TABELA 1.1.1 Algumas referências sobre a utilização de materiais absorventes para a remoção de corantes de meios aquosos	5
TABELA 1.2.1 Algumas referências sobre a utilização de materiais absorventes para a remoção de cromo.	6
TABELA 3.1.1 Regentes utilizados.	13
TABELA 3.4.1 Visão geral do experimento realizado visando a maior adsorção dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol, com volume de solução de corantes constante de 50 mL.	22
TABELA 4.1.1 Freqüências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições para o espectro de infravermelho do MCM-41-NH ₂ e do MCM-41.	27
TABELA 4.1.2 Principais atribuições de bandas de absorção para a membrana de PEI ULTEM [®] 1010.	30
TABELA 4.5.1 Propriedades texturais dos materiais mesoposos sintetizados.	36
TABELA 4.6.1 Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para a série de membranas modificadas com o MCM-41-NH ₂	38
TABELA 4.7.1 Valores das temperaturas de transição vítrea, T _g e valores das capacidades caloríficas a pressão constante ΔC_p para a membrana pura e para as membranas modificadas.	39
TABELA 4.8.1 Composição química das membranas poliméricas de PEI pura e das MMMs baseadas em PEI e MCM-41-NH ₂ determinada por MEV-EDS.	44
TABELA 4.9.1 Valores das medidas de transporte de vapor de água e permeação obtidos para a membrana polimérica de PEI pura e das MMMs de PEI com MCM-41-NH ₂	45
TABELA 4.10.1 Resultados obtidos em porcentagem de remoção do corante vermelho de remazol para os 16 experimentos realizados tendo as variáveis codificadas nos níveis -1 (baixo) e 1 (alto).	47
TABELA 4.10.2 Contribuição de cada efeito para os dados de porcentagem de remoção do corante vermelho de remazol e valores de z (obtidos por meio da função INV.NORMP do Excel) para cada uma das regiões associadas aos efeitos dispostos em ordem crescente. Sendo o efeito 1 a concentração inicial de corante, o efeito 2 o pH, o efeito 3 a quantidade de adsorvente, o efeito 4 o tempo e o efeito 5 a funcionalização.	48

TABELA 4.10.3 Resultados obtidos em porcentagem de remoção do corante azul brilhante de remazol para os 16 experimentos realizados tendo as variáveis codificadas nos níveis -1 (baixo) e 1 (alto).....	53
TABELA 4.10.4 Contribuição de cada efeito para os dados de porcentagem de remoção do corante azul brilhante de remazol e valores de z (obtidos por meio da função INV.NORMP do Excel) para cada uma das regiões associadas aos efeitos dispostos em ordem crescente. Sendo o efeito 1 a concentração inicial de corante, o efeito 2 o pH, o efeito 3 a quantidade de adsorvente, o efeito 4 o tempo e o efeito 5 a funcionalização.	54
TABELA 4.10.5 Comparação dos dados de equilíbrio obtidos pelos modelos de isoterma de adsorção de Freundlich e Langmuir na adsorção da solução individual dos corantes.	61
TABELA 4.11.1 Parâmetros determinados experimentalmente utilizando-se as isotermas de Freundlich e Langmuir a 25°C	65
TABELA 4.12.1 Valores experimentais para todas as membranas, tanto a pura, quanto as de MMMs.....	66

Lista de figuras

FIGURA 3.2.1.1 Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo A) sulfatoetilsufona e o grupo B) monoclorotriazinila como centro reativo da molécula (GUARATINI e ZANONI, 2000).....	3
FIGURA 3.2.1.2 Estrutura do vermelho de remazol. Fonte: Autoria própria.	3
FIGURA 3.2.1.3 Estrutura do azul brilhante de remazol. Fonte: Autoria própria.	4
FIGURA 3.2.1.1 Esquema das estruturas dos materiais mesoporosos da família <i>M41S</i> : a) MCM-41(hexagonal), b) MCM-48 (cúbico) e c) MCM-50 (lamelar), extraído de (HOFFMANN <i>et al.</i> , 2006).	7
FIGURA 3.2.1.2 Mecanismo para a formação do MCM-41, em 1) iniciado por cristais líquidos e em 2) iniciado por ânions silicato (BECK <i>et al.</i> , 1992).....	9
FIGURA 3.2.1.3 Vias disponíveis para a síntese de materiais híbridos porosos à base de unidades de organo-sílica: 1) Funcionalização pós-sintética de sílica (<i>post-grafting</i>), 2) Co-condensação (síntese direta) e 3) Preparação de periódicos mesoporosos de organo-sílicas (PMOs), extraído de (HOFFMANN <i>et al.</i> , 2006).	9
FIGURA 3.2.1.1 Fórmula estrutural da PEI.	11
FIGURA 3.2.1.1 Fluxograma da síntese dos materiais mesoporosos baseados em MCM-41.	14
FIGURA 3.2.1.2 Fluxograma da síntese do MCM-41-NH ₂	15
FIGURA 3.2.1.3 Esquema da reação de síntese do MCM-41-NH ₂ (CHERMAHINI <i>et al.</i> , 2015).....	15
FIGURA 3.2.2.1 Fluxograma da síntese das membranas poliméricas de matriz mista.	17
FIGURA 3.3.3.1 Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio (SOUZA, 2005).	19
FIGURA 3.3.3.2 Classificação das isotermas segundo a IUPAC (SOUZA, 2005).	20
FIGURA 3.5.1.1 Copo de Payne utilizado no ensaio de permeação ao vapor d'água. Os números indicam 1) Espaço interno a rosca para colocação do filme polimérico. 2) Anéis de vedação da borracha; 3) Anel de alumínio; 4) Tampa do Copo de Payne (MORELLI, 2010).	24
FIGURA 3.5.2.1 Configuração experimental da cela de permeação utilizada.....	26
FIGURA 4.1.1.1 Espectros de absorção na região do infravermelho do MCM-41 e do MCM-41-NH ₂	28
FIGURA 4.1.2.1 Espectro de FTIR-ATR para a membrana de PEI puro, para a série de membranas modificadas com MCM-41-NH ₂ e FTIR do MCM-41-NH ₂ puro.	29

FIGURA 4.1.2.1 Espectro de RMN-CPMAS de ^{13}C para o MCM-41-NH ₂	31
FIGURA 4.1.2.2 Espectros de RMN-CPMAS de ^{29}Si para o a) MCM-41 e o b) MCM-41-NH ₂	32
FIGURA 4.1.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão do A) MCM-41 e do B) MCM-41-NH ₂	34
FIGURA 4.1.2.1 Intensidade de espalhamento de raios X do MCM-41 e do MCM-41-NH ₂	35
FIGURA 4.1.2.1 Curvas da TGA para série de membranas modificadas.....	37
FIGURA 4.1.2.2 Curvas da DTGA para série de membranas modificadas.....	37
FIGURA 4.1.2.1 Curvas de DSC para a série de membranas modificadas com MCM-41-NH ₂	39
FIGURA 4.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura obtidas das seções transversais das membranas poliméricas de: a) PEI pura, b) PEI/MCM-41-NH ₂ 1,0%, c) PEI/MCM-41-NH ₂ 2,5%, d) PEI/MCM-41-NH ₂ 5,0%, e) PEI/MCM-41-NH ₂ 7,5% e f) PEI/MCM-41-NH ₂ 10,0%.	41
FIGURA 4.1.2.2 Imagens de EDS das análises de MEV-EDS obtidas das seções transversais das membranas poliméricas de: a) PEI pura, b) PEI/MCM-41-NH ₂ 1,0%, c) PEI/MCM-41-NH ₂ 2,5%, d) PEI/MCM-41-NH ₂ 5,0%, e) PEI/MCM-41-NH ₂ 7,5% e f) PEI/MCM-41-NH ₂ 10,0%.	43
FIGURA 4.1.2.1 Variação da massa de água permeada através das membranas poliméricas em função do tempo de ensaio.....	45
FIGURA 4.1.2.1 Espectro na região do ultravioleta-visível dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol.	46
FIGURA 4.1.2.2 Curva de calibração da absorbância pela concentração de corante na solução.....	47
FIGURA 4.1.2.3 Representação esquemática da contribuição que cada efeito exerce sobre a soma dos quadrados dos efeitos para o corante vermelho de remazol.....	49
FIGURA 4.1.2.4 Gráfico dos efeitos <i>versus</i> valor de z para o planejamento fatorial do corante vermelho de remazol.....	50
FIGURA 4.1.2.5 Superfícies de resposta observadas na adsorção do corante vermelho de remazol pelo MCM-4-NH ₂ , aonde são mostradas a tendências dos efeitos 1 e 2.	51
FIGURA 4.1.2.6 Superfícies de resposta observadas na adsorção do corante vermelho de remazol pelo MCM-4-NH ₂ , aonde são mostradas a tendências dos efeitos 2 e 3.	51

FIGURA 4.1.2.7 Superfícies de resposta observadas na adsorção do corante vermelho de remazol pelo MCM-4-NH ₂ , aonde são mostradas a tendências dos efeitos 1 e 3.	52
FIGURA 4.1.2.8 Representação esquemática da contribuição que cada efeito exerce sobre a soma dos quadrados dos efeitos para o corante azul brilhante de remazol.	55
FIGURA 4.1.2.9 Gráfico dos efeitos <i>versus</i> valor de z para o planejamento fatorial do corante azul brilhante de remazol.	56
FIGURA 4.1.2.10 Superfícies de resposta observadas na adsorção do corante azul brilhante de remazol pelo MCM-4-NH ₂ , aonde são mostradas a tendências dos efeitos 1 e 2.	57
FIGURA 4.1.2.11 Superfícies de resposta observadas na adsorção do corante azul brilhante de remazol pelo MCM-4-NH ₂ , aonde são mostradas a tendências dos efeitos 2 e 3.	57
FIGURA 4.1.2.12 Superfícies de resposta observadas na adsorção do corante azul brilhante de remazol pelo MCM-4-NH ₂ , aonde são mostradas a tendências dos efeitos 1 e 3.	58
FIGURA 4.1.2.13 Ilustração esquemática da interação do corante de remazol com o NH ₂ -MCM-41	59
FIGURA 4.1.2.14 Isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich: A) corante vermelho de remazol e B) corante azul brilhante remazol. Condições: 0,05 g de MCM-41-NH ₂ , 5 mL de corante em pH2 (nas concentrações de 10, 50, 90, 120 e 150 mg.L ⁻¹), temperatura de 25 °C, tempo de contato de 5 horas e agitação de 400 rpm.	60
FIGURA 4.1.2.15 Quantidade de corante adsorvida pelo tempo. Condições: massa de adsorvente igual 0,05 g, volume de corante igual 5 mL, concentração de corante igual 120 mg/L, pH 2 e agitação de 400 rpm.	62
FIGURA 4.1.2.16 Da direita para esquerda temos a solução depois e antes da adsorção com MCM-41-NH ₂ dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol.	62
FIGURA 4.1.2.1 Média da duplicata do decaimento livre da indução (do inglês <i>free induction decay</i> – FID), feitas no equipamento ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT), das soluções de Cr (III) em diferentes concentrações (500, 400, 300, 200 e 100 mg.L ⁻¹): A) antes do processo adsorativo e B) depois do processo adsorativo com o MCM-41-NH ₂	63
FIGURA 4.1.2.2 Curva de calibração da intensidade do sinal pela concentração de Cr (III) na solução.	64

FIGURA 4.1.2.3 Isoterma de Adsorção: A) de Langmuir a 27 °C e B) de Freundlich a 25°C.....	65
FIGURA 4.1.2.1 Célula de ultrafiltração (STEWART <i>et al.</i> , 2008).....	67

RESUMO

MATERIAIS MESOPOROSOS E SUAS MEMBRANAS NA REMOÇÃO DE CORANTES ORGÂNICOS PROVENIENTES DA INDÚSTRIA TEXTIL

A industrialização levou ao aumento considerável do número de poluentes. Dentre as principais atividades industriais geradoras de poluentes orgânicos estão as indústrias têxteis, as quais consomem um volume significativo de água que se tornam coloridas no processo de tingimento devido à presença de corantes que não se fixam na fibra. Os curtumes também geram grande quantidade de efluentes, com alta quantidade de produtos tóxicos como o cromo. Logo, há o interesse no desenvolvimento de um sistema de remediação que mitigue tais riscos ambientais. Neste trabalho sintetizou-se, pelo método de *post-grafting*, o material mesoporoso MCM-41 da família *M41S*, e o material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂, bem como prepararam-se membranas poliméricas de matriz mista (MMMs) baseadas em polieterimida (PEI) e em materiais mesoporosos. Foram avaliadas as capacidades de adsorção dos materiais mesoporosos na remoção dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol provenientes da indústria têxtil e também para o cromo (III) muito utilizado na indústria de cortume, além de se verificar a possibilidade do uso das membranas produzidas na separação desses corantes. Os materiais mesoporosos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); ressonância magnética nuclear no estado sólido de ¹³C e de ²⁹Si (RMN); adsorção/dessorção física de nitrogênio; microscopia eletrônica de transmissão (TEM); espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e análise termogravimétrica (TGA). A quantificação da adsorção dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol foi feita por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) levando em conta as variáveis concentração inicial de adsorvato, pH, quantidade de adsorvente, tempo e funcionalização em conjunto. A quantificação da adsorção de cromo (Cr III) foi feita por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT). Os resultados de remoção de corantes utilizando os materiais mesoporosos mostraram uma maior eficiência para o MCM-41-NH₂ em concentrações iniciais baixas, pH baixo e uma quantidade alta de adsorvente. Foi observado mais de 87% de adsorção para o corante vermelho de remazol e mais de 99% de adsorção para o corante azul brilhante de remazol. Os resultados prévios de remoção de íons cromo (III) utilizando o MCM-41-NH₂ mostraram-se eficientes, tendo mais de 75% de adsorção. A membrana de PEI e as

MMMs de PEI/MCM-41-NH₂ foram caracterizados por FTIR; TGA; calorimetria de varredura exploratória (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram também analisadas as propriedades de transporte de vapor de água (WVT) e permeação. Foi observado também, que as membranas possuem uma característica de barreira para os corantes.

Palavras-chave: Mesoporoso, MCM-41, MCM-41-NH₂, corantes têxteis, remazol, cromo, membranas de matriz mista, PEI.

ABSTRACT

MESOPOROUS MATERIALS AND THEIR MEMBRANES IN THE REMOVAL OF ORGANIC DYES FROM THE TEXTILE INDUSTRY

Industrialization has led to a considerable increase in the number of pollutants. The main industrial companies that generate organic pollutants are the textile industries, which consume a significant volume of water that is colored in the dyeing process due to the presence of dyes that are not fixed in the fiber. Tanneries also generate large amounts of effluents, with high amounts of toxic products such as chromium. Therefore, there is interest in developing an environmental risk mitigation remediation system. In this work, the mesoporous material MCM-41 of the M41S family, and the functionalized mesoporous material MCM-41-NH₂, were synthesized, by the post-grafting method, as well as the preparation of mixed matrix membranes (MMMs). The adsorption capacities of mesoporous materials were evaluated in the removal of remazol red and bright blue remazol dyes, as well as the possibility of using the membranes produced in the struggle of these dyes. The mesopores were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR); Solid Nuclear Magnetic Resonance of ¹³C and ²⁹Si (NMR); chemical adsorption/desorption of nitrogen; Transmission Electron Microscopy (TEM); Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS) and Thermogravimetric analysis (TGA). The adsorption quantification of the remazol red and bright blue remazol dye was performed by Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-vis) taking into account the initial adsorption variables, pH, amount of adsorbent, time and functionalization together. The quantification of chromium adsorption (Cr III) was performed by Nuclear Magnetic Resonance in the Time Domain (NMR-DT). Dye removal indicators using mesoporous materials have a higher efficiency for MCM-41-NH₂ at low dye concentration, low pH and a high amount of adsorbent. It was more than 87% adsorption to the remazol red dye and more than 99% adsorption to the bright blue remazol dye. The previous results on the removal of Cr (III) using MCM-41-NH₂ were shown to have more than 75% adsorption. The membranes of PEI and MMMs of PEI/MCM-41-NH₂ were characterized by FTIR; TGA; Exploratory Scanning Calorimetry (DSC) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Water Vapor Transport (WVT) and permeation properties were also analyzed. It has also been observed, that the membranes have a barrier characteristic for the dyes.

Keywords: Mesoporous, MCM-41, MCM-41-NH₂, textile dyes, remazol, chromium, mixed matrix membranes, PEI.

Sumário

1.	Introdução e justificativa.....	1
1.1.	Indústria Têxtil e corantes.....	1
1.2.	Curtume e cromo	5
1.3.	Materiais mesoporosos	7
1.4.	Membranas Poliméricas.....	10
1.5.	Polieterimida (PEI)	11
2.	Objetivos	12
2.1.	Objetivos Gerais	12
2.2.	Objetivos específicos	12
3.	Materiais e Métodos.....	12
3.1.	Materiais	12
3.2.	Procedimento de Síntese.....	13
3.2.1.	Síntese dos materiais mesoporosos MCM-41 e MCM-41-NH ₂	13
3.2.2.	Síntese das membranas de matriz mista	16
3.3.	Caracterizações dos materiais.....	17
3.3.1.	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	18
3.3.2.	Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ¹³ C e de ²⁹ Si	18
3.3.3.	Adsorção de Nitrogênio.....	18
3.3.4.	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	20
3.3.5.	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)	20
3.3.6.	Análise termogravimétrica (TGA).....	20
3.3.7.	Calorimetria de varredura exploratória (DSC)	21
3.3.8.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	21
3.4.	Ensaio de transporte dos materiais mesoporosos	21
3.4.1.	Adsorção dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol utilizando material mesoporoso	21
3.4.2.	Adsorção de cromo (Cr III)	23
3.5.	Ensaio de transporte das membranas poliméricas.....	24
3.5.1.	Transporte de vapor de água (WVT - <i>Water Vapor Transport</i>).....	24
3.5.2.	Permeação dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol utilizando a membrana de PEI e as MMMs baseadas em PEI e MCM-41-NH ₂	25
4.	Resultados e discussão	26
4.1.	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....	26
4.1.1.	MCM-41 e MCM-41-NH ₂	26
4.1.2.	PEI e PEI-MCM-41-NN ₂	28
4.2.	Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ¹³ C e de ²⁹ Si.....	30

4.3.	Adsorção de Nitrogênio	33
4.4.	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	34
4.5.	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	34
4.6.	Análise termogravimétrica (TGA).....	36
4.7.	Calorimetria de varredura exploratória (DSC)	38
4.8.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
4.9.	Permeação ao vapor de água (WVT - <i>Water Vapor Transmission</i>)	44
4.10.	Adsorção dos corantes vermelho de remazol e azul	46
4.11.	Estudo de adsorção Cr (III)	63
4.12.	Permeação dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol utilizando a membrana de PEI e as MMMs baseadas em PEI e MCM-41-NH ₂	66
5.	Conclusão	67
6.	Referências	68

1. Introdução e justificativa

O crescimento da população, a rápida industrialização e o avanço contínuo de tecnologias levaram a um aumento considerável do número de poluentes orgânicos e inorgânicos existentes em vários recursos naturais durante as últimas décadas. No entanto, esse crescimento não foi observado no desenvolvimento de tecnologias que permitam a remoção e/ou purificação dos efluentes industriais antes que estes sejam descartados de maneira inadequada no meio ambiente (LAM, SIN e MOHAMED, 2016; VILLALOBOS, CID e GONZÁLEZ, 2016). Logo, há uma importante oportunidade no desenvolvimento de sistemas de remediação que mitiguem os riscos ambientais. O uso de materiais mesoporosos, em especial o MCM-41-NH₂, e suas membranas mostram-se interessante para remoção de corantes provenientes da indústria têxtil por suas características.

1.1. Indústria Têxtil e corantes

Dentre as principais atividades industriais geradoras de poluentes orgânicos estão as indústrias têxteis, que lançam efluentes líquidos contendo principalmente um alto teor de corantes orgânicos sintéticos, os quais, na maioria das vezes, são lançados nos rios sem um tratamento adequado, podendo assim causar uma destruição da vida aquática (OLIVEIRA, 2003; LAM, SIN e MOHAMED, 2016; VAIANO *et al.*, 2016). Além disso, os processos de tratamento de água não prevêm a remoção de corantes.

As indústrias têxteis consomem um volume significativo de água nos processos de tingimento e acabamento das fibras. Estas águas são altamente coloridas devido a presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento, o que representa cerca de 80% da descarga total da indústria têxtil, afetando o processo de fotossíntese devido à ocorrência da diminuição da transparência da água e dificultando, assim, a entrada dos raios solares (ROSA, 2009; WU *et al.*, 2016).

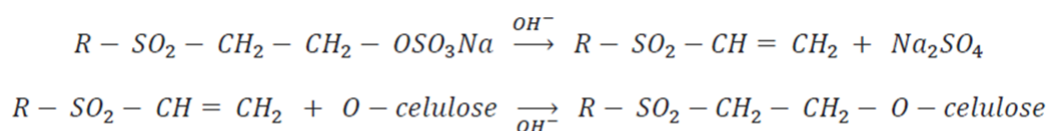
Os corantes são compostos químicos orgânicos coloridos que absorvem luz visível seletivamente devido a presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila, os quais podem ser divididos em duas partes principais: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Desta forma, eles são classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o modo de fixação da molécula na fibra. Assim, o grupo cromóforo pode ser classificado como:

antraquinona, nitro ou azo, sendo que o último é mais amplamente usado. Já o modo de fixação dos corantes pode ser classificado em: reativos, diretos, azóicos, ácidos, corantes a cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores, no entanto, os reativos são os mais utilizados mundialmente (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os corantes sintéticos são compostos xenobióticos e os sistemas naturais de micro-organismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbias e/ou anaeróbias, haja vista, que a degradação destes corantes se processa muito lentamente (ROSA, 2009). Logo, o descarte de águas residuais provenientes das indústrias têxteis para o meio ambiente, sem um tratamento eficaz, impõe sérios danos à vida aquática e à saúde humana, pois muitos corantes, especialmente os reativos, que são assunto deste trabalho, são espécies recalcitrantes, não-biodegradáveis, estáveis a agentes oxidantes e a luz, tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos, isto se deve a sua estrutura aromática complexa (DALVAND *et al.*, 2016; VILLALOBOS, CID e GONZÁLEZ, 2016; LI *et al.*, 2016).

Os corantes vinilsulfona, também conhecidos como remazol, pois foram introduzidos pela primeira vez no mercado pela marca registrada Remazol[®], são do tipo reativo, ou seja, contêm um grupo eletrofílico que pode formar uma ligação covalente com grupos hidroxila em fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis em fibras proteicas e também com grupos amino em poliamidas (GUARATINI e ZANONI, 2000). Os corantes reativos podem conter no grupo cromóforo a função azo ou antraquinona, por isso nesse trabalho foi escolhido trabalhar com o corante vermelho de remazol, o qual possui a função azo e com o azul de remazol, que possui a função antraquinona. Esses dois corantes possuem como grupo reativo a sulfatoetilsulfonila e a reação química para a fixação desses corantes à fibra requer uma prévia eliminação do grupo sulfato do corante em meio básico, gerando o composto vinilsulfona, e, então, tem-se a substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila no caso de fibra celulósica como mostrado na FIGURA 1.1.1 A) (GUARATINI e ZANONI, 2000). O corante vermelho de remazol também possui o grupo reativo monoclorotriazinila que tem o cloro do corante retirado para se ligar covalentemente com a fibra celulósica como mostrado na FIGURA 1.1.1 B) (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A) Sulfatoetilsulfonila



B) Monoclorotriazinila

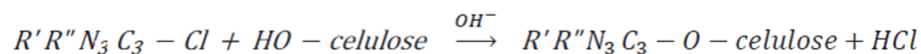


FIGURA 3.2.1.1 Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo A) sulfatoetilsulfona e o grupo B) monoclorotriazinila como centro reativo da molécula (GUARATINI e ZANONI, 2000).

O corante vermelho de remazol é classificado como corante reativo e está incluído no grupo dos azocorantes, sendo muito utilizado no tingimento de fibras têxteis, o mesmo apresenta a fórmula química $C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{18}S_6$, conforme mostrado na FIGURA 1.1.2.

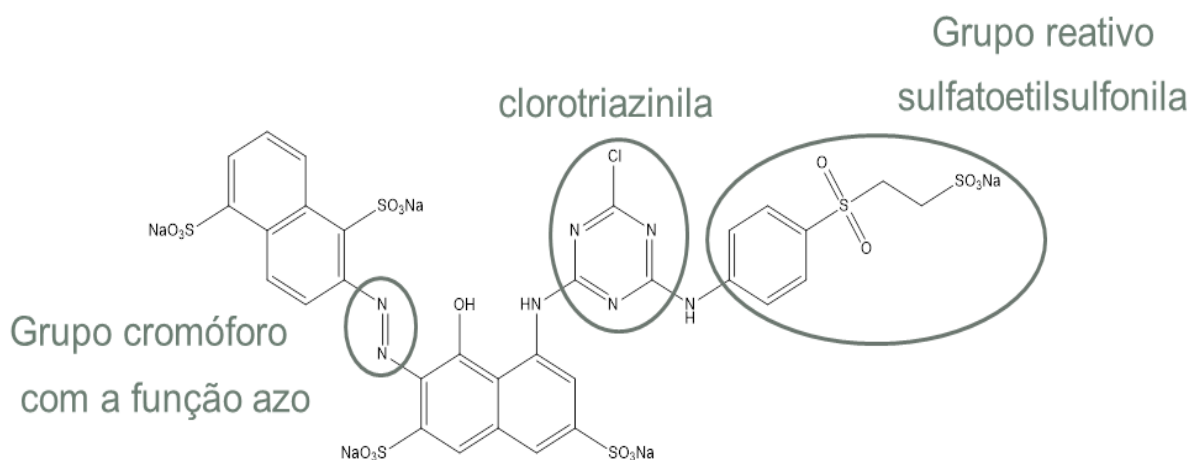


FIGURA 3.2.1.2 Estrutura do vermelho de remazol. Fonte: Autoria própria.

Já o corante azul brilhante de remazol, também é classificado como corante reativo e muito utilizado no tingimento de fibras têxteis, no entanto, possui a função antraquinona como grupo cromóforo, o mesmo apresenta a fórmula química $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$, conforme mostrado na FIGURA 1.1.3.

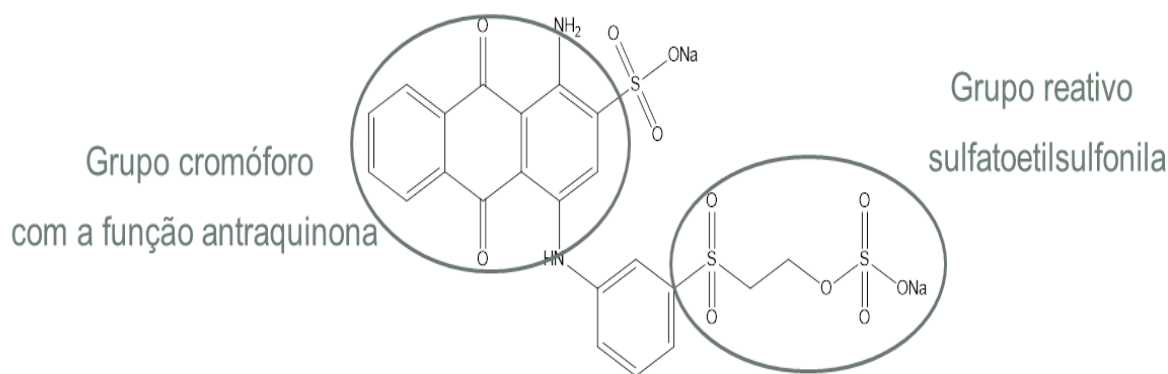


FIGURA 3.2.1.3 Estrutura do azul brilhante de remazol. Fonte: Autoria própria.

A resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 357/2005 estabelece que não é permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis.

Vários métodos físicos, químicos e biológicos têm sido propostos para o tratamento de efluentes advindos da indústria têxtil, sendo que os mais utilizados são: oxidação biológica e química, coagulação, fotocatalise, adsorção, filtração por membranas de troca iônica, radiação por UV, floculação por Fe(II)/Ca(OH)₂, degradação fotocatalítica, Fenton degradação, dentre outras (BALDISSRELLI, 2006; HU, HASHEMI e MORSALI, 2016; RAJESH *et al.*, 2016). No entanto, alguns destes métodos apresentam muitas desvantagens, que vão desde o alto custo de utilização até a geração de muito lodo residual, haja vista, que os métodos de degradação podem formar produtos de degradação mais tóxicos do que os próprios corantes, como por exemplo, a formação de aminas aromáticas (KHALED, *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2016; VILLALOBOS, CID e GONZÁLEZ, 2016; LI *et al.*, 2016).

Dentre os métodos citados, a adsorção é um dos métodos mais eficientes e viáveis para remoção de corantes de efluentes têxteis, devido à alta eficiência, baixo custo, facilidade de operação, insensibilidade aos poluentes tóxicos, baixo consumo de energia e, principalmente, pela pouca geração de resíduos e pela possibilidade de reutilização do material adsorvente e do próprio corante removido (KHALED, *et al.*, 2009; MU, WANG, 2016; ROSALES *et al.*; PUCHANA-ROMERO *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2016). Alguns trabalhos reportam a remoção de corante em meio aquoso a partir da utilização de diversos materiais adsorventes, como pode ser visto na TABELA 1.1.1.

TABELA 1.1.1 Algumas referências sobre a utilização de materiais absorventes para a remoção de corantes de meios aquosos

Material removedor	Tipo de corante	Referência
Casca de laranja seca	Yellow 12	KHALED, <i>et al.</i> , (2009)
Óxido de grafeno	Corantes do tipo azo	RAJESH <i>et al.</i> , (2016)
Carvão ativo	Proveniente da indústria de couro	PUCHANA-ROMERO <i>et al.</i> , (2016)
Nanopartículas de CoFe_2O_4	Corantes aniônicos	YAVARI <i>et al.</i> , (2016)

Outros trabalhos também utilizam sílica e/ou materiais micro/mesoporosos a base de sílica para remoção de corantes, sendo que os principais materiais utilizados são: nanofibras de SiO_2 (BATOOL *et al.*, 2016) SBA-16 (CHAUDHURI *et al.*, 2016), NiO/MCM-41 (XIA *et al.*, 2015), Mn_2O_3 /MCM-41 (HAN *et al.*, 2014), Al-MCM-41 (BOUKOUSSA, HAMACHA e MORSILI, 2013; GUAN *et al.*, 2016), MCM-22 (WANG, LI e XU, 2016), MCM-41 (LEE *et al.*, 2007), NH_2 -MCM-41 (SANTOS *et al.*, 2013a). Assim, os materiais mesoporosos possuem grande importância na atividade industrial como catalisadores, suportes catalíticos, sensores ópticos, dispositivos para liberação controlada de fármacos, adsorventes, entre outros (QIN, MA e LIU, 2009; VIDAL *et al.*, 2011; YANG e GUAN, 2011; ZHOU *et al.*, 2011; KAMARUDIN e ALIAS, 2013).

1.2. Curtume e cromo

Os curtumes possuem grande importância econômica para o Brasil, líder mundial na exportação de couro, pois sua produção representa cerca de 1% do produto interno bruto brasileiro (PIB). Contudo, geram elevada quantidade de efluentes, de 30 a 35 litros por quilograma de material, com alta quantidade de produtos tóxicos, tal como o cromo (GODECKE *et al.*, 2012). O sulfato de cromo III, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ é o principal agente curtente, promovendo o enrijecimento e garantindo, assim, a preservação do produto final (FREITAS *et al.*, 2006).

O cromo (Cr) está presente no meio ambiente principalmente na sua forma hexavalente (VI) e trivalente (III). É considerado um metal essencial, possuindo uma relação com a insulina e o metabolismo de glicose, sendo, também, utilizado na

prescrição de dietas de emagrecimento. Sua carência pode causar distúrbios como problemas de crescimento e seu excesso pode causar problemas renais, dentre outros (MORANDIM-GIANNETTI *et al.*, 2017). O Cr (VI) é considerado o mais tóxico, porém, segundo YUN *et al.* (2001), o Cr (III) também pode causar problemas como alergias na pele e câncer em seres humanos e, segundo SETHUNATHAN *et al.* (2005), em alguns casos, pode ser oxidado por certas bactérias ou pela presença de óxido manganês no ambiente para o estado mais carcinogênico e mutagênico Cr (VI). Tem efeito de bioacumulação no meio ambiente e na cadeia alimentar, onde são absorvidos pelos seres em concentrações muito maiores do que as de seu lançamento inicial (FREITAS *et al.*, 2006). A resolução CONAMA 357/2005, estabelece que a concentração máxima encontrada deste metal em água doce seja de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

O tratamento de efluente com cromo é importante, porque permite reduzir a concentração do elemento e atingir o nível permitido pelos padrões de emissão. Na literatura encontram-se várias técnicas de tratamento de efluentes contendo metais pesados como precipitação, oxidação ou redução, filtração, troca iônica, tratamento eletroquímico, dentre outros. Entretanto, muitas vezes são inviáveis devido ao custo de operação e dos materiais utilizados, e por estes muitas vezes gerarem resíduos mais tóxicos (SOUZA *et al.*, 2012). Alguns trabalhos reportam a remoção de cromo a partir da utilização de diversos materiais adsorventes, como pode ser visto na TABELA 1.2.1.

TABELA 1.2.1 Algumas referências sobre a utilização de materiais adsorventes para a remoção de cromo.

Material removedor	Valência do cromo	Referência
Quitosana modificada com biguanida de polihexametileno	VI	ASLANI <i>et al.</i> , 2018
Poli(tanino-tetrathylenepentamine)-poliacrilamida-óxido de grafeno	VI	ZHANG <i>et al.</i> , 2018
Micro-ondas	VI	DENG <i>et al.</i> , 2018
Poli(arileno-éter-nitrilo)/polipirrol sulfonado	VI	ZHAN <i>et al.</i> , 2018
Líquido iônico: cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	VI	HAO <i>et al.</i> , 2018

A adsorção por meio de MCM-41-NH₂ mostra-se interessante devido ao seu baixo custo, facilidade de produção e alta capacidade adsorptiva.

A quantificação por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) foi preferida neste trabalho por ter vantagens devido a rapidez na análise, a mínima ou nenhuma preparação de amostra, a não destruição da amostra gerando subprodutos, a

não ser uma análise invasiva podendo ser realizada em frascos lacrados, a não precisar de operador especializado, ao baixo custo de equipamento, manutenção e de análise, além de ser uma técnica com um grande campo em desenvolvimento (GARCIA, 2015).

1.3. Materiais mesoporosos

No início da década de 90, os materiais mesoporosos começaram a atrair o interesse da indústria, pelo fato da grande acessibilidade melhorada de seus poros, da alta área superficial, permitindo que moléculas mesoméricas possam entrar no sistema de poros, serem processadas lá e depois deixem o sistema, e a capacidade de ancorar diferentes funcionalidades químicas na sua superfície (TAGUCH e SCHÜTH, 2005; SANTOS, 2012; LINEARES *et al.*; 2014). Em 1992, cientistas da companhia de petróleo *Mobil Oil Coporation* desenvolveram uma família de peneira molecular mesoporosa, a *M41S (Mobil 41 Synthesis)*. A mesoestrutura ordenada com arranjo de poros hexagonal, MCM-41, pertence a esta família, bem como a com arranjo de poros cúbico, MCM-48 e a com arranjo de poros lamelar, MCM-50 (FIGURA 1.3.1), sendo a sigla MCM a abreviatura de *Mobil Composition of Matter* (KRESGE *et al.*, 1992; TAGUCH e SCHÜTH, 2005; SANTOS, 2012).

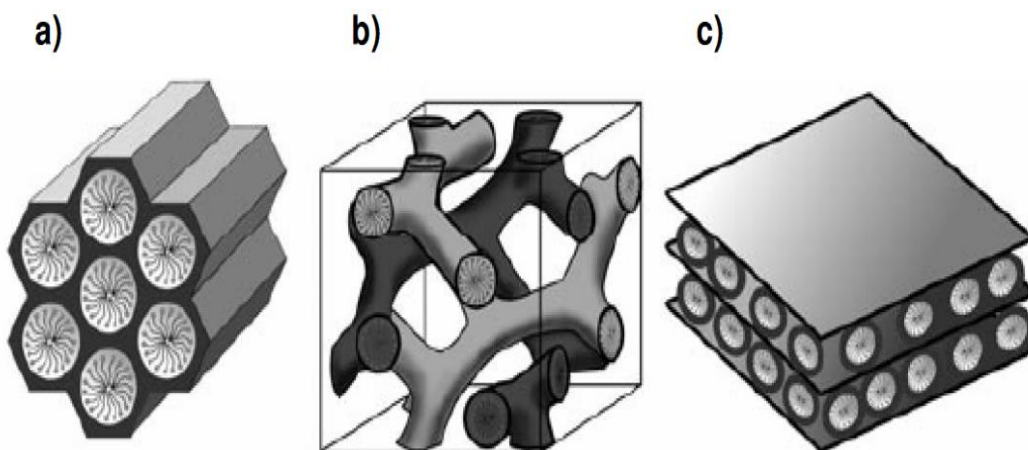


FIGURA 3.2.1.1 Esquema das estruturas dos materiais mesoporosos da família *M41S*: a) MCM-41(hexagonal), b) MCM-48 (cúbico) e c) MCM-50 (lamelar), extraído de (HOFFMANN *et al.*, 2006).

Os materiais mesoporosos da família *M41S* possuem como principais características: elevado volume de poros (aproximadamente $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), distribuição de tamanho de poros entre 1,8-10 nm e elevados valores de área superficial específica

(CORMA *et al.*, 1995; MARCILLA *et al.*, 2011). Tais características de possibilidade de ajustar o tamanho dos poros foram fundamentais no intuito inicial da *Mobil* no desenvolvimento desses sólidos, que era superar a restrição no uso dos materiais zeolíticos de alumínio silicatos com distribuição muito estreita de microporos de 0,4 a 1,4 nm (BECK *et al.*, 1992; LINEARES *et al.*, 2014). A composição dessa nova classe de material também deu a possibilidade de ajustar a sua composição para uma aplicação desejada mais específica, pois o interior dos poros possuem grupos silanóis (Si-OH), que permitem a imobilização/funcionalização de grupos funcionalizantes de acordo com a sua aplicação.

Da família *M41S* a mesoestrutura mais estudada é a MCM-41, formado por poros uniformes, controlados e cilíndricos, de sílica amorfa variando entre 1,0 e 10 nm o diâmetro e com volumes maiores que $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, com elevada área superficial, alta estabilidade térmica, mecânica e hidrotérmica, além da possibilidade de controlar sua hidrofobicidade e acidez (MELO *et al.*, 1999). Características tais que tornam este material de grande interesse na área de catalisadores e biocombustíveis (TAGUCHI e SCHÜTH, 2005; LEE e THOMSON, 1993; SILVA *et al.*, 2012), de liberação controlada de fármacos e regeneração de tecido ósseo (VALLET-REGÍ *et al.*; 2001 e 2006; SOUZA, 2009; MANZANO e VALLET-REGÍ, 2010; MOHALLEM e SOUZA, 2011), na de luminescência (HUO *et al.*; 1994; FRASCH *et al.*, 2000) e, principalmente, na sua aplicação como adsorvente na remoção de compostos xenobióticos (ZHAO *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2013b; COSTA *et al.*, 2014).

O MCM-41 é sintetizado (FIGURA 1.3.2) utilizando-se uma fonte de sílica, um surfactante, um ácido ou uma base como catalisadores e água. O surfactante age como um molde (*template*) na formação das paredes da sílica, baseada em interações eletrostáticas entre o surfactante e as espécies da sílica e o diâmetro dos poros pode ser controlado através da variação do tamanho da cadeia carbônica do surfactante, o qual é removido da estrutura do material através de uma calcinação ou extração com solvente (KRESGE *et al.*, 1992). Logo, é de grande interesse a incorporação de grupos orgânicos dentro da estrutura inorgânica do MCM-41 para uma associação entre as propriedades dos seus componentes (HOFFMANN *et al.*, 2006). Existem três vias de síntese de materiais híbridos mesoporosos a base de unidades de sílica organicamente funcionalizados (FIGURA 1.3.3), a funcionalização pós-sintética (*post-grafting*), a co-condensação (síntese direta) e a preparação de periódicos mesoporosos de organo-sílicas

(PMOs) (HOFFMANN *et al.*, 2006; COSTA *et al.*, 2014 e 2015).

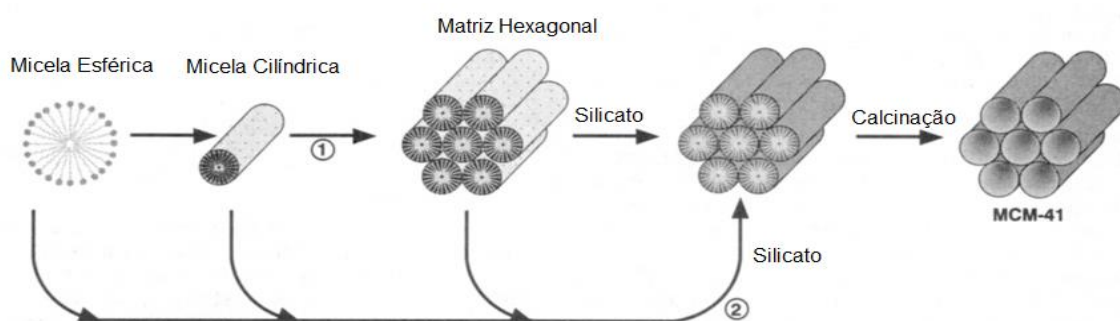


FIGURA 3.2.1.2 Mecanismo para a formação do MCM-41, em 1) iniciado por cristais líquidos e em 2) iniciado por ânions silicato (BECK *et al.*, 1992).

Vias disponíveis para a síntese de materiais híbridos porosos à base de unidades de organosilica

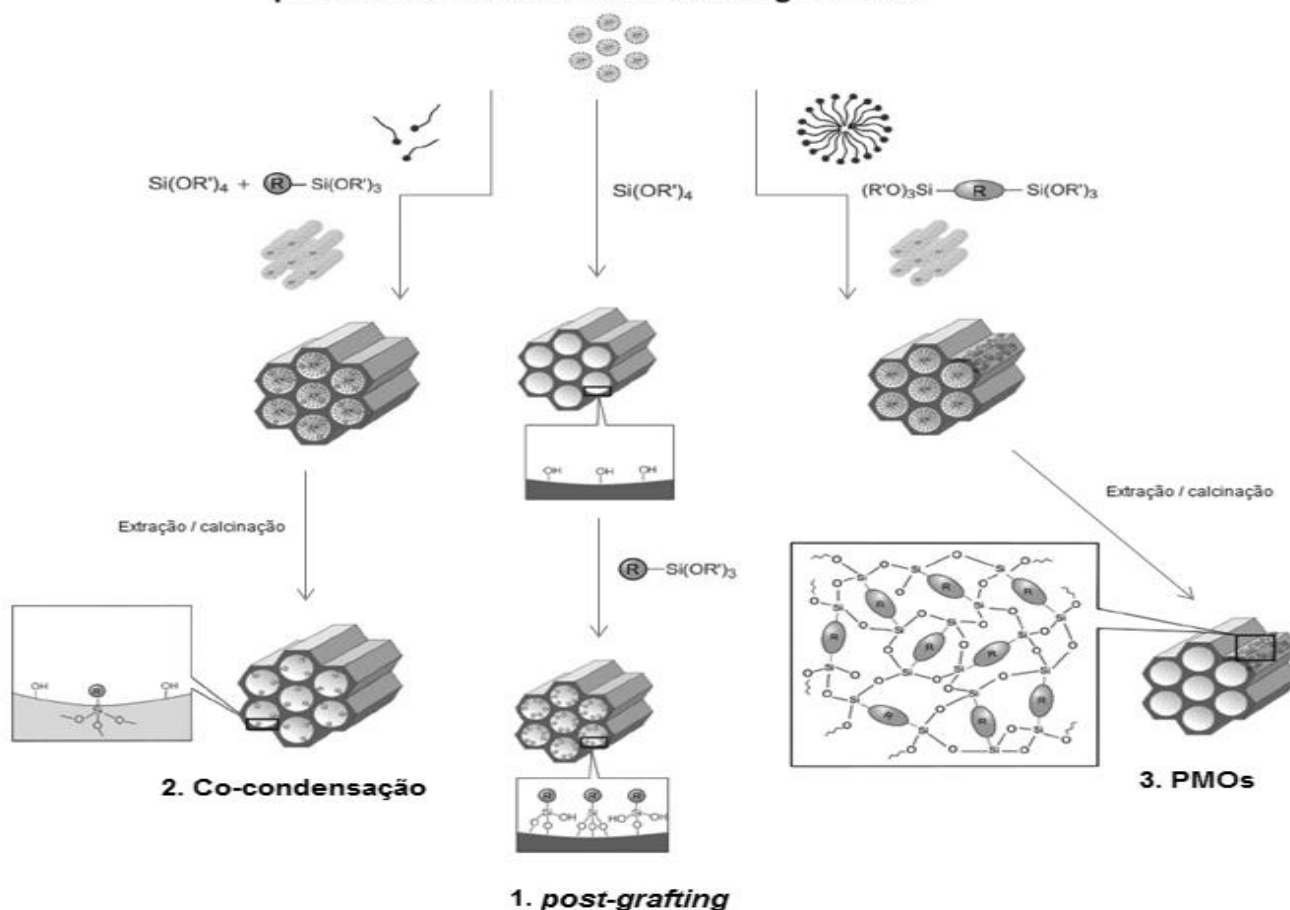


FIGURA 3.2.1.3 Vias disponíveis para a síntese de materiais híbridos porosos à base de unidades de organo-sílica: 1) Funcionalização pós-sintética de sílica (*post-grafting*), 2) Co-condensação (síntese direta) e 3) Preparação de periódicos mesoporosos de organo-sílicas (PMOs), extraído de (HOFFMANN *et al.*, 2006).

1.4. Membranas Poliméricas

Muitos trabalhos na literatura relatam o estudo de membranas poliméricas em processo de separação e/ou adsorção de compostos xenobióticos (YIN *et al.*, 2012; DAI *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2016; SHARMOUTSOS, TAMIOLAKIS e FROUDAKIS, 2016; ZHANG, GAO e ZHU, 2016). Este vasto estudo é decorrente de sua eficiência energética e da simplicidade de preparação destas membranas poliméricas, fazendo com que estas sejam extremamente atraentes para aplicações em processos de separação, pois as membranas poliméricas têm a capacidade de passar seletivamente um componente de uma mistura, enquanto rejeita os outros. Além do mais, possuem uma série de vantagens em relação aos processos convencionais, haja vista que as mesmas são mais compactas e eficientes, de baixo gasto de energia e apresentam tecnologia verde e econômica (BERTELLE *et al.*, 2006; SCHOLES, SANDRA e STEVENS, 2008; BRUNETTI *et al.*, 2010).

Assim, visando o melhoramento das propriedades de separação das membranas poliméricas, tem-se aplicado a modificação dessas membranas com a incorporação de agentes de preenchimento e esse método é chamado de membranas de matriz mista (MMMs), o qual combinam as propriedades dos materiais de preenchimento com as propriedades mecânicas e de processamento dos polímeros (KIN, PECHER e MORAND, 2006; CHUNG *et al.*, 2007). Haja vista, a tendência atual em membranas poliméricas é a incorporação de material de preenchimento como nanopartículas (JOMEKIAN *et al.*, 2011). Diferentes tipos de materiais têm sido amplamente utilizados como materiais de preenchimento para esse fim, incluindo materiais zeolíticos (MAHAJAN e KOROS, 2000; LI *et al.*, 2006; PECHAR *et al.*, 2006), peneiras moleculares de carbono (VU, KOROS e MILLER, 2003a; VU, KOROS e MILLER 2003b), nanotubos de carbono (CHUNG *et al.*, 2003) e estruturas metaloorgânicas (BASU, CANO-ORDENA e VANKELECOM, 2011; PEREZ *et al.*, 2009). Assim, é importante frisar que o desempenho das MMMs é influenciado por vários fatores, sendo que os principais são: 1) propriedades intrínsecas da matriz polimérica e dos agentes de preenchimento, 2) compatibilidade entre a matriz polimérica e as partículas de preenchimento e 3) do processo/método de formação da membrana (KHAN *et al.*, 2010).

1.5. Polietirimida (PEI)

A Polietirimida (PEI) foi introduzida no mercado em 1982 pela General Electric Co. com o nome comercial de ULTEM[®]. É uma poliimida da classe dos heterociclos, as unidades imida propiciam as propriedades de grande performance, enquanto que as ligações éter flexível permitem as características de fluxo e boa processabilidade. A mesma é classificada como um termoplástico de engenharia amorfo com alta resistência ao calor, alta rigidez, devido a estabilidade da ligação imida, excelente propriedade mecânica, transparência e hidrofobicidade necessária para a aplicação desejada neste trabalho. Devido a estas características, o PEI tem sido bastante utilizado como polímero termorresistente em diversas aplicações (LIAW *et al.*, 2002; HAMCIUC *et al.*, 2016), além de apresentar boas propriedades para formação de filmes e processamento de membranas (AHMAD, OLATUNJI e JAWAD, 2017).

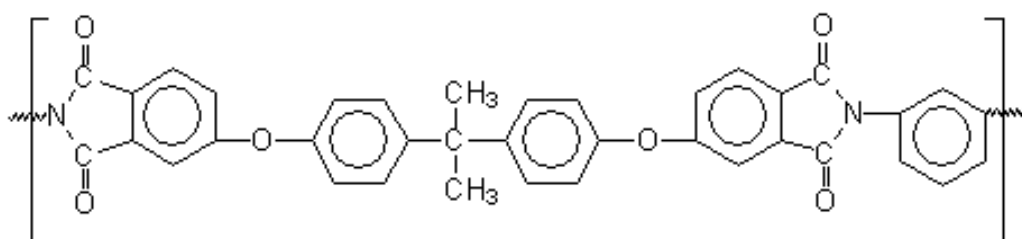


FIGURA 3.2.1.1 Fórmula estrutural da PEI.

Diante do que já fora exposto, a utilização do MCM-41 e dos materiais mesoporosos da família M41S como materiais de preenchimento em membranas poliméricas se apresenta como uma proposta promissora para utilização de MMMs em processos de remediação ambiental, isto devido as propriedades estruturais já citadas dos materiais mesoporosos. Logo, neste trabalho pretende-se sintetizar e caracterizar os materiais mesoporosos MCM-41 e o funcionalizado MCM-41-NH₂ da família M41S, bem como, a preparação de MMMs com esses materiais mesoporosos de enchimento para serem utilizados na remoção de corantes reativos da indústria têxtil. Além de realizar um estudo prévio da adsorção do MCM-41-NH₂ para o Cr(III) utilizado na indústria de curtume.

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

Neste trabalho pretende-se avaliar a capacidade de adsorção dos materiais mesoporosos MCM-41 e MCM-41-NH₂, e das MMMs baseadas em PEI e MCM-41-NH₂ na remoção dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol provenientes da indústria Têxtil. Também pretende-se avaliar a capacidade de adsorção do MCM-41-NH₂ para o Cr(III) muito utilizado na indústria de curtume.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar por rota hidrotérmica o material mesoporoso MCM-41 e pelo método de *post-grafting* fazer a funcionalização para a obtenção do MCM-41-NH₂, bem como fazer a caracterização desses materiais;
- Preparar e caracterizar as MMMs baseadas em polieterimida e os materiais mesoporosos baseados em MCM-41-NH₂.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Os reagentes utilizados (TABELA 3.1.1) na síntese dos materiais mesoporosos baseados em MCM-41 e das membranas de matriz mista foram utilizados sem purificações prévias.

TABELA 3.1.1 Regentes utilizados.

Reagentes	Fórmula Química	M (g.mol ⁻¹)	Procedência
Bometo de cetiltrimetilamônia (CTABr)	C ₁₉ HBrN	364,40	Vetec
Tetraetilortossilicato (TEOS)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	208,33	Aldrich
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	92,14	Aldrich
Acetona	(CH ₃) ₂ CO	58,08	Synth
3-aminopropiltriétoxissilano	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si	221,37	Aldrich
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	84,93	Synth
Polieterimida (PEI)	(C ₃₇ H ₂₄ O ₆ N ₂) _n	56.000,00	UTEM [®] 1010
Ácido clorídrico	HCl	36,46	Tedia
Amônia	NH ₃ .H ₂ O	17,03	Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	Synth

3.2. Procedimento de Síntese

3.2.1. Síntese dos materiais mesoporosos MCM-41 e MCM-41-NH₂

Neste projeto, os materiais mesoporosos MCM-41 e MCM-41-NH₂ foram sintetizados por meio de uma rota hidrotérmica (FIGURA 3.2.1.1). Assim, o MCM-41 foi sintetizado segundo a metodologia descrita por COSTA *et al.* (2015), com modificações, da seguinte maneira: 1,1 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) foi dissolvido em 12 mL de catalisador NH₃ concentrado, em seguida foram adicionados 26 mL água deionizada e TEOS como fonte de sílica. Logo após, a mistura foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas e transferida para um reator de teflon fechado, o qual foi aquecido 48 horas em estufa à 100 °C. Assim, o produto sólido obtido foi filtrado, lavado com água deionizada, até não formar mais muita espuma, e seco ao ar em temperatura ambiente. Assim, a remoção do grupo direcionado de estrutura (CTABr) é realizada por calcinação em forno mufla na temperatura de 500 °C.

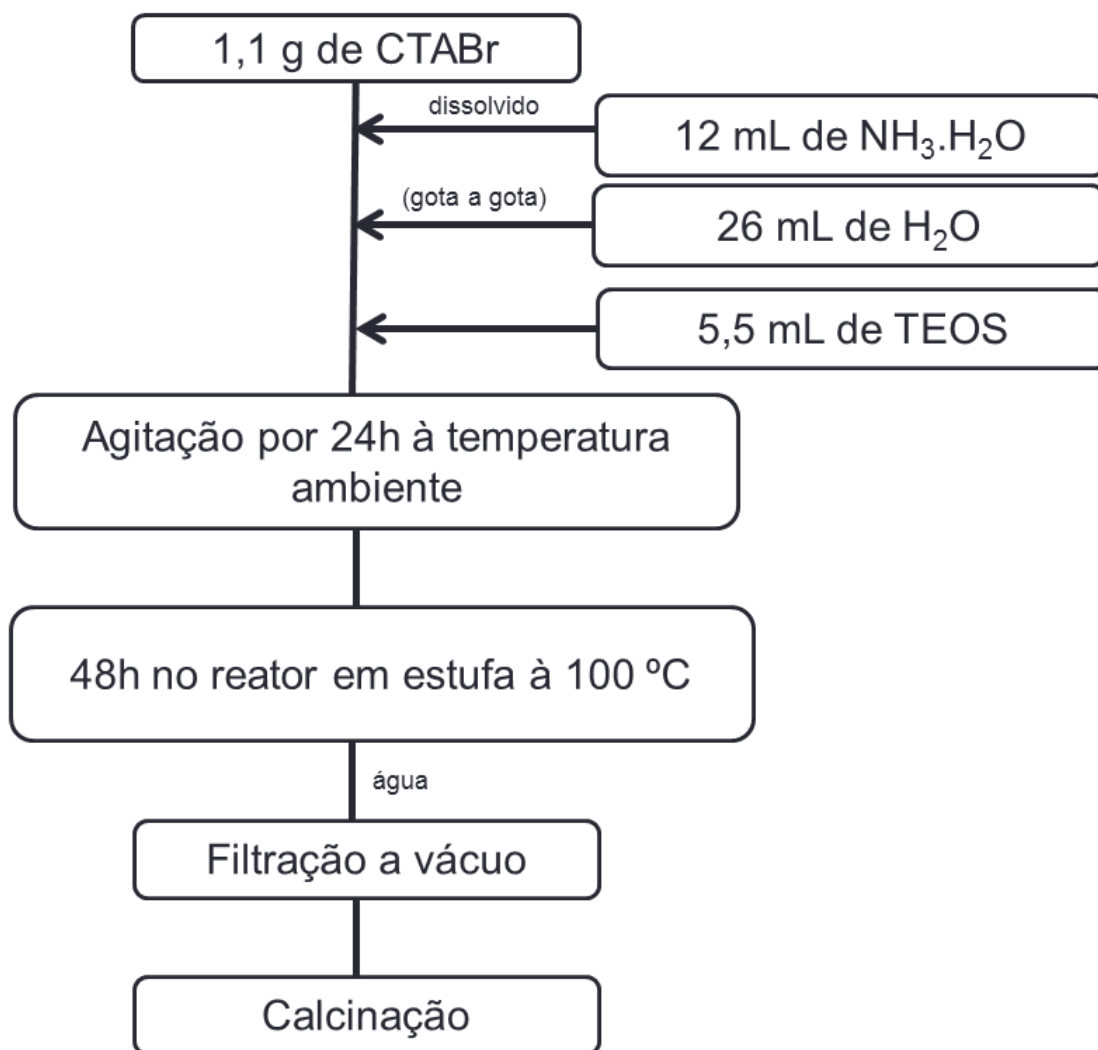


FIGURA 3.2.1.1 Fluxograma da síntese dos materiais mesoporosos baseados em MCM-41.

Já a síntese do MCM-41-NH₂ (FIGURA 3.2.1.2) foi realizada a partir da funcionalização do MCM-41, sintetizado na etapa anterior, com os grupos funcionais amino do 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) a partir do método *post-grafting*, segundo a metodologia descrita por SANTOS *et al.* (2013), com algumas modificações, da seguinte maneira: inicialmente, o MCM-41 foi seco em estufa a 150 °C por 8 horas, em seguida 50 mL de tolueno são adicionados a 0,5 g do MCM-41, os quais são colocados em agitação a 80 °C por 30 min. Após esse período, 0,8 mL de APTES foi adicionado a mistura, a qual foi deixada em refluxo a 110 °C por 12 horas em atmosfera de N₂. Logo depois, o material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂ formado foi filtrado a vácuo, lavado com acetona e seco em estufa a 80 °C por 12 horas. Na FIGURA 3.2.1.3 encontra-se o esquema da reação de síntese do MCM-41-NH₂.

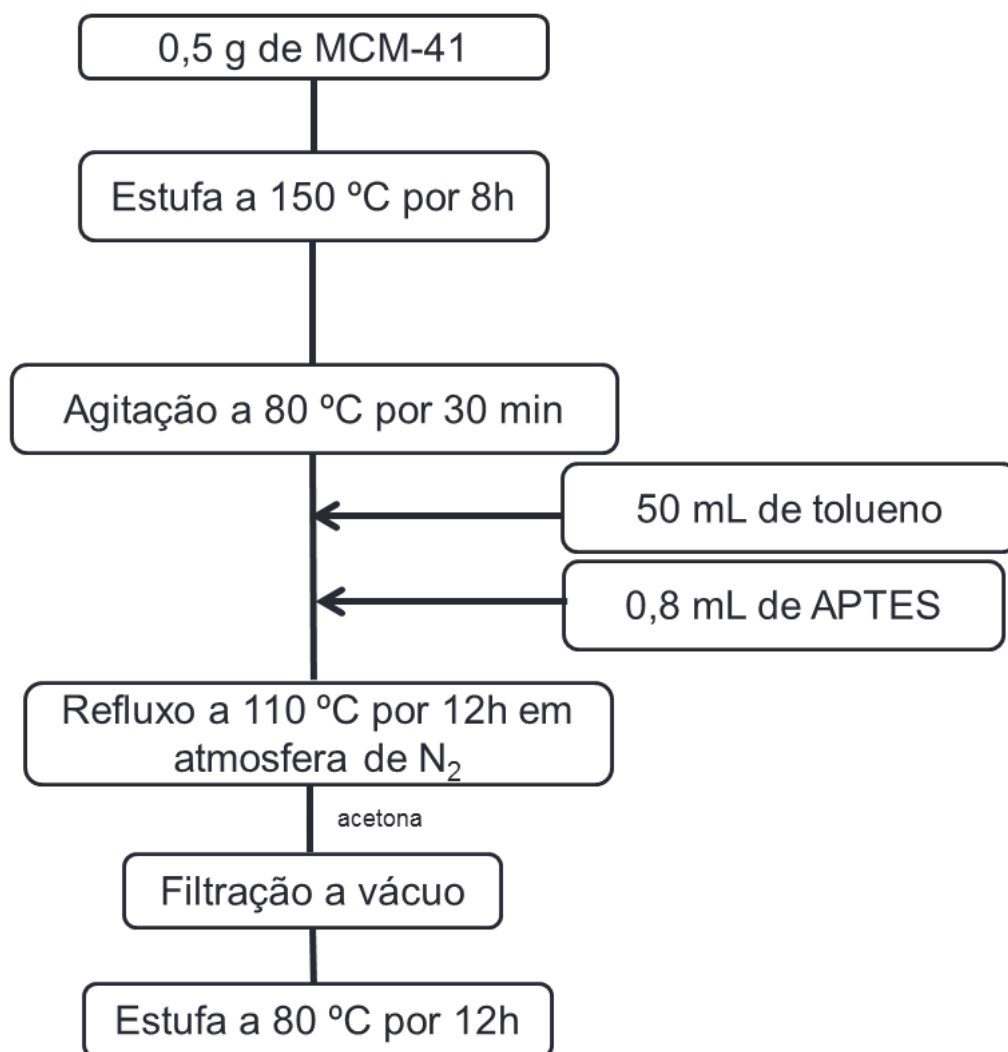


FIGURA 3.2.1.2 Fluxograma da síntese do MCM-41-NH₂.

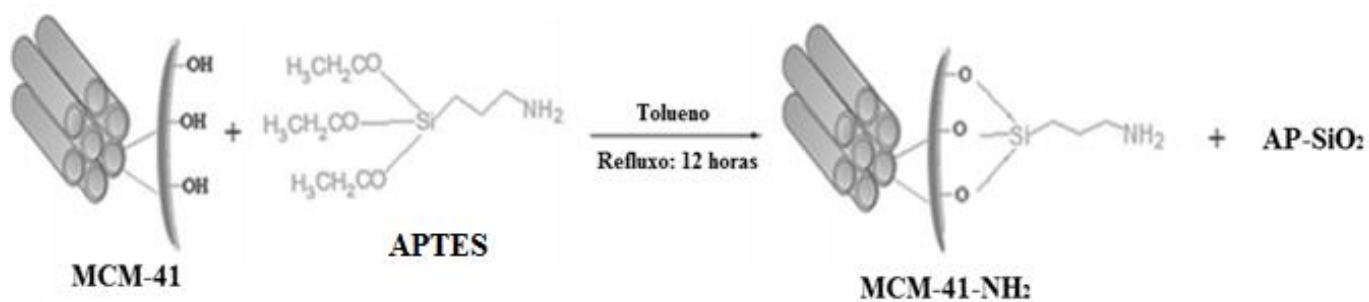


FIGURA 3.2.1.3 Esquema da reação de síntese do MCM-41-NH₂ (CHERMAHINI *et al.*, 2015).

3.2.2. Síntese das membranas de matriz mista

A técnica de vazamento de solução e posterior evaporação de solvente (*casting*) foi utilizada para a preparação das membranas poliméricas (FIGURA 3.2.2.1) (MIKAILENKO *et al.*, 2001; KHAN *et al.*, 2013). As MMMs foram preparadas a partir de precursores de PEI a partir da metodologia descrita por ARJMANDI e PAKIZEH (2014), com algumas modificações. Para a membrana de PEI pura, a quantidade desejada de polímero (20% m/v) foi dissolvida em diclorometano, sob agitação constante. A solução resultante foi moldada em um diâmetro plano de 10 cm em uma placa de Petri de vidro e coberta por um funil invertido tampado com algodão para atrasar a evaporação em temperatura ambiente dos solventes a partir das membranas iniciais formadas. Após 24 horas, o funil foi removido para evaporação do solvente residual sob condições ambiente por mais 24 horas. As membranas foram secas a 50°C por 12 horas em uma estufa a vácuo para remover o solvente residual.

Para a preparação das membranas de matriz mista são incorporados, na mesma etapa de adição do solvente, diferentes teores do MCM-41-NH₂ (1,0%, 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10,0% m/m) e PEI.

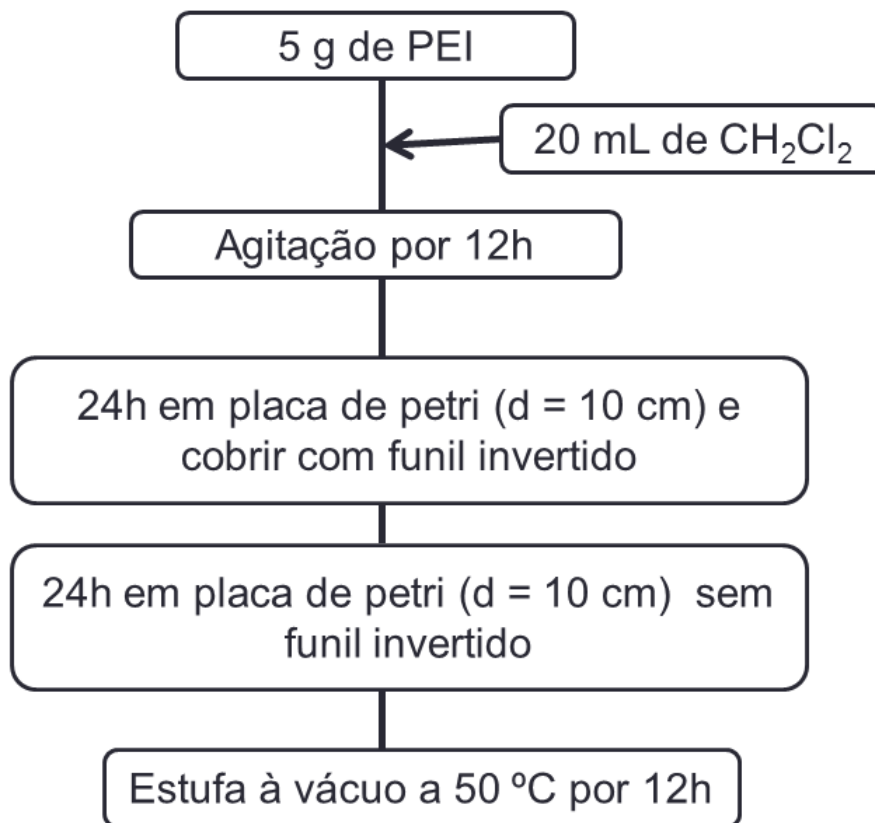


FIGURA 3.2.2.1 Fluxograma da síntese das membranas poliméricas de matriz mista.

3.3. Caracterizações dos materiais

Vários métodos analíticos são utilizados para caracterizar materiais mesoporosos e, assim, determinar algumas de suas principais propriedades estruturais. As técnicas utilizadas foram: espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C e de ²⁹Si, adsorção/dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), análise termogravimétrica (TGA).

As técnicas utilizadas para a caracterização da membrana de PEI e das MMMs baseadas em PEI e MCM-41-NH₂ foram: FTIR, TGA, calorimetria de varredura exploratória (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Varian, modelo 640-IR. Para verificar a funcionalização do material mesoporoso utilizou-se brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. O KBr foi mantido em estufa a 120 °C por 5 horas antes das análises. As interações entre a matriz de PEI e o MCM-41-NH₂ foram identificadas utilizando um acessório de refletância total atenuada (ATR) baseado em cristal de seleneto de zinco (ZnS), colocando a amostra sobre o cristal pressionando-a para maximizar o contato entre a superfície da amostra e cristal. Realizaram-se varreduras na faixa de 4000–600 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, totalizando 32 varreduras a temperatura ambiente. Para avaliação da homogeneidade dos espectros obtidos, cada membrana foi analisada em três diferentes posições, sendo o espectro final dado como a curva média.

3.3.2. Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ¹³C e de ²⁹Si

Medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C e de ²⁹Si no estado sólido foram realizadas em um espectrômetro Avance III da empresa Bruker com campo de 9.4T (400 MHz para o ¹H) localizado na Embrapa Instrumentação Agropecuária de São Carlos. Os espectros foram obtidos com a técnica de polarização cruzada, rotação da amostra no ângulo mágico e desacoplamento de alta potência, conhecida como CPMAS. Para os núcleos de carbono usou-se um pulso de 90° de 5,8 μs, tempo de contato de 1,0 ms, 1024 *scans*, tempo de aquisição de 40,0 ms, reciclagem de 5,0 s à uma temperatura de 25 °C. Para os núcleos de silício usou-se um pulso de 90° de 4,8 μs, tempo de contato de 4,0 ms, 1024 *scans*, tempo de aquisição de 33,8 ms, reciclagem de 20,0 s a uma temperatura de 25 °C.

3.3.3. Adsorção de Nitrogênio

O levantamento das isotermas de adsorção/dessorção dos materiais mesoporosos foi obtido em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, localizado na

Embrapa Instrumentação Agropecuária em São Carlos. Cerca de 150 mg de cada amostra foram previamente secas a 180 °C numa taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ durante 6 horas sob vácuo para em seguida serem submetidas à adsorção de nitrogênio. A área superficial foi obtida correlacionando os dados da pressão relativa pelo método de Brunauer-Emmett-Tellet (BET).

Segundo a IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, sendo a do tipo IV, característica dos materiais mesoporosos (FIGURA 3.3.3.1). Na isoterma do tipo IV ocorre inicialmente a cobertura de uma monocamada. O segundo degrau de adsorção indica a adsorção na faixa dos mesoporosos. Normalmente esse tipo de isoterma apresenta um “loop” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção (OLIVEIRA, 2012; SOUZA, 2005).

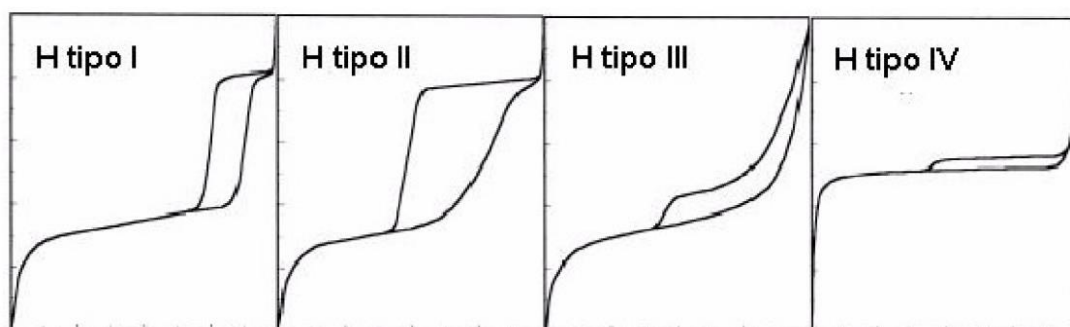


FIGURA 3.3.3.1 Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio (SOUZA, 2005).

Também segundo a IUPAC, as histereses encontradas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com P/P_0 de 0 a 1 se dividem em quatro tipos (FIGURA 3.3.3.2). As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho uniforme, H Tipo I, ou tamanho não uniforme, H Tipo II. As histereses do tipo II e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H Tipo III) e não uniforme (H Tipo IV) (OLIVEIRA, 2012).

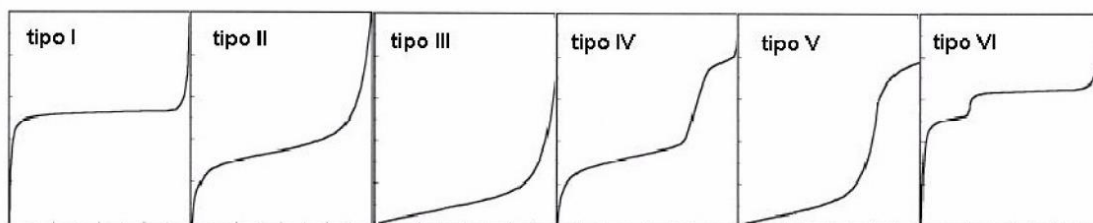


FIGURA 3.3.3.2 Classificação das isotermas segundo a IUPAC (SOUZA, 2005).

3.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi feita usando um Microscópio JEM 2100 (TEM-MS 200KV). As amostras foram preparadas fazendo uma solução 10:1 de isopropanol e material mesoporoso e colocando gotícula de dispersão de partículas diluídas em uma grade com revestimento de carbono e secagem sob o ar.

3.3.5. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas em um equipamento Nanostar Bruker AXS 2D (EUA) com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando a 40 kV / 35 mA, em um comprimento de onda (λ) de 1,54 Å. A distância entre a amostra foi fixada em 107 cm, e os espectros foram coletados a cada 1200 s. O valor do vetor de espalhamento, q pode ser calculado pela formula:

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (\text{Equação 3.3.5.1}),$$

aonde θ é o ângulo de espalhamento, e a distância interplanar (d) pode ser calculada pela formula:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (\text{Equação 3.3.5.2}),$$

e o parâmetro de cela unitária (a_0) por:

$$a_0 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right) d \quad (\text{Equação 3.3.5.3}).$$

3.3.6. Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das membranas foi analisada através da determinação da temperatura *onset* dos eventos térmicos associados a decomposição da amostra. A temperatura de máxima decomposição dos eventos foi determinada pelo máximo do

pico da primeira derivada da curva de perda de massa em função da temperatura. As determinações foram feitas segundo protocolo de aquecimento a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 40 até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises foram realizadas em um TGA Netzsch Tarsus F3 utilizando-se como porta amostra cadinhos de alumina.

3.3.7. Calorimetria de varredura exploratória (DSC)

As membranas obtidas foram analisadas em termos da alteração na mobilidade global molecular na presença do MCM-41-NH₂ mediante a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) pelo método *onset* e da capacidade calorífica a pressão constante (ΔC_p). A análise foi realizada segundo protocolo de aquecimento desde a temperatura ambiente até $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os ensaios foram conduzidos em um DSC Netzsch Maia F3, a partir da adição das amostras em cadinhos de alumínio.

3.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias de MEV foram obtidas em um equipamento FEG-XL30 (Philips) com acessório de análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), operando a 3 KV usando elétrons secundários (SE) atingindo uma resolução de 3 nm. As amostras foram fraturas em N₂ líquido e as fotomicrografias são dessa sessão transversal.

3.4. Ensaios de transporte dos materiais mesoporosos

3.4.1. Adsorção dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol utilizando material mesoporoso

Foi empregado o planejamento fatorial fracionário neste trabalho para a otimização e estudo das condições experimentais ideais, para a melhor adsorção dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol no material mesoporoso. A partir de revisões bibliográficas (SANTOS, 2012; COSTA *et al.* 2015), nessa etapa da

triagem foram testadas em dois níveis as cinco variáveis mostradas na TABELA 3.4.1.1 a seguir.

TABELA 3.4.1 Visão geral do experimento realizado visando a maior adsorção dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol, com volume de solução de corantes constante de 50 mL.

Variáveis		Níveis	
		Baixo	Alto
Concentração inicial de corante [mg/L]	→	50	170
pH	→	2	10
Quantidade de adsorvente [g]	→	0,01	0,1
Tempo [minutos]	→	30	300
Funcionalizado	→	Não	Sim

Para identificar quais são as variáveis realmente importantes e que requerem maior atenção se faz necessário calcular o efeito estimado de cada variável utilizando-se a Equação 3.4.1.1:

$$Efeito = \bar{Y}_+ - \bar{Y}_- \quad (\text{Equação 3.4.1.1})$$

Onde \bar{Y}_+ e \bar{Y}_- são a média das respostas quando a variável está no nível alto e baixo.

Com o uso do planejamento fatorial fracionário é possível: (a) observar interações sinérgicas e antagônicas entre as variáveis; (b) prever a resposta do sistema em uma condição que não foi testada na prática; (c) conhecer previamente a quantidade de experimentos que deverão ser realizados para alcançar a maior adsorção dos corantes e gerar menos resíduos químicos, o que contribui para princípios de química verde e economia de tempo (PEREIRA-FILHO, 2017).

Tanto para o planejamento fatorial quanto para os estudos cinéticos de adsorção dos corantes, realizaram-se ensaios em forma de batelada, separados em frascos do tipo âmbar, sempre em duplicata, sob temperatura constante e agitação de 300 rpm na mesa agitadora orbital da marca Gehaka, modelo AO-330. Após o tempo o pré-determinado para cada amostra, essas foram centrifugadas a 3000 rpm em uma centrifuga SOLAB, modelo SL-700.

Para a quantificação de ambos corantes foram construídas curvas de calibração (absorbância versus concentração do corante em mg.L^{-1}) na faixa entre 1-150 mg.L^{-1} em diferentes pHs (2, 7 e 10). As leituras de absorbância foram determinadas nos

comprimentos de onda de máxima absorvência. Os ensaios foram realizados em duplicada, utilizando-se a média das medidas e para o ajuste do pH da solução utilizou-se soluções de HCl e NaOH 0,1 mol.L⁻¹. As análises espectrométricas na região do ultravioleta-visível foram feitas no Varian Spectrophotometer, modelo Cary 100 Scan, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm na região compreendida entre 200 e 800 nm.

As quantidades adsorvidas dos corantes foram calculadas utilizando a seguinte equação:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{Equação 3.4.1.2})$$

onde Q_t é a quantidade adsorvida do corante por grama do adsorvente em mg.g⁻¹, C_0 é a concentração inicial do corante, em mg.L⁻¹, C_t é a concentração do corante na solução após um tempo predeterminado t , em mg.L⁻¹, V é o volume da solução em L e m é a massa do adsorvente em g.

3.4.2. Adsorção de cromo (Cr III)

Preparou-se soluções de cloreto de cromo (III), CrCl₃ de 500, 400, 300, 200 e 100 mg.L⁻¹, coletou-se uma amostra de 4 mL de cada uma das concentrações, adicionou-se 0,01 g de MCM-41-NH₂, sob temperatura constante de 27 °C, sendo esta ideal para a aplicação industrial, pois é próxima da temperatura ambiente, acarretando em menor gastos no processo; e agitação de 400 rpm na mesa agitadora orbital da marca Gehaka, modelo AO-330. Após o tempo o pré-determinado de 45 minutos, cada amostra foi centrifugada a 3000 rpm por 10 minutos em uma centrífuga SOLAB, modelo SL-700, posteriormente o sobrenadante foi cuidadosamente coletado para a quantificação da massa adsorvida do Cr (III). A quantificação foi feita em equipamento ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) no espectrômetro Minispec Mq20 de campo $B_0 = 0.5$ T fabricado pela Bruker[®], que proporciona uma frequência de precessão de aproximadamente 20 MHz para o núcleo de ¹H. As medidas de RMN foram realizadas com uma alíquota de 250 µL das soluções em um tubo de 10 mm. O tempo de relaxação transversal (T_2) foi determinado utilizando a sequência de pulso desenvolvida por Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) (CARR et. al. 1954; MEIBOOM et. al. 1958), com os seguintes parâmetros: $\tau = 0,5$ µs, 20.000 ecos, 16 scans, 10 s de

tempo de repetição, $tp_{90} = 3,62 \mu s$, $tp_{180} = 7,38 \mu s$ e temperatura de $27 \text{ }^\circ\text{C}$. As soluções e análises foram feitas e em duplicata.

3.5. Ensaio de transporte das membranas poliméricas

3.5.1. Transporte de vapor de água (*WVT - Water Vapor Transport*)

As medidas de transporte de vapor de água foram realizadas seguindo a norma ASTM E96 (ASTM, 1995). Sendo assim, as MMMs foram cortadas em forma de círculos com diâmetro igual ao do copo de Payne ($\sim 30 \text{ mm}$) e a espessura das mesmas foram medidas em cinco pontos usando um micrômetro digital (Mitutoyo) e calculou-se a média aritmética destas medidas. Em seguida, as MMMs foram colocadas em copos de Payne (FIGURA 3.5.1.1) contendo água deionizada até a metade de sua capacidade, porém evitando-se o contato direto entre as MMMs e água do recipiente que posteriormente foi vedado. O conjunto final foi inicialmente pesado e colocado em um dessecador contendo pentóxido de fósforo (P_2O_5) como agente dessecante, visando garantir que o ambiente não saturasse com vapor de água ($a_w = 0$). Dentro do copo de Payne a atividade do penetrante $a_w=1$ é referente à água deionizada. Pesaram-se os copos de duas a três vezes por dia, por um período de 10 dias, mantendo-se a temperatura do sistema constante ($\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

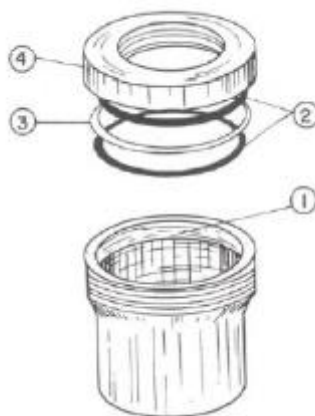


FIGURA 3.5.1.1 Copo de Payne utilizado no ensaio de permeação ao vapor d'água. Os números indicam 1) Espaço interno a rosca para colocação do filme polimérico; 2) Anéis de vedação da borracha; 3) Anel de alumínio; 4) Tampa do Copo de Payne (MORELLI, 2010).

A partir da regressão linear dos pontos experimentais da variação temporal da massa corrigida pela área da membrana exposta é determinado o valor de WVT e com o uso da primeira lei de Fick, que é a proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração, foi possível encontrar os valores de permeação (P), como mostrado nas Equações 3.5.1.1 e 3.5.1.2 respectivamente:

$$WVT = \frac{\Delta m}{\Delta t} \times \frac{1}{A_d}, \quad (\text{Equação 3.5.1.1})$$

$$P = \frac{WVT}{\Delta P_v(T)} \times L, \quad (\text{Equação 3.5.1.2})$$

aonde WVT é o transporte de vapor de água dado em $\text{g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, $\Delta m/\Delta t$ é a inclinação reta dado em g.h^{-1} , A_d é a área da membrana polimérica dada em m^2 , P é a permeação dada em $\text{g.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$, L é a espessura da membrana dada em m e $\Delta P_v(T)$ é a diferença de pressão e vapor de água que na temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$ é $4159,8\text{ Pa}$.

3.5.2. Permeação dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol utilizando a membrana de PEI e as MMMs baseadas em PEI e MCM-41-NH₂

Os ensaios de permeação foram conduzidos a $25\text{ }^\circ\text{C}$ usando uma cela de difusão de vidro composta por dois compartimentos independentes separados pela membrana polimérica. As MMMs preparadas foram colocadas, separadamente, entre os dois compartimentos da cela; sendo que a área de contato entre as celas de vidro e a membrana polimérica foi de $0,50\text{ cm}^2$, conforme mostrado na FIGURA 3.5.2.1.



FIGURA 3.5.2.1 Configuração experimental da cela de permeação utilizada.

Os experimentos de permeação foram conduzidos utilizando um volume de 50 mL de cada lado da cela em agitação magnética de 300 rpm, sendo que o lado de alimentação foi preenchido com uma solução de 120 mg.L^{-1} de corante em pH 2. Assim, esses ensaios foram conduzidos com os melhores parâmetros encontrados no planejamento. Foram obtidas as concentrações de cada compartimento em determinados intervalos na faixa entre 0–72 h e a quantificação foi feita usando um equipamento de espectroscopia na região do ultravioleta-visível da Varian Spectrophotometer, modelo Cary 100 Scan, e detector de *in situ* de fibra de carbono.

Também se testou o uso de uma célula de ultrafiltração da Millipore modelo 8050 com capacidade de 50 mL, nas mesmas condições de volume, concentração e agitação acima descritos e uma pressão de N_2 de $1,75 \text{ Kg.cm}^2$.

4. Resultados e discussão

4.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

4.1.1. MCM-41 e MCM-41-NH₂

Conforme mostrado na FIGURA 4.1.1.1, que apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho, e na TABELA 4.1.1.1, que apresenta as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições do MCM-41-NH₂ e MCM-41,

observou-se uma banda larga a aproximadamente 3440 cm^{-1} que pertence ao estiramento de uma ligação NH e dos grupos silanois (Si-OH). A banda a 2924 cm^{-1} é característica da vibração dos grupos CH_2 da cadeia propílica do agente funcionalizante APTES. O MCM-41 possui uma banda de 1105 cm^{-1} que designa a vibração de Si-O-Si. As bandas em 808 cm^{-1} e 475 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico de Si-O (ZHU *et al.*, 2014). A presença de bandas em 3440 cm^{-1} (vibrações de NH), uma em aproximadamente 1555 (NH de flexão) e outra em aproximadamente 692 cm^{-1} (NH de flexão) confirmariam a incorporação de grupos amino, no entanto, as duas últimas não puderam ser evidenciadas no espectro de FTIR, pois as mesmas estão em região com muito ruído e possuem um sinal muito fraco devido a quantidade de material funcionalizante adicionada ser muito baixa, para não se perder área superficial no interior do mesoporos. Somente então a presença de bandas em 3440 cm^{-1} (vibrações de NH) e 2924 cm^{-1} característica da vibração dos grupos CH_2 da cadeia propílica do agente funcionalizante APTES, indicaram que o grupo amino do APTES foi enxertado com sucesso no MCM-41, resultando em MCM-41-NH₂ (OLIVEIRA, 2012). Para verificar a ligação do grupo amino ao MCM-41 foi realizado também a análise de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C e de ²⁹Si, que será mostrada mais adiante.

TABELA 4.1.1.1 Frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições para o espectro de infravermelho do MCM-41-NH₂ e do MCM-41.

Material	Atribuição	Número de onda (cm^{-1})	
		ZHU <i>et al.</i> , 2014	Presente Trabalho
MCM-41-NH ₂	Estiramento de uma ligação NH e grupos hidroxilas dos silanóis Si-OH	3426	3440
	Vibração de grupos CH_2 do propil do APTES	2929	2924
MCM-41	Grupos silanóis Si-OH	3453	3475
	Vibrações das ligações Si-O-Si	1077	1105
	Estiramento Si-O assimétrico	815	808
	Estiramento Si-O assimétrico	458	475

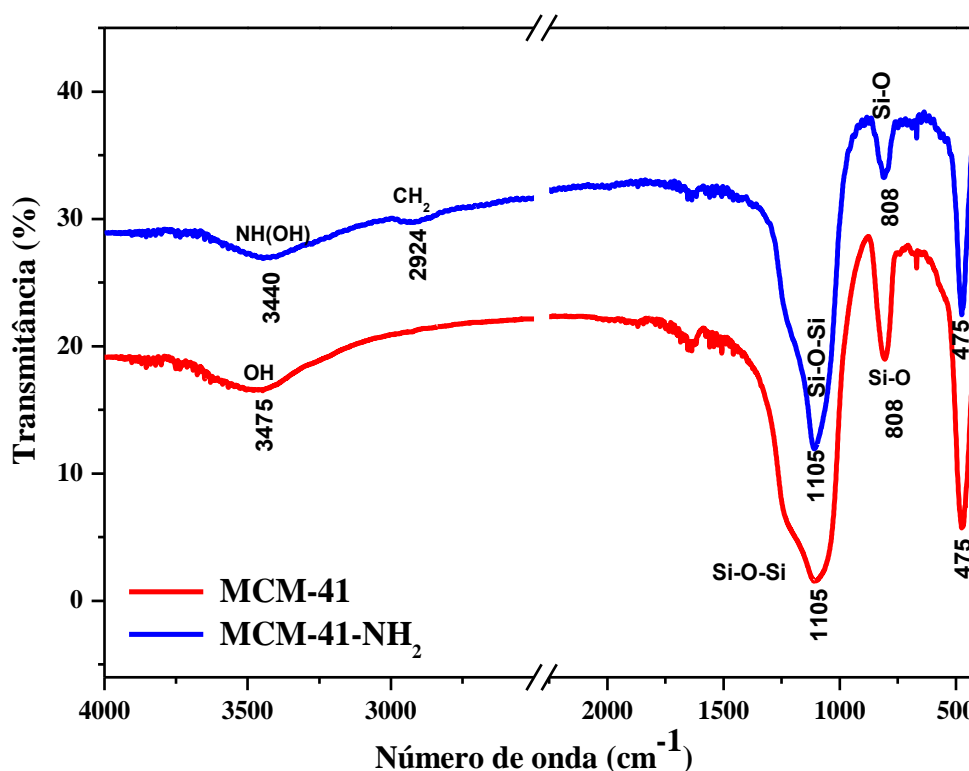


FIGURA 4.1.1.1 Espectros de absorção na região do infravermelho do MCM-41 e do MCM-41-NH₂.

4.1.2. PEI e PEI-MCM-41-NH₂

No espectro de infravermelho da membrana de PEI (FIGURA 4.1.2.1) é possível verificar a presença de suas principais bandas características, que conforme AMANCIO-FILHO *et al.* (2008) os picos de absorção característicos para a imida são: estiramento dos anéis imida $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1777 cm^{-1} ; estiramento nos anéis ftalimida $\nu(\text{C}-\text{N})$ em 1348 cm^{-1} ; estiramento nos anéis aromáticos $\nu(\text{C}-\text{H})$ em 3060 cm^{-1} ; e estiramento aril-éter-aril, que foram identificados na TABELA 4.1.2.1.

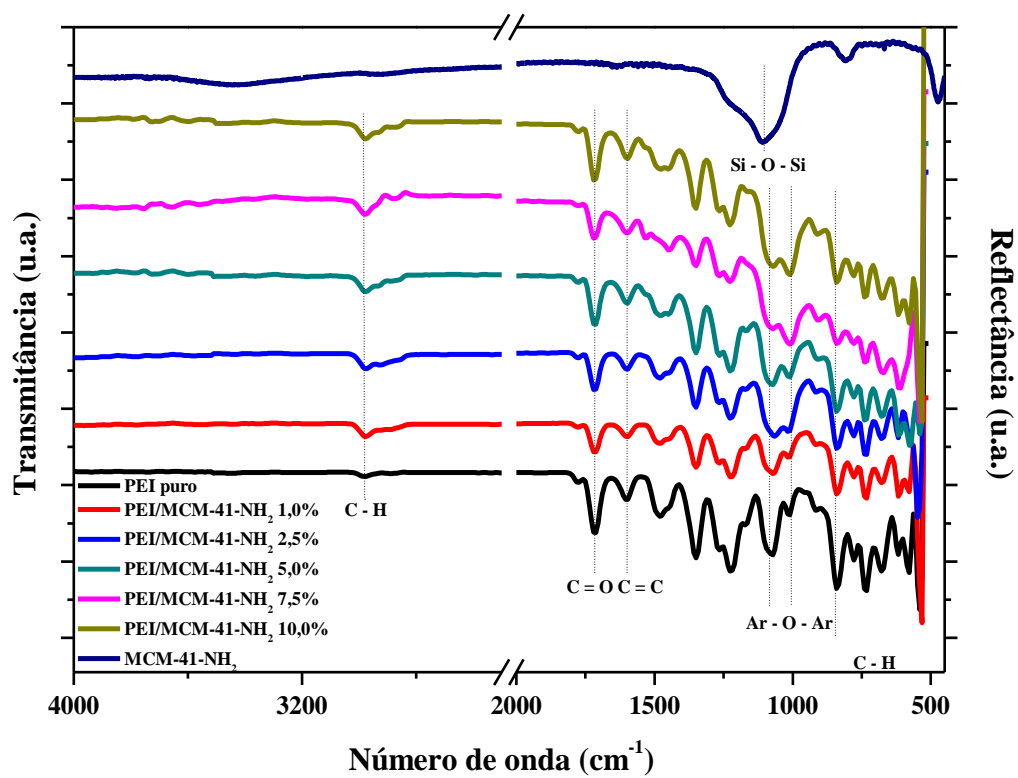


FIGURA 4.1.2.1 Espectro de FTIR-ATR para a membrana de PEI puro, para a série de membranas modificadas com MCM-41-NH₂ e FTIR do MCM-41-NH₂ puro.

TABELA 4.1.2 Principais atribuições de bandas de absorção para a membrana de PEI ULTEM®1010.

Atribuições	Banda	
	AMANCIO-FILHO <i>et al.</i> , 2008	Presente Trabalho
Deformação axial simétrica (C-H) no anel aromático	3060	3042
Deformação axial simétrica alifática (C-H)	2970, 2930, 2875	2983, 2874, 2928
Deformações axiais assimétricas e simétricas (C=O) de anéis imida	1777, 1715	1773, 1720
Deformação axial (C-N) ou (C=C)	1598	1601
Deformação axial no anel aromático	1476	1488
Deformação axial (C-N) no anel de ftalimida	1348	1347
Deformação axial (Ar-O-Ar)	1262, 1232, 1070, 1013	1269, 1226, 1072, 1012
Deformação vibracional do anel aromático	833	832
Deformação angular do anel ftalimida	740	737

Os espectros apresentam pouca diferença na região de impressão digital para as membranas de PEI com diferentes concentrações de MCM-41-NH₂. É possível observar que as bandas de interesse referente ao MCM-41-NH₂ são sobrepostas pelas bandas da PEI, isto é, as bandas, referente às deformações axiais dos anéis Ar-O-Ar em 1072 e 1012 cm⁻¹ do PEI vão se juntando pela presença de bandas de vibração das ligações Si-O-Si em 1105 cm⁻¹, sendo possível afirmar por esta técnica que ocorre uma interação entre o MCM-41-NH₂ e a PEI.

Para verificar essa interação da membrana de PEI com o MCM-41-NH₂ também foi realizado a análise de TGA na qual se observou uma alteração no processo de degradação do PEI com a adição do MCM-41-NH₂ e a técnica de DSC, em que foi possível verificar diferenças entre os valores de Tg do PEI quando feita a incorporação do MCM-41-NH₂ que está relatado adiante.

4.2. Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ¹³C e de ²⁹Si

A partir dos espectros de RMN de ¹³C (FIGURA 4.2.1) e de ²⁹Si (FIGURA 4.2.2) no estado sólido podemos inferir que o suporte MCM-41 foi de fato impregnado com o organocomposto, APTS.

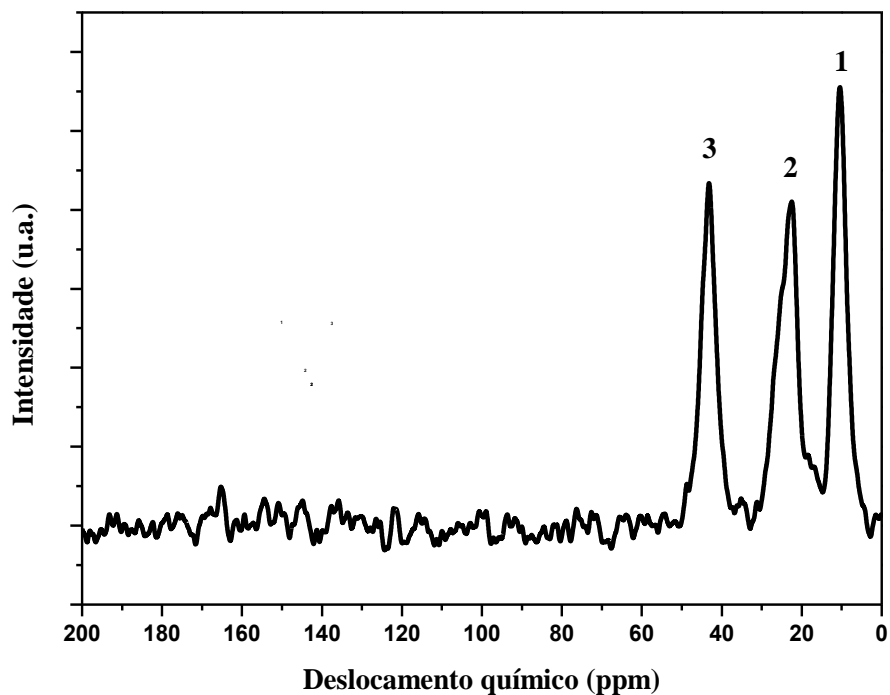


FIGURA 4.1.2.1 Espectro de RMN-CPMAS de ^{13}C para o MCM-41-NH₂.

No espectro de RMN-CPMAS de ^{13}C para o MCM-41-NH₂ (FIGURA 4.2.1) detectou-se a presença de três átomos de carbono; C3 (δ 43) menos blindado por estar diretamente ligado a um átomo de nitrogênio; C2 (δ 23) e C1 (δ 10) o mais blindado por estar diretamente ligado a um átomo de silício.

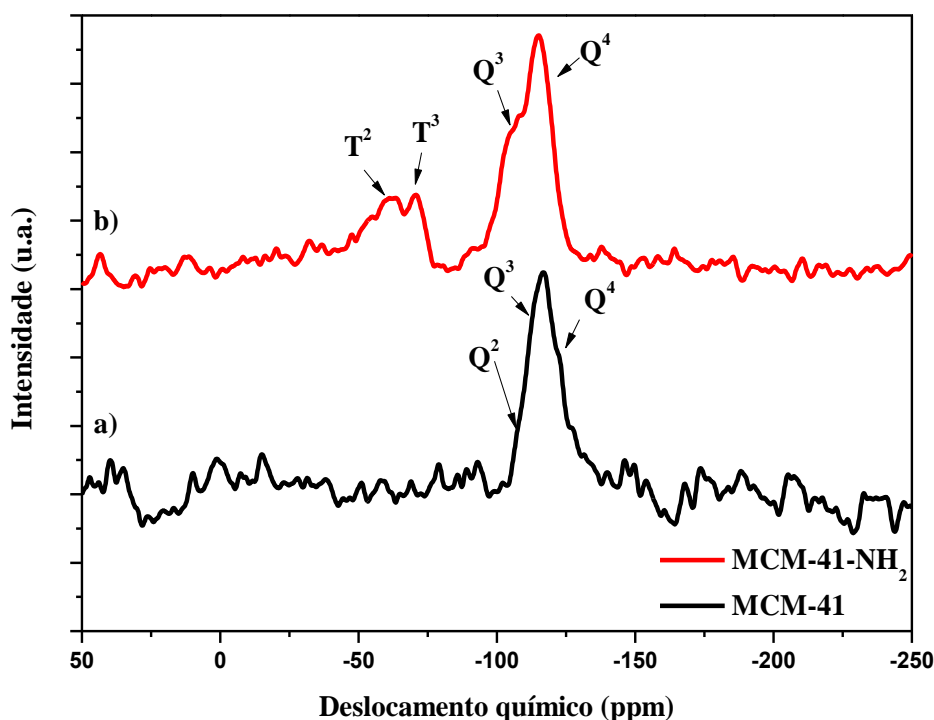


FIGURA 4.1.2.2 Espectros de RMN-CPMAS de ^{29}Si para o a) MCM-41 e o b) MCM-41-NH₂.

Na identificação de silício geralmente adota-se a notação Q^n e T^n , em que Q representa os átomos centrais de silício tetracoordenado com átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação, T átomos centrais de silício ligados covalentemente com átomos de carbono e o n a conectividade de outras unidades de Q ou T na segunda esfera de coordenação (PEREIRA, 2010). Tem-se então na FIGURA 4.2.2 a) os sítios: Q^2 [$\text{SiO}_2(\text{OH})_2$] em -102 ppm, Q^3 [$\text{SiO}_3\text{-OH}$] em -116 ppm e Q^4 [SiO_4] em -122 ppm. No espectro de MCM-41-NH₂ na FIGURA 4.2.2 b) temos o desaparecimento do sítio Q^2 e o aparecimento de sítios T^n : em -62 ppm sítios T^2 [$\text{C-Si}(\text{OSi})_2\text{OH}$] e em -70 ppm sítios T^3 [$\text{C-Si}(\text{OSi})_3$], mais os sítios Q^3 e Q^4 em -116 e -122 ppm, respectivamente, comprovando a presença do grupo aminopropil covalentemente ligado. A presença de grupos silanóis livres (sítios Q^3), no espectro de MCM-41-NH₂ da FIGURA 4.2.2 b) indicam a não completa funcionalização do material mesoporoso com os grupos amino.

4.3. Adsorção de Nitrogênio

Esta técnica é utilizada para determinar as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, calcular a área superficial específica e/ou diâmetro de poro (SOUZA, 2005; OLIVEIRA, 2012). As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do MCM-41 correspondem a uma típica característica isotérmica do tipo IV de um material mesoporoso e histerese do tipo HI (FIGURA 4.3.1) de materiais com distribuição uniforme de poros segundo classificação da IUPAC. A adsorção de microporos e a formação de filmes multicamadas nas paredes dos poros são observadas para a parte inicial da curva. O passo de adsorção/dessorção entre 0,2 e 0,4 pressões parciais (P/P_0) revela que os mesoporos foram preenchidos. O diâmetro médio de poro BET foi reduzido de 13,07 nm para 4,06 nm, indicando que de fato o grupo aminopropil foi inserido, conforme já confirmado pelas análises de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{13}C e de ^{29}Si .

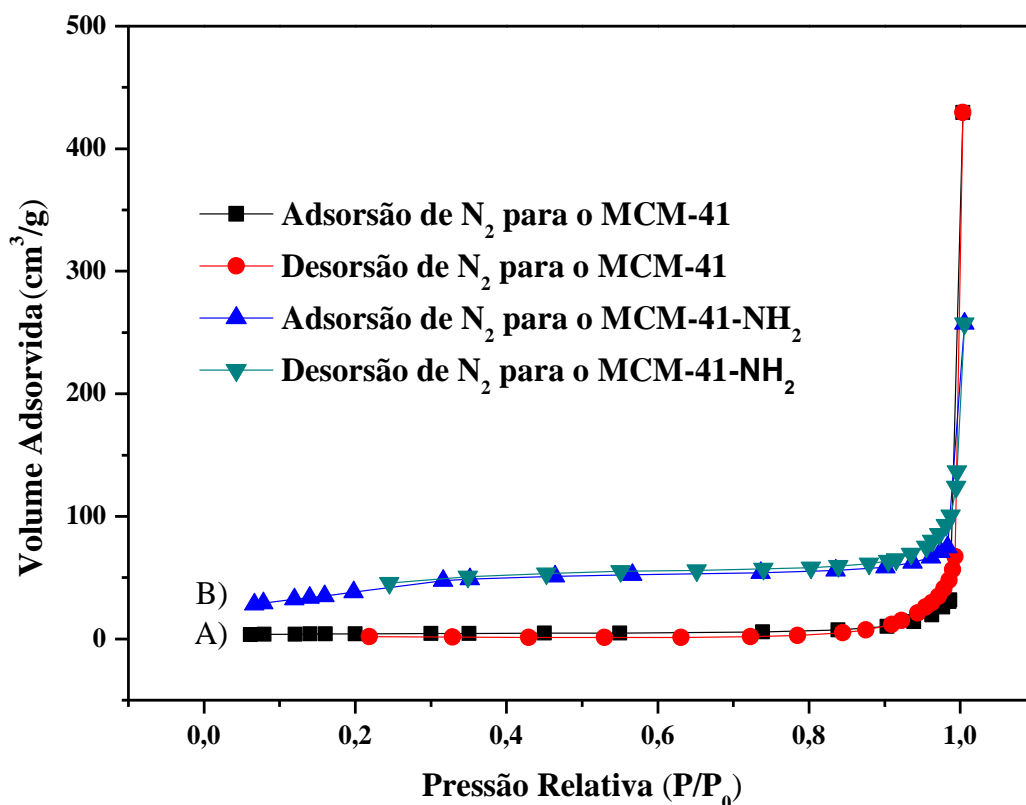


FIGURA 4.3.1 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do A) MCM-41 e do B) MCM-41-NH₂.

4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A formação de vários materiais com mesoporosos começa com nucleação, que envolve as interações surfactante-silicato, e essas interações facilitam a montagem das espécies de silicato de surfactante na morfologia desejada. De acordo com isso, as micrografias na FIGURA 4.4.1 mostram a estrutura da superfície do MCM-41 e do MCM-41-NH₂. A imagem de TEM do MCM-41 exibe fortes linhas escuras de contraste indicativo da rede cristalina regular de MCM-41 com arranjo hexagonal de canais cilíndricos e uma estrutura de mesoporos ordenada. Esse arranjo ordenado, típico desses materiais é confirmado também pelos dados de SAX.

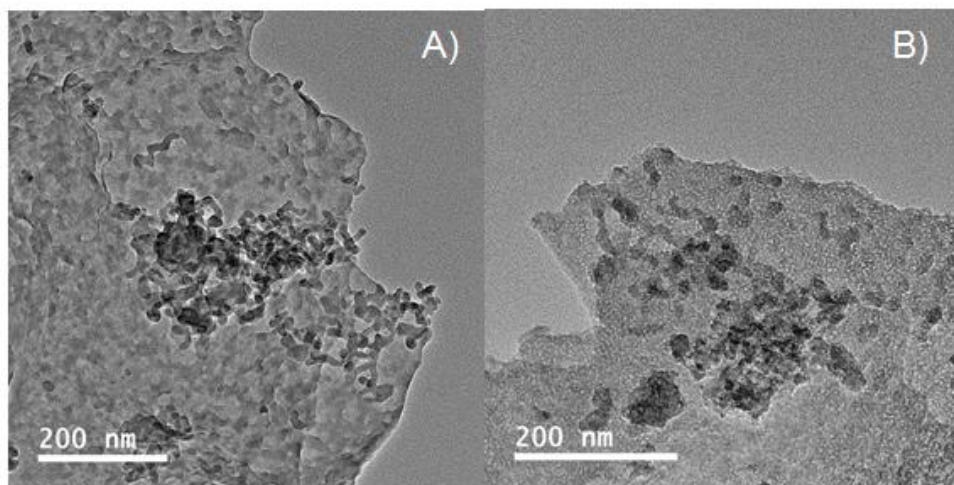


FIGURA 4.1.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão do A) MCM-41 e do B) MCM-41-NH₂.

4.5. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

As medidas de SAXS podem ser utilizadas para caracterizar materiais mesoporosos, bem como materiais híbridos nanoestruturados. Os perfis de SAXS obtidos dos materiais mesoporosos sintetizados são apresentados na FIGURA 4.5.1. É possível observar que os materiais mesoporosos sintetizados apresentaram picos característicos relacionados aos planos de difração (1 0 0) e (1 1 0) (COSTA *et al.*, 2015 e 2017).

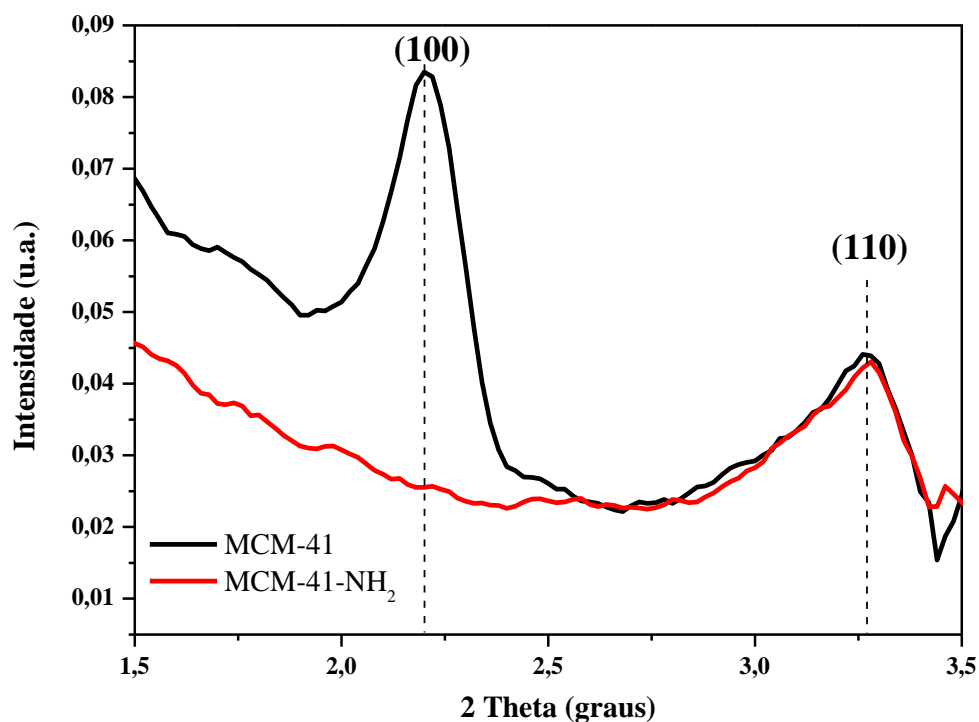


FIGURA 4.1.2.1 Intensidade de espalhamento de raios X do MCM-41 e do MCM-41-NH₂.

Assim, os valores de d_{100} e a_0 calculados para os materiais mesoporosos sintetizados foram mostrados na TABELA 4.5.1. Por fim, as curvas de SAXS confirmaram o sucesso das sínteses dos materiais mesoporosos, pois os valores encontrados são típicos de mesoestruturas hexagonais ($P6mm$) da família $M4IS$, as quais são características de estruturas compactas de tubos cilíndricos (COSTA *et al.*, 2015 e 2017). A cristalinidade do MCM-41-NH₂ foi próxima ao material não funcionalizado e não houve perda da estrutura, embora tenha sido observada algumas perdas nas intensidades dos picos após modificação com APTES, como evidenciado, o resultado está de acordo com o relatado na literatura (JOSEPH *et al.*, 2007).

TABELA 4.5.1 Propriedades texturais dos materiais mesoporos sintetizados.

Material Mesoporoso	d₁₀₀ (nm)	a₀ (nm)	d_{BET} (nm)
MCM-41	5,66	6,53	13,07
MCM-41-NH ₂	-	-	4,06

d₁₀₀: d(1 0 0) distância interplanar; a₀: parâmetro de cela unitária ($a_0 = (2/\sqrt{3})d$); d_{BET}: diâmetro de poro; V_{BJH}: volume de poro; S_{BET}: área superficial.

4.6. Análise termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada para verificar a estabilidade térmica das membranas poliméricas de PEI modificadas com o MCM-41-NH₂ através da determinação das temperaturas de decomposição das membranas com as porcentagens de perdas de massa.

A FIGURA 4.6.1 apresenta o conjunto de curvas termogravimétricas obtidas para os materiais mesoporos MCM-41 e MCM-41-NH₂ e para as membranas de PEI puro e PEI com diferentes concentrações de MCM-41-NH₂. É possível observar que no início da análise as curvas de todas as amostras partem do mesmo patamar de porcentagem em massa, e de temperatura, porém ao chegar à temperatura em torno de 200 °C ocorreu a primeira etapa de degradação com uma ligeira perda de massa que pode ser atribuída à saída do solvente diclorometano utilizado na preparação das membranas (SUMISHA *et al.*, 2015), sendo mais bem visualizado na FIGURA 4.6.2 referente à compilação das curvas DTGA.

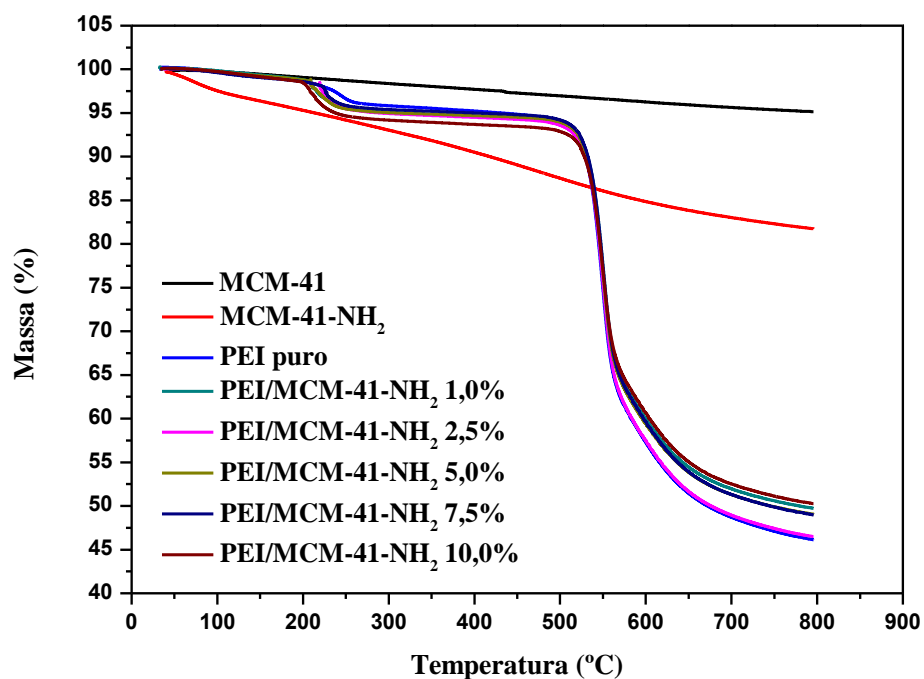


FIGURA 4.1.2.1 Curvas da TGA para série de membranas modificadas.

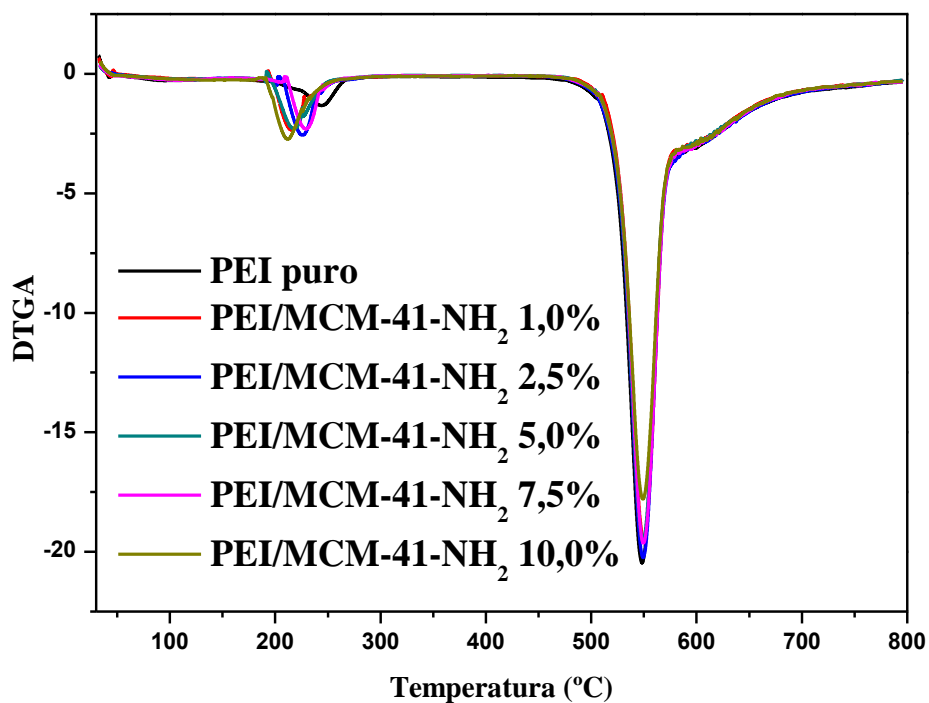


FIGURA 4.1.2.2 Curvas da DTGA para série de membranas modificadas

TABELA 4.6.1 Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para a série de membranas modificadas com o MCM-41-NH₂.

Membrana poliméricas	Evento Térmico		
	Primeiro	Segundo	
	T _{onset} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)
PEI pura	225,7	531,2	549,0
PEI/MCM-41-NH ₂ 1,0%	210,1	533,9	551,5
PEI/MCM-41-NH ₂ 2,5%	219,5	532,3	550,2
PEI/MCM-41-NH ₂ 5,0%	208,9	532,5	550,5
PEI/MCM-41-NH ₂ 7,5%	226,1	532,3	550,3
PEI/MCM-41-NH ₂ 10,0%	206,6	532,1	550,1

Na TABELA 4.6.1, tem-se que os valores T_{máx} (temperatura em que o processo de perda de massa ocorre na máxima eficiência, obtido pelo gráfico de DTGA) para todas as percentagens do MCM-41-NH₂ tiveram uma tendência a valores maiores do que o PEI puro, isto devido à decomposição da matéria orgânica proveniente dos grupos NH₂ pertencentes ao MCM-41-NH₂ incorporado. Assim, é importante mencionar que as MMMs de PEI com o MCM-41-NH₂ incorporado apresentaram uma boa dispersão e interação entre as partículas incorporadas e as cadeias poliméricas, pois as mesmas apresentaram maior estabilidade térmica do que a sua respectiva membrana pura, de acordo com o T_{onset} (temperatura a partir da qual os processos térmicos se tornam irreversíveis, obtido pelo gráfico de TGA) e que foi observado também por COSTA *et al.* (2017) para MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂.

4.7. Calorimetria de varredura exploratória (DSC)

A Calorimetria de Varredura Exploratória foi realizada para verificar-se transições que podem estar associadas a mobilidade das cadeias poliméricas do PEI após a modificação com o material mesoporoso MCM-41-NH₂ em diferentes concentrações e investigar possíveis interações entre ambos. O valor da temperatura de transição vítrea, T_g e o valor da capacidade calorífica à pressão constante ΔC_p foram determinados a partir do valor médio de duas amostras. A FIGURA 4.7.1 apresenta os termogramas para as amostras de PEI puro e com diferentes concentrações de MCM-41-NH₂ e a

TABELA 4.7.1 encontram-se os valores de T_g e ΔC_p para a membrana pura e para as membranas modificadas.

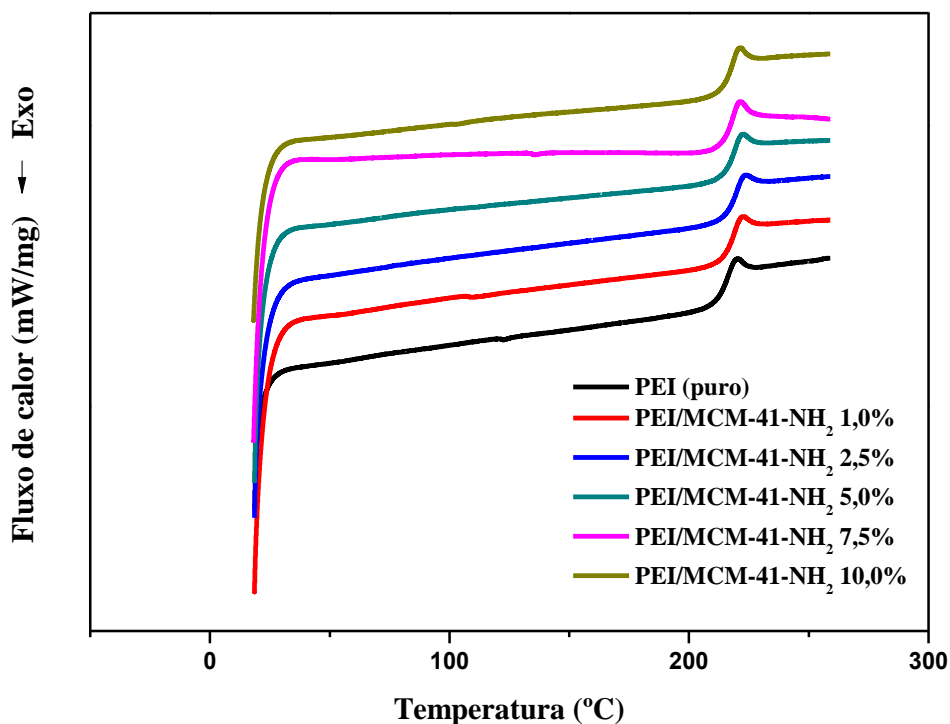


FIGURA 4.1.2.1 Curvas de DSC para a série de membranas modificadas com MCM-41-NH₂.

TABELA 4.7.1 Valores das temperaturas de transição vítrea, T_g e valores das capacidades caloríficas a pressão constante ΔC_p para a membrana pura e para as membranas modificadas.

Amostra	T_g (°C)	ΔC_p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)
PEI puro	215,0 ± 1,0	0,1620 ± 0,010
PEI/MCM-41-NH ₂ 1,0%	219,1 ± 0,2	0,1970 ± 0,006
PEI/MCM-41-NH ₂ 2,5%	219,1 ± 1,0	0,1900 ± 0,030
PEI/MCM-41-NH ₂ 5,0%	218,0 ± 0,8	0,1800 ± 0,020
PEI/MCM-41-NH ₂ 7,5%	217,7 ± 0,6	0,1600 ± 0,040
PEI/MCM-41-NH ₂ 10,0%	218,0 ± 1,0	0,1630 ± 0,002

A membrana de PEI apresenta uma elevada T_g , em torno de 215,0 °C (WANG *et al.*, 2008). Este valor é justificado devido à unidade aromática que promove

a rigidez de cadeia e alta resistência ao calor. Houve um pequeno aumento dos valores de T_g e ΔC_p , apontando a influência da presença no material mesoporoso (MCM-41-NH₂) o que reduz a mobilidade segmental do polímero. Isto pode ser justificado por interações entre o MCM-41-NH₂ e os segmentos da cadeia polimérica. A rigidez de cadeia pode ser atribuída a efeitos de exclusão espacial ou a movimentos limitados de rotação dos segmentos poliméricos. Não existe uma variação significativa de ΔC_p entre as diferentes porcentagens de material mesoporoso nas MMMs, pois embora o Si tenha uma alta capacidade de transferência de calor, essa capacidade é comprometida devido à natureza porosa desse material.

4.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV obtidas das seções transversais para a membrana poliméricas de PEI pura e as MMMs de PEI com o MCM-41-NH₂ em diferentes concentrações estão apresentadas na FIGURA 4.8.1.

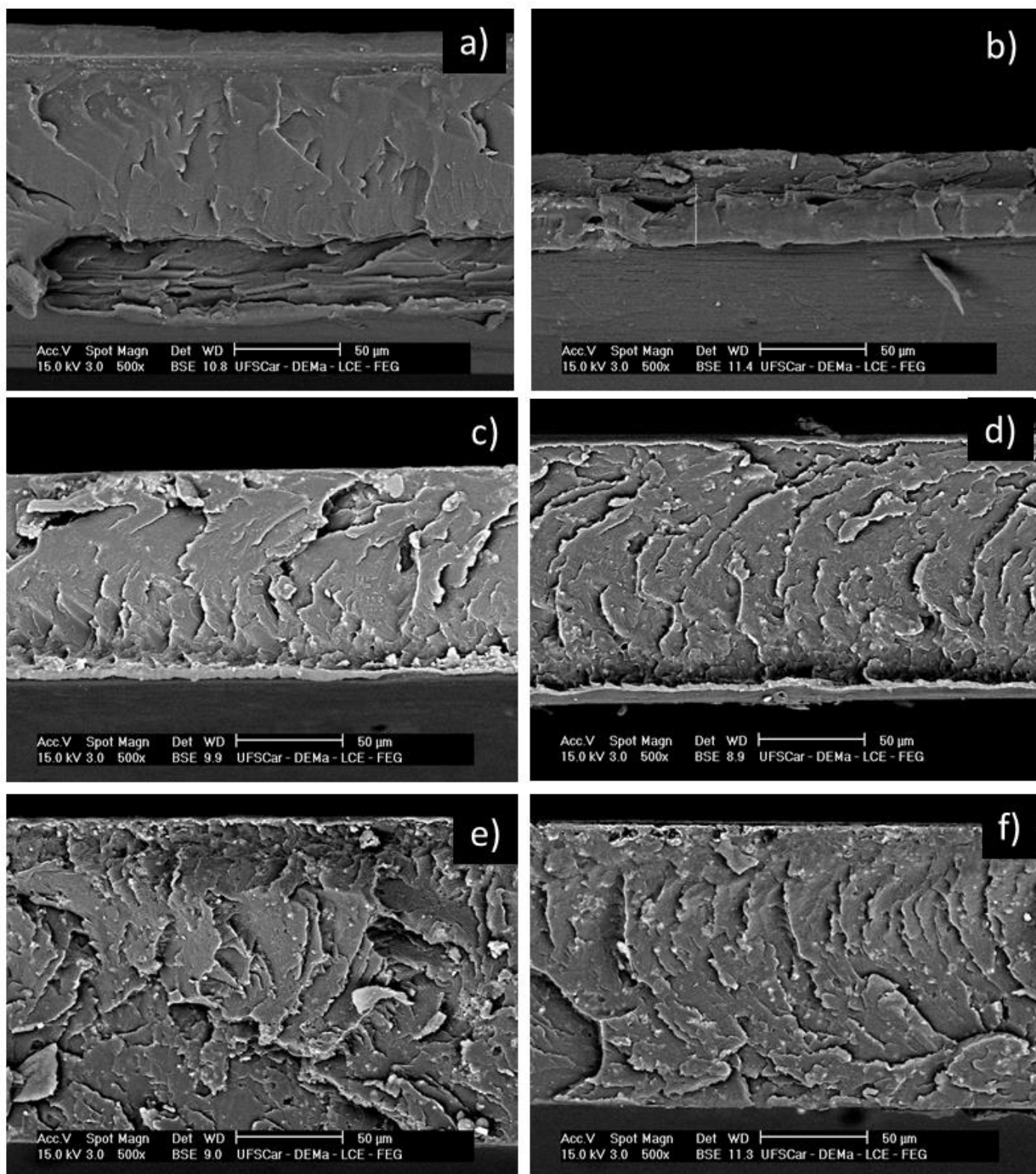


FIGURA 4.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura obtidas das seções transversais das membranas poliméricas de: a) PEI pura, b) PEI/MCM-41-NH₂ 1,0%, c) PEI/MCM-41-NH₂ 2,5%, d) PEI/MCM-41-NH₂ 5,0%, e) PEI/MCM-41-NH₂ 7,5% e f) PEI/MCM-41-NH₂ 10,0%.

A partir da análise das imagens de MEV para as membranas é possível observar que as mesmas apresentam uma estrutura simétrica densa. Não é possível observar o aparecimento de vazios interfaciais rodeados por cavidades ao redor das partículas de MCM-41-NH₂ (pontos claros na imagem), mostrando uma boa dispersão e interação do material mesoporoso no polímero, é importante ressaltar que essa boa dispersão nas MMMs pode influenciar significativamente nas propriedades de transporte das mesmas como será mostrado mais a frente.

A FIGURA 4.8.2 e a TABELA 4.8.1 apresentam os resultados das composições química da membrana de PEI pura e das MMMs a base de PEI e MCM-41-NH₂ obtidas das análises de MEV-EDS. Assim, é possível observar que os principais componentes das membranas poliméricas baseadas em PEI são: C, O e Si. Comparando as membranas poliméricas, é possível observar que o teores de Si aumentaram com o aumento da percentagem de incorporação do MCM-41-NH₂, pois o Si é proveniente do material mesoporoso.

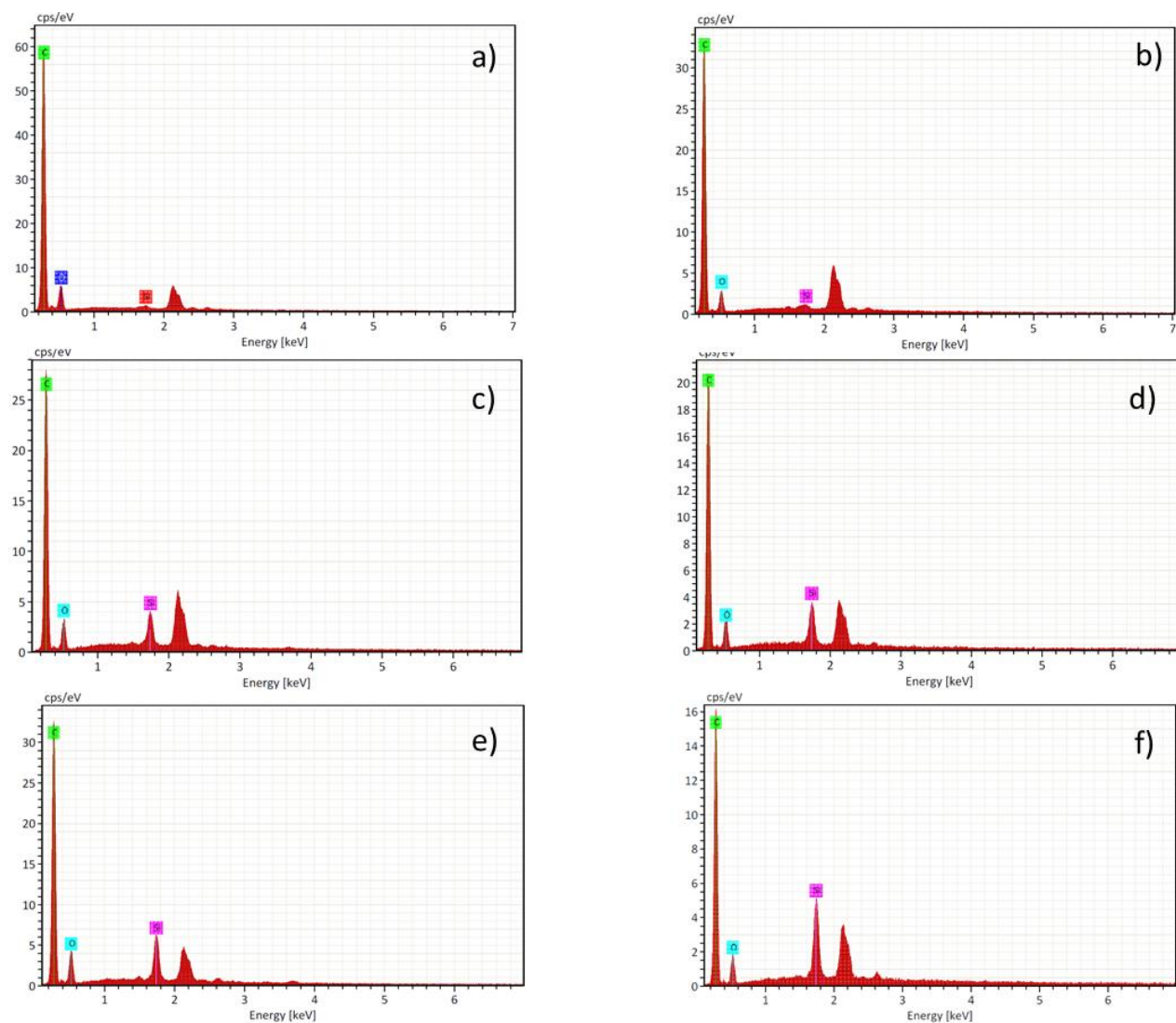


FIGURA 4.1.2.2 Imagens de EDS das análises de MEV-EDS obtidas das seções transversais das membranas poliméricas de: a) PEI pura, b) PEI/MCM-41-NH₂ 1,0%, c) PEI/MCM-41-NH₂ 2,5%, d) PEI/MCM-41-NH₂ 5,0%, e) PEI/MCM-41-NH₂ 7,5% e f) PEI/MCM-41-NH₂ 10,0%.

TABELA 4.8.1 Composição química das membranas poliméricas de PEI pura e das MMMs baseadas em PEI e MCM-41-NH₂ determinada por MEV-EDS.

Membrana polimérica	Massa %			Total
	Si	C	O	
PEI pura	0,21	75,41	24,49	100
PEI/MCM-41-NH ₂ 1,0	0,27	77,59	22,15	100
PEI/MCM-41-NH ₂ 2,5%	1,97	74,60	23,42	100
PEI/MCM-41-NH ₂ 5,0%	2,40	75,15	22,45	100
PEI/MCM-41-NH ₂ 7,5%	2,64	73,06	24,34	100
PEI/MCM-41-NH ₂ 10,0%	4,18	75,61	20,21	100

4.9. Permeação ao vapor de água (WVT - *Water Vapor Transmission*)

Com a finalidade de explicar a mobilidade das cadeias poliméricas das membranas de PEI pura e das MMMs de PEI com MCM-41-NH₂, realizou-se os ensaios de transporte de vapor de água (WVT). Assim, os resultados obtidos da variação temporal da massa para as membranas estão apresentados na FIGURA 4.9.1, já os valores de WVT e permeação (P) estão apresentados na TABELA 4.9.1.

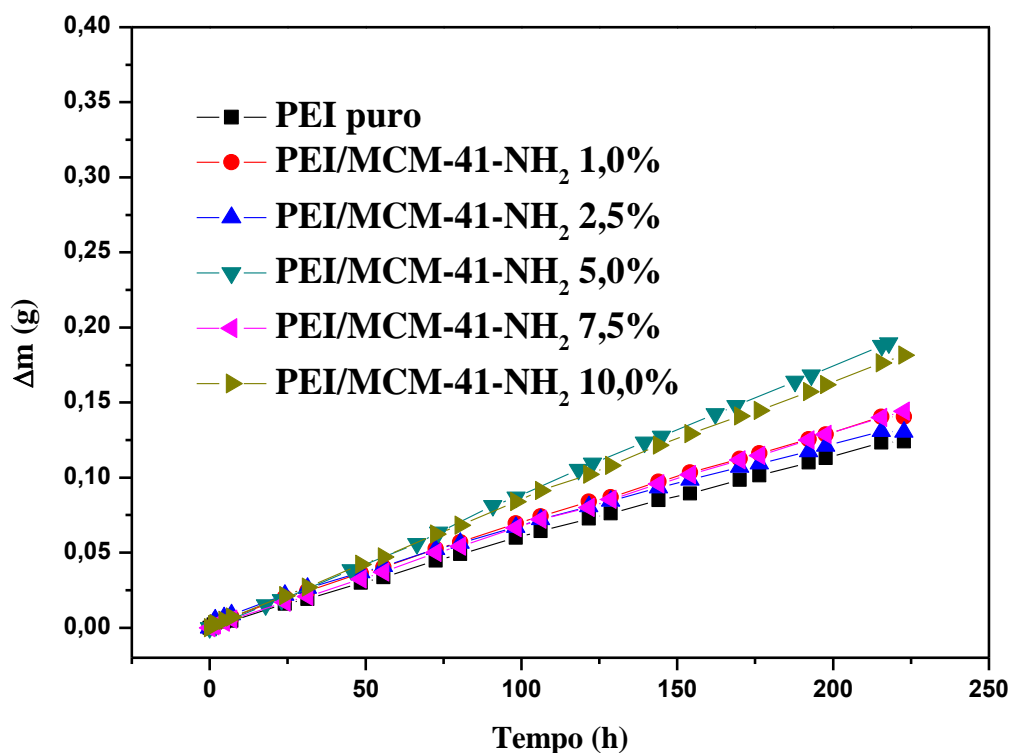


FIGURA 4.1.2.1 Variação da massa de água permeada através das membranas poliméricas em função do tempo de ensaio.

TABELA 4.9.1 Valores das medidas de transporte de vapor de água e permeação obtidos para a membrana polimérica de PEI pura e das MMMs de PEI com MCM-41-NH₂.

Amostra	WVT ($10^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	Permeação ($10^{-7} \cdot \text{g} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
PEI	7,96 ± 1,01	2,69 ± 1,20
PEI/MCM-41-NH ₂ 1,0%	9,08 ± 0,72	2,93 ± 0,16
PEI/MCM-41-NH ₂ 2,5%	7,97 ± 1,28	2,23 ± 0,46
PEI/MCM-41-NH ₂ 5,0%	12,39 ± 0,86	5,15 ± 1,78
PEI/MCM-41-NH ₂ 7,5%	9,08 ± 0,90	3,54 ± 0,89
PEI/MCM-41-NH ₂ 10,0%	11,44 ± 0,31	4,51 ± 0,55

É possível observar os valores de WVT e P foram maiores do que os encontrados para a membrana de PEI pura, e isto se deve ao aumento de caminhos preferenciais para o transporte de vapor de água com a incorporação do material

mesoporoso, logo, aumentando também o transporte de vapor de através dos poros do material mesoporosos presente nas MMMs.

4.10. Adsorção dos corantes vermelho de remazol e azul

Os corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol foram separadamente submetidos a experimentos de planejamento fatorial fracionário de dois níveis com cinco variáveis (Tabela 2). Para o estudo de adsorção foi escolhido o comprimento de 517 nm para o vermelho de remazol e 568 nm para o azul brilhante de remazol, que correspondem ao de máximo de absorção desses corantes na região do visível (FIGURA 4.10.1) e construída uma curva de calibração (FIGURA 4.10.2). A TABELA 4.10.1 apresenta os resultados obtidos em porcentagem de remoção para o corante vermelho de remazol após a realização aleatória dos 16 experimentos.

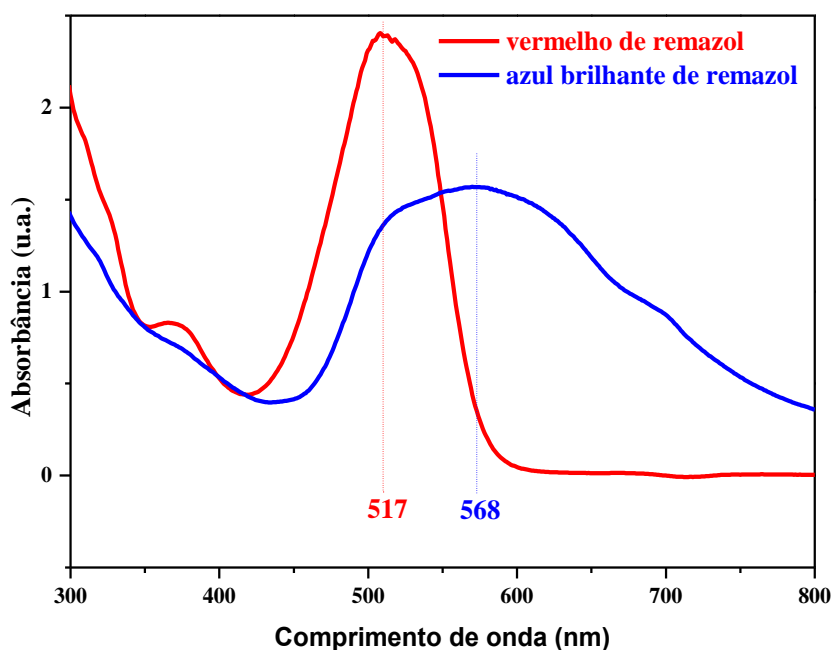


FIGURA 4.1.2.1 Espectro na região do ultravioleta-visível dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol.

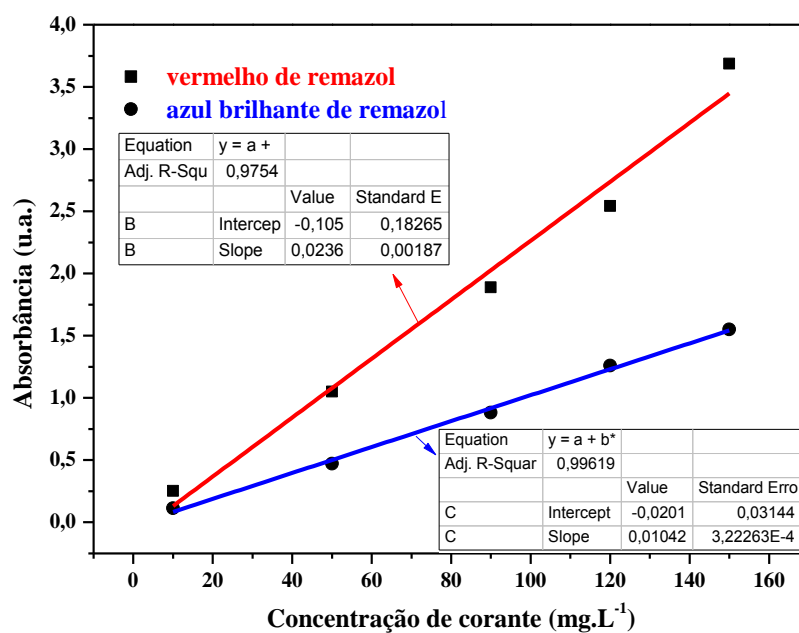


FIGURA 4.1.2.2 Curva de calibração da absorbância pela concentração de corante na solução.

TABELA 4.10.1 Resultados obtidos em porcentagem de remoção do corante vermelho de remazol para os 16 experimentos realizados tendo as variáveis codificadas nos níveis -1 (baixo) e 1 (alto).

Experimentos	Concentração Inicial de Corante	pH	Quantidade de Adsorvente	Tempo	Funcionalização	Porcentagem de Remoção [%]
1	-1	-1	-1	-1	1	18,62
2	1	-1	-1	-1	-1	0,78
3	-1	1	-1	-1	-1	0,00
4	1	1	-1	-1	1	4,82
5	-1	-1	1	-1	-1	0,00
6	1	-1	1	-1	1	44,56
7	-1	1	1	-1	1	54,70
8	1	1	1	-1	-1	0,00
9	-1	-1	-1	1	-1	1,14
10	1	-1	-1	1	1	8,15
11	-1	1	-1	1	1	5,38
12	1	1	-1	1	-1	2,06
13	-1	-1	1	1	1	87,36
14	1	-1	1	1	-1	0,78
15	-1	1	1	1	-1	0,00
16	1	1	1	1	1	14,45

A fim de saber quais variáveis são mais importantes construiu-se a TABELA 4.10.2 e a FIGURA 4.10.3, as quais mostram a contribuição de cada efeito para os dados de porcentagem de remoção do corante vermelho de remazol.

TABELA 4.10.2 Contribuição de cada efeito para os dados de porcentagem de remoção do corante vermelho de remazol e valores de z (obtidos por meio da função INV.NORMP do Excel) para cada uma das regiões associadas aos efeitos dispostos em ordem crescente. Sendo o efeito 1 a concentração inicial de corante, o efeito 2 o pH, o efeito 3 a quantidade de adsorvente, o efeito 4 o tempo e o efeito 5 a funcionalização.

Identificação do efeito	Efeito em ordem crescente	% de cada (efeito) ² em relação a soma	Valor de Z
4	-0,52	0,01	-1,83
45 (4 e 5 juntos)	-1,32	0,08	-1,28
25 (2 e 5 juntos)	1,35	0,08	-0,97
34 (3 e 4 juntos)	1,35	0,08	-0,73
12 (1 e 2 juntos)	1,76	0,13	-0,52
14 (1 e 4 juntos)	-5,66	1,39	-0,34
23 (2 e 3 juntos)	-5,89	1,50	-0,17
24 (2 e 4 juntos)	-8,89	3,43	0,00
13 (1 e 3 juntos)	-9,12	3,60	0,17
2	-10,00	4,33	0,34
1	-11,45	5,69	0,52
15 (1 e 5 juntos)	-12,07	6,31	0,73
3	20,11	17,54	0,97
35 (3 e 5 juntos)	20,91	18,96	1,28
5	29,16	36,87	1,83

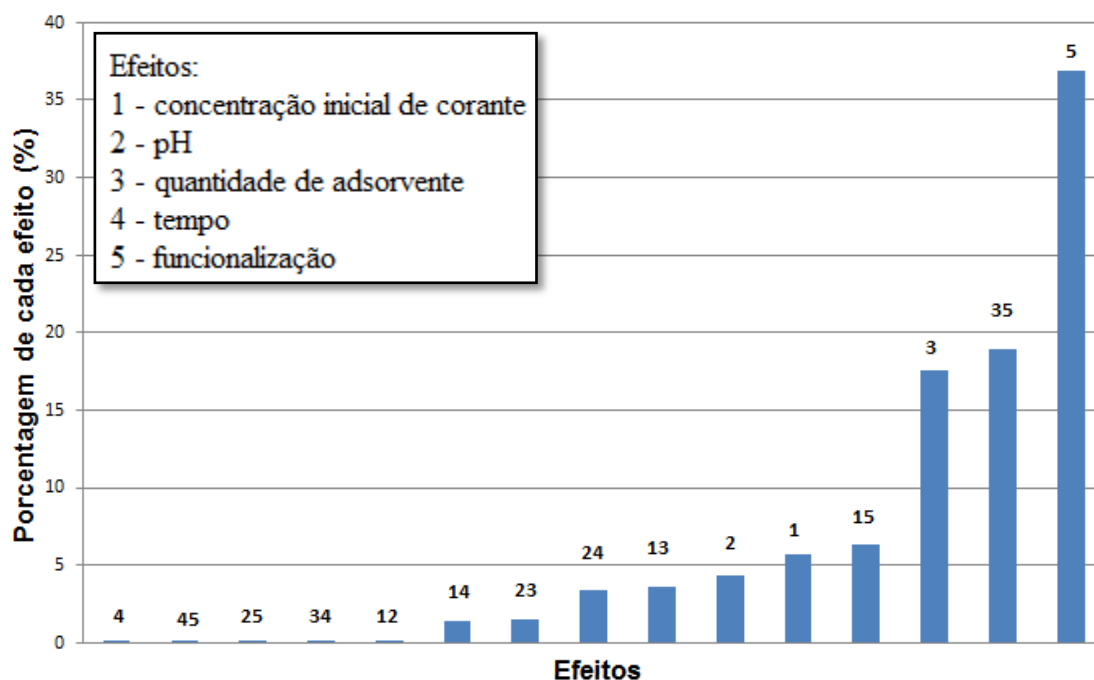


FIGURA 4.1.2.3 Representação esquemática da contribuição que cada efeito exerce sobre a soma dos quadrados dos efeitos para o corante vermelho de remazol.

O efeito número 5, que corresponde à funcionalização do corante, mostrou-se o mais importante, seguido da interação dos efeitos 3 (quantidade de adsorvente) e 5; do efeito 3 sozinho; da interação dos efeitos 1 (concentração inicial do corante) e 5; do efeito 1 sozinho; do efeito 2 (pH) sozinho e da interação dos efeitos 1 e 3. Os demais efeitos e interações por terem baixa contribuição exercida sobre a porcentagem de adsorção do corante vermelho de remazol e valor de z menor ou igual a zero (TABELA 4.10.2 e FIGURA 4.10.4) foram negligenciadas. Ou seja, o tempo de adsorção se tornou um efeito não muito importante a ser considerado, o que é ótimo para esse material que tem uma cinética muito rápida de adsorção como veremos mais adiante.

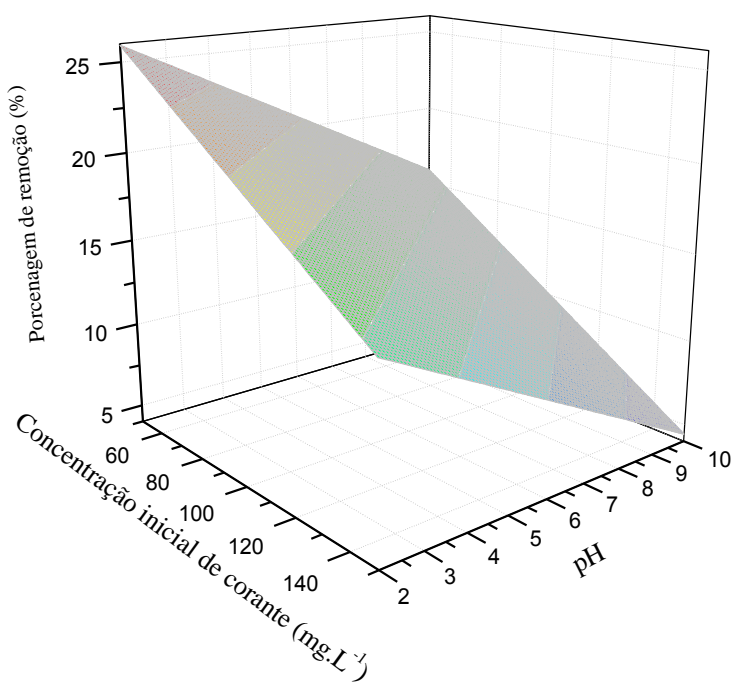


FIGURA 4.1.2.5 Superfícies de resposta observadas na adsorção do corante vermelho de remazol pelo MCM-4-NH₂, aonde são mostradas a tendências dos efeitos 1 e 2.

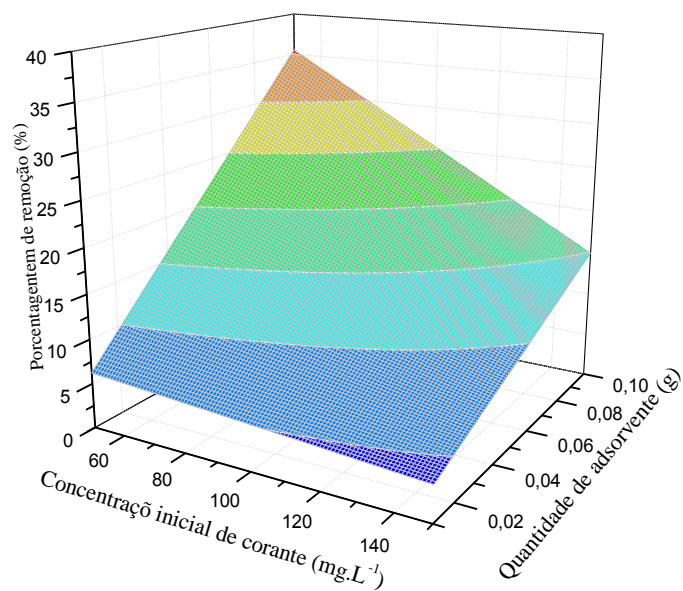


FIGURA 4.1.2.6 Superfícies de resposta observadas na adsorção do corante vermelho de remazol pelo MCM-4-NH₂, aonde são mostradas a tendências dos efeitos 2 e 3.

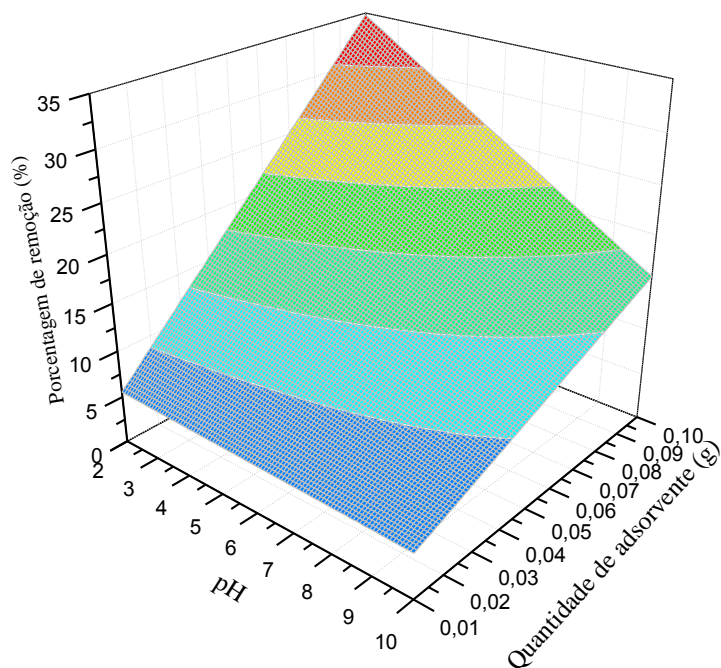


FIGURA 4.1.2.7 Superfícies de resposta observadas na adsorção do corante vermelho de remazol pelo MCM-4-NH₂, aonde são mostradas a tendências dos efeitos 1 e 3.

A TABELA 4.10.3 apresenta os resultados obtidos em porcentagem de remoção para o corante azul brilhante de remazol após a realização aleatória dos 16 experimentos.

TABELA 4.10.3 Resultados obtidos em porcentagem de remoção do corante azul brilhante de remazol para os 16 experimentos realizados tendo as variáveis codificadas nos níveis -1 (baixo) e 1 (alto).

Experimentos	Concentração Inicial de Corante	pH	Quantidade de Adsorvente	Tempo	Funcionalização	Porcentagem de Remoção [%]
1	-1	-1	-1	-1	1	13,74
2	1	-1	-1	-1	-1	16,96
3	-1	1	-1	-1	-1	6,08
4	1	1	-1	-1	1	8,69
5	-1	-1	1	-1	-1	96,65
6	1	-1	1	-1	1	17,48
7	-1	1	1	-1	1	7,68
8	1	1	1	-1	-1	13,55
9	-1	-1	-1	1	-1	13,74
10	1	-1	-1	1	1	18,00
11	-1	1	-1	1	1	15,11
12	1	1	-1	1	-1	16,01
13	-1	-1	1	1	1	99,62
14	1	-1	1	1	-1	33,35
15	-1	1	1	1	-1	3,16
16	1	1	1	1	1	14,56

A fim de saber quais variáveis são mais importantes, construiu-se a TABELA 4.10.4 e a FIGURA 4.10.8, que mostram a contribuição de cada efeito para os dados de porcentagem de remoção do corante azul brilhante de remazol.

TABELA 4.10.4 Contribuição de cada efeito para os dados de porcentagem de remoção do corante azul brilhante de remazol e valores de z (obtidos por meio da função INV.NORMP do Excel) para cada uma das regiões associadas aos efeitos dispostos em ordem crescente. Sendo o efeito 1 a concentração inicial de corante, o efeito 2 o pH, o efeito 3 a quantidade de adsorvente, o efeito 4 o tempo e o efeito 5 a funcionalização.

Identificação do efeito	Efeito em ordem crescente	% de cada (efeito) ² em relação a soma	Valor de Z
25 (2 e 5 juntos)	-0,26	0,002	-1,83
34 (3 e 4 juntos)	-0,26	0,002	-1,28
5	-0,58	0,010	-0,97
24 (2 e 4 juntos)	-0,88	0,024	-0,73
35 (3 e 5 juntos)	-1,27	0,049	-0,52
14 (1 e 4 juntos)	2,22	0,152	-0,34
4	4,09	0,515	-0,17
15 (1 e 5 juntos)	-4,71	0,682	0,00
1	-14,65	6,607	0,17
13 (1 e 3 juntos)	-17,39	9,314	0,34
12 (1 e 2 juntos)	19,84	12,124	0,52
45 (4 e 5 juntos)	20,84	13,367	0,73
3	22,21	15,192	0,97
23 (2 e 3 juntos)	-23,95	17,666	1,28
2	-28,09	24,294	1,83

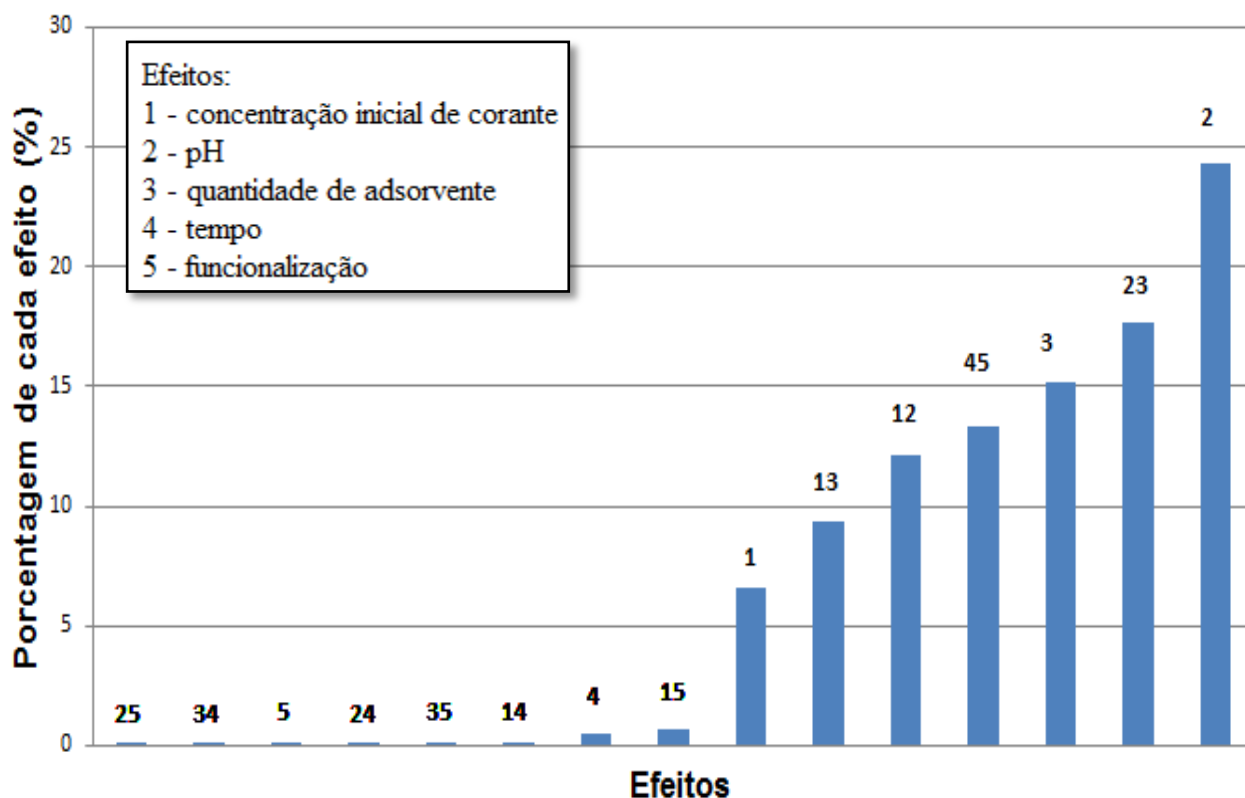


FIGURA 4.1.2.8 Representação esquemática da contribuição que cada efeito exerce sobre a soma dos quadrados dos efeitos para o corante azul brilhante de remazol.

O efeito número 2, que corresponde ao pH, mostrou-se o mais importante, seguido da interação dos efeitos 2 e 3 (quantidade de adsorvente), do efeito 3 sozinho, da interação dos efeitos 4 (tempo) e 5, da interação dos efeitos 1 (concentração inicial do corante) e 2, da interação dos efeitos 1 e 3, do efeito 1 sozinho. Os demais efeitos e interações por terem baixa contribuição exercida sobre a porcentagem de adsorção do corante azul brilhante de remazol e valor de z menor ou igual a zero (TABELA 4.10.4 e FIGURA 4.10.9) foram negligenciadas. Ou seja, o tempo de adsorção e a funcionalização se tornaram efeitos não muito importantes a serem considerados separadamente, o que é ótimo para esse material que tem uma cinética muito rápida de adsorção como veremos mais adiante e para a adsorção desse corante a funcionalização não seria tão importante embora tendo uma porcentagem levemente maior de adsorção, não dando uma resposta negativa.

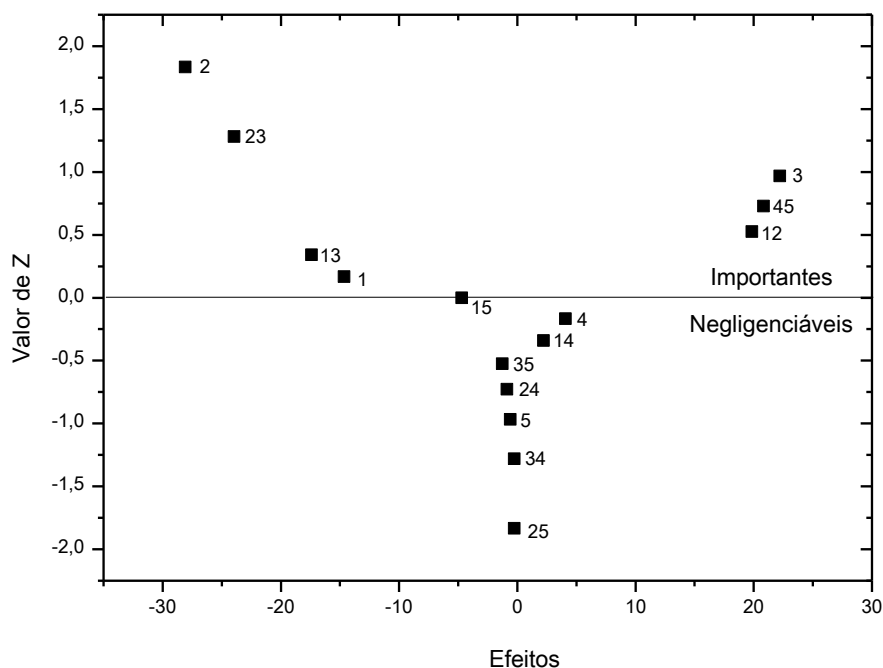


FIGURA 4.1.2.9 Gráfico dos efeitos *versus* valor de z para o planejamento fatorial do corante azul brilhante de remazol.

Por meio dos experimentos descritos acima, foi possível calcular um modelo empírico (μ) do planejamento fatorial fracionário 2^5 com 8 coeficientes (v) para o corante azul brilhante de remazol, dado pela Equação 4.10.2:

$$\mu = 24,65 - 14,04v_2 - 11,98v_{23} + 11,11v_3 + 10,42v_{45} + 9,92v_{12} - 8,70v_{13} - 7,32v_1 \text{ (Equação 4.10.2)}$$

Por meio deste modelo é possível gerar as superfícies de resposta, observadas nas FIGURAS 4.10.10, 4.10.11 e 4.10.12, aonde são mostradas a tendências dos efeitos 1, 2 e 3.

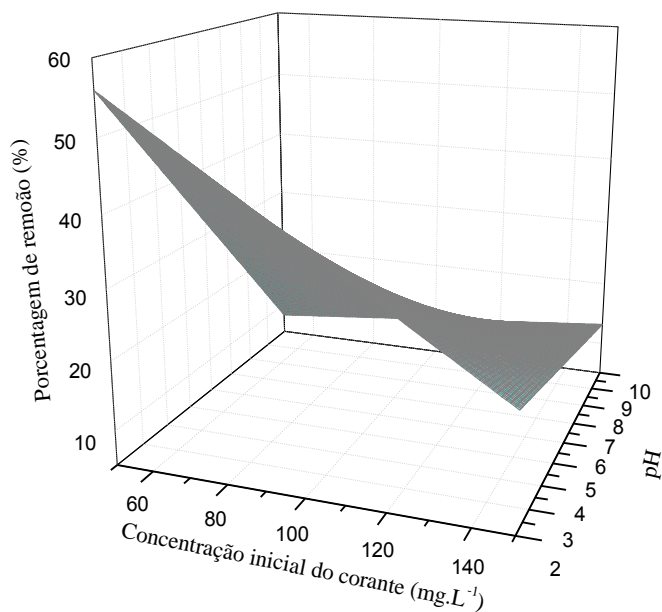


FIGURA 4.1.2.10 Superfícies de resposta observadas na adsorção do corante azul brilhante de remazol pelo MCM-4-NH₂, aonde são mostradas a tendências dos efeitos 1 e 2.

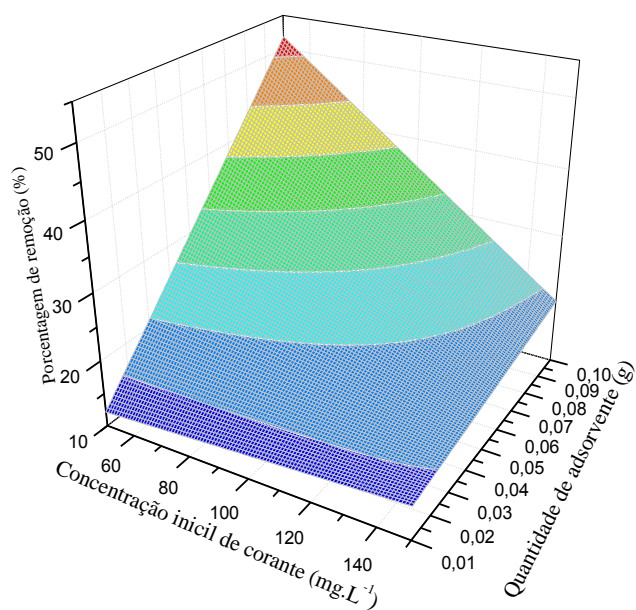


FIGURA 4.1.2.11 Superfícies de resposta observadas na adsorção do corante azul brilhante de remazol pelo MCM-4-NH₂, aonde são mostradas a tendências dos efeitos 2 e 3.

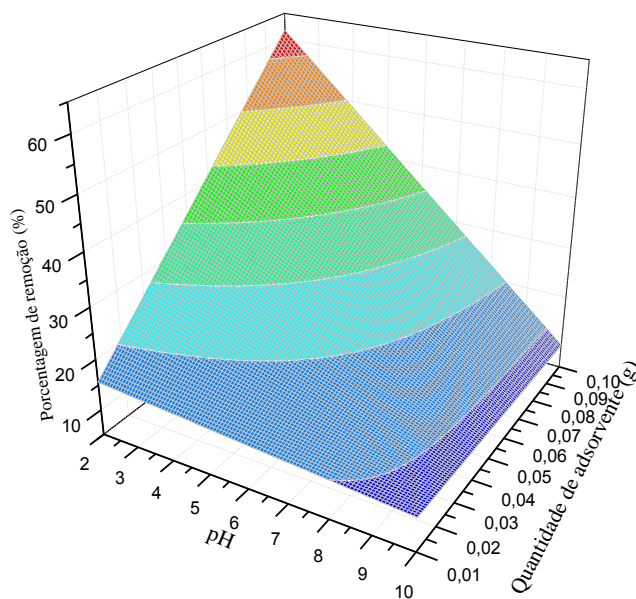


FIGURA 4.1.2.12 Superfícies de resposta observadas na adsorção do corante azul brilhante de remazol pelo MCM-4-NH₂, aonde são mostradas a tendências dos efeitos 1 e 3.

A porcentagem de adsorção para os dois corantes da família remazol é superior quando em baixas concentrações iniciais, pois, tem-se pouco adsorvato para um grande número disponível de sítios de interação na superfície do adsorvente.

Foi também evidenciado uma dependência do pH nos ensaios de adsorção de ambos os corantes. Com um pH baixo a adsorção se mostrou mais eficiente em comparação a um pH alto, pois os corantes em estudo são ácidos aniônicos, contendo carga sulfônica SO_3^- , então, o processo de adsorção, neste pH, pode ser explicado pela atração eletrostática entre o grupamento sulfônico dos adsorvatos e o grupamento amina protonado e/ou grupamento hidroxila protonado do adsovente, responsável pela geração de cargas positivas (FIGURA 4.1.2.13). Também é importante ressaltar que a funcionalização, um efeito qualitativo também testado, mostrou que para ambos corantes o material funcionalizado teve uma porcentagem de adsorção melhor em comparação ao não funcionalizado, contudo esse efeito é mais importante quando se quer remover o corante vermelho que tem mais grupos sulfônicos disponíveis. É de se esperar mesmo que o funcionalizado remova mais os corantes, pois o grupamento amina é protonado mais facilmente que o grupamento hidroxila, porque o átomo de nitrogênio é menos eletronegativo que o átomo de oxigênio.

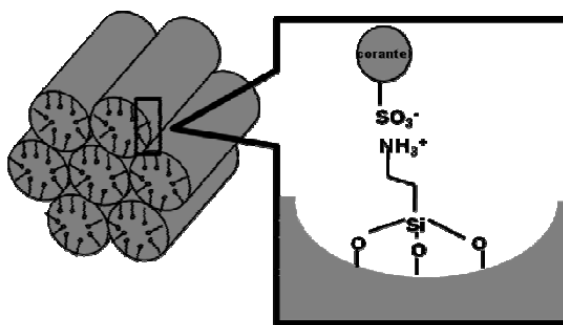


FIGURA 4.1.2.13 Ilustração esquemática da interação do corante de remazol com o NH₂-MCM-41

Para ambos os testes com diferentes corantes a dose do adsorvente teve um importante efeito na capacidade de adsorção. Com uma quantidade alta de adsorvente a adsorção foi maior que com uma quantidade baixa de adsorvente, isto pode ser atribuído ao aumento da área superficial e disponibilidade de mais sítios de adsorção.

O tempo, como já mencionado, não apresentou um efeito importante, ou seja, mesmo antes de se realizar/mostrar os dados cinéticos de reação podemos supor que a adsorção é rápida.

Então, a partir desse planejamento fatorial fracionado e das superfícies de respostas obtidas, foi decidido que seria usado nos ensaios de adsorção, para ambos os corantes da família remazol, o material mesoporoso funcionalizado e pH 2. Logo, temos na FIGURA 4.10.13 o estudo das isotermas de concentração de ambos corantes aonde a eficiência ou capacidade máxima de adsorção para cada um dos corantes no material mesoporoso funcionalizado.

Para identificar a relação entre a quantidade adsorvida dos corantes com a solução desses no equilíbrio usaremos a comparação desses resultados experimentais com os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir. Aonde o modelo de isoterma de Langmuir, representado pela Equação 4.10.1, sugere que o processo de adsorção ocorre de forma não-linear em superfícies homogêneas, além de ocorrer a formação de uma monocamada durante a adsorção pela interação entre as moléculas adsorvidas do corante nos sítios ativos do MCM-41-NH₂ (COSTA *et al.*, 2014, 2015 e 2017; SANTOS *et al.*, 2013).

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Equação 4.10.1})$$

Aonde Q_{\max} é a quantidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e b ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) é a constante relacionada com a energia de adsorção.

Já o modelo de isoterma de Freundlich, representado pela Equação 4.10.2, sugere que o processo de adsorção ocorre de forma não-linear em superfícies heterogênea, restrita a formação de uma monocamada durante a adsorção pela interação entre as moléculas adsorvidas do corante nos sítios ativos do MCM-41-NH₂ (COSTA *et al.*, 2014, 2015 e 2017; SANTOS *et al.*, 2013).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 4.10.2})$$

Aonde K_F ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) é capacidade de adsorção e n é a intensidade de adsorção.

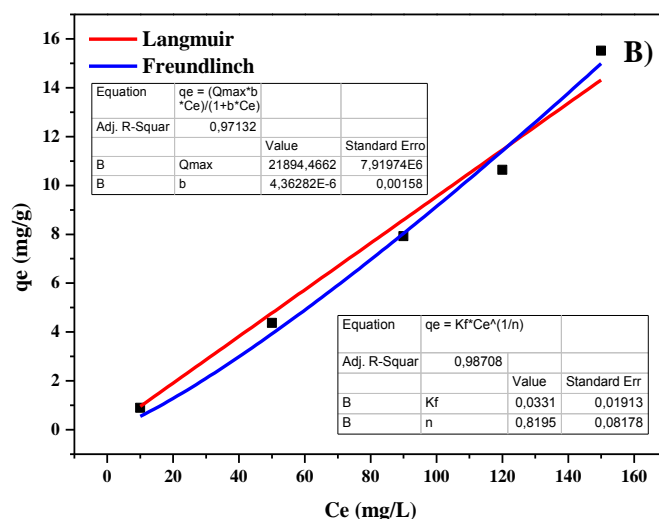
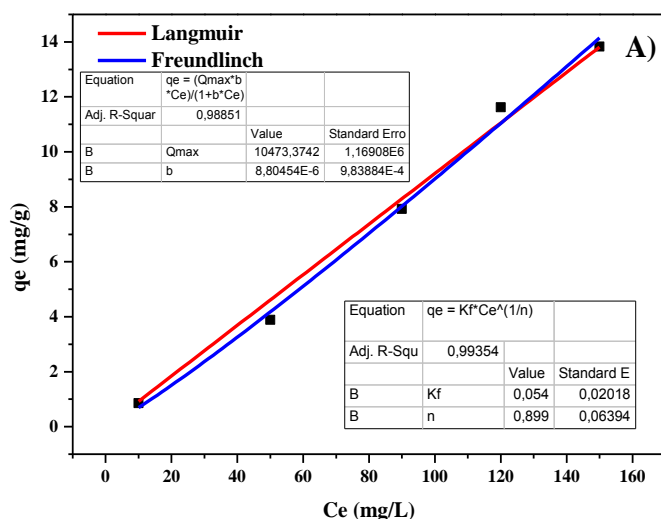


FIGURA 4.1.2.14 Isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich: A) corante vermelho de remazol e B) corante azul brilhante remazol. Condições: 0.05 g de MCM-41-NH₂, 5 mL de corante em pH2 (nas concentrações de 10, 50, 90, 120 e 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), temperatura de 25 °C, tempo de contato de 5 horas e agitação de 400 rpm.

A partir da análise da FIGURA 4.10.13 e da TABELA 4.10.5, é possível observar que os dados experimentais de ambos os corantes se ajustaram bem ambos os modelos de isotermas, pois os valores dos coeficientes de correlação linear (r^2) estão parecidos para os dois modelos. Entretanto, é de interesse que estes valores se ajustem mais ao

modelo de isoterma de Langmuir que mostra que o equilíbrio de adsorção é regido por uma adsorção homogênea nos sítios ativos dos materiais mesoporosos, já o modelo de isoterma de Freundlich a adsorção é heterogênea nos sítios ativos dos materiais mesoporosos.

TABELA 4.10.5 Comparação dos dados de equilíbrio obtidos pelos modelos de isoterma de adsorção de Freundlich e Langmuir na adsorção da solução individual dos corantes.

Corantes	Langmuir			Freudlinch		
	Q_{max} (g.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	r_L^2	K_F (L.g ⁻¹)	n	r_F^2
Vermelho de remazol	10,5	8,8	0,99	0,054	0,899	0,99
Azul brilhante de remazol	21,9	4,4	0,97	0,033	0,820	0,99

Observa-se que para o corante azul brilhante de remazol um maior valor da quantidade máxima de adsorção (Q_{max}) em comparação com o vermelho de remazol, o que era esperado, pois as porcentagens de remoção desse corante foram maiores no planejamento fatorial.

A fim de corroborar que os dados de que o tempo não é um efeito importante na adsorção do MCM-41-NH₂ a esses corantes foi feito um estudo cinético de adsorção, o qual se mostrou extremamente rápido (FIGURA 4.10.14), pois com 1 min o equilíbrio de adsorção é alcançado. Os valores da quantidade adsorvida (q_e) encontrados no equilíbrio cinético para o azul brilhante remazol é maior como já esperado a partir do Q_{max} previamente encontrado no estudo de isoterma. Na FIGURA 4.10.15 temos uma foto das soluções dos corantes depois e antes do ensaio cinético, que mostram a olho nu a eficiente adsorção encontrada.

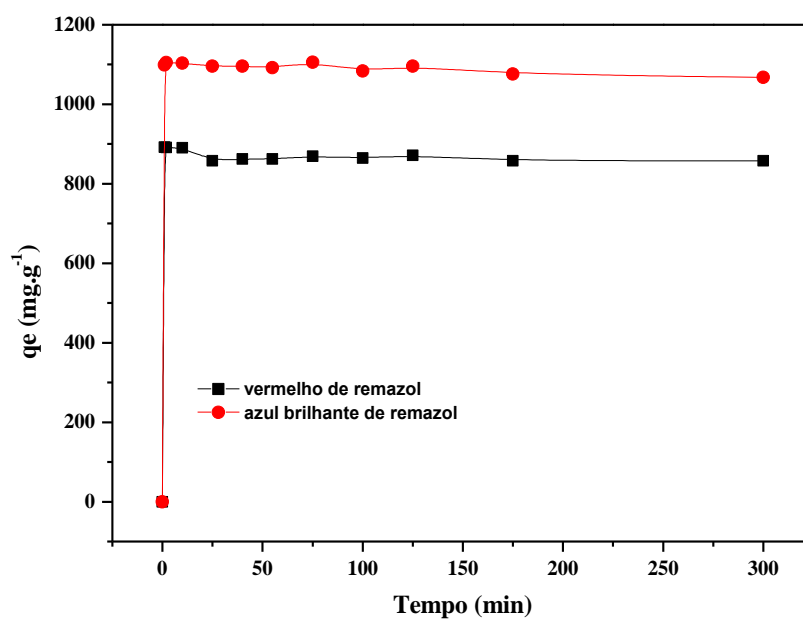


FIGURA 4.1.2.15 Quantidade de corante adsorvida pelo tempo. Condições: massa de adsorvente igual 0,05 g, volume de corante igual 5 mL, concentração de corante igual 120 mg/L, pH 2 e agitação de 400 rpm.



FIGURA 4.1.2.16 Da direita para esquerda temos a solução depois e antes da adsorção com MCM-41-NH₂ dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol.

4.11. Estudo de adsorção Cr (III)

As soluções de Cr (III) em diferentes concentrações (500, 400, 300, 200 e 100 mg.L⁻¹) foram analisadas no equipamento ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) (FIGURA 4.11.1 A) e determinado a relaxação transversal (T₂) de cada amostra para a construção de uma curva de calibração (FIGURA 4.11.2). Posteriormente, já com a equação gerada a partir da curva de calibração foi feito o FID das amostras depois do processo adsortivo com o MCM-41-NH₂ (FIGURA 4.11.1 B) e determinados a relaxação transversal (T₂), concentração da solução, porcentagem e a quantidade de Cr (III) adsorvidos (TABELA 4.11.1). Segundo Kock *et al.* (2018) o limite de detecção do Cr (III) no RMN-DT é de 0,13 mg.L⁻¹ e o limite de quantificação é de 0,43 mg.L⁻¹.

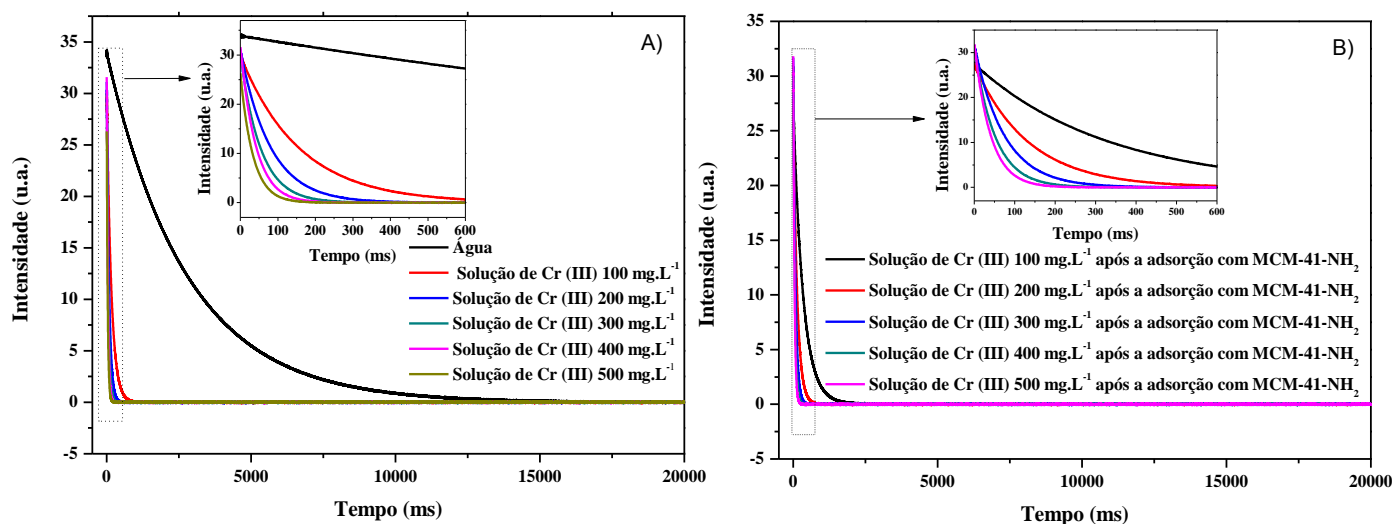


FIGURA 4.1.2.1 Média da duplicata do decaimento livre da indução (do inglês *free induction decay* – FID), feitas no equipamento ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT), das soluções de Cr (III) em diferentes concentrações (500, 400, 300, 200 e 100 mg.L⁻¹): A) antes do processo adsortivo e B) depois do processo adsortivo com o MCM-41-NH₂.

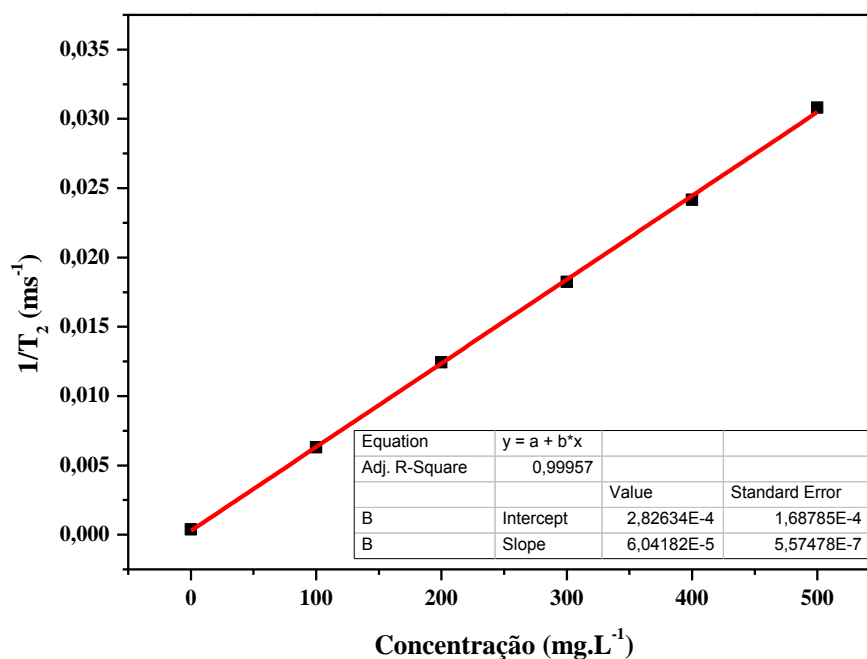


FIGURA 4.1.2.2 Curva de calibração da intensidade do sinal pela concentração de Cr (III) na solução.

As isotermas de adsorção (FIGURA 4.11.3) representam o equilíbrio entre o cobre no adsorvente e no adsorvato e são de grande importância no estudo de sistema de adsorção. O fenômeno de adsorção de cromo trivalente em MCM-41-NH₂ foi ajustado a dois modelos: Freundlich e Langmuir. Verificou-se que para a temperatura de 27 °C, os parâmetros da isoterma indicaram boa capacidade de adsorção conforme mostrado na TABELA 4.11.1.

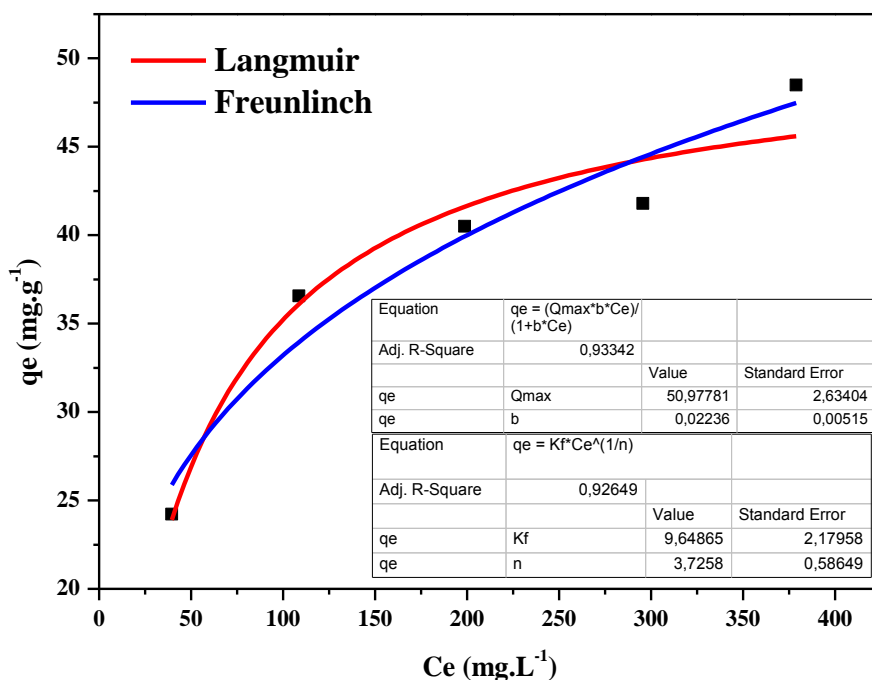


FIGURA 4.1.2.3 Isotherma de Adsorção: A) de Langmuir a 27 °C e B) de Freundlich a 25°C.

TABELA 4.11.1 Parâmetros determinados experimentalmente utilizando-se as isothermas de Freundlich e Langmuir a 25°C

Concentração inicial, C_0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Concentração no equilíbrio C_e $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Porcentagem de adsorção %	Quantidade adsorvida, q_e $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
0,0	0,0	0,00	0,0000
100,0	39,4	39,44	0,0001
200,0	108,6	54,29	0,0002
300,0	198,8	66,25	0,0002
400,0	295,5	73,88	0,0002
500,0	378,8	75,76	0,0003

4.12. Permeação dos corantes vermelho de remazol e azul brilhante de remazol utilizando a membrana de PEI e as MMMs baseadas em PEI e MCM-41-NH₂

Os valores das concentrações de ambos os corantes na célula de permeação não se alteraram no período de 72 h de análise (TABELA 4.12.1), mantiveram-se constantes em 120 mg.L⁻¹, bem como o outro lado da célula, através destas membranas, não apresentou nenhuma concentração destes corantes. Ou seja, as membranas tanto puras quanto as de matriz mistas em todas as concentrações (1,0%, 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10,0%) serviram como uma barreira para os dois corantes.

TABELA 4.12.1 Valores experimentais para todas as membranas, tanto a pura, quanto as de MMMs.

Corante	Concentração (mg.L ⁻¹)			
	Solução		Permeado	
	inicial (0h)	final (72h)	inicial (0h)	final (72h)
Vermelho de remazol	120,0	120,0	0,0	0,0
Azul brilhante de remazol	120,0	120,0	0,0	0,0

Também se testou o uso de uma célula de ultrafiltração (FIGURA 4.12.1), nas mesmas condições de volume, concentração e agitação acima descritos e uma pressão de N₂ de 1,75 Kg.cm². No entanto, para todas as membranas, a concentração e volume dentro da célula não foram alterados, bem como não se conseguiu coletar um ultrafiltrado. Comprovando a propriedade de barreira das membranas.

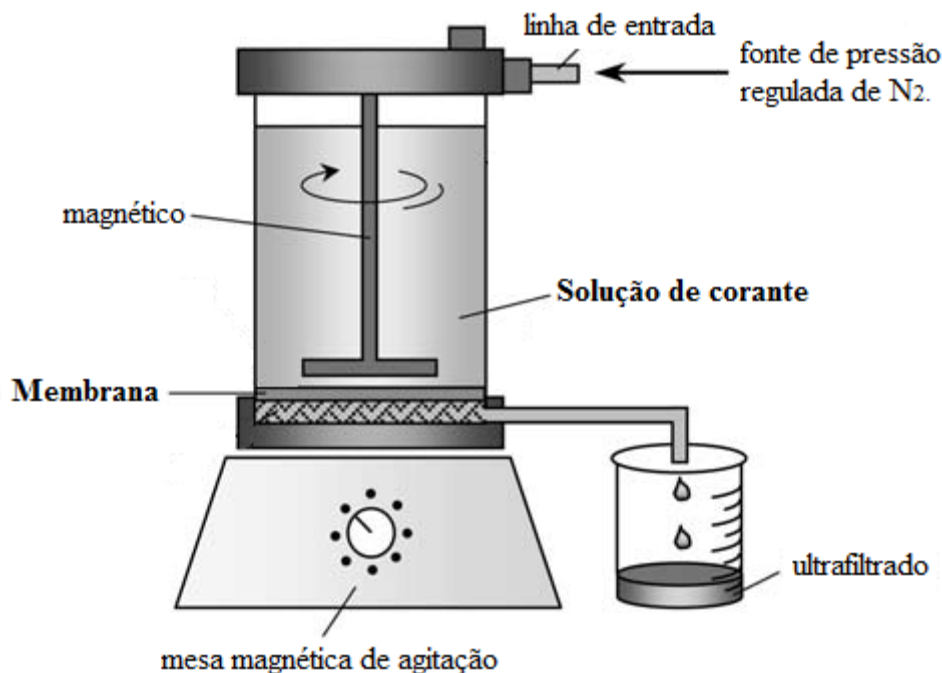


FIGURA 4.1.2.1 Célula de ultrafiltração (STEWART *et al.*, 2008).

5. Conclusão

Logrou-se a síntese do material mesoporoso MCM-41 e do material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂, conforme comprovado por todas as técnicas de caracterização neste trabalho apresentadas e confirmou-se a capacidade adsorptiva desse último material para os corantes provenientes da indústria têxtil (vermelho de remazol e azul brilhante de remazol), e também para o cromo (III), muito utilizado na indústria de curtume.

Os resultados de remoção de corantes utilizando os materiais mesoporosos mostrou uma maior eficiência para o MCM-41-NH₂ em concentrações iniciais baixas, pH baixo e uma quantidade alta de adsorvente, sendo que o tempo é desprezível, uma vez que a cinética é muito rápida. Foi observado mais de 87% de adsorção para o corante vermelho de remazol e mais de 99% de adsorção para o corante azul brilhante de remazol. A partir das isotermas e ajuste aos modelos de Langmuir e Freudlich, viu-se que a quantidade máxima de adsorção é de aproximadamente 10,77 g para o corante vermelho de remazol de aproximadamente 21,89 g para o corante azul brilhante de remazol, por cada grama de adsorvente. A cinética de adsorção é muito rápida e por isso viável para uma possível aplicação industrial.

Os resultados prévios de remoção de íons cromo (III) utilizando o MCM-41-NH₂ mostraram-se eficientes, tendo mais de 75% de adsorção, e a partir das isotermas e ajuste aos modelos de Langmuir e Freudlich, notou-se que a quantidade máxima de adsorção é de aproximadamente 50 mg de Cr(III) por cada grama de adsorvente.

Logrou-se preparar as membranas poliméricas de matriz mista (MMMs) baseadas em polieterimida e em materiais mesoporosos baseados em MCM-41-NH₂, conforme comprovado por todas as técnicas de caracterização neste trabalho apresentadas e também se avaliaram as propriedades de transporte de vapor de água (WVT) e permeação de vapor de água que foram bem baixos. Pôde se comprovar a propriedade de barreira das membranas para ambos os corantes uma vez que esses não permearam as mesmas.

6. Referências

AHMAD, A. L.; OLATUNJI, S. Y.; & JAWAD, Z. A. “Thickness Effect on the Morphology and Permeability of CO₂/N₂ Gases in Asymmetric Polyetherimide Membrane”. *J. Phys. Sci.*, 28: 201, 2017

AMANCIO-FILHO, S. T.; ROEDER, J.; NUNES, S. P.; SANTOS, J. F. DOS; & BECKMANN, F. “Thermal degradation of polyetherimide joined by friction riveting (FricRiveting). Part I: Influence of rotation speed”. *Polym. Degrad. Stab.*, 93 (8): 1529, 2008.

ARJMANDI, M.; & PAKIZEH, M. “Mixed matrix membranes incorporated with cubic-MOF-5 for improved polyetherimide gas separation membranes: Theory and experiment”. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20 (5): 3857, 2014.

ASLANI, H.; KOSARI, T. E.; NASERI, S.; RAMIN, N.; KHAZAEI, M. “Hexavalent chromium removal from aqueous solution using functionalized chitosan as a novel nano-adsorbent: modeling and optimization, kinetic, isotherm, and thermodynamic studies, and toxicity testing”. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 20154–20168, 2018.

ASTM, “Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials”. 96–94: 1, 1995.

BALDISSARELLI, V. Z. “Estudo da Adsorção do Corante Reativo Preto 5 Sobre Carvão Ativado: Caracterização do Adsorvente e Determinação de Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos”. Dissertação de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Química, 20–54, 2006.

BATTOOL, S. S.; IMRAN, Z.; HASSAN, S.; RASOOL, K.; AHMAD, M.; RAFIQ, M. A. “Enhanced adsorptive removal of toxic dyes using SiO₂ nanofibers”. *Solid State Sci.*, 55, 13–20, 2016.

BASU, S.; CANO-ORDENA, A.; VANKELECOM, I. F. J. “MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations”. *Sep. Purif. Technol.* 81, 31–40, 2011.

BECK, J. S. et al. “A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates” *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-10843, 1992.

BERTELLE, S.; GUPTA, T.; ROIZARD, D.; VALLIÈRES, C.; FAVRE, E. “Study of polymer-carbon mixed matrix membranes for CO₂ separation from flue gas, Desalination”. 199, 401–402, 2006.

BOUKOUSSA, B.; HAMACHA, R.; MORSLI, A.; BENGUEDDACH, A. “Adsorption of Yellow Dye on Calcined or Uncalcined Al-MCM-41”. *Mesoporous Materials, Arabian Journal of Chemistry*, 2013.

BRNETTI, A.; SCURA, F.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E.; *J. Membr. Sci.* 359, 115–125, 2010.

CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. “Effects of diffusion free procession in nuclear magnetic times”. *Physics Review*, 94, 630-638, 1954.

CHAUDHURI, H.; DASH, S.; GHORAI, S.; PAL, S.; SARKAR, A. “SBA-16: Application for the removal of neutral, cationic, and anionic dyes from aqueous medium”. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 157–166, 2016.

CHERMAHINI, A. N.; AZADI, M.; TAFAKORI, E.; TEIMOURI, A.; SABZALIAN, M. “Amino-functionalized mesoporous silica as solid base catalyst for regioselective aza-Michael reaction of aryl tetrazoles”. *J. Porous Mater.* 41, 441-451, 2015.

CHUNG, T. S.; CHAN, S. S.; WANG, R.; LU, Z.; HE, C. “Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C60mixed matrix membrane”. *J. Membr. Sci.* 211, 91–99, 2003.

CHUNG, T. S.; JIANG, L. Y.; KULPRATHIPANJA, S. “Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation”. *Prog. Polym. Sci.* 32, 483–507, 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. Resolução Conama nº357 de 17 abr. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2005>>. Acesso em: 21 de maio de 2018.

CORMA, A.; MARTINEZ, V.; MARTINEZ-SORIA, V.; MONTON, J. B. “Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate”. *J. Catalyst.* 153, 25–31, 1995.

COSTA, J. A. S. “Desenvolvimento de materiais mesoporosos baseados em sílica oriunda de biomassa para utilização como sistema remediador de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos” tese apresentada ao programa de pós-graduação da UFSCar-São Carlos, 2017.

COSTA, J. A. S.; GARCIA, A. C. F. S.; SANTOS, D. O.; SARMENTO, V. H. V.; PORTO, A. L. M.; MESQUITA, M. E. DE; & ROMÃO, L. P. C. “A new

functionalized MCM-41 mesoporous material for use in environmental applications”. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25 (2): 197, 2014.

COSTA, J. A. S.; GARCIA, A. C. F. S.; SANTOS, D. O.; SARMENTO, V. H. V.; MESQUITA, M. E. DE; & ROMÃO, L. P. C. “Applications of inorganicorganic mesoporous materials constructed by self-assembly processes for removal of benzo[k]fluoranthene and benzo[b]fluoranthene”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 75: 495, 2015.

COSTA, J. A. S.; JESUS, R. A. DE; SILVA, C. M. P. DA; & ROMÃO, L. P. C. “Efficient adsorption of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Si-MCM-41 mesoporous molecular sieve”. *Powder Technol.*, 308: 434, 2017.

DAI, Y.; NIU, J.; YIN, L., XU, J.; *Sep. Purific. Technol.* 104, 1–8, 2013.

DALVAND, A.; NABIZADEH, R.; GANJALI, M. R.; KHOABI, M.; NAZMARA, S.; MAHVI, A. H. “Modeling of Reactive Blue 19 azo dye removal from colored textile wastewater using L-arginine- functionalized Fe₃O₄ nanoparticles: Optimization, reusability, kinetic and equilibrium studies”. *J. Magn. Magn. Mater.*, 404, 179–189, 2016.

DE FREITAS, T.C.M.; MELNIKOV, P. “O uso e os impactos da reciclagem de cromo em indústrias de curtume em Mato Grosso do Sul”. *Engenharia sanitária ambiental, Brasil*, v. II, p. 305-310, 2006.

DENG, X.; QI, L.; ZHANG, Y. “Experimental Study on Adsorption of Hexavalent Chromium with Microwave-Assisted Alkali Modified Fly Ash”. *Water Air and Soil Pollution*, 229, 1-6, 2018.

FRASCH, J.; LEBEAU, B.; SOULARD, M.; PATARIN, J.; ZANA, R. “In Situ Investigations on Cetyltrimethylammonium Surfactant/Silicate Systems, Precursors of Organized Mesoporous MCM-41-Type Siliceous Materials”. *Langmuir*, 16, 9049-9057, 2000.

HU, M. L.; HASHEMI, L.; MORSALI, A. "Pore size and interactions effect on removal of dyes with two lead(II) metal-organic frameworks". *Mater. Lett.* 175, 1–4, 2016.

GARCIA, R. H. S. "Desenvolvimento de pulsos formatados para a redução do tempo morto de espectrômetros de RMN no domínio do tempo". Dissertação de mestrado Universidade de São Paulo: [s.n.], 2015.

GODECKE, M. V.; RODRIGUES, M. A. S.; NAIME, R. H. "Resíduos de cortumes: estudos das tendências de pesquisa". *Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, Brasil*, 07, 1357-1378, 2012.

GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. "Corantes têxteis". *Quím. Nova* 23, 71–78, 2000.

HAN, B.; ZHANG, F., Feng, Z.; LIU, S.; DENG, S.; WANG, Y. "A designed Mn_2O_3 /MCM-41 nanoporous composite for methylene blue and rhodamine B removal with high efficiency". *Ceram. Int.* 40, 8093–8101, 2014.

HAMCIUC, C.; MANCIUC, E. VLAD-BUBULAC, T.; VLAD, S.; ASANDULESA, M.; WOLINSKA-GRABCZY, A. *Polymer testing*, 52, 94-103, 2016.

HAO, A.; GUI, Z. P.; YANG, H.; GUO, G. B.; LIU, J. Y.; WANG, Z. X.; DENISET-BESSEAU, A.; REMITA, S. "Adsorption of Cr (VI) by cellulose adsorbent prepared using ionic liquid as a green homogeneous medium". *Cellulose Chemistry and Technology*, 52, 485-494, 2018.

HOFFMANN, F. et al. "Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials". *Angewandte Chemie*, 45, 3216-51, 2006.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D. G.; FENG, P. GIER, T. E. SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B. F. "Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays". *Chem. Mater*, 6, 1176-1191, 1994.

JOSEPH, T.; KUMAR, K. V.; RAMASWAMY, A. V.; HALLIGUDI, S. B. "Au–Pt nanoparticles in amine functionalized MCM-41: Catalytic evaluation in hydrogenation reactions". *Catalysis Communications* 8, 629–634, 2007.

KAMARUDIN, K. S. N.; N. ALIAS, N. "Adsorption performance of MCM-41 impregnated with amine for CO₂ removal". *Fuel Process. Technol.*, 106, 332–337, 2013.

KHALED, A.; NEMR, A. E.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. "Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon, Desalination" 238, 210–232, 2009.

KHAN, A. L.; KLAYSOM, C.; GAHLAUT, A.; & VANKELECOM, I. F. J. "Polysulfone acrylate membranes containing functionalized mesoporous MCM-41 for CO₂ separation". *J. Memb. Sci.*, 436: 145, 2013.

KHAN, A. L.; CANO-ORDENA, A.; GUTIÉRREZ, B.; MINGUILLÓN, C.; VANKELECOM, I. F. J. "Hydrogen separation and purification using polysulfone acrylate–zeolite mixed matrix membranes". *J. Membr. Sci.* 350, 340–346, 2010.

KIM, S.; PECHAR, T. W.; MORAND, E. "Poly(imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation". *Desalination* 192, 330–339, 2006.

KOCK, F. V. C.; MACHADO, M. P.; ATHAYDE, G. P. B.; COLNAGO, L. A.; BARBOSA, L. L. "Quantification of paramagnetic ions in solution using time domain NMR. PROS and CONS to optical emission spectrometry method" *Microchemical Journal* 137, 204–207, 2018.

KRESGE, C. T.; ROTH, W. J. "The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective". *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, p. 3663-3670, 2013.

LAM, S. M.; SIN, J. C.; MOHAMED, A. R. "A review on photocatalytic application of g-C₃N₄/semiconductor (CNS) nanocomposites towards the erasure of dyeing wastewater". *Mater. Sci. Semicond. Process.* 47, 62–84, 2016.

LEE, C. K.; LIU, S. S.; JUANG L. C.; WANG, C.C.; LIN, K. C.; LYU, M. D. "Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater". *J. Hazard. Mater.*, 147, 997–1005, 2007.

LEE, Q.N.; THOMSON, R.T.U.S.; Patent n° 5232580, 1993.

LINEARES, N. et al. "Mesoporous materials for clean energy Technologies". *Chem. Soc. Rev.*, v. 43, p. 7681-7717, 2014.

LI, Y.; CHUNG, T. S.; HUANG, Z.; KULPRATHIPANJA, S. "Dual-layer carbon (PES) BTDA-TDI/MDI co-polyimide (P84) hollow fiber membranes with a submicron PES-zeolite beta mixed matrix dense-selective layer for gas separation". *J. Membr. Sci.* 277, 28–37, 2006.

LIAW, D. J.; CHEN, I. W.; CHEN, W. H.; LIN, S. L. "Synthesis and Characterization of New Highly Organosoluble Poly(ether imide)s Based on 3,3',5,5'-Tetramethyl-2,2-Bis[4-(4-dicarboxyphenoxy)phenyl]Propane Dianhydride". *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40, 2556-2563, 2002.

LI, Y.; NIE," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*" 499, 46-53, 2016.

MAHAJAN, R.; KOROS, W. J. "Factors Controlling Successful Formation of Mixed-Matrix Gas Separation". *Materials Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2692–2696, 2000.

MARCILLA, A.; BELTRAN, M.; GÓMEZ-SIURANA, A.; MARTINEZ, I.; BERENQUER, D. "Template removal in MCM-41 type materials by solvent extraction. Influence of the treatment on the textural properties of the material and the effect on its behaviour as catalyst for reducing tobacco smoking toxicity". *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 2330–2343, 2011.

MEIBOOM, S.; GILL, D. “Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times”. *Review of Scientific Instruments*, 29, 688-691, 1958.

MELO, R. A. A. et al. “MCM-41 Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis and Characterization”. *Materials Research*, 2, 173-179, 1999.

MIKHAILENKO, S. D.; ZAIDI, S. M. M. J.; & KALIAGUINE, S. “Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes”. *Catal. Today*, 67 (225), 1-3, 2001.

MANZANO, M.; VALLET-REGÍ, M. “New developments in ordered mesoporous materials for drug delivery”. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5593–5604, 2010.

MORELLI, F. C.; RUVOLLO FILHO, A. “Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água”. *Polímeros*, 20, 121-125, 2010.

SOUZA, K. C.; MOHALLEM, N. D. S.; SOUSA, E. M. B. “Nanocompósitos magnéticos: potencialidades de aplicações em Biomedicina”. *Química Nova*, 34 (10), 1692-1703, 2011.

MORANDIM-GIANNETTI, A. A.; ELIODORIO, K. P.; ANDOLFATTO, V. S.; MARTINS, M. R. G.; DE SÁ, B.P.; UMEKI, E. R. “Tratamento de efluentes de curtume a partir da adsorção em quitosana submetida a tratamento com líquido iônico”. *The Journal of Engineering and Exact Sciences, Brasil*, 03, 267–280, 2017.

MU, B.; WANG, A. “Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review”. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 1274–1294, 2016.

OLIVEIRA, C. C. N. “Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil “remazol black B” sobre bagaço de cana *in natura* e carvão ativado”.

Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 5–20, 2003.

OLIVEIRA, D. S. “Avaliação da versatilidade do MCM-41 funcionalizado”. Dissertação apresentada ao Programa Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão. 2012.

PECHAR, T. W.; KIM, S.; VAUGHAN, B.; MARAND, E.; BARANAUSKAS, V.; RIFFLE, J.; JEONG, H.; TSAPATSIS, M. “Preparation and characterization of a poly (imide siloxane) and zeolite L mixed matrix membrane”. *J. Membr. Sci.*, 277, 210–218, 2006.

PEREIRA, F. A. R. “Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado AL-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais”. Dissertação de mestrado da UFPB. João Pessoa, 2010.

PEREIRA-FILHO, E. R. “Planejamento fatorial em química: Maximizando a obtenção de resultados”. EdUFSCar ed. São Carlos: [s.n.], 2017.

PEREZ, E. V.; BALKUS, K. J.; FERRARIS, J. P.; MUSSELMAN, I. H. “Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations”. *J. Membr. Sci.* 328, 165–173, 2009.

PUCHANA-ROMERO, M. J.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C.; MACHADO, F. M.; THUE, P. S.; VAGHETTI, J. C. P.; UMPIERRES, C. S.; GUTERRES, M. “Microwaveassisted activated carbon obtained from the sludge of tannerytreatment effluent plant for removal of leather dyes”. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Asp* 504, 105–115, 2016.

QIN, Q.; MA, J.; LIU, K. “Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized MCM-41”. *J. Hazard. Mater.* 162, 133–139, 2009.

RAJESH, R.; IYER, S.; EZHILAN, J.; KMAR, S. S.; VENKATESAN, R. "Molecular and Biomolecular Spectroscopy". *Spectrochim. Acta, Part A* 166, 49–55, 2016.

ROSA, S. "Adsorção de Corantes Reativos Utilizando Sal Quaternário de Quitosana Como Adsorvente". Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 23–67, 2009.

ROSALES, E.; MEIJIDE, J.; TAVARES, T.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. "Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium". *Process Saf. Environ. Prot.*, 101, 61–71, 2016.

SANTOS, D. O. "Avaliação da versatilidade do MCM-41 funcionalizado". Dissertação apresentada ao Programa Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe, 2012.

SANTOS, D. O.; SANTOS, M. L. N.; COSTA, J. A. S.; JESUS, R. A.; NAVICHIENE, S.; SUSSUCHI, E. M.; MESQUITA, M. E. "Effect of different silica sources on textural parameters of molecular sieve MCM-41". *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 5028–5035, 2013a.

SANTOS, D. O.; LOURDES NASCIMENTO SANTOS, M. DE; COSTA, J. A. S.; JESUS, R. A. DE; NAVICKIENE, S.; SUSSUCHI, E. M.; & MESQUITA, M. E. DE "Investigating the potential of functionalized MCM-41 on adsorption of Remazol Red dye". *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20 (7): 5028, 2013b.

SCHOLES, C. A.; SANDRA, E. K.; STEVENS, G. W.; *Recent Pat. Chem. Eng.*, 52–66, 2008.

SETHUNATHAN, N.; MEGHARAJ, M.; SMITH, L.; KAMALUDEEN, S. P. B.; AVUDAINAYAGAM, S.; NAIDU, R. "Microbial role in the failure of natural

attenuation of chromium(VI) in long-term tannery waste contaminated soil”. *Agriculture Ecosystems Environmet*, Amsterdam, v. 105, p. 657–661, 2005.

SUMISHA, A.; ARTHANAREESWARAN, G.; ISMAIL, A. F.; KUMAR, D. P.; & SHANKAR, M. V.; “Functionalized titanate nanotube–polyetherimide nanocomposite membrane for improved salt rejection under low pressure nanofiltration”. *RSC Adv.*, 5 (49): 39464, 2015.

SKARMOUTSOS, I.; TAMIOLAKIS, G.; FROUDAKIS, G. E. “Highly selective separation and adsorption-induced phase transition of SF₆-N₂ fluid mixtures in three-dimensional carbon nanotube networks”. *J. of Supercrit. Fluids* 113, 89–95, 2016.

SOUSA, A. D. “Híbridos de Gel Polimérico em Sílica Mesoporosa Estruturalmente Ordenada para Liberação Controlada de Fármacos”. Belo Horizonte, MG : Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química., 2009.

SOUZA, J. V. T. M.; MASSACATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGNUSKI, C. “Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados”. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, 33, (1), 03-16, 2012

SOUZA, M. J. B. “Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo”. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte: [s.n.], 2005.

SILVA, A. S.; SILVA, F. L. H.; CARVALHO, M. W. N. C.; PEREIRA, K. R. O.; LIMA, E. E. “Hidrólise de celulose por catalisadores mesoestruturados NiO-MCM-41 e MoO₃-MCM-41”, *Quim. Nova* 35, 683–688, 2012.

STEWART, N. A.; VEESNSTR, T. “Sample Preparation for Mass Spectrometry Analysis of Formalin-Fixed Paraffin-Embedded Tissue”. *Methods in Molecular Biology*, 8, 425-131, 2008.

TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F. "Ordered mesoporous materials in catalysis". *Microporous and Mesoporous Materials*, 77, 1–45, 2005.

VALLET-REGI, M.; RÁMILA, A.; DEL REAL, R. P.; PÉREZ-PARIENTE, A. "New property of MCM-41: drug delivery system". *Chemistry of Materials*, 13, 308-311, 2001.

VALLET-REGI, M.; RUIZ-GONZÁLEZ, L.; IZQUIERDO-BARBA, I.; GONZÁLEZ-CALBET, J. M. "Revisiting silica based ordered mesoporous materials: medical applications". *The Royal Society of Chemistry*, 16, 26-31, 2006.

VAIANO, V.; IERVOLINE, G.; SANNINO, D.; MURCIA, J. J.; HIDALGO, M. C.; CIAMBELLI, P.; NAVÍO, J. A. "Photocatalytic removal of patent blue V dye on Au-TiO₂ and Pt-TiO₂ catalysts". *Appl. Catal.*, 188, 134-146, 2016.

VIDAL, C. B.; BARROS, A. L.; MOURA, C. P.; Lima, A.C.A; DIAS, F. S.; VASCONCELLOS, L. C. G.; NASCIMENTO, R. F. "Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by Modified Periodic Mesoporous Organosilica". *Journal of Colloid and Interface Science*, 357, 466-473, 2011.

VILLALOBOS, M. C.; CID, A. A. P.; GONZÁLES, A. M. H. "Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macro electrolytes containing sulfonic acid groups". *J. Environ. Manage.*, 177, 65–73, 2016.

VU, D. Q.; KOROS, W. J.; MILLE, S. J. "Effect of condensable impurity in CO₂/CH₄ gas feeds on performance of mixed matrix membranes using carbon molecular sieves". *J Membr Sci*, 221(1), 233–239, 2003a.

VU, D. Q.; KOROS, W. J.; MILLE, S. J. "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results". *J. Membr. Sci.* 211, 311–334, 2003b.

WANG, Y.; JIANG, L.; MATSURA, T.; CHUNG, T. S.; & GOH, S. H. "Investigation of the fundamental differences between polyamide-imide (PAI) and polyetherimide (PEI) membranes for isopropanol dehydration via pervaporation". *J. Memb. Sci.*, 318 (217), 1-2, 2008.

WANG, S.; LI, H.; XU, L. "Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater". *J. Colloid Interface Sci.* 295, 71–78, 2006.

WU, J., MA, L., CHEN, Y., CHENG, Y., LIU, Y., ZHA, X. "Catalytic ozonation of organic pollutants from bio-treated dyeing and finishing wastewater using recycled waste iron shavings as a catalyst: removal and pathways". *Water Res.*, 92, 140–148, 2016.

YIN, J.; KIM, E. S.; YANG, J.; DENG, B. "Fabrication of novel thin-film nanocomposite (TFN) membrane containing MCM-41 silica nanoparticles (NPs) for water purification". *J. Membr. Sci.*, 423-424, 238-246, 2012.

YANG, X.; QUAN, Q.; LI, W. "Effect of template in MCM-41 on the adsorption of aniline from aqueous solution". *J. Environ. Manage*, 92, 2939-2943, 2011.

YAVARI, S.; MAHMODI, N. M.; TEYMOURI, P., SHAHMORAD, Shahmoradi, B., Maleki, A.; "Cobalt ferrite nanoparticles: Preparation, characterization and anionic dye removal capability. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*", 59, 320-329, 2016.

YUN, Y. S.; PARK, D.; PARK, J. M.; VOLESKY, B. "Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass". *Environmental Science & Technology*, Easton, 35, 4353–4358, 2001.

ZHANG, F.; GAO, S.; ZHU, Y.; JIN, J. "Alkaline-induced superhydrophilic/underwater superoleophobic polyacrylonitrile membranes with ultralow oil-adhesion for high-efficient oil/water separation". *J. Membr. Sci.* 513, 67–73, 2016.

ZHANG, Z.; GAO, T.; SI, S.; LIU, Q.; WU, Y.; ZHOU, G. “One-pot preparation of P(TA-TEPA)-PAM-RGO ternary composite for high efficient Cr(VI) removal from aqueous solution”. *Chemical Engineering Journal*, 343, 207–216, 2018.

ZHAN, Y. Q.; WAN, X. Y.; HE, S. J.; HE, Y. “Sulfonated poly(arylene ether nitrile)/polypyrrole core/shell nanofibrous mat: an efficient absorbent for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 93, 1432-1442, 2018.

ZHAO, H. E. A.; WANG, J.; ZHOU, L.; LIU, H. “CO₂ capture by amine-modified materials”. *Acta Physical-Chemistry Sin*, 23, 801-806, 2007.

ZHENG, F.; LIN, X.; YU, H.; LI, S.; HUANG, X. “Visible-light photoreduction, adsorption, matrix conversion and membrane separation for ultrasensitive chromium determination in natural water by X-ray fluorescence”. *Chemical. Sens. Actuators B*, 226, 500–505, 2016.

ZHOU, Y.; TAO, Y. F.; YANG, J.; LIN, W. G.; WAN, M. M.; WANG, Y.; ZHU, J. H. “Novel phenol capturer derived from the as-synthesized MCM-41”. *J. Hazard. Mater.*; 190, 87–93, 2011.

ZHU, L., ZHOU, L., HUANG, N., CUI, W., LIU, Z., XIAO, K., ZHOU, Z. “The FT-IR spectra of MCM-41 and MCM-41-NH₂, 2014 PLOS ONE. Disponível em: <<https://doi:10.1371/journal.pone.0108586.g003>> . Acessado em: 22 de maio de 2018.