



***Universidade Estadual do
Centro -Oeste***

**Estudo do Hidroxinitrato de Zinco como
adsorvente para o corante Alaranjado de
Metila e aplicação dos resíduos sólidos
como agente de reforço em
(nano)compósito**

Daiane Amaral de Ramos Nogueira

Guarapuava, PR

Daiane Amaral de Ramos Nogueira

**Estudo do Hidroxinitrato de Zinco
como adsorvente para o corante
Alaranjado de Metila e aplicação dos
resíduos sólidos como agente de
reforço em (nano)compósito**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química Aplicada do Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre. Orientador: Prof. Dr. Rafael Marangoni.

GUARAPUAVA
2017

DEDICATÓRIA

**Dedico esse trabalho a todas as
pessoas que fizeram parte desta
caminhada.**

**Em especial aos meus pais Cleuza
e José Wanderley.**

AGRADECIMENTOS

- À **Deus** por ser minha luz e meu guia.
- À minha **Família** por todo apoio.
- Ao meu orientador prof. **Dr. Rafael Marangoni**, por todo auxílio concedido a mim por todos esses anos.
- Aos **Amigos e Colegas** que estiveram ao meu lado, e me auxiliaram de alguma forma durante todo esse período:
Ana Liara Caetano
Elthon Passos
Ketlyn Borthy
Monielly Machado
Tânia Palhano.
- Aos professores que me auxiliaram de alguma forma:
Carlos Alberto Policiano
Fauze Anaissi.
- À Professora **Carla Dantas** e ao técnico do laboratório de mecânica **Lucas Franco** da **Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UFPR**, por permitir o uso do equipamento e pela ajuda nas medidas de ensaio mecânico.
- À banca examinadora por ter aceito o pedido de avaliar o trabalho realizado.
Eryza Castro
Cristiane B. Parabocz
- À CAPES pela bolsa cedida.
- Ao CNPQ pelo recurso financeiro utilizado para compra de equipamentos e reagentes.

**“Tudo é feito de uma mesmíssima coisa,
seja sua mão, o oceano
ou uma estrela.”
- John Assaraf**

Resumo

No presente estudo, um hidroxissal lamelar, mais precisamente o hidroxinitrato de zinco, foi sintetizados pelo método de co-precipitação e foi utilizado como adsorvente para a remoção do corante alaranjado de metila (AM) através da técnica de adsorção em soluções aquosas, a qual consistiu em concentrações de 100 a 100 mg.L⁻¹, em 10 pontos de um agitador mecânico, retirando-se alíquotas em tempos pré determinados. Os efeitos da concentração inicial do corante, tempo de contato e da temperatura foram estudados. As isotermas de adsorção foram analisadas através das equações de Langmuir e Freundlich, sendo que os dados se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção foram determinados pela equação de van't Hoff e indicaram que o processo é endotérmico e não-espontâneo. A cinética de adsorção ajustou-se melhor para o modelo de pseudo-segunda ordem e o valor de energia de adsorção indicou valores correspondentes a uma quimissorção. Os resíduos sólidos obtidos foram aplicados como (nano)carga em um biopolímero (carboximetilcelulose), com porcentagens de carga aplicadas de 0,5, 1, 2 e 4%, o qual forneceu dados de módulo de elasticidade e resistência máxima de ruptura, indicando que o valor de algumas amostras foram melhorados. As caracterizações do hidroxissal antes e após o processo adsorvente e os (nano)compósitos obtidos foram feitas através das técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com Energia dispersiva de Raio X (EDS), espectroscopia no visível (VIS) e as propriedades mecânicas foram estudadas através ensaios mecânicos de tração.

ABSTRACT

In this study, a layered hydroxide salt, specifically zinc hydroxide nitrate, was synthesized by the co-precipitation method and was used as an adsorbent for the removal of orange dye from methyl orange (MO) by the adsorption technique in aqueous solutions, which consisted of concentrations of 100 to 1000 mg.L⁻¹ in 10 points of a mechanical stirrer, aliquots being withdrawn at predetermined times. It was used as adsorbent for removal of methyl orange dye (MO) from aqueous solutions. The effects of initial dye concentration, contact time and temperature were investigated. Adsorption isotherms were analyzed from Langmuir and Freundlich equations, and the data were best fitted to the Langmuir model. Thermodynamic parameters of adsorption were determined and showed that the process is non-spontaneous and exothermic. Adsorption kinetics was studied by applying the pseudo-first and pseudo-second order kinetic models, and the experimental data were fitted better to the pseudo-second order model, the activation energy indicating a process of chemical nature. The solid residues obtained were applied as nanofiller in polymer (carboxymethylcellulose - CMC), the amount of filler percentage of 0.5, 1.0, 2.0 and 4.0 wt% in relation to the CMC. The mechanical properties were studied by the tensile test, which provided data on the Young's modulus and maximum, indicating that the nanocomposite the value of some samples were improved. The adsorbent and obtained (nano)composite was characterized by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X ray (EDS) and x-ray diffraction (DRX), Visible Spectroscopy (UV-VIS) and mechanical properties were studied by mechanical tensile tests.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da brucita	26
Figura 2: Estrutura do hidroxinitrato de zinco.	29
Figura 3: Estrutura do hidróxido duplo lamelar.....	32
Figura 4: Representação das cadeiras poliméricas: cadeia linear (A), cadeia ramificada (B) e cadeia reticulada (C) Fonte: AKCELRUD, 2007.....	36
Figura 5: Obtenção da carboximetilcelulose.....	38
Figura 6: Estrutura do glicerol.	40
Figura 7: Formação de um (nano)compósito.....	41
Figura 8: Nanocompósitos polímero-argila, com estruturas em fase separadas (A), intercalada (B) e esfoliada (C).	42
Figura 9: Estrutura molecular do Alaranjado de Metila.....	47
Figura 10: (Nano)compósitos de CMC/HSL-AM com 4,0% de carga.....	49
Figura 11: Difratogramas de raios X, em temperatura de 298,15K nas concentrações de 200 (a), 400 (b), 600 (c), 800 (d) e 1000 mg.L ⁻¹ (e) após o processo adsorptivo. Onde as fases * e ° são referentes ao HZN (°) e HZN-AM (*). (f) representa o HZN antes do processo de adsorção.....	51
Figura 12: Difratogramas de raios X, em temperatura de 328,15K nas concentrações de 200 (a), 400 (b), 600 (c), 800 (d) e 1000 mg.L ⁻¹ (e) após o processo adsorptivo. Onde as fases * e ° são referentes ao HZN (°) e HZN-AM (*). (f) representa o HZN antes do processo de adsorção.....	52
Figura 13: Microscopia de varredura eletrônica para HZN (a) e Alaranjado de metila (B).....	54
Figura 14: Imagens de microscopia eletrônica de varredura, de hidroxinitrato de zinco após o processo de adsorção, (C) e (D) 200 mg L ⁻¹ ; (E) e (F) 400 mg L ⁻¹ ; (G) e (H) 600 mg.L ⁻¹ , nas temperaturas de 298,15 K (C, E e G) e 328,15 K (D, F, H), respectivamente.	55
Figura 15: Imagens de microscopia de varredura eletrônica, de hidroxinitrato de zinco após o processo de adsorção (I) e (J) 800 mg L ⁻¹ ; (K) e (L) 1000 mg.L ⁻¹ , nas temperaturas de 298,15 K (I,K) e 328,15 K (J, L), respectivamente.	56
Figura 16: Efeito do tempo de contato na adsorção de alaranjado de metila em HZN a 298,15K.....	59
Figura 17: Efeito do tempo de contato na adsorção de alaranjado de metila em HZN a 318,15K.....	60
Figura 18: Efeito do tempo de contato na adsorção de alaranjado de metila em HZN a 328,15K.....	60
Figura 19: Efeito da temperatura na porcentagem de remoção de alaranjado em HZN-AM, por tempo em horas. As curvas (•) e (▪) representam a quantidade de corante removida em porcentagem para 298,15K e 328,15K respectivamente, e (O) e (□) representam a quantidade máx.	62
Figura 20: Isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) à 298,15 K.	64
Figura 21: Isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) a 318,15K.	65

Figura 22: Isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) a 328,15K.	66
Figura 23: Gráfico de Van't Hoff para adsorção de alaranjado de metila em HZN.	69
Figura 24: Gráficos de Pseudo primeira ordem (A) e pseudo segunda ordem (B), nas concentrações 100 mg L ⁻¹ , a 1000 mg L ⁻¹ na temperatura de 298,15K.	71
Figura 25: Gráficos de Pseudo primeira ordem (A) e pseudo segunda ordem (B), nas concentrações de 100 mg L ⁻¹ a 1000 mg L ⁻¹ na temperatura de 318,15K. .	72
Figura 26: Gráficos de Pseudo primeira ordem (A) e pseudo segunda ordem (B), nas concentrações 100 mg L ⁻¹ a 1000 mg L ⁻¹ na temperatura de 328,15K.	73
Figura 27: Gráfico referente de estimativa da energia de ativação para o processo de adsorção de alaranjado de metila em HZN.	74
Figura 28: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HSL-AM, com 0,5% de (nano)carga produzida a temperatura de 298,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L ⁻¹ (B) 500 mg L ⁻¹ (C) 1000 mg L ⁻¹	75
Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 1,0% de (nano)carga produzida a temperatura de 298,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L ⁻¹ (B) 500 mg L ⁻¹ (C) 1000 mg L ⁻¹	76
Figura 30: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 2,0% de (nano)carga produzida a temperatura de 298,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L ⁻¹ (B) 500 mg L ⁻¹ (C) 1000 mg L ⁻¹	76
Figura 31: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 4,0% de (nano)carga produzida a temperatura de 298,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L ⁻¹ (B) 500 mg L ⁻¹ (C) 1000 mg L ⁻¹	77
Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 0,5% de (nano)carga produzida a temperatura de 328,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L ⁻¹ (B) 500 mg L ⁻¹ (C) 1000 mg L ⁻¹	77
Figura 33: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 1,0% de (nano)carga produzida a temperatura de 328,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L ⁻¹ (B) 500 mg L ⁻¹ (C) 1000 mg L ⁻¹	78
Figura 34: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 2,0% de (nano)carga produzida a temperatura de 328,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L ⁻¹ (B) 500 mg L ⁻¹ (C) 1000 mg L ⁻¹	78
Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 4,0% de (nano)carga produzida a temperatura de 328,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L ⁻¹ (B) 500 mg L ⁻¹ (C) 1000 mg L ⁻¹	79

Figura 36: Imagem referente ao (nano)compósito com 1,0% de carga e o respectivo espectro, referente ao conjunto de dados obtidos na espectroscopia dispersiva de raio X.....	81
Figura 37: Representação do espectro visível.	82
Figura 38: Gráfico referente aos valores de radiações absorvidas no visível para os (nano)compósitos CMC/HZN-AM a 298,15K, para as concentrações de 100 mg.L ⁻¹ (A), 500 mg.L ⁻¹ (B) e 1000 mg.L ⁻¹ (C), na técnica de espectroscopia de UV-VIS.	83
Figura 39: Gráfico referente aos valores de radiações absorvidas no visível para os (nano)compósitos CMC/HZN-AM a 328,15K, para as concentrações de 100 mg.L ⁻¹ (D), 500 mg.L ⁻¹ (E) e 1000 mg.L ⁻¹ (F), na técnica de espectroscopia de UV-VIS.	84
Figura 40: Gráfico referente aos valores de radiações refletidas no visível para os (nano)compósitos CMC/HZN-AM a 298,15K, para as concentrações de 100 mg.L ⁻¹ (A), 500 mg.L ⁻¹ (B) e 1000 mg.L ⁻¹ (C), na técnica de espectroscopia de UV-VIS.	86
Figura 41: Gráfico referente aos valores de radiações refletidas no visível para os (nano)compósitos CMC/HZN-AM a 328,15K, para as concentrações de 100 mg.L ⁻¹ (D), 500 mg.L ⁻¹ (E) e 1000 mg.L ⁻¹ (F), na técnica de espectroscopia de UV-VIS.	87
Figura 42: Demonstração do sistema CIELAB.....	90
Figura 43: Difrátogramas de raios X para os (nano)compósitos na temperatura de 298,15K, nas concentrações de 100 mg.L ⁻¹ (A), 500 mg.L ⁻¹ (B) e 1000 mg.L ⁻¹ (C).....	91
Figura 44: Difrátogramas de raios X para os (nano)compósitos na temperatura de 328,15K, nas concentrações de 100 mg.L ⁻¹ (A), 500 mg.L ⁻¹ (B) e 1000 mg.L ⁻¹ (C).....	92
Figura 45: Gráficos de módulo de elasticidade para (nano)compósitos, com (nano)carga sintetizada a 100 mg.L ⁻¹ (A), 500 mg.L ⁻¹ (B) e 1000 mg.L ⁻¹ (C) a 298,15K.....	95
Figura 46: Gráficos de módulo de elasticidade para (nano)compósitos, com (nano)carga sintetizada a 100 mg.L ⁻¹ (A), 500 mg.L ⁻¹ (B) e 1000 mg.L ⁻¹ (C) a 328,15K.....	95
Figura 47: Gráficos de Limites de resistência a tração para (nano)compósitos, com (nano)carga sintetizada a 100 mg L ⁻¹ (A), 500 mg L ⁻¹ (B) e 1000 mg L ⁻¹ (C) a 298,15K.....	97
Figura 48: Gráficos de Limites de resistência a tração para (nano)compósitos, com (nano)carga sintetizada a 100 mg L ⁻¹ (A), 500 mg L ⁻¹ (B) e 1000 mg L ⁻¹ (C) a 328,15K.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distâncias basais, dos difratogramas de raios X. Colunas (A) relativo ao HZN(°) e HZN-AM (B).	53
Tabela 2: Valores de porcentagens atômicas dos elementos em concentrações de 200 a 1000 mg.L ⁻¹ de alaranjado de metila em HZN após adsorção, obtidos pela espectroscopia de energia dispersiva de raio-x.....	57
Tabela 3: Massa de alaranjado de metila adsorvido por HZN e percentual de remoção no estado de equilíbrio.	58
Tabela 4: Parâmetros Langmuir e Freundlich.....	67
Tabela 5: Referente as porcentagens atômica dos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, nas diferentes porcentagens de (nano)cargas aplicadas nos filmes.....	80
Tabela 6: Referente as porcentagens atômica dos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, nas diferentes porcentagens de (nano)cargas aplicadas nos filmes.....	80
Tabela 7: Colorimetria para os (nano)compósitos de CMC/HZN-AM a 298,15K.	88
Tabela 8: Colorimetria para os (nano)compósitos de CMC/HZN-AM a 328,15K.	89
Tabela 9: Média dos valores de módulo de elasticidade e tensão máxima de ruptura para os (nano)compósitos com (nano)cargas produzidas a 100 mg.L ⁻¹ (A), 500 mg.L ⁻¹ (B) e 1000 mg.L ⁻¹ (C) a 298,15K.....	94
Tabela 10: Média dos valores de módulo de elasticidade e tensão máxima de ruptura para os (nano)compósitos com (nano)cargas produzidas a 100 mg.L ⁻¹ (D), 500 mg.L ⁻¹ (E) e 1000 mg.L ⁻¹ (F) a 328,15K.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Alaranjado de metila
CMC	Carboximetilcelulose
CMC/HZN-AM	Carboximetilcelulose com hidroxinitrato de zinco adsorvido com alaranjado de metila
DRX	Difratograma de Raios X
EDS	Espectroscopia Dispersiva de Raios X
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HSL	Hidroxissal lamelar
HZN	Hidroxinitrato de zinco
HZN-AM	Hidroxinitrato de zinco adsorvido com alaranjado de metila
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PE	Polietileno
FISPQ	Ficha de informações de segurança de produtos químicos

1	Sumário	
2.	INTRODUÇÃO.....	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Corante	18
3.2.	Tratamento de águas residuais.....	21
3.3.	Adsorção	23
3.4.	Materiais Lamelares.....	24
3.4.1	Hidroxissais Lamelares.....	27
3.4.2	Hidroxinitrato de zinco	28
3.4.3	Hidróxidos duplos lamelares.....	31
3.5	Polímeros.....	35
3.5.1	Polímeros biodegradáveis	37
3.5.2	Carboximetilcelulose (CMC)	38
3.5.3	plastificante.....	39
3.6	Compósitos e nanocompósitos	40
3.6.1	Nanocompósitos entre polímero-materiais lamelares.....	42
4.	OBJETIVO GERAL.....	46
4.1	Objetivos Específicos.....	46
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	47
5.1	Síntese do hidroxinitrato de zinco (HZN)	47
5.2	Processo de Adsorção	47
5.3	(Nano)compósitos	48
5.3.1	Carga utilizada	48
5.3.2	Preparação dos (nano)compósitos	48
5.4	Equipamentos utilizados nas análises	49
5.4.1	Caracterização por difração de raios X (DRX)	49
5.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia dispersiva de raios X (EDS).....	50
5.4.3	Espectroscopia no Visível.....	50
5.4.4	Ensaio mecânico de tração.....	50
6.	RESULTADO E DISCUSSÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	51
6.1	Difração de Raios X	51
6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
6.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS).....	56

6.4 Estudos Termodinâmicos.....	57
6.4.1 Equilíbrio de adsorção e Porcentagem de remoção	57
6.4.2 Efeito de Contato	59
6.4.3 Efeito da temperatura	61
6.5 Isotermas de adsorção.....	62
6.5.1 Isoterma de Langmuir	63
6.5.2 Isoterma de Freundlich	63
6.6 Parâmetros Termodinâmicos	68
6.7 Parâmetros Cinéticos.....	69
6.7.1 Cinética de adsorção	69
6.7.2 Pseudo Primeira Ordem	69
6.7.3 Pseudo Segunda Ordem	70
7. RESULTADO E DISCUSSÃO DA PRODUÇÃO DE (NANO)COMPÓSITO .	75
7.1 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)	75
7.2 Energia Dispersiva de Raios x (EDS)	80
7.3 Espectroscopia do UV-VIS.....	81
7.4 Colorimetria.....	88
7.5 Difractometria de Raios X	90
7.6 Ensaio mecânicos de tração	93
8. CONCLUSÃO.....	99
8.1 ETAPAS FUTURAS.....	100
REFERÊNCIAS.....	101

2. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente pelo desmedido crescimento populacional e aumento das atividades industriais, que tem atingido dimensões catastróficas na qualidade da água, solo e ar (PEREIRA; FREITAS, 2012). Um dos principais problemas da poluição é a contaminação de rios, mares e lagos por poluentes com íons tóxicos de metais, moléculas de corantes têxteis, fenóis, inseticidas, pesticidas e uma grande gama de aromáticos. Estes poluentes geram graves problemas para animais, seres humanos bem como para o meio ambiente.

Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, uma vez que este parque industrial gera um grande volume de efluentes, os quais não são corretamente tratados. A indústria têxtil representa cerca de 5% do PIB nacional, o Brasil é um dos principais produtores deste setor, setor este, que consome em média 15% de toda água industrial brasileira (COGO, 2011). No primeiro semestre de 2016, os têxteis do país tiveram uma produção de 845,211 toneladas, sua exportação foi positiva na ordem de 45,2% (IEMI/IBGE/SECEX-Monitor mercantil/05-08-2016). Os efluentes gerados por estas indústrias possuem a propriedade de cor, devido a presença de moléculas de corantes que não se fixaram nas fibras durante o processo de tingimento. Esses corantes também são utilizados nos mais diversos ramos industriais. Aproximadamente 10.000 corantes e pigmentos são utilizados, totalizando um consumo anual em torno de 7×10^5 tons de cores no mundo (RABELO, 2013).

Os efluentes poluídos com estas moléculas de corante provocam além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos, afetando principalmente o processo de fotossíntese. Além deste fato, estudos demonstram, que algumas classes de corantes, principalmente os corantes azo e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos.

Kleerekoper (1990), relata que os efluentes domésticos possuem características definidas, considerando separações por regiões climatológicas e étnicas, já resíduos eliminados por indústrias, não apresenta uma característica determinada, mas sim uma variação, dependente do caráter industrial, dos processos técnicos aplicados, das matérias primas utilizadas, e por vezes da

estação do ano. Devido a estes problemas ambientais, leis e pesquisas vêm sendo desenvolvidas, visando os tratamentos de tais efluentes através do desenvolvimento de tecnologias alternativas. A Lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) é bastante atual e contém instrumentos importantes para permitir o avanço necessário ao país no enfrentamento dos principais problemas ambientais, sociais e econômicos decorrentes do manejo inadequado dos resíduos sólidos. Prevê a prevenção e a redução na geração de resíduos, tendo como proposta a prática de hábitos de consumo sustentável e um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos - aquilo que tem valor econômico e pode ser reciclado ou reaproveitado - e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos - aquilo que não pode ser reciclado ou reutilizado (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE).

Buscando este consumo sustentável inúmeras pesquisas são realizadas. Este trabalho teve como objetivo adsorver moléculas de corante têxtil utilizado na indústria e empregar um destino para o resíduo sólido gerado após o processo de adsorção, que não envolvesse a queima do material para evitar a geração de CO₂. Pensando em um destino útil para o resíduo, foram produzidos filmes de carboximetilcelulose utilizando como carga, hidroxinitrato de zinco adsorvido com moléculas de corante de alaranjado de metila.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corante

As estruturas dos corantes apresentam dois principais grupos funcionais, o grupo que é responsável pela coloração das moléculas denominado grupo cromóforo, esse grupo consiste em sistemas de ligações duplas, e/ou grupos que envolvem anéis aromáticos (COSTA, 2014), e um segundo grupo que é responsável pela fixação do corante no material de interesse.

Existem três categorias de corantes reconhecida pela legislação: Corantes naturais, corantes caramelo e corantes artificiais. Segundo o artigo 10 do decreto nº 55.871 de 26 de março de 1965, considera-se corante natural o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal. O corante caramelo é o produto obtido a partir de açúcares pelo aquecimento a temperatura superior ao seu ponto de fusão e submetido a tratamento indicado pela tecnologia. Já o corante artificial é a substância obtida por processo de síntese com composição química definida (D.O.U. diário oficial da união; Poder executivo, 1965).

Os corantes naturais podem ser classificados em 3 grupos:

- Os compostos heterocíclicos com estruturas tetrapirrólica, que compreendem as clorofilas presentes nos vegetais, o hemo e as bilinas, encontrada nos animais.
- Os compostos de estruturas isoprenóides, representados pelos carotenóides, encontrados em animais e principalmente nos vegetais.
- Os compostos heterocíclicos contendo oxigênio, como os flavonóides, que são encontrados exclusivamente em vegetais.

Em paralelo existem dois grupos de corantes presente unicamente em vegetais: as betalaínas, que são compostos nitrogenados, e os taninos, que agrupam diversos compostos de estruturas variáveis. Comercialmente os corantes naturais mais utilizados tem sido os extratos de urucum, carmim de cochoanilha, curcumina, antocianinas e as betalaninas.

Os corantes caramelo, podem ser classificados de acordo com o tipo de processo pelo qual são obtidos (anvisa, n 68/ 3 de setembro 2015):

- Caramelo I: simples, podendo ser utilizados ácidos ou álcali.

- Caramelo II: processo sulfito cáustico, podendo ser utilizados ácido, álcalis e sulfitos.
- Caramelo III: processo amônia, podendo ser utilizado ácido, álcali e compostos de amônia.
- Caramelo IV: processo sulfito-amônia, podendo ser utilizados ácido, álcali e compostos de amônia e sulfitos.

No Brasil os corantes caramelos mais utilizados são o III e IV, principalmente na indústria alimentícia.

Em 1856, o químico britânico William Henry Perkin sintetizou o primeiro corante sintético, através de uma rota de síntese orgânica produziu a mauveína (SILVA, 2012). Para Guaratini e Zanoni (2000), o processo químico de tingimento, permite aos corantes fixar-se ao tecido por quatro tipos de interações:

- I- Interações iônicas: Baseada nas interações entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra, e a carga iônica da molécula do corante.
- II- Interações de Van der Waals: interações provenientes da aproximação máxima de orbitais, entre a fibra e a molécula de corante, a afinidade gerada entre elas permite esta interação, porém sem o processo de ligação entre as mesmas. Um melhor resultado pode ser obtido quando as moléculas de corante são de forma linear ou achatada, pois desta forma a aproximação seria mais efetiva.
- III- Interação de Hidrogênio: interações entre átomos de hidrogênio que se ligam covalentemente no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores nas fibras de tecido.
- IV- Interações covalentes: são provenientes da formação de uma ligação entre molécula do corante contendo grupos reativos (eletrofílicos) e resíduos nucleofílicos da fibra.

Desta forma, podemos fazer a classificação dos corantes sintéticos, considerando que os mesmos são classificados por suas estruturas e forma como se fixam aos tecidos(FERREIRA, 2011; VELOSO, 2012).

- Corantes reativos: contém grupos eletrofílicos capazes de reagir covalentemente com os grupos hidroxila do algodão.

- Corantes diretos: criam interações de Van der Waal com fibras de celulose e acrílicos.
- Corantes ácidos: corantes aniônicos que se ligam as fibras de lã através de uma fibra iônica.
- Corantes dispersos: Insolúveis em água, aplicam-se a fibras hidrofóbicas como o poliéster.
- Corantes Azóicos: são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento.
- Corantes a cuba: tem ótimas propriedades de fixação no algodão, mas podem causar sérios problemas ecológicos.
- Corantes de enxofre: produzem resíduos altamente tóxicos.
- Corantes pré-metalizados: os mais comuns usam complexos estáveis de cromo que também geram uma desvantagem ecológica no tratamento de resíduos.
- Corantes branqueadores: são alvejantes para clarear fibras, originalmente amarelas.

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos a saúde humana está relacionada ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilidade da pele e sensibilidade das vias respiratórias. Para Guaratini e Zanoni (2000), a análise de grau de toxicidade oral de corantes, medido através da dose letal, mostra que apenas alguns corantes apresentam toxicidade aguda, e são principalmente bis-azo e catiônicos. Estudos mostraram que corantes solúveis são metabolizados pela fibra intestinal e excretados mais rapidamente que corantes insolúveis, todavia estes são biodegradados pelo fígado, encaminhados ao intestino onde sofrem redução por bactérias da flora normal, desta forma os corantes não geram bioacumulação (JUNG, 1992). O problema relaciona-se a riscos crônicos considerando as propriedades carcinogênicas e mutagênicas. (CLARK, 1995). A principal classe de corante que possui estas propriedades, são os azos corantes, os quais compreendem em torno de 60-70% da produção de todos os corantes têxteis utilizados. Essa classe de corantes possui uma estrutura com uma ou mais ligações azo ($-N=N-$), geralmente, porém não obrigatoriamente estes grupos aparecem ligados a anéis aromáticos, a maior parte dos corantes comercializados apresentam um grupo azóico, entretanto, alguns são diazo,

triazó ou com mais grupos funcionais azo na estrutura molecular (SILVA, 2015).

Quanto aos riscos ambientais, a lavagem do tecido no processo industrial é a etapa de maior perda de corante, estimando-se cerca de 15% de perda para o meio ambiente durante o processo completo, gerando cerca de 1,20 ton por dia de poluente (RABELO, 2013).

3.2. Tratamento de águas residuais

Durante muito tempo a incompatibilidade entre as políticas empresariais e as de proteção ao meio ambiente estiveram em desavença. Contudo a partir da década de 1980 se começou a encerrar uma nova postura de responsabilidade ambiental, buscando um comprometimento sócio-político como algo imprescindível à sobrevivência, desta forma muitos conceitos foram reformulados, originando regulamentações e legislações emanadas ao poder público (ZONATTI, 2016).

A água apresenta uma preocupação em especial para sociedade moderna, devido ao alto volume de descarte de águas residuais em função do consumo em processos produtivos, bem como seu alto valor agregado.

O potencial poluidor de uma indústria têxtil de pequeno porte, se equipara ao resíduo gerado por aproximadamente 7.000 pessoas, ou de 20.000 pessoas quando considerado o teor de material orgânico (FERREIRA, 2011).

O ministério do meio ambiente lei nº 152/97, determina como água residual industrial a água residual proveniente de qualquer tipo de atividade que não possam ser classificadas como água residual doméstica nem águas pluviais. Impondo que águas residuais industriais, devem passar por um pré-tratamento, buscando:

- Proteger a saúde de pessoas que trabalham no sistema coletor e nas estações de tratamento.
- Garantir que os sistemas de drenagem, as estações de tratamentos de águas residuais e os equipamentos conexos não sejam danificados.
- Garantir que o funcionamento das estações de tratamento não seja entravado.
- Garantir que as descargas das estações de tratamento não deteriorem o ambiente ou não impeçam as águas receptoras de cumprir o disposto noutras diretivas comunitárias.

- Garantir que as lamas possam ser eliminadas em segurança e de um modo ecologicamente aceitável.

Buscando cumprir as leis e regulamentações, as industriais utilizam de inúmeras técnicas de tratamento de águas residuais, porém a maioria não apresenta resultados satisfatórios, o que leva a um grande número de pesquisas voltados para a busca da solução deste problema.

Processos, tais como os de coagulação seguido de separação por flotação ou sedimentação, usando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos (sais de ferro e alumínio), apresenta um resultado variável, pois depende diretamente da natureza do corante, concentração da solução, bem como o fluxo de rejeitos. Para garantir a eficiência da técnica utiliza-se um excesso de polieletrólito, que por sua vez torna-se um resíduo potencial no efluente (GUARATINI, 2000; CAVALCANTI E SILVA, 2015; BORGES, 2009).

Os processos de degradação também são uma alternativa, baseados em reações oxidativas por ozônio ou cloro. O ozônio é um agente oxidante poderoso, quando em comparação com outros materiais oxidativos, para degradação de efluentes têxtil este é bem efetivo pois os cromóforos encontrados nos efluentes são compostos com muitas conjugações de ligações duplas, as quais são rompidas por ozônio, descolorindo assim os efluentes. Torna-se inviável por tornar tóxicos alguns intermediários de reação. A degradação com o cloro é insatisfatória para corantes dispersos ou diretos, e por produzir íons inorgânicos no meio reacional. A degradação eletroquímica da molécula também é um método alternativo para o tratamento destes efluentes, neste método é aplicada uma corrente ou potencial controlado, ou através de reagentes secundários que agem como eletrólitos. O tratamento torna-se inviável pelo consumo de energia e subprodutos das reações (GUARATINI, 2000; KUNZ, 2002).

Para degradação em reações fotoquímicas, o método torna-se efetivo nas reações primárias do tratamento de corante, e inviável uma vez que corantes sintéticos apresentam estabilidade quando submetidos a luz visível ou ultravioleta (COUTINHO, 2015; ALMEIDA, 2010).

A biodegradação também é um meio alternativo, muitos microrganismos são capazes de degradar de maneira eficiente, com baixo custo operacional, porém a necessidade de enzimas específicas nos microrganismos para processar a reação dificulta o processo, entretanto, pesquisas veem sendo desenvolvidas

com interesse no fungo de decomposição branca *Phanerochaete chrysosporium*, este fungo tem a capacidade de mineralizar total ou parcialmente uma variedade de resíduos. Alguns fungos e bactérias denominados sideróforos podem agir como agentes quelantes, por apresentarem uma afinidade por metais, essa classe de microrganismo forma complexos estáveis. Porém a desvantagem neste caso é o volume dos tanques utilizados para a criação destes microrganismos, que muitas vezes se tonam inviáveis para as empresas. (KUNZ, 2002; CAMPAGNER, 2014, HAWARY, 2014).

3.3. Adsorção

Dentre os processos utilizados para o tratamento de resíduos de efluentes com corantes têxteis, a adsorção é um dos métodos mais utilizados. Esta baseia-se na separação de componentes de uma mistura através de um fenômeno físico de transferência de massa. Na mistura o adsorbato encontra-se diluído e pode estar na forma líquida ou gasosa, já a fase sólida corresponde ao adsorvente, quando entram em contato o adsorbato transfere-se da mistura para a superfície do adsorvente (FERREIRA, 2011; MCCABE, 1993). A adsorção pode ser classificada de duas formas:

- Físissorção: é a adsorção física, quando não ocorre através de ligações químicas, mas sim por interações geralmente por forças de interações de Van der Waals.
- Quimissorção: Quando o processo ocorre através de ligações químicas, onde há a troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e adsorbato.

As vantagens da adsorção concentram-se principalmente no fato de não ser uma técnica destrutiva, a mesma permite a dessorção ou seja recuperação do corante com sua identidade química, ou mesmo a utilização do material como um todo (adsorbato e adsorvente), podem proporcionar a remoção completa ou parcial de corantes tanto em concentrações maiores ou mais diluídas, além de ser um sistema de fácil montagem e baixo custo (BANAT, 1996; FERREIRA, 2011).

A adsorção depende de vários fatores, tais como a solubilidade do soluto, pH do meio, temperatura e especialmente importante é a natureza do adsorvente,

pois esta determina a estrutura molecular, ordenamento do grau da adsorção que pode ocorrer, todos estes parâmetros podem alterar a adsorvibilidade. (VASQUES, 2008).

Os materiais adsorventes podem ser naturais ou sintéticos com estrutura cristalina, o qual deve combinar-se com a seletividade do adsorbato. Várias matrizes já foram testadas para a técnica, tais como: sílica gel, bauxita, resinas de trocas iônicas, derivados de celulose, e materiais de baixo custo como as cinzas leves, terra vermelha, argila, resíduos de agricultura, principalmente as matrizes de biomassa, como carvão ativado de coco, bambo, casca de eucaliptos, e quitosana, entre várias outras (ZONATTI, 2016; NICOLLET, 1999; PELICIANO, 2009; ROSA, 2011).

Uma das matrizes mais comuns e estudadas na técnica de adsorção é o carvão ativado. Citado por Junior (2004), os materiais carbonosos ativados, vegetais e/ou minerais, são materiais com grande capacidade adsorviva quando comparado a outras matrizes, por possuir uma alta área superficial (300 a 2500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) e uma considerável quantidade de poros que podem ser acessíveis a gases. Se o material tiver como objetivo catalisar reações químicas, adsorver impurezas de líquidos e gases, e até mesmo adsorção seletiva de moléculas de tamanho específico, o carvão torna-se muito eficiente. Para adsorção de corantes, o carvão ativado possui eficiência somente para corantes aniônicos, considerando a superfície positiva do mesmo, porém quando se trata de corantes catiônicos os mesmos não podem ser adsorvidos (KUNZ, 2002).

Os materiais lamelares são uma classe de materiais, que possuem propriedades capazes de realizarem adsorção de corantes, preferencialmente que sejam de natureza aniônica, além de ser de fácil produção e baixo custo, outra característica importante é que muitas vezes esses materiais podem ser regenerados por calcinação e/ou trocas-iônicas (FERNANDES, 2007; SOUZA, 2005).

3.4. Materiais Lamelares

O primeiro composto lamelar natural foi descoberto na china, na produção de porcelana a partir da intercalação de íons de metais alcalinos em minerais encontrados na região de quartzo, feldspato e caulim, no período por volta de 600-700 a.c. em um monte chamado Kao-Ling, e foi chamado de Caolinita

(ADAD, 1999). O primeiro composto de intercalação de processo sintético, foi divulgado no meio científico por Schafhault em 1841. Seus relatos tratavam das suas observações sobre a tentativa de dissolver grafite em ácido sulfúrico, mas ao invés disso, foi observada a intercalação de prótons na estrutura (VASQUES, 2011). O processo de intercalação é um fenômeno que descreve a inserção de espécies móveis (átomos, moléculas ou íons) em uma estrutura lamelar hospedeira de maneira reversível com manutenção das principais características da matriz (PRADO, 2003). Posteriormente, os estudos com materiais de intercalação se deu prosseguimento com Fredenhagen e Candebach, em 1926, onde estes pesquisadores descreveram a captura de vapor de potássio por grafite. Depois de algum tempo fora do interesse dos pesquisadores, os estudos foram retomados, com análise das matrizes e variações sistemáticas nas propriedades destes compostos.

Os materiais lamelares são compostos cuja estrutura cristalina é constituída por empilhamento de unidades denominadas lamelas. Estas lamelas se formam através de ligações covalentes e permanecem unidas entre si por ligações fracas, sendo ligações de Van der Waals se as lamelas forem neutras e ligações eletrostáticas se as lamelas forem eletricamente carregadas (HIDEKAZU, 2010; ROSA, 2011).

A classificação com base na natureza elétrica das lamelas, pode ser dividida da seguinte forma:

I- os que possuem lamelas carregadas negativamente, portanto, passíveis de sofrerem reações de troca catiônica, como são os calcogenetos e alguns argilominerais.

II- os que possuem lamelas neutras, como a grafita, fosfatos, fosfonatos, ácidos silícicos e hidróxidos simples lamelares

III- os que possuem lamelas carregadas positivamente, as quais são compensadas pela presença de ânions, como ocorre nos hidróxidos duplos lamelares (HDL) e hidroxissais lamelares (HSL) (ROSA, 2011; CREPALDI, 1998).

As lamelas se empilham de acordo com a coordenação do metal, mas a estrutura pode ser alterada ou deslocada gerando polítipos e polimorfos, (o polimorfismo é definido como a capacidade de um mesmo material existir em mais de uma forma cristalina, já o politipismo é uma forma especial de

polimorfismo em que a estrutura cristalina se apresenta de forma unidimensional), desta forma as lamelas podem ter deslizamento ou rotações, de forma a gerar diferentes polimorfismos.

Estes materiais são passíveis de intercalações topotáticas, intercalação de natureza hospede/hospedeiro, em que o retículo cristalino é capaz de comportar espécie em sua estrutura (em um espaço chamado de espaço interlamelar) denomina-se hospedeiro, e a espécie intercalada é o hospede e terá suas características determinada pela estrutura da lamela hospedeira (ADAD, 1999).

Os materiais lamelares, são estrutura modificadas a partir da estrutura da brucita, que é um hidróxido simples lamelar, e é formada pelo hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$), onde o centro metálico é constituído pelo magnésio e a estrutura forma um octaedro regular, com uma hidroxila em cada vértice, como mostra a Figura 1.

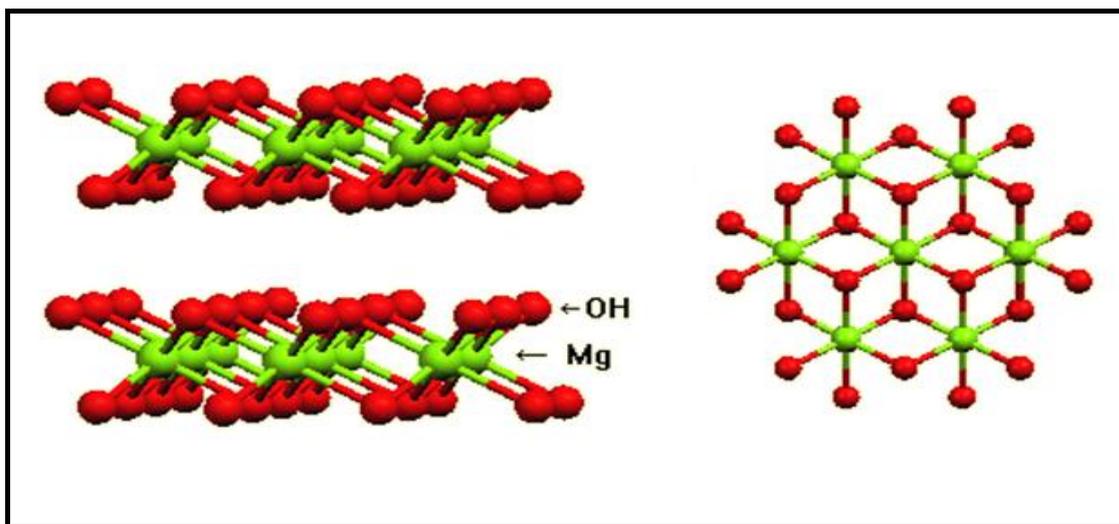


Figura 1: Estrutura da brucita
Fonte: Marangoni, 2009

No processo de intercalação, pode-se notar dois efeitos principais:

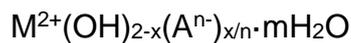
- Modificação entre as distâncias interlamelares, pois a mesma dependerá da espécie intercalada na estrutura.
- O segundo efeito corresponde a transferência de carga entre espécie intercalada e matriz hospedeira.

Existem vários métodos de síntese para materiais lamelares, os métodos mais utilizados são os de sínteses diretas, os principais são (MARANGONI, 2010 ZIMMERMAN, 2014):

- Métodos de co-precipitação: este pode se apresentar de três maneiras, a pH crescente, constante e decrescente (MAZUR, 2012; MORAIS, 2014; MIGNONI 2008).
 - I- A co-precipitação a pH crescente, consiste na adição de uma solução alcalina que contém o ânion a ser intercalado, sobre uma solução que contenha o cátion de formação da lamela.
 - II- Para co-precipitação a pH constante, mais comum para a preparação de hidróxidos duplos lamelares, com obtenção de material com boa organização estrutural e pureza, neste método uma solução contendo sais dos cátions é gotejada sobre uma solução contendo ânions a ser intercalado, para manter o pH uma solução de KOH ou NaOH é adicionada durante a síntese.
 - III- A terceira maneira de realizar a co-precipitação é a pH decrescente, esta é a adição de uma solução contendo sal do cátion, sobre uma solução a base e o ânion a ser intercalado. Estes processos são geralmente realizados a temperatura ambiente, entretanto pode-se realizar as sínteses a temperaturas elevadas.
- Sal-óxido: é a síntese utilizada também para produção de hidróxidos duplos lamelares, a reação ocorre entre uma suspensão de óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion também intercalado, aguardando-se um certo tempo entre as adições para manter-se o pH constante.
- Síntese hidrotermal: Neste método, os cátions se apresentam na forma de óxido, os quais ficam suspensos em água uma solução ácida é adicionada a mesma, cuja a base conjugada se pretende intercalar, (pode-se obter o mesmo processo substituindo-se a solução ácida por anidro), reação é realizada a altas pressões e temperaturas.
- Hidrólise induzida: reação entre o hidróxido do cátion trivalente e uma solução do sal formado pelo cátion divalente e o ânion a ser intercalado.

3.4.1 Hidroxissais Lamelares

Os hidroxissais lamelares (HSL) são uma classe de compostos lamelares os quais possuem a fórmula geral:



M^{2+} : é um metal divalente

A^{n-} : ânion intercalado com carga n^- .

Nos HSL's os íons Mg^{2+} da estrutura da brucita são substituídos por íons divalentes (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} etc.) e uma fração do grupo hidróxido é substituída por moléculas de água e/ou ânions, os mesmos são passíveis de trocas iônicas, onde parte dos grupos hidroxilas da lamela são substituídos por ânions trocáveis, geralmente hidratados, e a lamela adquire então uma carga positiva. Para neutralidade eletrônica da estrutura, íons de cargas contrárias são intercalados nas lamelas, no espaço interlamelar. Os cátions ou ânions, podem ser solvatados tanto por moléculas orgânicas ou inorgânicas, dependendo da energia de solvatação, a camada de solvatação poderá ser maior ou menor e considerando o tamanho dos íons intercalados, define-se assim as distâncias basais das lamelas (MARANGONI, 2009; FIORI 2014).

Os HSL's possui sua estrutura dividida em duas classes distintas, a primeira consiste em estrutura do hidroxinitrato de zinco $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, onde os ânions intercalados não coordenam diretamente com o metal, permitindo assim a troca iônica. A segunda classe trata-se de compostos de estrutura do tipo hidroxinitrato de cobre $Cu_2(OH)_3NO_3$, o qual, um quarto das hidroxilas que coordenam com o metal são substituídas por ânions ligados diretamente ao metal da lamela (CINDY e CUNHA, 2014; BARRETO, 1999). Se o hidroxissal estiver composto de dois metais divalentes diferentes, será chamado de hidroxissal duplo (HSD).

3.4.2 Hidroxinitrato de zinco

O hidroxinitrato de zinco (HZN) é um material pertencente ao grupo dos hidroxissais lamelares, e é considerado uma variação estrutural do $Zn(OH)_2$, onde $\frac{1}{4}$ dos átomos de zinco presentes são removidos da lamela, fazendo assim com que a estrutura do mesmo, seja composta por sítios octaédricos e tetraédricos. A cada dois sítios octaédricos regulares, a estrutura possuirá uma vacância, ou seja, a ausência de um átomo de zinco na estrutura. Esta vacância desequilibra as cargas, fazendo com que o complexo lamelar fique com carga residual. Para compensar a carga, ocorre um rearranjo estrutural onde átomos

de zinco tendem a formar tetraédricos acima e abaixo da vacância dos octaédricos, neste caso, 3 posições do tetraédrico será preenchida por átomos de oxigênio da lamela e a 4 posição será ocupada por uma molécula de água (MARANGONI, 2009; CREPALDI, 1998), como mostra a Figura 2. A estrutura do hidroxinitrato de zinco torna-se então positiva, com a fórmula:



Zn oct: Zinco na conformação octaédrica

Zn tetr: Zinco na conformação tetraédrica.

O HZN torna-se passível de intercalação de compostos aniônicos, para neutralidade de carga da lamela, os íons nitratos estão localizados no espaçamento basal e mantém sua simetria, pois não coordenam diretamente com os átomos de zinco. As reações de intercalação são favoráveis porque os íons nitratos possuem uma relação volume/carga grande em relação a outros íons, facilitando assim as trocas iônicas (ARIZAGA, 2008; SILVA, 2013).

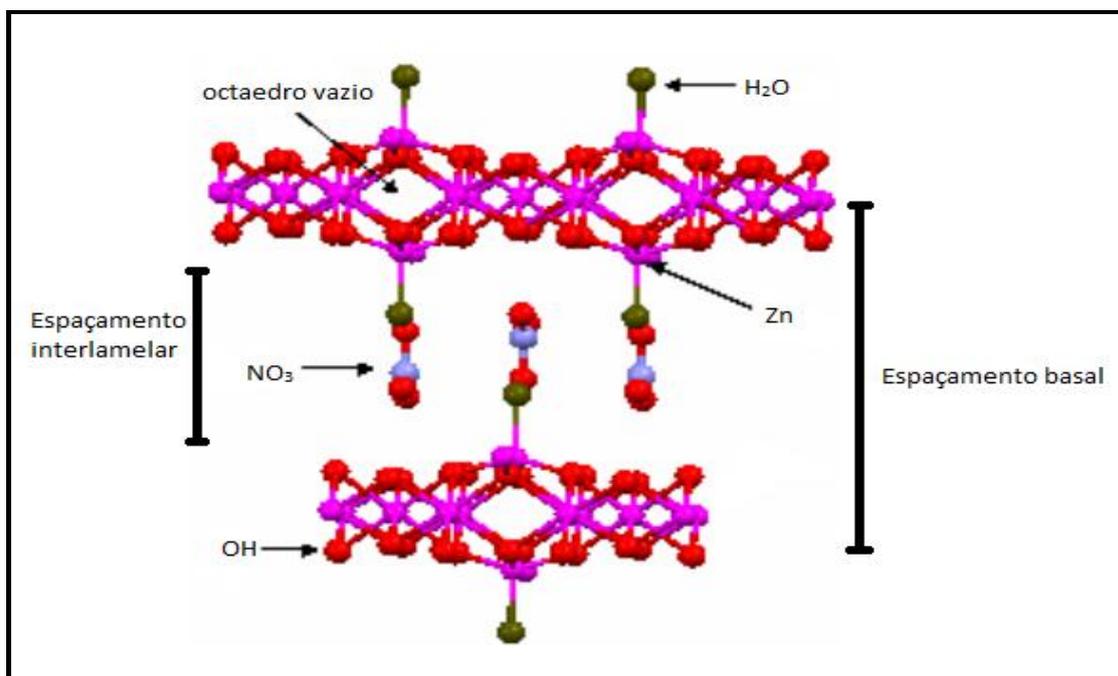


Figura 2: Estrutura do hidroxinitrato de zinco.
Fonte: Arizaga, 2008

As lamelas permanecem unidas entre si por interações de hidrogênio, onde dois átomos de oxigênio do íon nitrato interagem com as moléculas de água, o terceiro O formará ligação com dois OH da lamela (ARIZAGA, 2008).

O empilhamento das lamelas do HZN possui espaçamento basal de aproximadamente 9,0 Å e as lamelas são deslocadas através do plano [001] em uma distância $b/2$ (ROSA 2011). Neste contexto, devido as suas características funcionais, esses materiais podem ser utilizados para diversas aplicações, tais como: incorporação topotática de cátions divalentes, catalisadores para esterificação de ácidos graxos, materiais com propriedades magnéticas, entre outras (ZIMERMANN, 2014; COSTA, 2008). Com objetivo de avaliar os diferentes parâmetros adsorptivos, os hidroxissais lamelares podem funcionar como matriz, na técnica de adsorção, esta pode ser definida como o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente, ou seja, adsorvente é o íon ou a molécula em solução com potencial de ser adsorvido, como já citado anteriormente (WYPYCH, 1988). A grande importância deste material (HSL) como adsorvente se dá devido a sua porosidade e grande área superficial específica (ZIMERMANN, 2014). Porém não se encontram relatos de adsorção em hidroxissais lamelares na literatura, mas algumas referências sobre intercalação. Alguns exemplos são a intercalação do corante aniônico verde luminescente (8-hidroxi-pireno-1,3,6 trissulfônico) em lamelas de hidroxinitrato de zinco. O corante foi intercalado utilizando uma técnica de troca aniônica para produzir novos materiais híbridos luminescentes orgânicos-inorgânicos com propriedades de fotoemissão interessantes. Os resultados mostraram que foi possível realizar a intercalação do corante na estrutura, mostrando um maior rendimento quântico de fotoluminescência após 12 horas de intercalação (QUITES, 2014).

Utilização da matriz de HZN para intercalação de corantes aniônicos alaranjados e azuis. Para os corantes alaranjados (alaranjado G, alaranjado II e alaranjado de metila), as sínteses foram bem-sucedidas, porém para os últimos dois a troca iônica procedeu-se apenas parcialmente. Os materiais sintetizados, foram adicionados ao poliacetato de vinila (PVA), os quais adquiriram propriedade de cor mantendo-se transparentes (SILVA, 2013). O trabalho ainda relata, que a adição do HSL, pode ser utilizada como carga de polímero, e melhorar as propriedades mecânicas dos filmes e a resistência térmica do sistema. Os corantes azuis (azul do céu de Chicago, azul de Evans e azul de Niágara), não foram intercalados nas lamelas do hidroxissal, o impedimento pode ter ocorrido devido ao tamanho das moléculas, e/ou ainda pelas cargas

negativas, o que dificulta o arranjo molecular das mesmas no espaço interlamelar da estrutura lamelar.

Outra literatura encontrada refere-se à intercalação de ânions cloreto e corantes alaranjado de metila, alaranjado II, em hidroxissais. Estas intercalações foram estudadas com objetivo de produzir pigmentos para formulação de materiais compósitos utilizando o PEAD como matriz. As sínteses, foram bem-sucedidas, visto que o processo de extrusão, produziu materiais homogêneos e coloridos, demonstrando dispersão da fase inorgânica na matriz polimérica (ROSA, 2011).

3.4.3 Hidróxidos duplos lamelares

Os estudos mais recentes focam nas matrizes de hidróxidos duplos lamelares (HDL), que são compostos pertencentes a classe de materiais lamelares e também derivados da estrutura da brucita, porém a estrutura não forma sítios octaédricos regulares, mais sim achatados na direção do empilhamento das lamelas (CREPALDI, 1998; CINDY E CUNHA, 2014). As unidades octaédricas compartilham vértices com três octaédricos adjacentes, formando uma lamela bidimensional infinita, os cátions bivalentes são parcialmente substituídos por cátions trivalentes, fazendo com que o composto apresente um resíduo de carga positiva, desta forma a lamela apresenta dois cátions metálicos, e espécies aniônicas no domínio interlamelar neutralizando as cargas (COSTA, 2012), como mostra a Figura 3. São também chamados de compostos do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas.

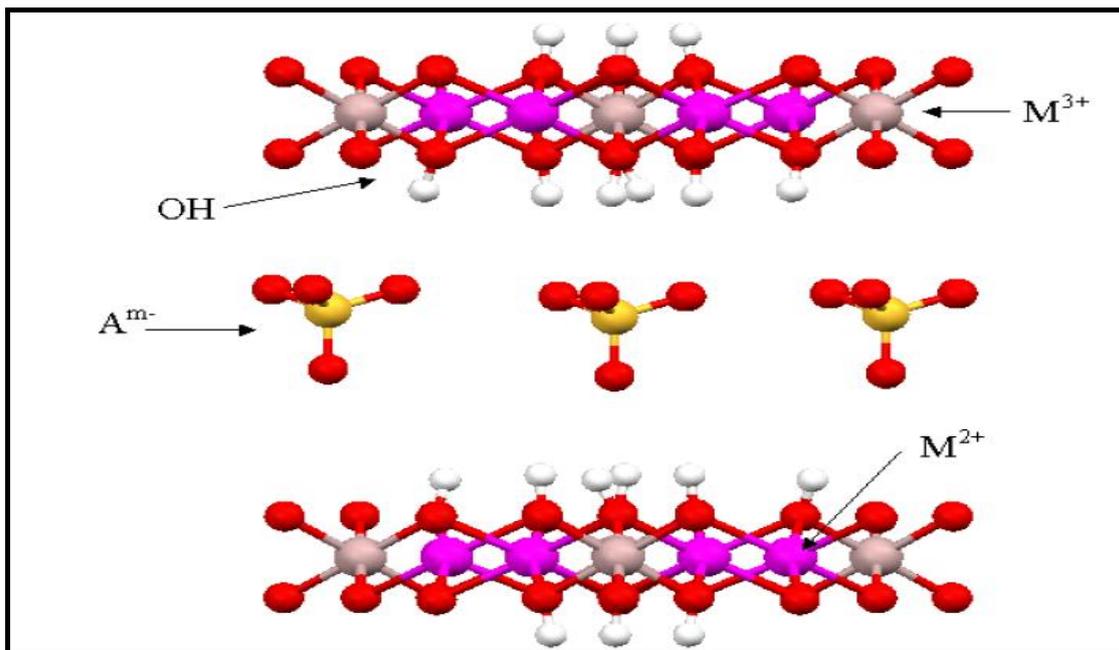
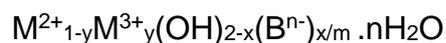


Figura 3: Estrutura do hidróxido duplo lamelar.
Fonte: ARIZAGA, 2008

Estes compostos (HDL's) têm fórmula geral:



Onde:

M^{2+} : é um metal divalente

M^{3+} : um metal trivalente

B^{n-} : um ânion intercalado com carga n^- .

X: representa a razão entre cátions di e trivalentes.

As identidades M^{2+} , M^{3+} , B^{n-} , podem variar dando origem a uma série de materiais, com características variadas. Geralmente os cátions di e trivalentes encontrados na estrutura pertencem ao terceiro e quarto período da tabela periódica (ZIMMERMAN, 2014). A razão molar entre cátions bi e trivalentes (X), apresenta-se em um valor de 1 a 8, esta razão determina a carga do composto, influenciando diretamente na cristalinidade e troca iônica do material, valores superiores a este intervalo geram hidróxidos metálicos individuais ou sais dos mesmos, já valores inferiores podem causar um aumento na densidade de carga das camadas, gerando uma quantidade muito alta de intercalação de ânions (CREPALDI, 1998; SOUZA 2015). Quanto aos ânions que podem se alojar no

espaço interlamelar, geralmente são hidratados e podem ser de diversas naturezas, tais como:

- Ânions inorgânicos (haletos (X^-), CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- , SO_4^{2-} , BO_3^{3-} , HPO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $Si_2O_5^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$ etc.
- Ânions orgânicos carboxilatos, dicarboxilatos, aquissulfatos, alcanosulfatos, t-butanoato, corantes orgânicos entre outros.
- Complexos aniônicos e de metais de transição $[CoCl_4]^{2-}$, $[IrCl_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ru(CN)_6]^{3-}$, entre outros.
- Ligantes macrocíclicos e seus complexos metálicos porfirinas, ftalocianinas, e seus complexos derivados: Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{3+} , Zn^{2+} , entre outros.
- Polímeros aniônicos poli(vinilsulfato), poli(estirenosulfato), poliacrilato, polianilina, entre outros
- Ânions de interesse biológico amino ácidos, DNA com 500-1000 pares de bases, CMP, AMP, GMP, ATP, ADP entre outras (SOUZA, 2005; ZIMERMANN, 2014; SOUZA, 2015; CORDEIRO, 2008).

Desta forma os hidroxissais lamelares são estruturalmente semelhantes aos hidróxidos duplos lamelares, entretanto a capacidade de troca iônica destes materiais é de outra natureza.

Os HDL's são materiais que podem ser utilizados para diversos fins, são vários exemplos relatados na literatura, tais como: o estudo da adsorção de aminoácidos sobre HDL, que mostra caminho para a aplicação de HDLs na remoção e recuperação de aminoácidos de soluções aquosas, provenientes de processos industriais. O objetivo deste estudo foi de analisar a adsorção e a sorção dos aminoácidos: Ácido Aspártico (Asp), Ácido Glutâmico (Glu) e Fenilalanina (Phe), a partir de soluções aquosas, em HDLs do sistema $[Mg-Al-CO_3]$, verificando o efeito de variáveis como temperatura, pH e força iônica do meio (SILVA, 2010).

Alguns exemplos de corantes já utilizados para adsorções em HDL são: alaranjado de metila, o qual o estudo teve como objetivo verificar a influência de incorporação do íon permanganato em HDL de Al/Zn e Fe/Zn, na remoção de corante do azo alaranjado de metila em solução aquosa, mostrando que ambos possuem capacidade adsorptiva elevada (SOUZA, 2005).

Souza (2015) utilizou de um HDL de MgZnAl-Fe calcinado no processo de adsorção/fotodegradação do corante alaranjado de metila, o fotocatalisador mostrou-se bastante eficiente na degradação do alaranjado de metila, com uma remoção de 93,4% de cor após 120 min de reação. Com reutilização do fotocatalisador a porcentagem diminuiu até 63,8% em até 4 reutilizações, o que mostrou potencial para aplicações práticas.

Outro corante utilizado foi o amarelo crepúsculo (SÁ, 2013), que consiste em uma classe de corantes alimentícios, testado em matrizes de HDL produzidas de Ca/Al/NO₃, este estudo foi realizado em função do tempo de contato e do pH. Os resultados mostrados pelo artigo, mostram eficiência na remoção do corante pela matriz em pH 4, mostrou também que em matrizes de pH superior a 11 há uma diminuição na quantidade de corante removido.

O vermelho do congo, um corante diazo também foi estudado em adsorção de HDL, utilizando matrizes de Zn/Al, o diferencial deste experimento foi a utilização dos sais NaCl e Na₂SO₄ na solução durante o processo de adsorção. Os resultados demonstraram que o sal desempenha um papel importante no processo de adsorção deste corante, pois evitam a formação de aglomerados no HDL. Os valores de absorvância, bem como coloração da solução obtida nos experimentos, indicaram uma maior eficiência nas adsorções que possuíam sal no processo, quando comparados a adsorções somente com a matriz de HDL. Ainda neste estudo foi realizado a regeneração do HDL e a tentativa de adsorção com o composto regenerado, porém o mesmo mostrou-se ineficiente para o processo (OZER, 2005).

Outra funcionalidade dos HDLs podem ser destacada na área farmacológica, um exemplo são suas propriedades como antiácido estudadas já há algum tempo (AGUIRRE, 2011; MANZOOR, 2013). O hidróxido duplo lamelar de MgAl/CO₃ é encontrado comercialmente com o nome Talcid.

Outros artigos em destaque, tratam de sistemas híbridos de HDL com potencial aplicação na área de terapia gênica. Os estudos mostram, além de resultados de caracterização estrutural e textural dos sistemas híbridos, os ensaios de viabilidade celular. O encapsulamento de biomoléculas funcionais, pela interação de lamelas catiônicas do HDL e cargas aniônicas na biomolécula, tem permitido sua proteção à degradação, tendo até mesmo aumentado

significativamente a eficiência de sua transferência para dentro de células ou órgãos em mamíferos (ASIF TAHIR, 2016; ALMEIDA, 2010).

A estocagem reversível de energia também pode ser uma aplicação interessante, as reações são as de formações de hidretos e compostos de lítios a temperatura ambiente, para incorporação de hidrogênio e lítio na matriz, sendo a base para estudos de baterias no estado sólido (ADAD; 1999). Estudos com outros materiais lamelares, como os naturais: Sepiolita, Kaolinita, montmorilonita, betonita e zeolita, que fazem parte da classe dos materiais argilosos, e os silicatos lamelares que são sílicas organofuncionalizadas revelam que estes materiais possuem uma variedade de propriedades superficiais e estruturais, elevada estabilidade química, elevada área superficial e podendo serem utilizados também para processos de adsorção. Tanto os materiais lamelares quanto os materiais argilosos podem ser aplicados como cargas em filmes poliméricos, com objetivo de melhorar as propriedades térmicas, mecânica e funcional dos mesmos.

3.5 Polímeros

No último século as mudanças tecnológicas foram possíveis devido ao surgimento dos polímeros como material alternativo. Assim o descobrimento de borrachas sintéticas, plásticos e fibras sintéticas, deram um novo rumo aos setores automotivos, eletroeletrônicos, têxteis, de embalagens e até mesmo na medicina, a importância é tamanha, que salvo de exageros pode se considerar a hipótese de historiadores no futuro vir a designar este período como “idade dos polímeros” em analogia a outras épocas (HAGE,1998).

As primeiras experiências realizadas envolviam polímeros naturais, tais como: borracha natural, amido, celulose e proteína. Apesar da borracha ser o material menos abundante, sem dúvidas foi o mais importante, pois contribuiu de forma mais significativa para comunidade científica, sendo a precursora dos estudos sobre polímeros, muitos estudos sobre a mesma se deram por pura curiosidade devido suas características tão diferentes. A celulose foi responsável pelo início da indústria de polímeros, sendo o primeiro material aplicável através da nitação da celulose. Em 1870 os irmãos Hyatt descobriram o processo de plastificação do nitrato de celulose, e então a aplicação em vários materiais se expandiu. Em 1907, Baekeland patenteou o processo de síntese de um polímero

sintético, a resina fenol-formaldeído, as pesquisas de polímeros que até então se caracterizava por modificação de polímeros naturais, deu início a uma nova fase de descobertas (HAGE, 1998).

Os polímeros são estruturas com massa molar na ordem de 10^4 a 10^6 g/mol, e são formados pela repetição de um grande número de unidades químicas idênticas, como a própria derivação do nome indica “poli = muitos” “meros = partes”, sendo esta característica o que os diferenciam de macromoléculas, que possuem uma grande massa molar devido à complexidade de suas moléculas, ou seja, polímeros são considerados macromoléculas, porém macromoléculas não são necessariamente um polímero. As moléculas que dão origem aos polímeros por reações químicas são os monômeros, e as unidades que se repetem ao longo da cadeia polimérica e caracterizam a composição química do polímero são chamadas de meros (AKCELRUD, 2007).

As cadeias poliméricas podem apresentar variações em relação a forma como os meros se organizam nas ligações, como mostra a Figura 4. Quando estes são ligados entre si formando uma unidade continua semelhante a um fio, a cadeia é então denominada linear, já quando essas unidades se unem de forma tridimensional formando redes, dizemos que o polímero é reticulado ou contém ligações cruzadas, já se as unidades formam ligações laterais, o polímero é então chamado de não-linear ou ramificado.

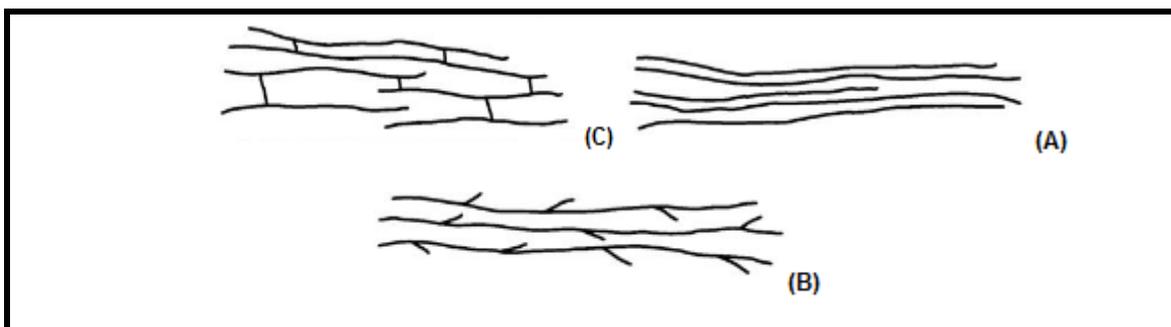


Figura 4: Representação das cadeias poliméricas: cadeia linear (A), cadeia ramificada (B) e cadeia reticulada (C) Fonte: AKCELRUD, 2007.

A modificação estrutural destes compostos, nas três variações apresentadas acima, permite que se comportem de forma completamente diferente entre si. Um exemplo clássico seria o do polietileno (PE), que pode se apresentar de duas formas diferentes: o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o de alta densidade (PEAD). O PEBD é obtido sobre pressões elevadas e

possui cadeias ramificadas, ele é flexível e utilizado para fabricação de sacolas e embalagens, já o PEAD é obtido sobre pressões ambiente e com uso de catalisador especial é formado por cadeia linear, essas cadeias são melhores compactadas, formando plásticos mais densos e mais rígidos, sendo utilizado para fabricações de copos, canecas e utensílios de cozinha (HAGE, 1998).

Em geral, as cadeias lineares dão origem a polímeros termoplásticos (aqueles que quando submetidos a variações de temperaturas, não perdem as propriedades iniciais) e as cadeias tridimensionais, originam polímeros termorrígidos (aqueles que após o processo de formação, não devem sofrer variações com a temperatura, pois durante o processo de fusão as moléculas reagem entre si) (BRITO, 2011).

Popularmente conhecidos, os artefatos poliméricos são amplamente utilizados, o problema destes compostos é que geralmente são provenientes do petróleo e a maior parte é considerado não degradável, ou seja, geralmente estes produtos possuem resistência ao ataque de microrganismos, as radiações, água, calor e oxidação do ar. Neste caso, podem levar 100 anos ou mais para se decompor totalmente, e a poluição tornou-se então um fator preocupante. Buscando solucionar o problema, as muitas pesquisas desenvolvidas, resultaram em uma nova classe de polímeros, os polímeros biodegradáveis (LU, 2009; PAIVA, 1999).

3.5.1 Polímeros biodegradáveis

Por definição da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), os biopolímeros são definidos como, polímeros que apresentam quebra das ligações químicas de suas cadeias estruturais através de processos biológicos, levando a fragmentação ou desintegração das mesmas (PELICIANO, 2009). Esses polímeros podem ser provenientes de fontes naturais como o amido de milho, cana-de-açúcar, celulose e batata, podem ser sintetizados por bactérias partindo de moléculas como o ácido butírico e ácido valérico, os quais originam o polihidroxibutirato (PHB) e o polihidroxibutirado-co-valerato (PHB-HV), outra possibilidade ainda é a derivação de fonte animal como a quitina, quitosana, ou proteínas, misturas como biomassa e petróleo como policaprolactonas (PCL), as poliésteramidas, os copoliésteres alifáticos e aromáticos (BRITO, 2011). Esses

biopolímeros em geral possuem a propriedade de possuírem um ciclo de vida mais curtos que os polímeros sintéticos.

3.5.2 Carboximetilcelulose (CMC)

A celulose é o biopolímero de origem vegetal mais abundante da terra, a qual é obtida de diversas espécies de plantas, porém trata-se de um polímero insolúvel em água o que restringe muito a sua utilização, as fortes interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, fazem com que este composto seja solúvel apenas em alguns solventes (CERRUTTI, 2009).

A modificação química da celulose permite obter derivados solúveis em diversos solventes, para diversas aplicações. Os três grupos de hidroxila presentes na estrutura da glicose podem ser substituídos parcial ou totalmente, alguns exemplos de compostos gerados pela substituição são: ésteres de celulose (acetato de celulose, triacetato de celulose, e butirato), éteres de celulose (metilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose, etilcelulose, hidroxietilmetilcelulose, carboximetilcelulose e hidroxietilcelulose).

A carboximetilcelulose é um pó de cor bege, inodoro, solúvel em água e atóxico (FISPQ), derivado da celulose podendo ser obtido pela adição de ácido monocloroacetato de sódio, na presença de excesso de hidróxido de sódio, pode ser produzida a pressão atmosférica como mostra a Figura 5.

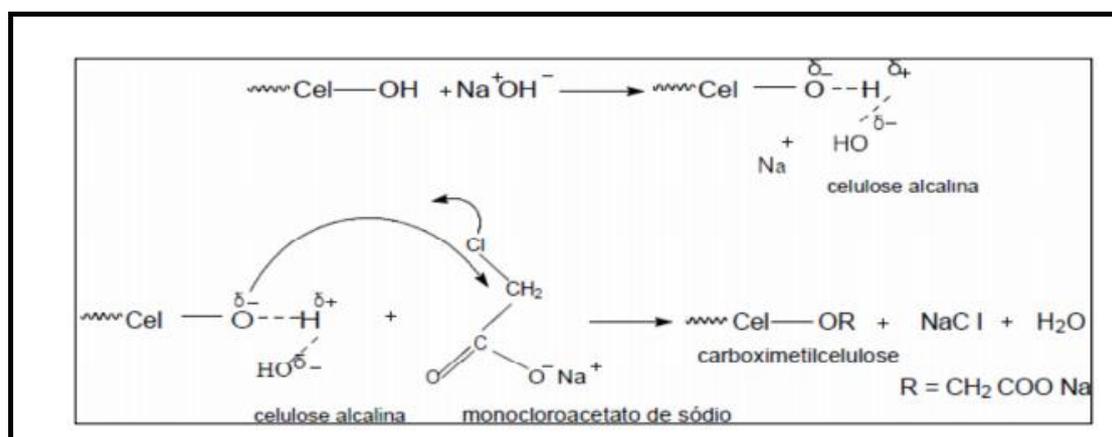


Figura 5: Obtenção da carboximetilcelulose
Fonte: CERRUTI 2010

Outra propriedade importante é que pode ser obtida a partir da biomassa abundante e barata, como bagaço de cana-de-açúcar por exemplo. É um polímero de fonte renovável, utilizado na indústria alimentícia, farmacêutica, na

confeção de filmes e revestimentos. A carboximetilcelulose bem como uma gama de outros biopolímeros podem possuir uma rigidez um pouco elevada para algumas aplicações, tornando-se quebradiça e dificultando a maleabilidade do material, desta forma torna-se necessária a adição de substâncias denominada plastificantes que melhorem estas propriedades.

3.5.3 *plastificante*

A definição de plastificante segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry):

“Substância incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, baixar sua temperatura de transição vítrea ou diminuir seu módulo de elasticidade”.

A atuação do plastificante na cadeia polimérica se explica diminuindo a atração entre as moléculas polímero-polímero, por consequência a flexibilidade da cadeia polimérica aumenta, provocando interferências nas propriedades finais (FORINI, 2008). Algumas propriedades devem ser levadas em consideração para escolha correta do plastificante, tais como: compatibilidade com a matriz, a qual define-se pela estrutura molecular dos materiais em questão (forças de atração e repulsão, polaridade), ou seja, deve haver uma atração relativa matriz-plastificante. Outra propriedade seria a permanência, relacionada com a volatilidade do plastificante, e a eficiência da substância, que é determinada com o poder da solvatação do plastificante (Nunes, 2006).

Um plastificante bastante utilizado no preparo de nanocompósitos é o glicerol, quimicamente o glicerol possui estrutura de um tri-álcool com três carbonos mostrado na Figura 6, é um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, pode ser derivado de fontes naturais ou petroquímicas.

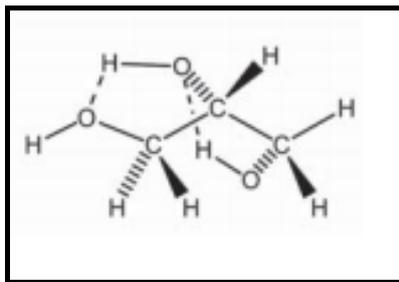


Figura 6: Estrutura do glicerol.
Fonte: Beatriz et al. 2011.

A presença de três grupos hidroxilas na estrutura do glicerol é responsável pela solubilidade em água e sua natureza higroscópica, é uma molécula altamente flexível, formando ligações de hidrogênio tanto intramolecular quanto intermolecular (BEATRIZ, 2011). Em relação a cadeias poliméricas, sua compatibilidade é com cadeias com ramificações polares, apresentando resultados satisfatórios como plastificantes.

3.6 Compósitos e nanocompósitos

Recentemente inúmeras pesquisas estão sendo realizadas, principalmente na modificação de biopolímeros para viabilizar o processamento e o uso dos mesmos na substituição dos polímeros convencionais. Para tal, materiais para melhorar propriedades como resistência térmica, propriedades mecânicas, propriedades reológicas, permeabilidade a gases e taxa de degradação estão sendo testados (ARAUJO, 2015).

Essas modificações de biolímeros, são denominados compósitos ou nanocompósitos e atuam de forma sinérgica, ou seja, as propriedades do conjunto na maioria das vezes podem ser melhores quando comparadas as propriedades de cada componente em separado (LÓPEZ, 2015).

O termo compósito refere-se ao material heterogêneo e multifásico em que um dos componentes será descontínuo e corresponde a principal resistência ao esforço na estrutura. E a outra fase é composta por um material contínuo que se refere a matriz da estrutura (materiais cerâmicos, metálicos ou poliméricos) e esta corresponde ao meio de transferência do esforço, a forma ilustrativa da estrutura polimérica é mostrada na Figura 7.

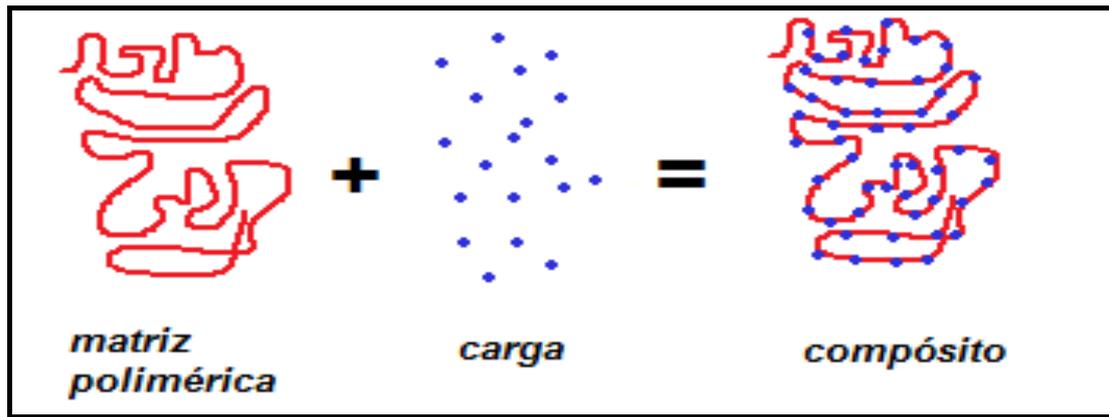


Figura 7: Formação de um (nano)compósito

Os nanocompósitos atuam da mesma forma dos compósitos, exceto pela diferença em que pelo menos um componente se apresenta na escala nanométrica, de 1 a 100 nm, de forma que a interação entre a matriz e a nanopartícula é mais intensa, o que resulta na necessidade de menores concentrações de carga (em geral menos de 5% em massa) para obtenção de resultados melhores em reforços de matrizes poliméricas, diminuindo densidade do material, aumentando a tenacidade e reduzindo os custos (MORAIS, 2009).

Os nanoreforços que são adicionados aos nanocompósitos, podem ser classificados de acordo com o número de dimensões nanométricas que possuem (MAZUR, 2012).

- Isodimensionais: apresentam três dimensões nanométricas, como por exemplos as nanoesferas de sílica, nanopartículas esféricas, negro de fumo.
- Fibrilares e tubulares: duas dimensões nanométricas, como as nanofibras, e nanotubos de carbono.
- Lamelares: apresentam uma dimensão em escala nanométrica como as argilas e o grafite.

Dentre os nanocompósitos estudados, os que chamam muita atenção são os nanocompósitos polímero-argilas, por possuir as características necessárias para um bom filme polimérico (BEATRIZ, 2011).

3.6.1 Nanocompósitos entre polímero-materiais lamelares

Segundo Borges e seus colaboradores (2009), as argilas mais utilizadas para preparação de nanocompósitos pertencem a família dos silicatos em camadas, ou seja, são materiais lamelares naturais.

A boa eficiência de sistemas polímeros-argilas ocorre principalmente pelo grau de dispersão da argila na matriz polimérica, essa dispersão pode ocorrer de três formas diferentes como mostra a Figura 8:

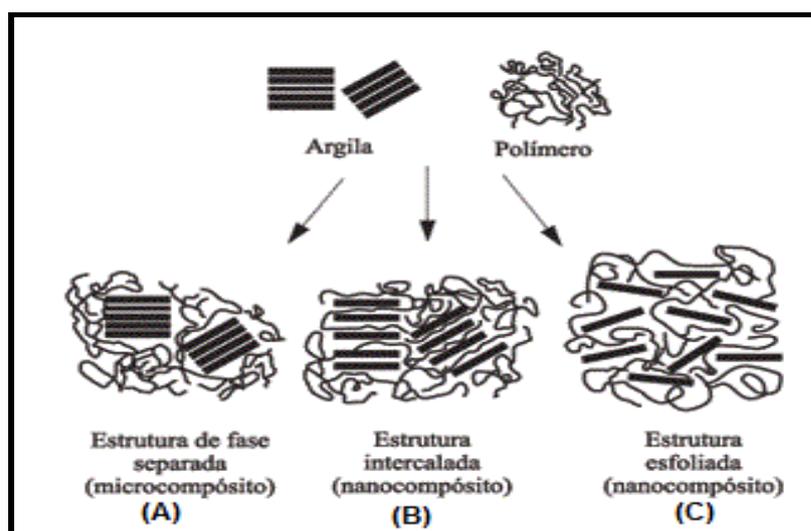


Figura 8: Nanocompósitos polímero-argila, com estruturas em fase separadas (A), intercalada (B) e esfoliada (C).

Fonte: (PAIVA et al. 2006)

A argila deve estar uniformemente distribuída, caso contrário forma aglomerados e é melhor descrita como microcompósitos, de forma que as cargas atuam como cargas convencionais, como mostra a imagem (A). Por outro lado, quando se encontra bem dispersa, outras duas estruturas podem ser encontradas, uma quando a estrutura intercalada é obtida, as cadeias poliméricas são localizadas entre as camadas de argila, produzindo a estrutura de multicamadas alternando camadas argila/polímero mostrado na imagem (B). E outra estrutura é formada com a esfoliação da argila, formando camadas desordenadas e dispersas na matriz do polímero como na imagem (C) (PAIVA, 1999).

As características estruturais dos nanocompósitos influenciam diretamente nas propriedades do filme, a dispersão da argila em monocamadas previne a concentração de tensões quando aplicada uma força de tensão ou de

compressão no nanocompósito. Para uma melhor dispersão da argila no polímero, ambos devem possuir uma boa interação entre si, caso contrário, as camadas de argilas permanecem aglomeradas sem interagir com o polímero, o que leva a uma dispersão não uniforme e a propriedades menos satisfatórias. No caso em que o polímero intercala nas argilas ocorre o aumento entre as distâncias basais das lamelas, porém de forma geral a argila permanece parcialmente aglomerada, nessa forma de estrutura, algumas regiões possuem maiores concentrações de argilas, enquanto que outras uma concentração muito baixa, o que limita a transferência de tensão pela matriz (PEROTTI, 2014).

Portanto é importante considerar que quanto mais dispersas as argilas se dispuserem no polímero maior será a interação entre os dois e vice-versa. Uma propriedade diretamente relacionada a esfoliação da argila é a diminuição da permeabilidade de gases e líquidos no filme polimérico, isso ocorre em razão da argila formar um “caminho tortuoso” retardando o processo de difusão das moléculas de gases e líquidos pela matriz (LÓPEZ, 2015).

Microcompósitos, assim como nanocompósitos intercalados, na grande maioria apresentam valores de difusibilidade de gases muito próximos aos polímeros puros, já os nanocompósitos esfoliados, apresentam valores muito diferentes, mesmo com uma porcentagem baixa de argilas dispersas, característica bem aproveitada para confecções de embalagens (MAZUR, 2012).

Das matrizes lamelares incluído as argilas para a produção de nanocompósitos, foram encontrados alguns trabalhos na literatura, tais como: o estudo da influência de um HDL Zn^{2+}/Al^{3+} modificado para formação de filmes de amido utilizando o glicerol como plastificante (PERROTI, 2013). Outro trabalho utiliza uma argila da família das hectoritas (laponita RD) intercalada no polímero carboximetilcelulose (BEDWI, 2015). Os resultados obtidos, por ambos os trabalhos, revelam que os materiais não tiveram uma melhora muito significativa na resistência mecânica, mas que sutilmente os materiais lamelares ainda se mostraram mais resistentes e uma diminuição na alongação máxima e uma pequena redução na permeabilidade de gases quando comparado a argila, já em função da biodegradabilidade apenas a argila Laponita, foi capaz de retardar significativamente a transformação do carbono das cadeias poliméricas em CO_2 .

Outro trabalho apresenta a preparação de nanocompósito de argila cloisite e polietileno. As análises mostraram que os nanocompósitos com argila

possuem maior cristalinidade, melhores propriedades térmicas e melhoras nas propriedades mecânicas quando comparados ao polietileno puro (MIGNONI, 2008).

Outro estudo realizado com nanocompósitos foi a utilização de pigmentos laranja tropaeolina 0 e tropaeolina 00 intercalados em hidroxissal lamelar de zinco e utilizado como carga em poli(álcool) vinílico PVA, obtendo-se filmes transparentes e coloridos. O material derivado da tropaeolina 0 mostrou uma boa dispersão das cargas em função da tropaeolina 0 ser hidrofílica a mesma ter tido seus cristais delaminados, enquanto que para o derivado da tropaeolina 00 a estrutura permaneceu intacta. As propriedades mecânicas também mostraram comportamento diferente entre os corantes, o que atesta diferentes interações entre polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos (SILVA, 2013).

Um trabalho conduzido por Moraes e colaboradores, a produção de nanocompósitos poliméricos de poliestireno/hidroxinitrato de zinco modificado com dodecilsulfato de sódio mostraram que as propriedades do poliestireno puro e com hidroxinitrato de zinco possuem propriedades muito semelhantes. Os nanocompósitos possuem estabilidade térmica inferior ao poliestireno puro, exceto para o nanocompósito com 1,0% de nanocarga, que possui uma melhora pouco significativa, a temperatura de transição vítrea obteve um valor muito próxima entre as duas matrizes, o que mostra que o HZN pouco influenciou no processamento do polímero, outra propriedade estudada foi inflamabilidade, em que os nanocompósitos com carga menos que 1,0% apresentaram efeito barreira mais eficiente retardando a queima do material quando comparado com as outras amostras (MORAES, 2014).

A argila cloisite foi utilizada também na produção de nanocompositos com poli(butadieno líquido hidroxilado), a argila teve um alto grau de esfoliação é que é comprovada pela ausência de picos da mesma em difratogramas de raios X dos nanocompósitos, o alto grau de esfoliação da argila foi acompanhado pela melhoria das propriedades mecânicas do material. Em análises de biodegradação, os resultados mostraram que a adição da argila não interferiu na taxa de degradação (REGINA e ANDRADE, 2012).

A pesquisa realizada com preparos de nanocompósitos de quitosana e argilas Nanomer I24 e Bentonita sódica usando polietilenoglicol como plastificante, mostrou que o nanocompósito quitosana/I24 obteve uma estrutura

intercalada, enquanto que a quitosana/bentonita mostrou uma estrutura intercalada desordenada. As análises termogravimétricas indicaram que as amostras que contém polietilenoglicol e argilas quando comparadas a amostras de quitosana pura apresentam uma decomposição mais rápida, sendo menos estáveis, o polietilenoglicol também melhorou a flexibilidade dos filmes quando estudado as propriedades mecânicas dos mesmos. Em comparação de argilas, a bentonita apresentou resultados mais satisfatórios em todos as análises realizadas (FIORI, 2014).

Inúmeros trabalhos foram publicados com matrizes poliméricas, materiais lamelares e argilosos como reforço, mas não foram encontradas referências com materiais lamelares adsorvidos com azo corantes aplicadas para esta função. Desta forma, visando a remoção destes corantes em águas residuais, desenvolveu-se uma nova pesquisa utilizando como matriz um material lamelar (hidroxinitrato de zinco), analisando-se sua capacidade adsortiva do azo-corante alaranjado de metila, frente a técnica de adsorção

4. OBJETIVO GERAL

Uso de hidroxinitrato de zinco para o estudo de adsorção do corante alaranjado de metila e a utilização do resíduo sólido como reforço na produção de nanocompósitos com carboximetilcelulose.

4.1 Objetivos Específicos

- Síntese e caracterização do hidroxinitrato de zinco a ser usado como adsorvente;
- Estudo da adsorção do corante alaranjado de metila na matriz de hidroxinitrato de zinco;
- Estudar os efeitos da concentração inicial do corante, tempo de contato e da temperatura, no processo de adsorção;
- Estudar os parâmetros termodinâmicos do sistema;
- Caracterização da matriz antes e após adsorção através das técnicas de difratometria de raios X (DRX), e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS);
- Produção de (nano)compósitos utilizando como matriz polimérica a carboximetilcelulose e como carga de reforço polimérico os resíduos sólidos obtidos da adsorção;
- Estudar a estrutura polimérica dos (nano)compósitos e propriedades mecânicas de tração através do equipamento de ensaios mecânicos universal.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes utilizados:

Reagente	Marca	Pureza %
Nitrato de Zinco Hexahidratado	Dinâmica	96
Hidróxido de sódio	Anidrol	97
Alaranjado de metila	Vetec	P. A
Carboximetilcelulose	Amtex	Amostra sem valor comercial
Glicerol	Biotec	99,5

5.1 Síntese do hidroxinitrato de zinco (HZN)

O hidroxinitrato de zinco foi sintetizado através do método de co-precipitação a pH crescente em temperatura ambiente. O qual uma solução de nitrato de zinco hexahidratado foi preparada em água destilada e mantida sob agitação constante, em seguida uma solução de hidróxido de sódio (ambas as concentrações foram calculadas para um rendimento de 15 gramas) foi gotejada por uma bomba peristáltica em uma velocidade de 3 rpm, por aproximadamente 4 horas sobre a mesma, o precipitado obtido foi lavado cinco vezes com água destilada para retirada do excesso de íons livres presentes na solução, e seco em estufa a 70°C, e o rendimento obtido foi de 11,92 gramas.

5.2 Processo de Adsorção

O alaranjado de metila (estrutura apresentada na Figura 9) foi utilizado como adsorvato no estudo, possui uma absorvância máxima na faixa do visível com comprimento de onda de 465 nm, e uma carga positiva o que permite a adsorção em materiais aniônicos.

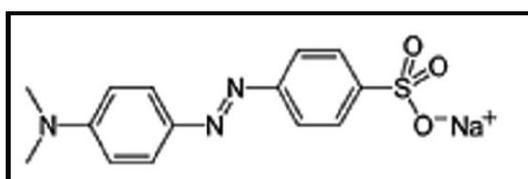


Figura 9: Estrutura molecular do Alaranjado de Metila

Fonte: Kupfer, 2015

Inicialmente foi preparada uma solução de alaranjado de metila, na concentração de 1000 mg.L^{-1} , em seguida foram feitas diluições da mesma nas concentrações de 100 a 1000 mg.L^{-1} . Para os estudos de adsorção, inicialmente foram transferidos 50,0 mL de solução de alaranjado de metila, nas concentrações preparadas anteriormente, para cada um dos dez frascos de um agitador mecânico de 10 eixos. As soluções permaneceram em equilíbrio térmico a 298,15, 318,15 e 328,15 K por meio do banho termostatizado, em agitação mecânica constante de 450 rpm. Após as soluções atingirem o equilíbrio térmico, foi acrescentado 0,1 g do adsorvente (HZN) nos respectivos frascos.

Alíquotas de 0,1 mL em duplicatas das soluções foram retiradas durante um período de 210 minutos, em intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 minutos, intervalos de tempo determinados para controlar a velocidade de adsorção, e o tempo necessário para que a adsorção do corante sobre a superfície entrasse em equilíbrio. Depois de diluídas e homogeneizadas as amostras, as absorbâncias foram medidas em um espectrofotômetro UV-VIS (FEMTO 800 XI) no comprimento de onda máximo de 465,0 nm.

5.3 (Nano)compósitos

5.3.1 Carga utilizada

Como (nano)cargas utilizou-se os resíduos sólidos da adsorção. Foram escolhidos os resíduos de maior e menor temperatura (298,15 K e 328,15 K) nas concentrações de 100 mg L^{-1} , 500 mg L^{-1} , 1000 mg L^{-1} respectivamente. As porcentagens utilizadas de reforço em relação ao polímero foram de 0,5%, 1,0%, 2,0% e 4,0% massa/massa para cada concentração em cada temperatura.

5.3.2 Preparação dos (nano)compósitos

Os (nano)compósitos foram produzidos pelo método de *casting*, em que foi dissolvido 1,5 gramas de carboximetilcelulose e 0,45 gramas de glicerol, em 100 mL de água em um béquer, a mistura foi mantida sobre agitação constante em aquecimento de 80°C por aproximadamente uma hora. Quando já dispersos o polímero e o glicerol, adicionou-se a (nano)carga que previamente permaneceu em agitação por 24 horas. Manteve-se a solução sobre agitação por aproximadamente mais 40 minutos e em seguida transferido para uma placa de petri de 10 cm de diâmetro, que foi utilizada como molde dos filmes polimérico e colocada em estufa para evaporação do solvente por 24 horas. A Figura 10

apresenta os filmes obtidos com 4,0% de carga, as quais foram produzidas no processo de adsorção com concentrações de 100 mg L⁻¹, 500 mg L⁻¹ e 1000 mg L⁻¹ de corante alaranjado de metila, para temperatura de 328,15 K. Os filmes foram retirados da estufa e ambientalizados controladamente em um dessecador, utilizando uma solução de nitrato de potássio, com umidade controlada de 50% a 298,15 K e em seguida foram submetidas as análises propostas a seguir.



Figura 10: (Nano)compósitos de CMC/HSL-AM com 4,0% de carga.

A Figura 10, mostra que os filmes obtidos tiveram coloração diferentes em função das diferentes concentrações de corante utilizadas no processo de adsorção, considerando que os (nano)compósitos da figura possuem a mesma porcentagem de carga (4,0%).

5.4 Equipamentos utilizados nas análises

5.4.1 Caracterização por difração de raios X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios X modelo D2 Phaser da Bruker, com ângulo de 5 a 20°, utilizando um tubo de raio x de cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Foram analisadas as amostras de HZN e HZN-AM, e para as amostras de (nano)compósitos.

As amostras do hidroxinitrato de zinco antes e pós adsorção foram maceradas, para obtenção de um material em pó o mais homogêneo possível, os corpos de prova foram colocados em um porta amostras de acrílico, a velocidade de varredura foi de 5 a 60° em 2θ e incremento de 0,05°/min.

Após a preparação dos (nano)compósitos, os mesmos também foram submetidos a caracterização de DRX, as amostras dos filmes poliméricos não precisaram de pré preparação, apenas foi selecionada uma pequena área da amostra para realização da análise.

5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia dispersiva de raios X (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura modelo Hitachi TM 3000 com módulo de EDS SwiftED 3000 EnergyDispersive X-Ray spectrometer da Oxford, operando a 15kV e fonte de filamento de tungstênio. As amostras foram maceradas e colocadas em um stub porta-amostras, sobre fita de carbono, nas amostras provenientes da adsorção. Para os filmes poliméricos foi apenas retirado uma pequena área do filme e levado a análise, também sobre fita de carbono.

5.4.3 Espectroscopia no Visível

As amostras analisadas no UV-Vis foram as amostras de filmes poliméricos, o aparelho utilizado foi um espectrofotômetro Ocean Optics modelo LS-1, equipado com suporte para sólidos e lâmpada de tungstênio. Para a análise colorimétrica o sistema CIELAB foi adotado para a interpretação dos dados.

5.4.4 Ensaio mecânico de tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados no laboratório de ensaios mecânicos de materiais na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (campus Guarapuava), em um equipamento da marca EMIC, modelo 30000. A velocidade de ensaio foi de 15 mm/min, a dimensão do corpo de prova utilizado foi: comprimento 30 mm, largura 10 mm e espessura média de 0,3mm. A célula de carga utilizada foi de 5 kN, seguindo a norma D 882-02 Standart Test Method for tensile properties of thin plastic sheeting da ASTM.

6. RESULTADO E DISCUSSÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

6.1 Difração de Raios X

A matriz de hidroxinitrato de zinco (HZN), apresentou um espaçamento basal de 9,64 Å que pode ser calculado pela equação de Bragg e nota-se que o espaçamento da distância basal é coerente com os valores observado na literatura (LOUER, 2001).

O difratograma (f), nas Figuras 11 e 12 apresenta o padrão de difração de raios X para hidroxinitrato de zinco sintetizado antes do processo de adsorção. Os difratogramas (a,b,c,d,e), apresentam os difratogramas de raios X para hidroxinitrato de zinco após os processos de adsorção do corante alaranjado de metila a 298,15 K e 328,15 K para as concentrações de 200, 400, 600, 800 e 1000 mg.L⁻¹ respectivamente.

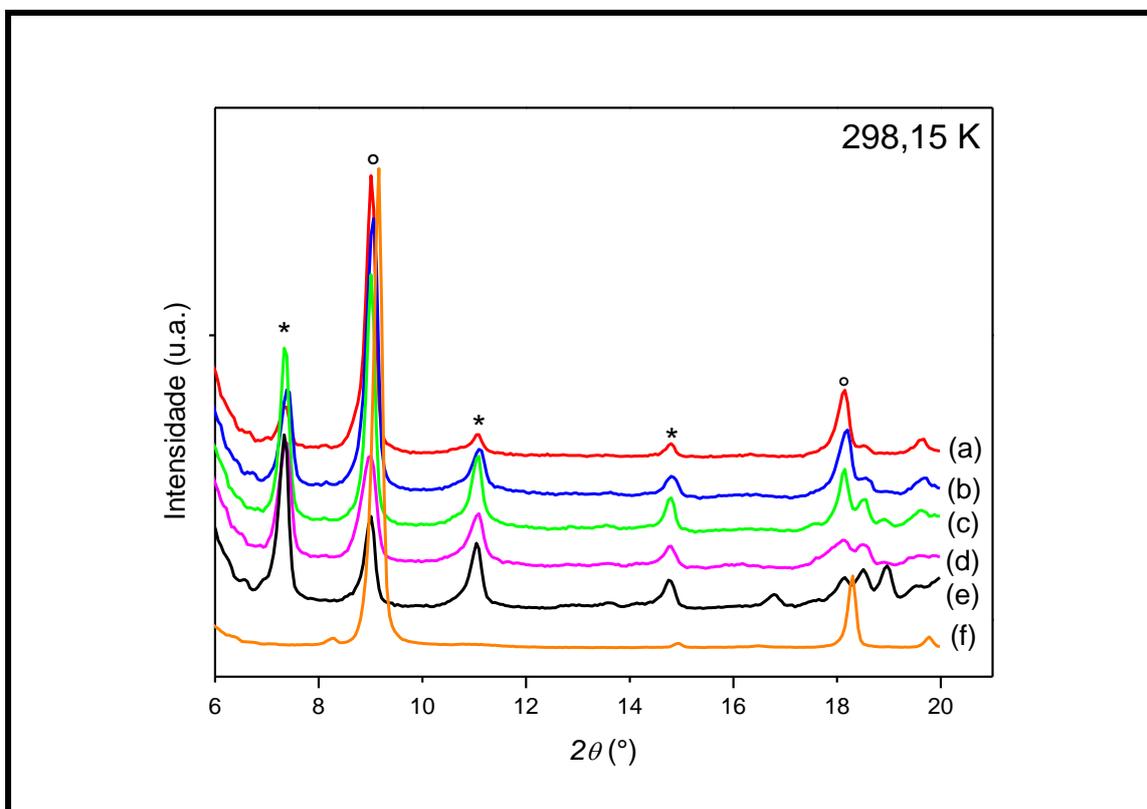


Figura 11: Difratogramas de raios X, em temperatura de 298,15K nas concentrações de 200 (a), 400 (b), 600 (c), 800 (d) e 1000 mg.L⁻¹(e) após o processo adsorativo. Onde as fases * e ° são referentes ao HZN e HZN-AM (*). (f) representa o HZN antes do processo de adsorção.

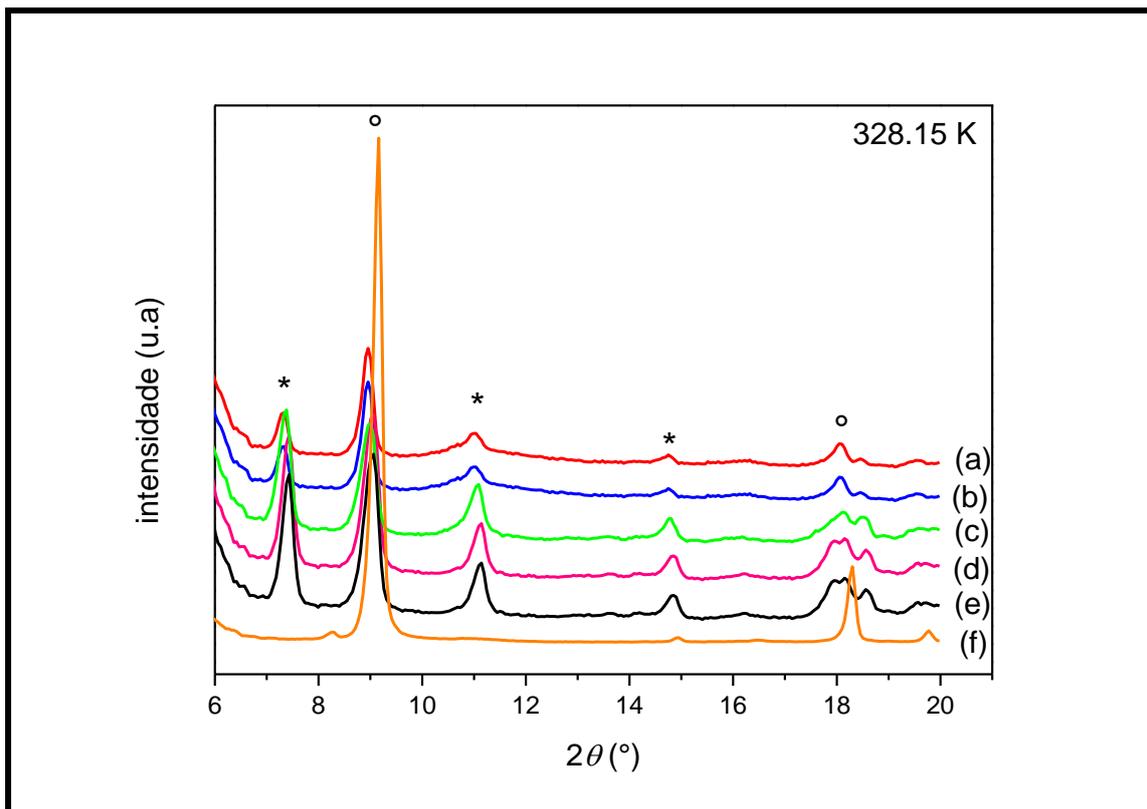


Figura 12: Difratogramas de raios X, em temperatura de 328,15K nas concentrações de 200 (a), 400 (b), 600 (c), 800 (d) e 1000 mg.L^{-1} (e) após o processo adsorptivo. Onde as fases * e ° são referentes ao HZN (°) e HZN-AM (*). (f) representa o HZN antes do processo de adsorção.

As distâncias basais calculadas para o hidroxinitrato de zinco após os processos adsorptivos do corante alaranjado de metila (HZN-AM) foram calculadas através do pico de maior ordem relativo as fases presentes do hidroxinitrato de zinco não-intercalado, e intercalado pelo corante. As distâncias foram calculadas para as adsorções em diferentes concentrações para as temperaturas de 298,15 K e 328,15 K. Apesar dos processos de adsorção terem sido feitos para as temperaturas de 298,15 k, 318,15 k e 328,15 K, optou-se por fazer os difratogramas para as concentrações pares da temperatura mais baixa e mais alta somente.

Observa-se nos padrões de difração obtidos que conforme ocorre o aumento da concentração da solução de contato com o adsorvente, este, perde intensidade no pico 001 do hidroxinitrato de zinco situado em $9,01^\circ 2\theta$ com o concomitante, aumento de intensidade nos picos da fase nova (marcado nas Figuras 11 e 12 com “*”). A nova fase observada é correspondente a intercalação

do corante no espaço interlamelar do material. Os picos relativos ao empilhamento do material são observados em 7,33, 11,06 e 14,82 ° 2θ relativos aos índices de Miller 002, 003 e 004, respectivamente.

A Tabela 1 apresenta os valores de distância basal calculada para ambas as fases, onde considerou-se para fins de cálculo os picos 002 para o hidroxinitrato de zinco antes do processo adsorptivo, e 004 para a fase intercalada com o corante (após adsorção). Deve-se ressaltar que o pico 001 para a fase intercalada não está assinalado nos difratogramas de raios X, pois o mesmo deve estar situado em 3,66 ° 2θ fora da faixa de trabalho do difratômetro de raios X utilizado.

Tabela 1: Distâncias basais, dos difratogramas de raios X. Colunas (A) relativo ao HZN(°) e HZN-AM (B).

Concentração mg.L ⁻¹	Distância Å temperatura 298.15 K		Distância Å temperatura 328.15 K	
	(A)	(B)	(A)	(B)
200	9,83	23,96	9,86	23,99
400	9,83	23,90	9,86	24,01
600	9,83	23,95	9,86	23,98
800	9,88	23,95	9,83	23,88
1000	9,88	24,00	9,83	23,88
HZN	9,64			

Ao analisar os dados apresentados na Tabela 1 observamos que houve um aumento na distância basal do material antes do processo de adsorção e após a adsorção, a distância basal do HZN passou de 9,64 Å para valores maiores em torno de 9,86 Å para todas as temperaturas e concentrações, isto se deve potencialmente pelo efeito da temperatura e reidratação dos íons nitrato presentes no espaço interlamelar do hidroxinitrato de zinco. Os valores observados para o HZN após o processo adsorptivo são compatíveis com a intercalação da molécula do corante alaranjado de metila no espaço interlamelar do adsorvente.

6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os hidroxissais lamelares são uma classe de materiais, que possuem propriedades capazes de realizar adsorção de corantes AZO, preferencialmente que sejam de natureza aniônica, considerando que suas lamelas possuem carga positiva. As Figuras 13-15 apresentam as microscopias do hidroxinitrato de zinco antes (A) e após (C,D,E,F,G,H,I,J,K,L) o processo adsortivo, e a microestrutura do alaranjado de metila (B).

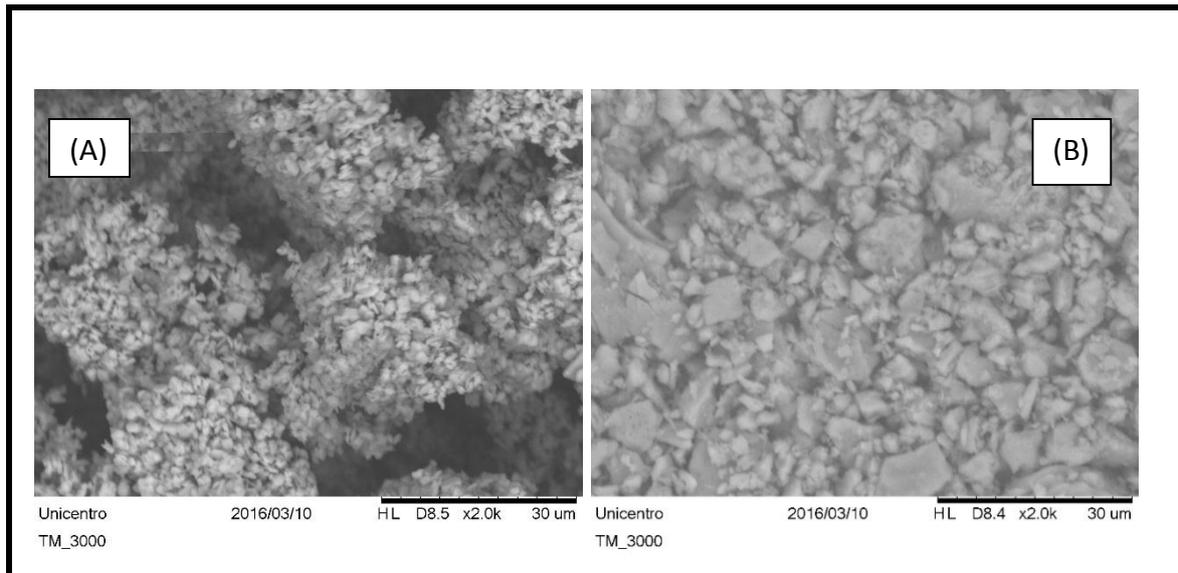


Figura 13: Microscopia de varredura eletrônica para HZN (a) e Alaranjado de metila (B).

As morfologias das amostras identificaram que o hidroxinitrato de zinco reflete a microestrutura e seu hábito lamelar típico de um HZN, como pode ser observado pelas placas. Através das imagens pode-se sugerir que o corante alaranjado de metila está adsorvido nas placas de HZN, mas que a morfologia do hidroxinitrato de zinco foi mantida, a comparação pode ser feita através da imagem (A) da Figura 13, a qual mostra o hidroxinitrato de zinco antes do processo de adsorção e as Figuras de 14-15 pós processo de adsorção nas imagens (C-L).

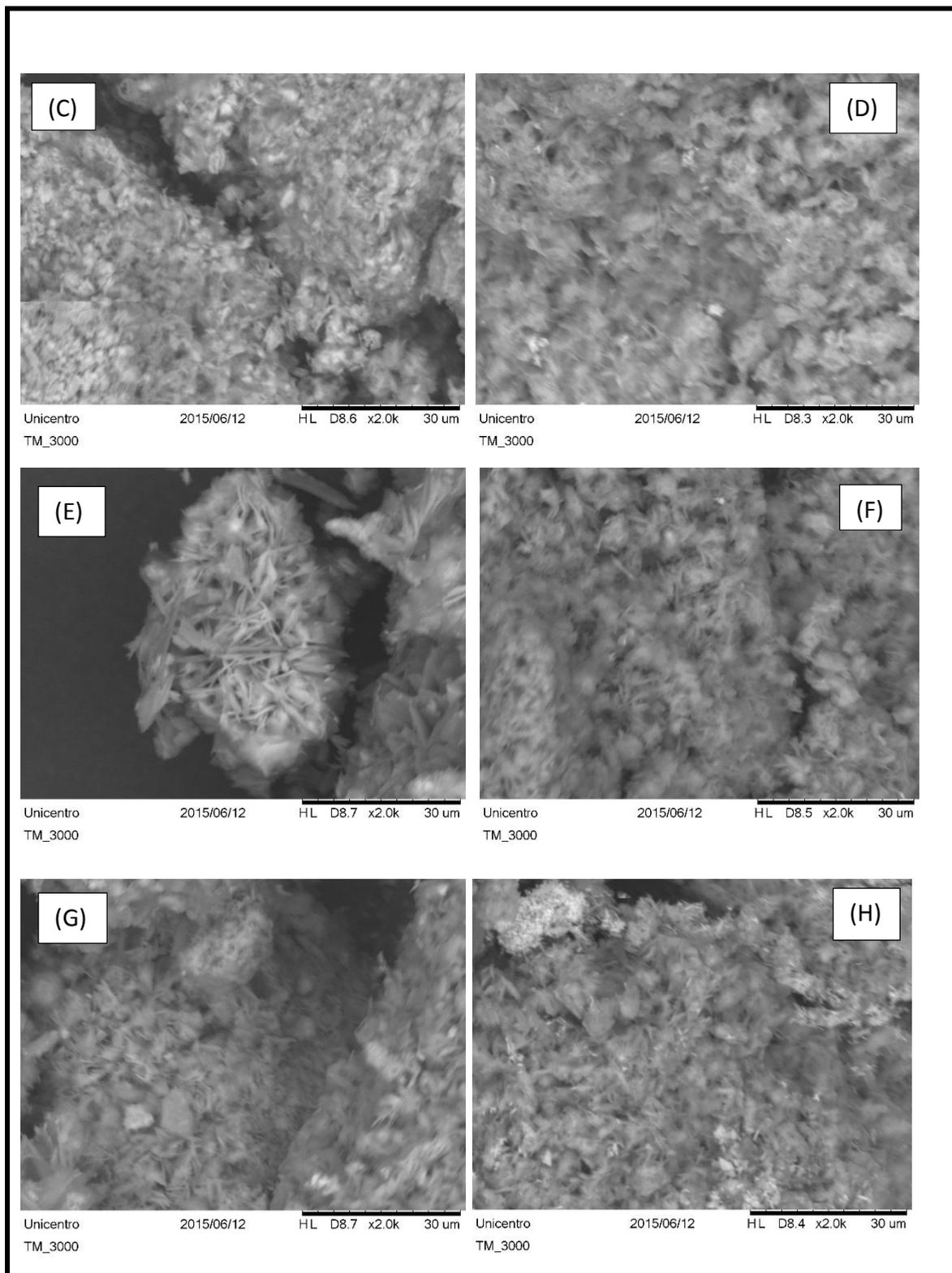


Figura 14: Imagens de microscopia eletrônica de varredura, de hidroxinitrato de zinco após o processo de adsorção, (C) e (D) 200 mg L⁻¹; (E) e (F) 400 mg L⁻¹; (G) e (H) 600 mg.L⁻¹, nas temperaturas de 298,15 K (C, E e G) e 328,15 K (D, F, H), respectivamente.

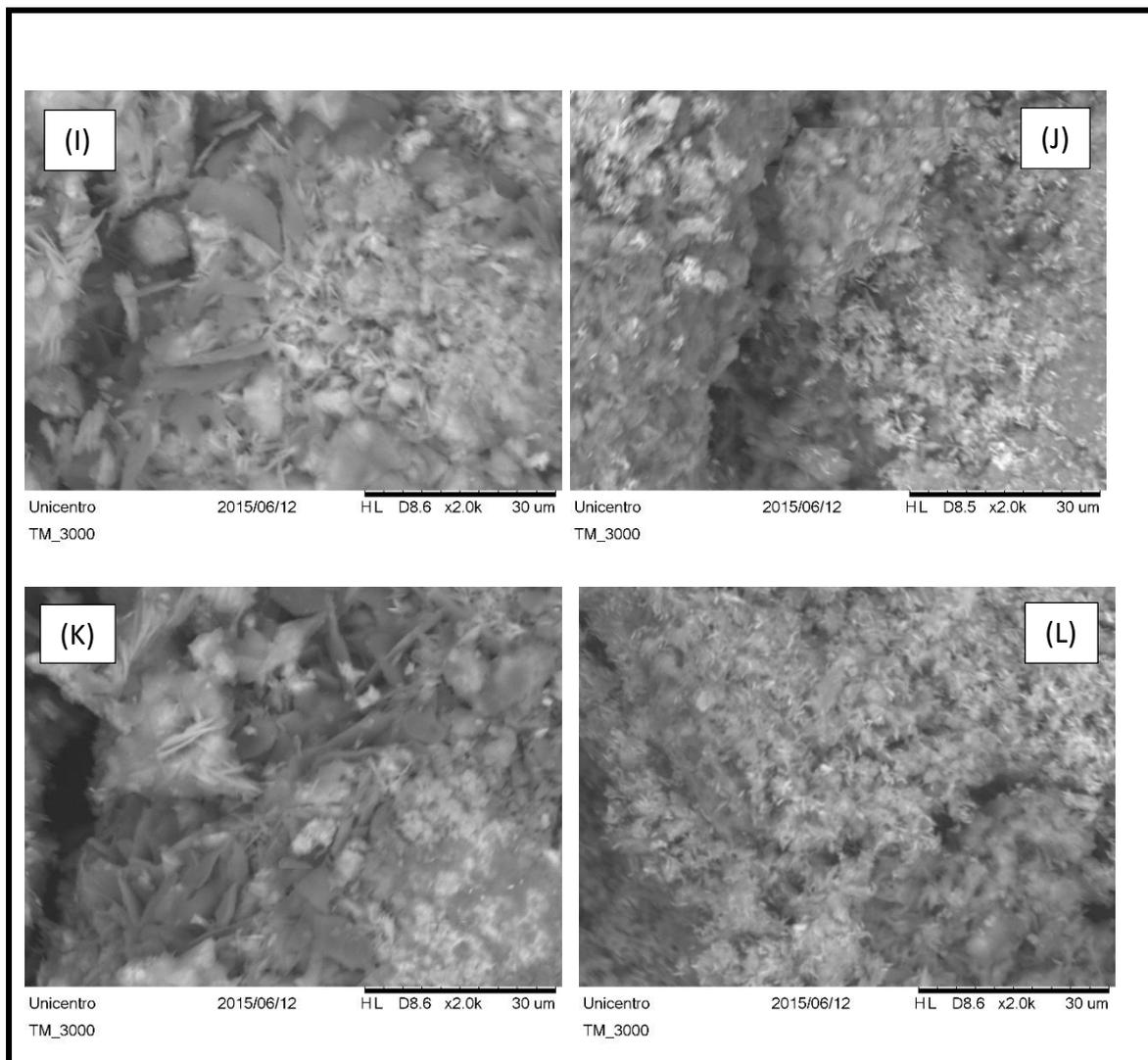


Figura 15: Imagens de microscopia de varredura eletrônica, de hidroxinitrato de zinco após o processo de adsorção (I) e (J) 800 mg L^{-1} ; (K) e (L) 1000 mg.L^{-1} , nas temperaturas de 298,15 K (I,K) e 328,15 K (J, L), respectivamente.

6.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X identificou as porcentagens atômicas dos elementos nos materiais em concentrações e temperaturas diferentes como mostra a Tabela 2.

A Tabela 2 mostra que na medida que a concentração aumenta de 200 mg.L^{-1} para 1000 mg.L^{-1} , a quantidade de zinco tende a reduzir, isso ocorre, pois, a uma quantidade maior de moléculas de corantes em contato com as lamelas, o que se confirma através das porcentagens de enxofre que aumentam em concentrações maiores. Já com o aumento da temperatura pode-se observar o processo contrário, com aumento da temperatura a porcentagem de zinco

aumenta e de enxofre diminui pela proporcionalidade, isso ocorre porque o sistema é desfavorecido com aumento da temperatura.

Tabela 2: Valores de porcentagens atômicas dos elementos em concentrações de 200 a 1000 mg.L⁻¹ de alaranjado de metila em HZN após adsorção, obtidos pela espectroscopia de energia dispersiva de raio-x.

Elementos	298,15K					328,15K					Temperatura
	200	400	600	800	1000	200	400	600	800	1000	Concentração / mg.L ⁻¹
Carbono	41.1	62.7	55.8	69.4	66.7	53.0	59.8	63.5	53.5	43.9	Atômica %
Oxigênio	45.4	30.6	33.8	23.3	26.4	35.5	30.6	27.1	34.2	40.9	
Enxofre	0.91	0.72	1.65	2.07	1.90	1.15	1.68	1.58	1.30	1.21	
Zinco	12.4	7.89	6.63	5.42	4.66	10.2	7.84	7.46	10.5	13.9	

6.4 Estudos Termodinâmicos

6.4.1 Equilíbrio de adsorção e Porcentagem de remoção

Na adsorção, o estudo do equilíbrio fornece informações determinantes que indicam a afinidade ou capacidade de adsorção de um adsorvente pelo adsorvato, sendo esta a característica mais importante para a seleção de um adsorvente satisfatório (MOUTA, 2008).

No equilíbrio de um sistema de adsorção, a taxa de dessorção (inverso da adsorção) das moléculas da superfície do adsorvente é igual a taxa de adsorção das moléculas pelo mesmo, ou seja, a taxa global da adsorção é nula (CAVALCANTI e SILVA, 2015). O estudo do equilíbrio da adsorção é realizado para determinar a capacidade do adsorvente, considerando a ocupação dos sítios ativos desocupados e interação entre adsorvente-corante.

A quantidade e porcentagem de alaranjado de metila removido pelo HZN nas temperaturas de 298,15, 318,15 e 328,15 K em concentrações de 100 a 1000 mg L⁻¹ são mostrados na Tabela 3. A quantidade de material adsorvido no equilíbrio aumenta à medida em que a concentração do corante na solução aumenta, como sendo resultado da força motriz fornecida pela concentração inicial de corante em solução capaz de superar a transferência de massa entre

as fases aquosas e sólidas (FERNANDES et al., 2007; AGUIRRE, 2011; MANZOOR, 2013).

Tabela 3: Massa de alaranjado de metila adsorvido por HZN e percentual de remoção no estado de equilíbrio.

		Concentração inicial de alaranjado de metila mg L^{-1} (C_0)									
		100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
T		Massa adsorvida de alaranjado de metila por HSL mg g^{-1} (q_e)									
298,15K		49.9	97.2	148.0	197.3	243.1	280.4	288.4	361.5	413.2	413.2
318,15K		49.1	99.0	148.8	198.0	247.9	296.4	336.0	357.4	405.2	431.6
328,15K		48.3	96.0	144.8	185.8	240.3	240.3	299.1	301,9	316.1	346.4
T		Porcentagem de remoção de alaranjado de metila por HZN (%)									
298,15K		99.4	99.4	99.8	99.5	98.5	97.5	98.9	94.3	91.2	91.3
318,15K		97.8	99.0	99.1	99.5	99.4	99.3	98.6	97.2	96.7	90.8
328,15K		96,9	96,0	96,1	94,5	96.1	92.8	91.9	75.5	72.6	71.2

Em contrapartida, a percentagem de remoção do alaranjado de metila foi maior em soluções mais diluídas de corante, isto ocorre em função do adsorvente que possui quantidade constante de sítios ativos em todas as concentrações. Portanto, quando se consideram as percentagens de remoção, os valores são maiores a menores concentrações. Outra característica observada é a diminuição da percentagem em função da temperatura indicando um processo exotérmico, à medida que a temperatura e a contração aumentam a percentagem tem um decaimento de 99,4% para 71,2%.

6.4.2 Efeito de Contato

O Efeito de contato é um importante parâmetro a ser considerado para o tratamento de águas residuais (AGUIRRE, 2011). O tempo de contato necessário para que o equilíbrio seja estabelecido depende da concentração inicial do corante.

O Efeito de contato para atingir o equilíbrio de adsorção para as concentrações avaliadas é mostrado nas Figuras 16, 17 e 18, que mostra o efeito de concentrações iniciais e no equilíbrio, os três gráficos apresentam um padrão para o equilíbrio para todas as concentrações e temperatura. Particularmente notável é a velocidade de adsorção para todas as concentrações iniciais, uma característica onde o tempo de contato menor que 30 min foi invariavelmente insuficiente para alcançar o equilíbrio. A rápida adsorção das moléculas do corante é devido a transferência de soluto, como existem apenas interações sorbato e adsorvente com insignificante interferência de interações soluto-soluto. A taxa inicial de adsorção, portanto, foi maior para baixas concentrações iniciais de alaranjado de metila, pois a resistência para a adsorção de corante aumenta com a transferência de massa da solução para a superfície do adsorvente, diminuindo assim a quantidade adsorvida, o que é ocasionado por aumento da força motriz (FERNANDES, 2007).

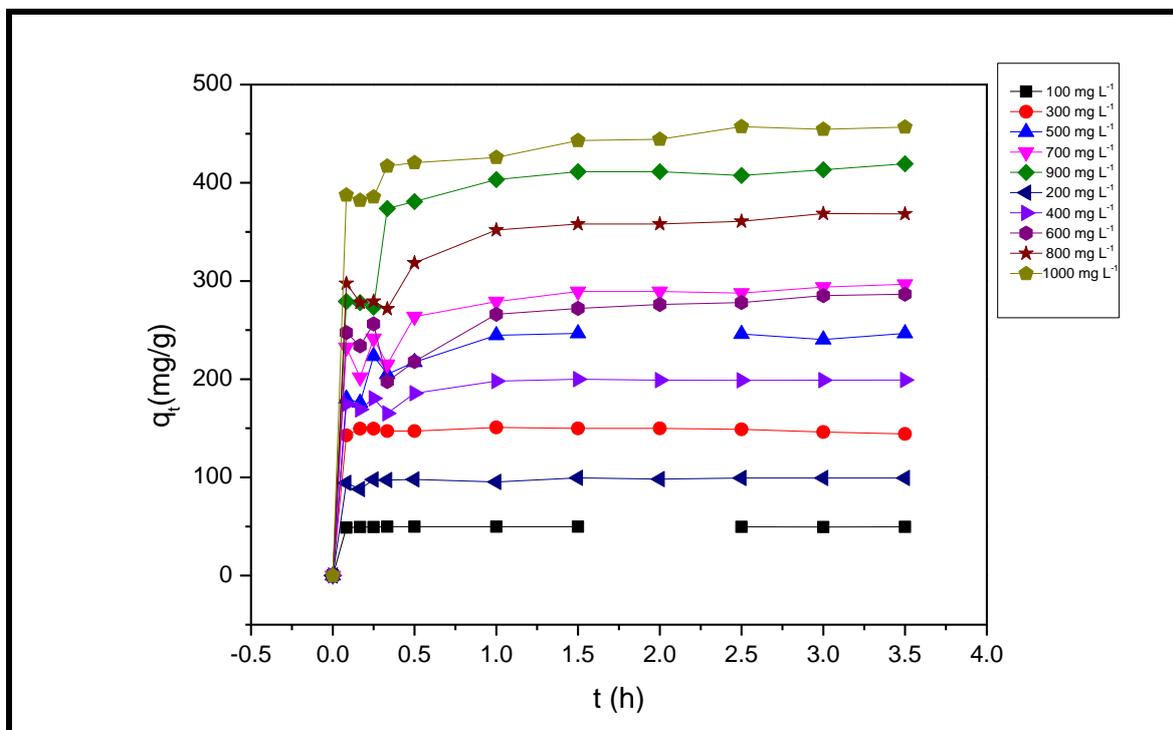


Figura 16: Efeito do tempo de contato na adsorção de alaranjado de metila em HZN a 298, 15K.

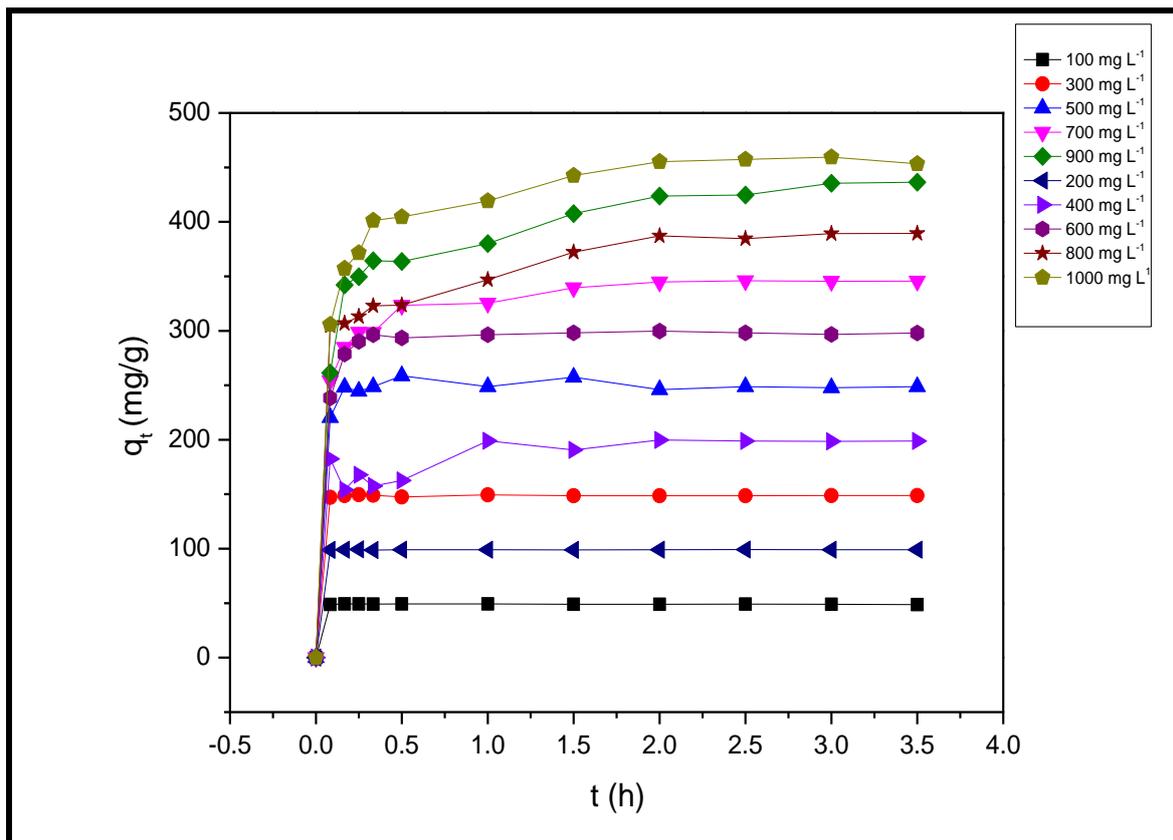


Figura 17: Efeito do tempo de contato na adsorção de alaranjado de metila em HZN a 318,15K.

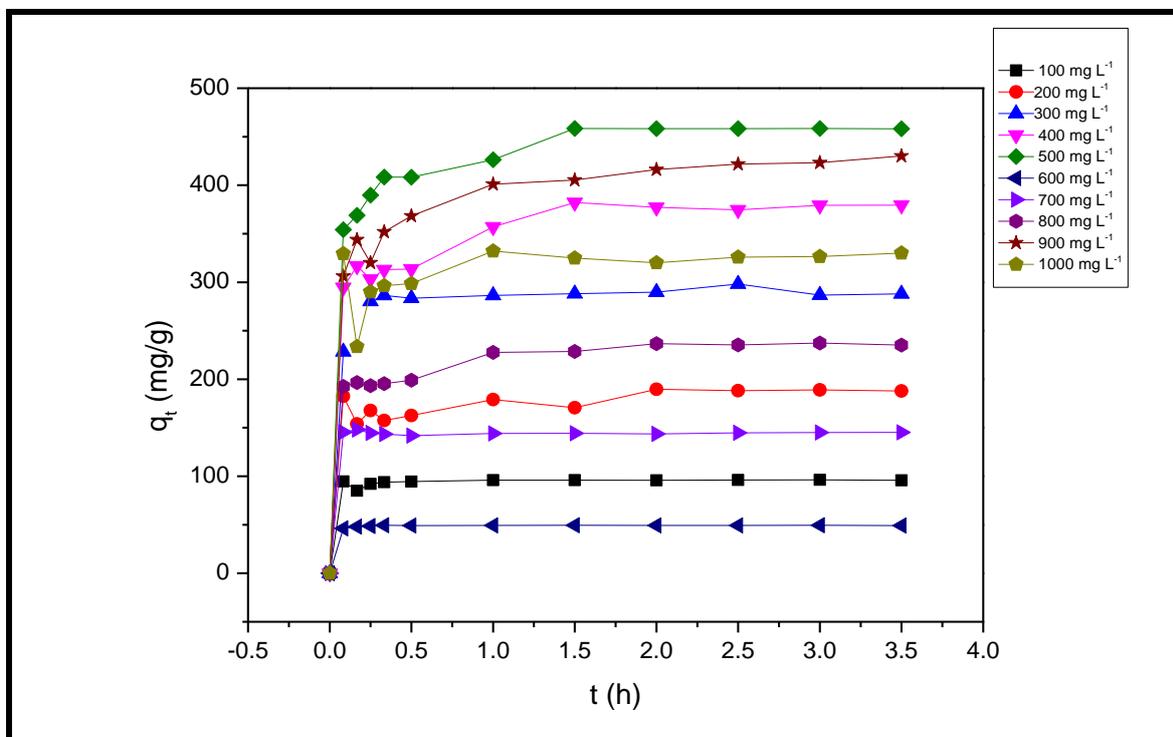


Figura 18: Efeito do tempo de contato na adsorção de alaranjado de metila em HZN a 328,15K.

6.4.3 Efeito da temperatura

A temperatura é um dos fatores mais importantes do sistema, uma vez que a velocidade de muitos sistemas é afetada pela mudança na temperatura. Um aumento na temperatura pode aumentar a energia cinética das moléculas, a sua mobilidade, e ainda provocar um aumento ou diminuição na taxa de adsorção.

Avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção de corantes em efluentes é essencial em aplicações industriais, pois mudanças na temperatura alteram diretamente a capacidade de adsorção por um adsorvente, além de gerar informações acerca da termodinâmica do sistema, como a entalpia e entropia (MANZLOOR, 2013; ASIF TAHIR, 2016). A Figura 19 ilustra o efeito da temperatura na adsorção do alaranjado de metila, inicialmente a 400 mg L^{-1} , por HZN em função do tempo. O equilíbrio da adsorção é claramente afetado pela temperatura. A quantidade de alaranjado de metila adsorvido diminuiu de 197.3 (99.5% remoção) para 185.8 mg g^{-1} ($94,5\%$ remoção) quando a temperatura variou de $298,15$ para $328,15\text{K}$. O decréscimo na remoção do alaranjado de metila em temperaturas mais elevadas indica não só o efeito significativo da temperatura sobre o processo de adsorção mas também que a adsorção do alaranjado de metila na superfície do HZN ocorreu por um processo exotérmico, pois em temperaturas mais elevadas ocorreu a dessorção de moléculas de corante devido ao desfavorecimento da força de adsorção entre as moléculas do corante e os sítios ativos na superfície do adsorvente (ASIF TAHIR, 2016).

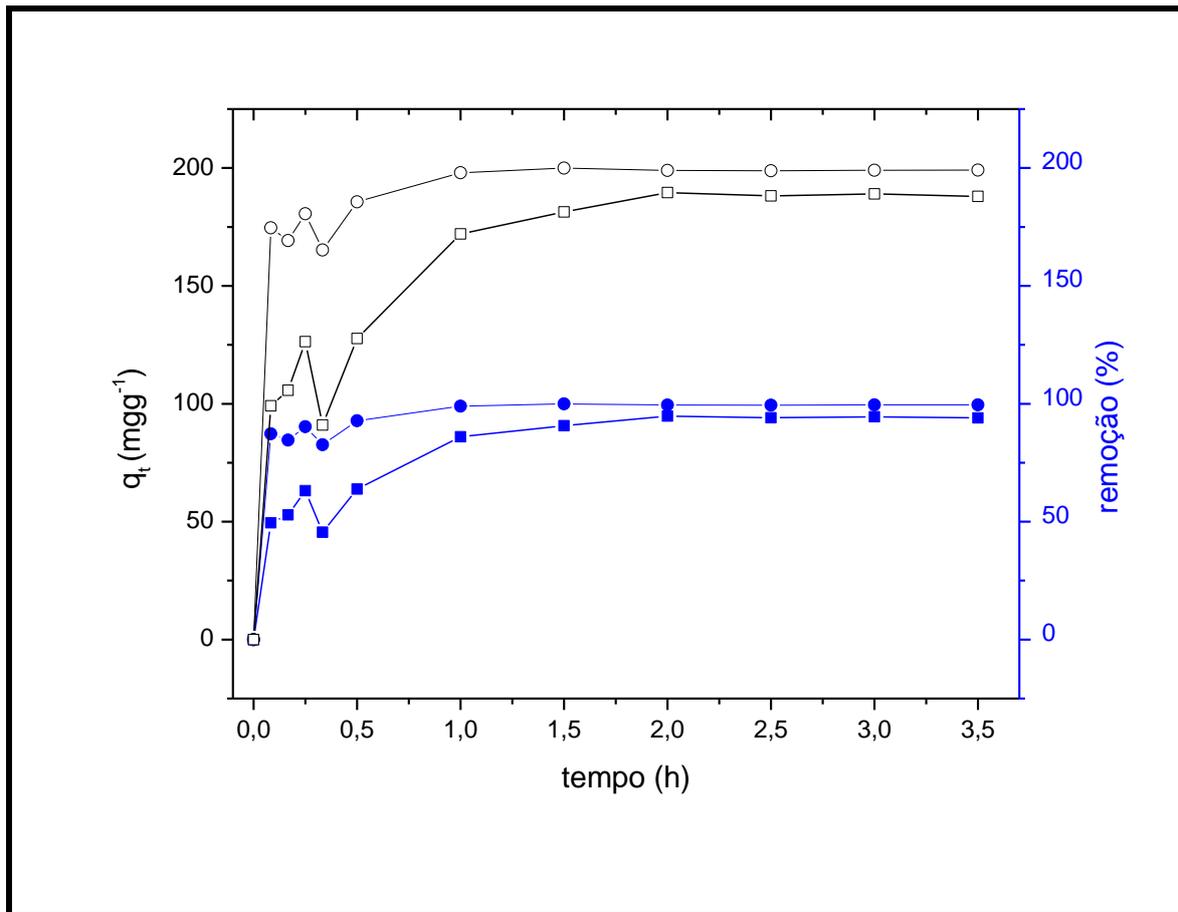


Figura 19: Efeito da temperatura na porcentagem de remoção de alarajado em HZN-AM, por tempo em horas. As curvas (*) e (•) representam a quantidade de corante removida em porcentagem para 298,15K e 328,15K respectivamente, e (O) e (□) representam a quantidade máx.

6.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção fornecem as informações de como o adsorvente efetivamente adsorverá as moléculas em sua superfície, e se a solução atingirá a purificação desejada.

Conhecer qual o modelo de isoterma de adsorção que melhor descreve a maneira como ocorre a interação entre um adsorvente e um adsorvato é de extrema importância para compreensão de um sistema, pois permite a otimização do uso do adsorvente no processo de adsorção. Entre as isotermas mais frequentemente usadas destacam-se as de Langmuir, Freundlich, Tempkin, TOH, Redlich-Peterson, Fritz-Schluder, Brunauer, Emmett e Teller, porém as isotermas de Langmuir (1916) e Freundlich (1906) são as mais usadas, para descrever isotermas em aplicações de tratamento de águas e efluentes. (DEBRASSI, 2011).

6.5.1 *Isoterma de Langmuir*

A teoria que norteia a isoterma de Langmuir, é um fenômeno de adsorção que ocorre em sítios específicos do adsorvente, assume-se que a energia de adsorção é uniforme, portanto se todos os sítios são energeticamente iguais, não haverá interação adsorbato-adsorbato e o adsorvente possuirá uma capacidade finita para adsorver as moléculas do meio reacional, desta forma, a isoterma de Langmuir possui a capacidade máxima de adsorção correspondente a uma monocamada na superfície do adsorvente (CAVALCANTI e SILVA).

A forma linearizada da isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 1.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q K_L} + \frac{C_e}{Q} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de HZN (mg.g^{-1}), C_e é a concentração no equilíbrio (mg.L^{-1}). Q é a capacidade de adsorção da monocamada (mg.g^{-1}) e K_L é a constante relacionada com a afinidade dos sítios de ligação e a energia de adsorção (mg.L^{-1}). Q e K_L são calculados pelo coeficiente angular da reta de C_e/q_e versus C_e .

6.5.2 *Isoterma de Freundlich*

O modelo de isoterma de adsorção de Freundlich, considera a superfície de adsorção do adsorbato como sendo heterogênea, ou seja, os sítios ativos disponíveis para adsorver possuem energias de adsorção diferente, neste caso a adsorção ocorrerá em multicamadas (SOUZA, 2015).

O modelo de Freundlich é geralmente dado na sua forma logarítmica, representado pela Equação 2:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq. 2})$$

Nessa equação, a constante K_F é o indicador da capacidade de adsorção e n a intensidade de adsorção (FREUNDLICH, 1906; ASIF TAHIR, 2016). Ambas as constantes podem ser determinadas a partir da linearização dos dados experimentais, $\ln q_e$ versus $\ln C_e$, de acordo com a Equação 2.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich apresentadas na Tabela 4, mostram que os coeficientes de correlação do modelo de Langmuir e Freundlich, os coeficientes são obtidos através da linearização da reta obtida nos

gráficos referentes de cada modelo, que são representados pelas Figuras 20, 21 e 22. Os parâmetros de Langmuir foram mais altos que para Freundlich em todas as temperaturas estudadas.

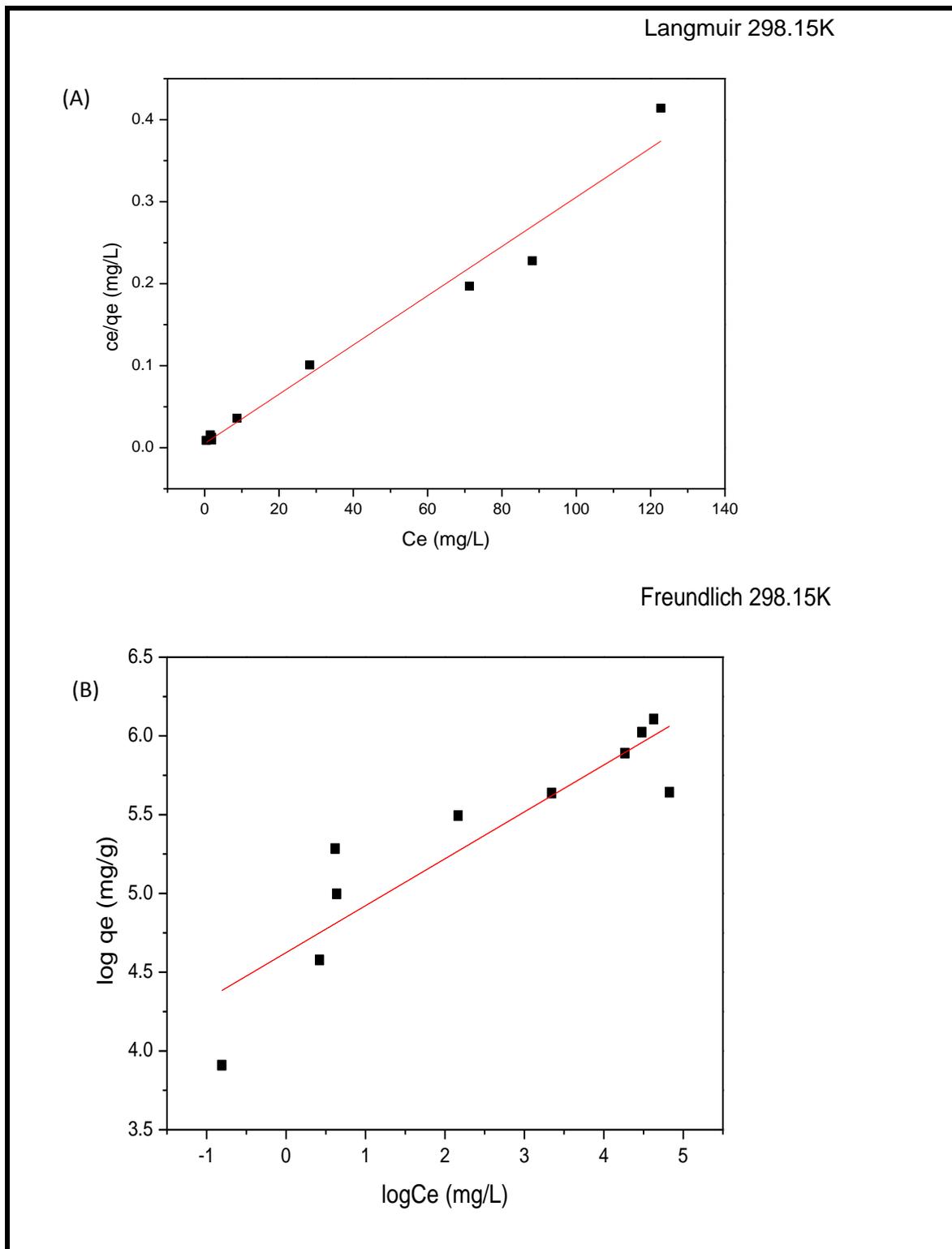


Figura 20: Isothermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) à 298,15 K.

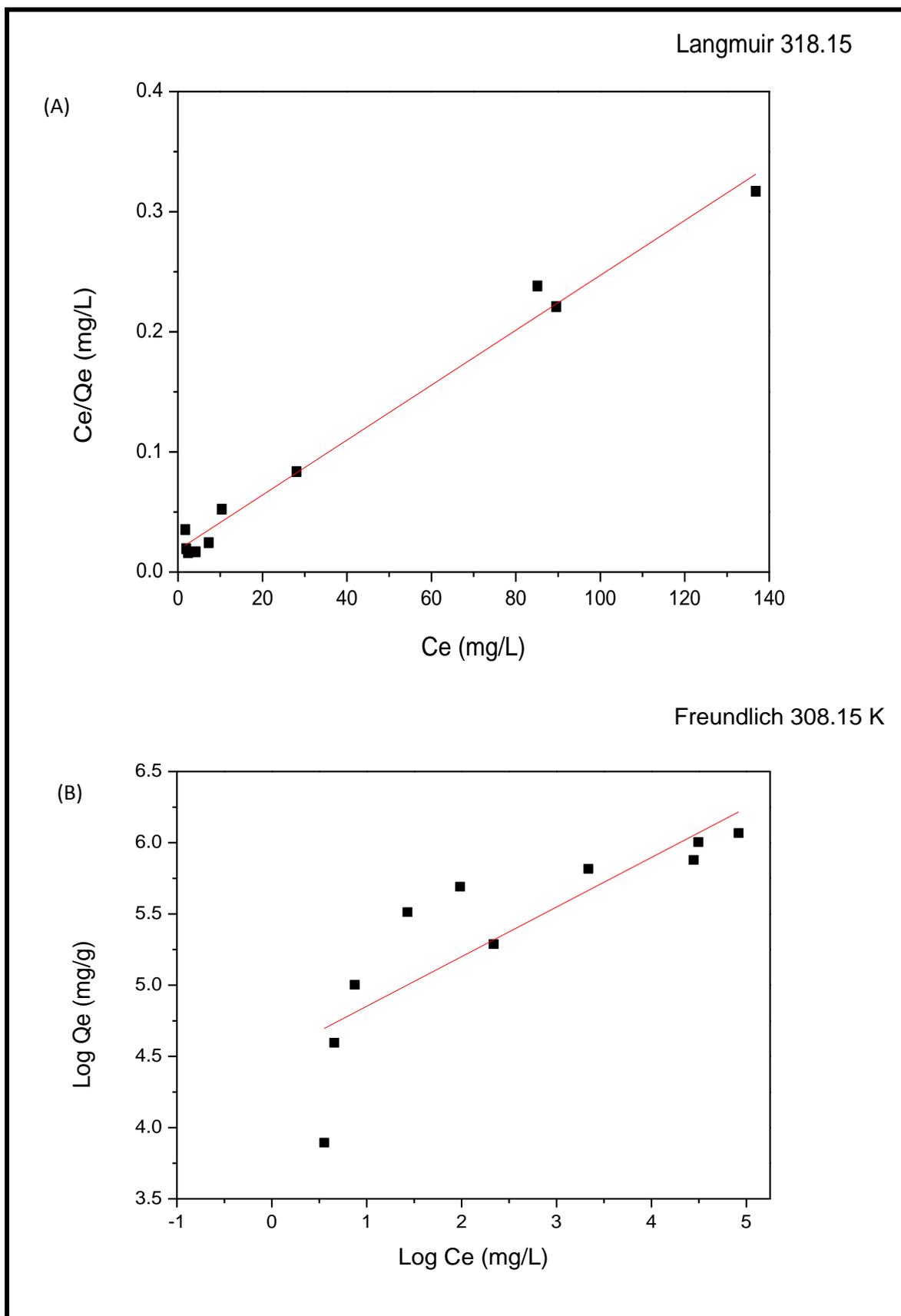


Figura 21: Isothermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) a 318,15K.

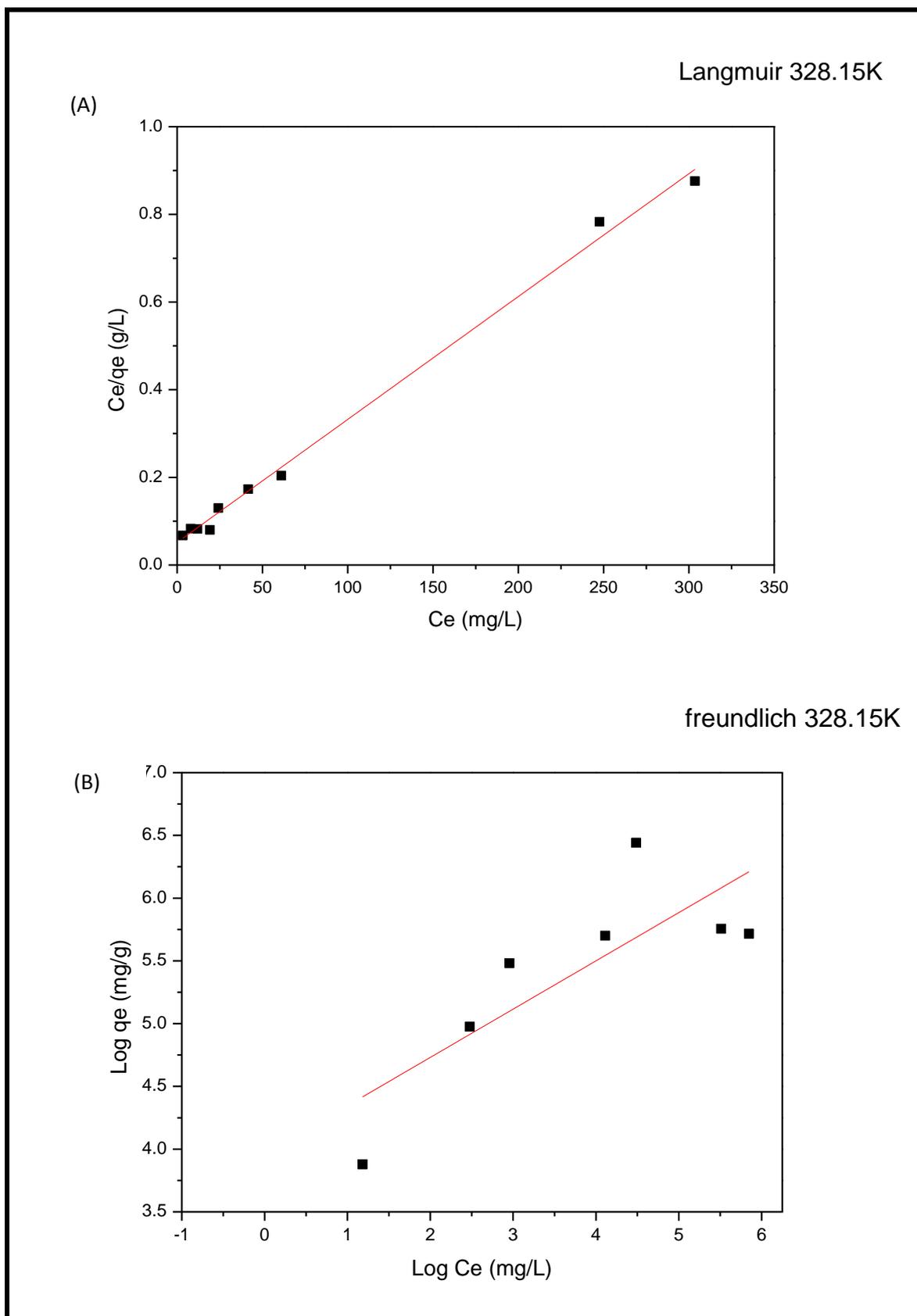


Figura 22: Isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) a 328,15K.

Os gráficos e parâmetros vem sugerir que o processo de adsorção ocorre por uma distribuição homogênea do corante na superfície do HZN, formando uma monocamada de corante sobre os sítios ativos do adsorvente. Podendo ser justificada pela atração eletrostática entre a carga negativa do corante e a carga residual positiva do adsorvente, conduzindo o processo de adsorção até que toda a superfície do adsorvente adquira carga neutra. A Tabela 4 mostra os coeficientes de correlação das retas obtidas pelos gráficos, confirmando que os valores são melhores para os gráficos de Langmuir.

Tabela 4: Parâmetros Langmuir e Freundlich.

Temperature (K)	K_L (mg.g ⁻¹)	Q (mg.g ⁻¹)	K_F (mg.g ⁻¹)	1/n	R	
					Langmuir	Freundlich
298,15	0,57	333,33	101,95	0,297	0,970	0,802
318,15	0,11	500,00	90,35	0,348	0,985	0,669
328,15	0,05	357,14	52,55	0,384	0,995	0,573

Uma importante característica da isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de um fator de separação, constante adimensional, também conhecido como parâmetro de equilíbrio, R_L . Esse parâmetro emprega para prever se a adsorção é favorável ou não (MANZOOR, 2013; ASIF TAHIR, 2016), e pode ser calculado pela Equação 3.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \text{ (Eq. 3)}$$

Onde C_0 é a concentração inicial de adsorbato (mg.g⁻¹) e o valor de R_L indica se uma isoterma é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) e irreversível para $R_L = 0$. Os valores de R_L para a adsorção de alaranjado de metila em HSL foram 0,00173, 0,000222 e 0,000151 para as temperaturas de 298,15K, 318,15K e 328,15K, respectivamente, dados que indicam que o comportamento de sorção do corante para o HZN é favorável com valores inferiores a 1.

6.6 Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos estão diretamente ligados a eficiência da adsorção por um adsorvente, sendo um dado determinante na interpretação do efeito da variação da temperatura no sistema (COUTINHO, 2016; FERNANDES, 2007). Os estudos da energia livre Gibbs, entalpia e entropia, é importante para traçar características do estado final do sistema, pois o cálculo destes parâmetros permitem saber se o sistema é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, bem como a espontaneidade do sistema, e se a adsorção será um sistema de absorção ou liberação de energia (FERREIRA, 2011).

A mudança na energia livre (ΔG°) foi obtida pela Equação 4.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \text{ (Eq. 4)}$$

Onde R é constante dos gases, T a temperatura e K_L a constante de equilíbrio de Langmuir, expressa em ($L g^{-1}$).

Os valores de $\Delta_{ads}G^\circ$ são de $7,95 \text{ kJ mol}^{-1}$, $5,71 \text{ kJ mol}^{-1}$, $1,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ (em $328,15$, $318,15$ e $298,15K$, respectivamente), os valores positivos de $\Delta_{ads}G^\circ$ indicam um processo não espontâneo. Resultados semelhantes, porém, com aplicação de diferentes adsorventes, são encontrados na literatura (OZER, 2005; TAY, 2010).

A variação de entropia (ΔS°) e a variação na entalpia (ΔH°) podem ser calculados pela equação de Van't Hoff Equação 5, a qual permite obter esses dados através do gráfico $\ln K_L$ versus t^{-1} como ilustra a Figura 23.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \text{ (Eq.5)}$$

O resultado obtido para o coeficiente de correlação (R) foi de 0,99994. Os valores para $\Delta_{ads}H^\circ$ e $\Delta_{ads}S^\circ$ encontrados são de $-65,32 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-223,39 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente. O valor negativo de $\Delta_{ads}H^\circ$ e $\Delta_{ads}S^\circ$ confirmam a natureza exotérmica do processo de adsorção e a diminuição da aleatoriedade na interface líquido-sólido durante a adsorção do alaranjado de metila em HZN.

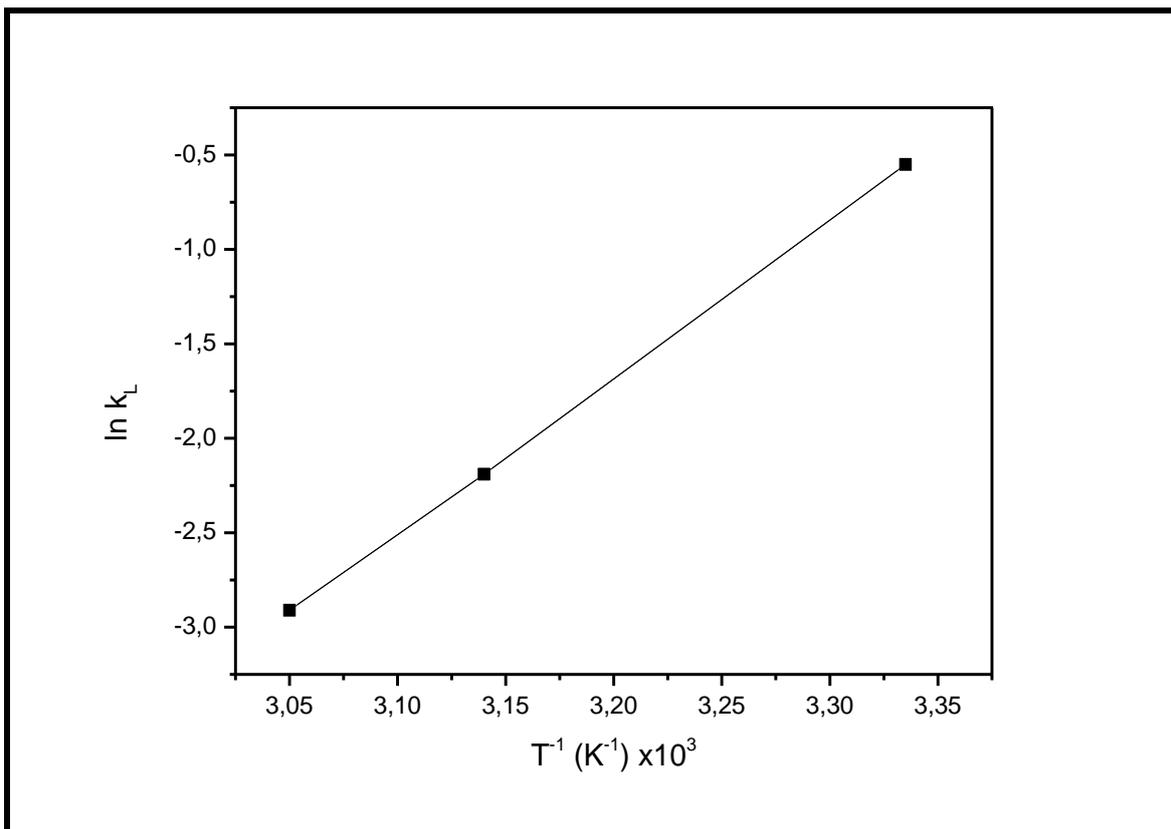


Figura 23: Gráfico de Van't Hoff para adsorção de alarajado de metila em HZN.

6.7 Parâmetros Cinéticos

6.7.1 Cinética de adsorção

Existe uma dependência da eficiência da adsorção com o tempo, devido a concentração do corante que permanece em solução decresce com o tempo, até o momento em que alcança o equilíbrio dinâmico. A velocidade de adsorção pode ser alterada com a temperatura, pH, concentração inicial, agitação, tamanho de partículas, tamanho de poros, e variabilidade do efluente (FERREIRA, 2011).

6.7.2 Pseudo Primeira Ordem

A velocidade de reação do sistema pode ser determinada por uma equação cinética, Equação 6, chamada de equação de pseudo primeira ordem, esta assume que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional a concentração de saturação do adsorvente ao número ativo de sítios do adsorvente (FERREIRA, 2011). Para um sistema sólido-líquido e é determinada por:

$$\text{Log } (q_e - q) = \text{Log } q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (\text{Eq.6})$$

Onde q_e e q são quantidades de material adsorvido (mg/g) no equilíbrio e no tempo (t) respectivamente. K_1 é velocidade de adsorção (min^{-1}). A constante pode ser calculada através da inclinação da reta de um gráfico $\text{log } (q_e - q)$ por t .

6.7.3 Pseudo Segunda Ordem

O modelo de pseudo segunda ordem também é utilizado para cálculo de velocidade de reação, neste modelo a velocidade é dependente da quantidade de moléculas adsorvidas na superfície em um determinado tempo e no ponto de equilíbrio. O modelo linear é dado pela Equação 7:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 7})$$

K_2 é a constante de velocidade ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

q_t e q_e são quantidades de corantes adsorvidas em um determinado tempo e no equilíbrio, respectivamente. A constante pode ser calculada, pela inclinação da reta do gráfico t/q versus t .

As constantes de velocidade foram determinadas utilizando equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, através dos gráficos dos respectivos modelos, que podem ser observados nas Figuras de 24, 25 e 26, os quais representam um padrão que se estende para todas as concentrações e temperaturas. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou, como mostram os gráficos. Obtiveram-se os valores de coeficientes de correlação (R_s), onde os valores foram maiores que 0,96 para todas as concentrações e temperaturas diferentes, indicando então um processo de reação de segunda ordem para o processo de adsorção de alaranjado de metila em HZN.

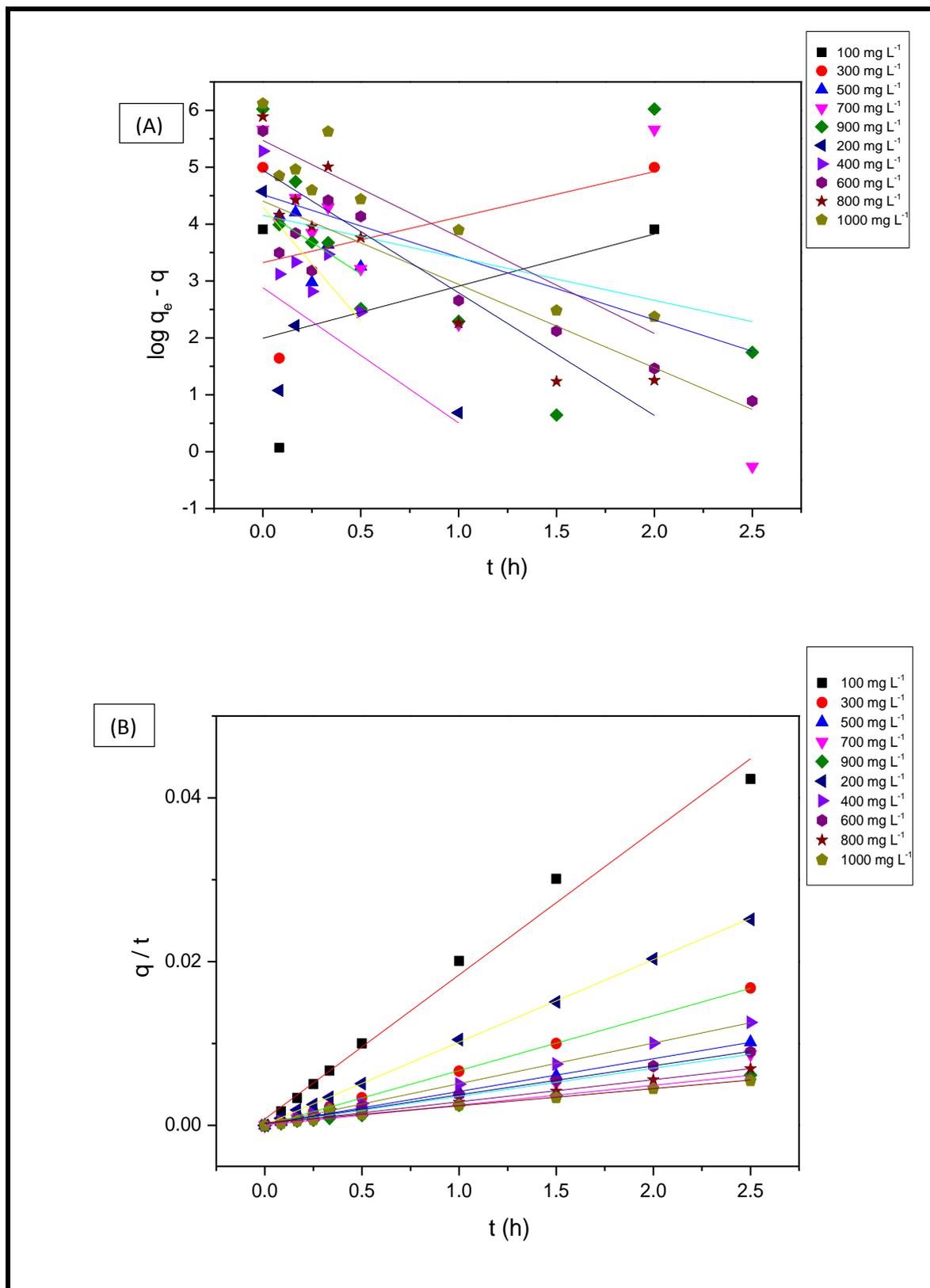


Figura 24: Gráficos de Pseudo primeira ordem (A) e pseudo segunda ordem(B), nas concentrações 100 mg L⁻¹, a 1000 mg L⁻¹ na temperatura de 298,15K.

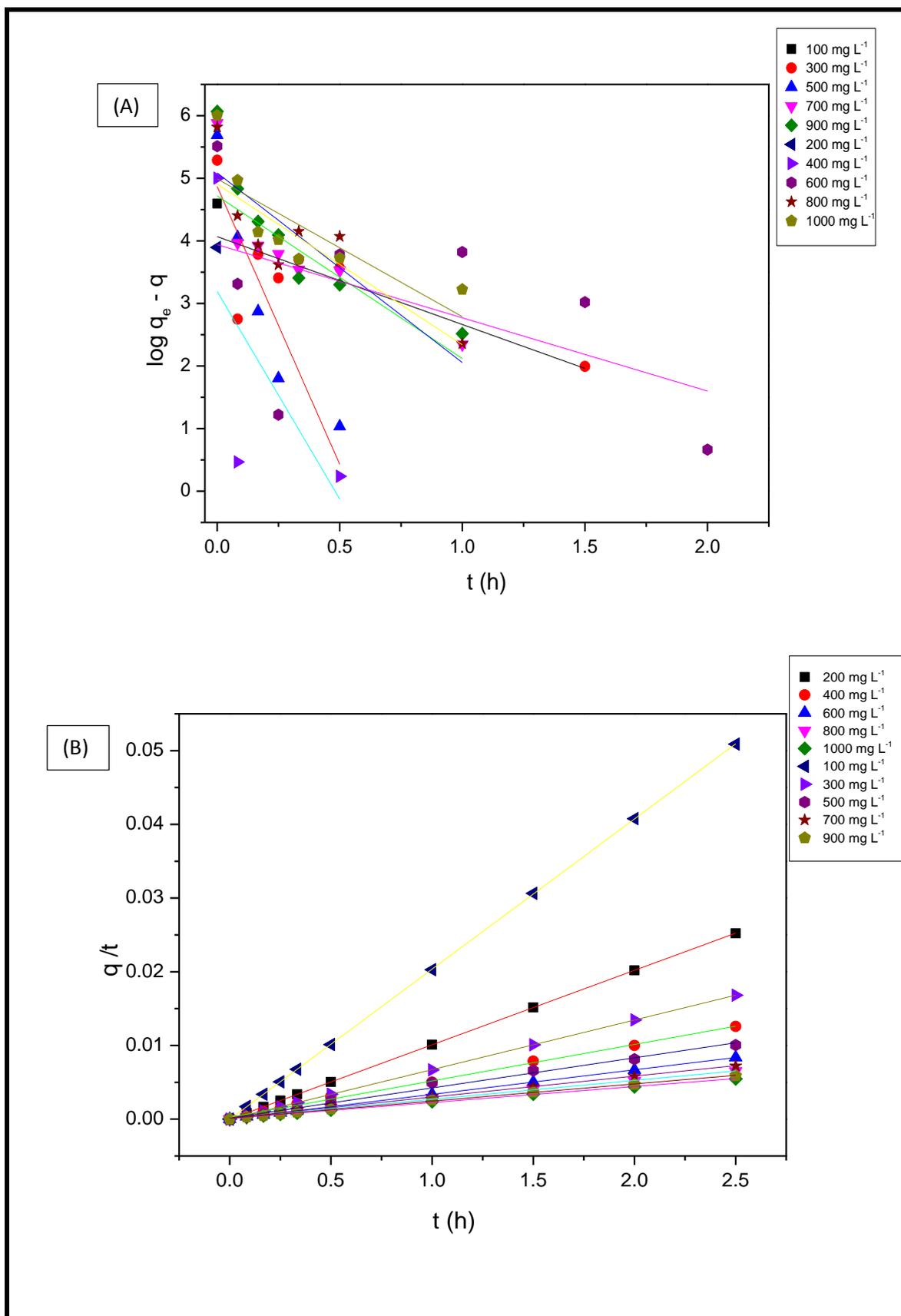


Figura 25: Gráficos de Pseudo primeira ordem (A) e pseudo segunda ordem (B), nas concentrações de 100 mg L⁻¹ a 1000 mg L⁻¹ na temperatura de 318,15K.

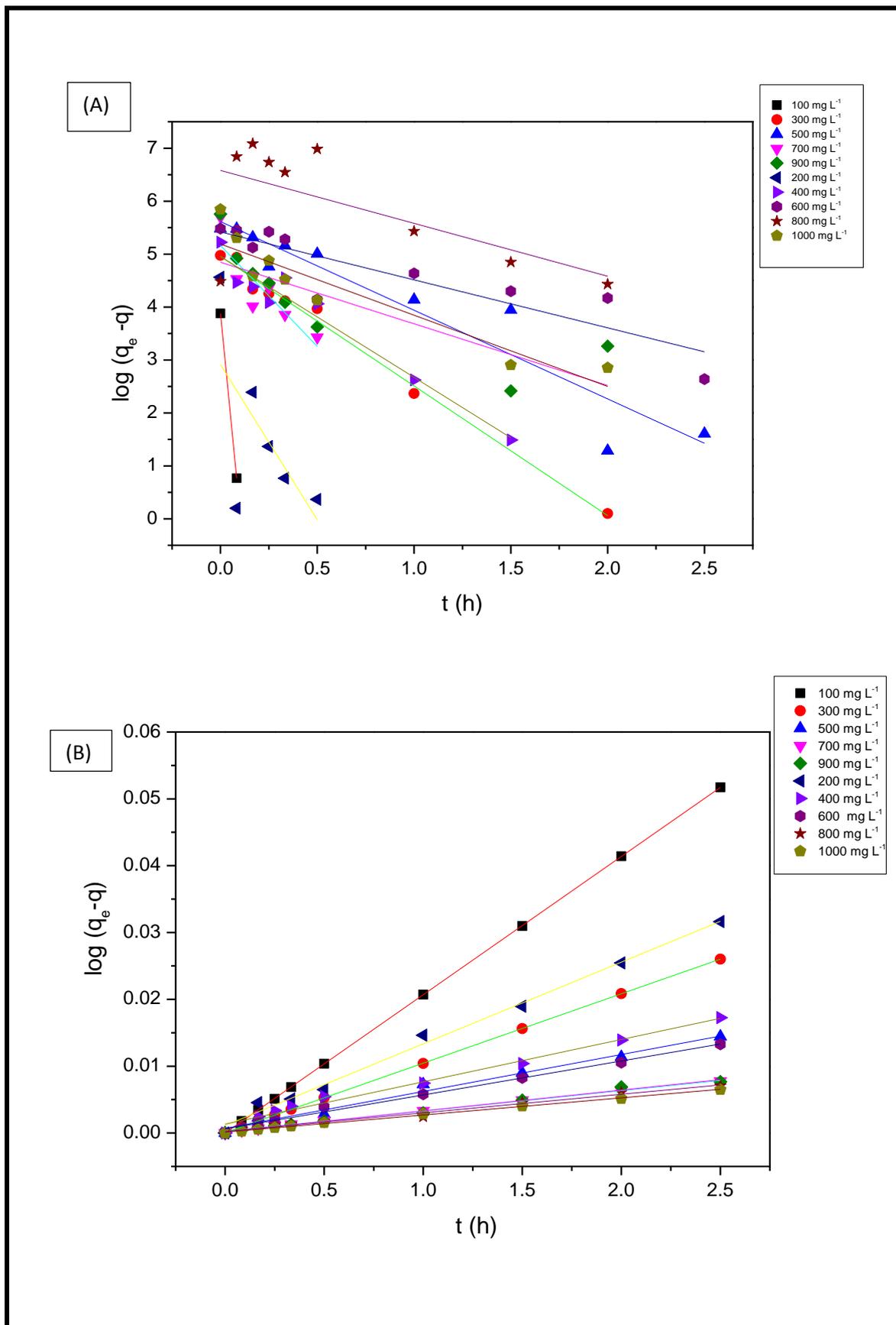


Figura 26: Gráficos de Pseudo primeira ordem (A) e pseudo segunda ordem (B), nas concentrações 100 mg L⁻¹ a 1000 mg L⁻¹ na temperatura de 328,15K.

A partir das temperaturas e das constantes de velocidades obtidas para o modelo de segunda ordem foi possível estimar o valor da energia de ativação, através da equação de Arrhenius, representada na Equação 8:

$$\ln k_f = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq.8})$$

Onde k_f é a constante de velocidade obtida no processo de reação, A uma constante de Arrhenius, E_a energia de ativação do processo de ativação (kJ/mol), R é a constante universal de gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (kelvin). Um gráfico de $\ln K_f \times T^{-1}$ (Figura 27), que fornece a relação linear do coeficiente angular $-E_a/RT$.

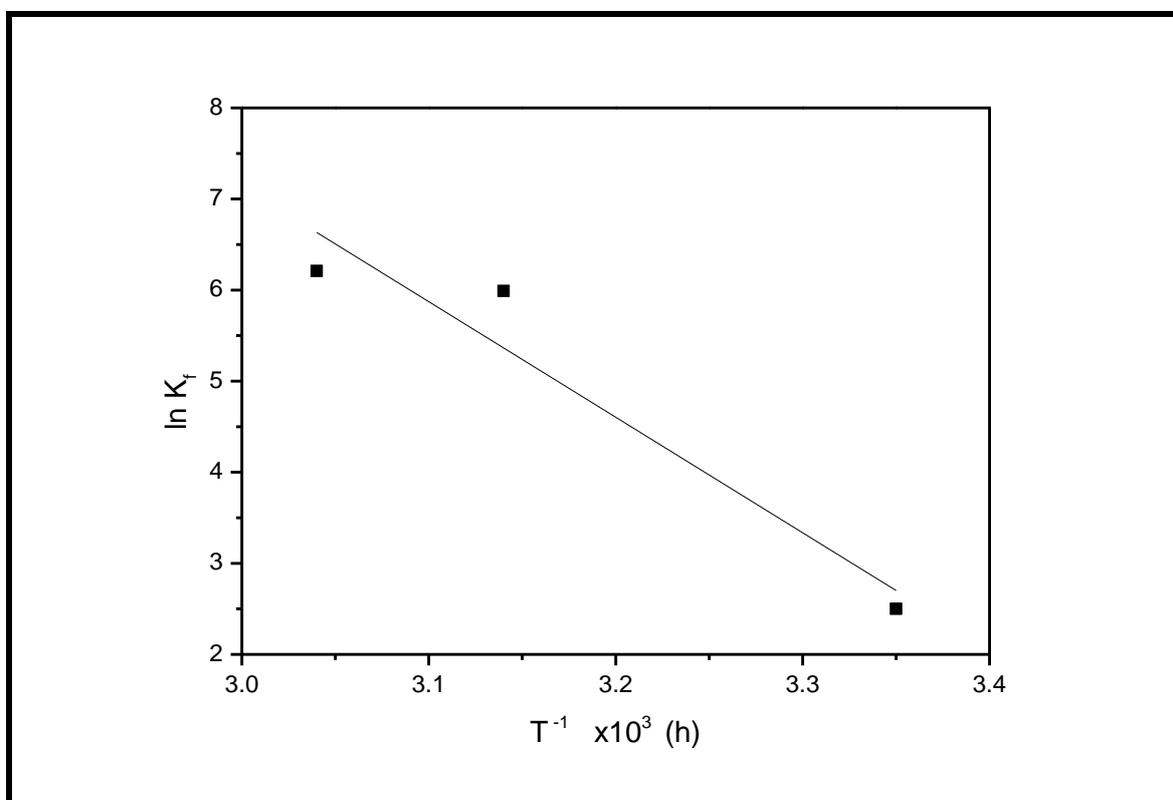


Figura 27: Gráfico referente de estimativa da energia de ativação para o processo de adsorção de alaranjado de metila em HZN.

O coeficiente angular da reta permitiu o cálculo da energia de ativação do processo (FERNANDES, 2007; MACHADO, 2011), através da Equação 8, obtendo o valor de 105,446 kJ/mol, o que caracteriza uma quimisorção, considerando que energias de baixa ativação são características de adsorção física, enquanto as mais elevadas adsorções químicas.

7. RESULTADO E DISCUSSÃO DA PRODUÇÃO DE (NANO)COMPÓSITO

7.1 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

As micrografias obtidas pelo MEV, foram obtidas com um aumento de 2,0K, e foram realizadas nas diferentes condições de sínteses das (nano)cargas, ou seja, para adsorção das moléculas de AM em HZN nas concentrações de 100, 500 e 1000 mg L⁻¹ nas temperaturas de 298,15 e 328,15K, bem como as diferentes porcentagens de (nano)cargas aplicadas aos filmes de 0,5%, 1,0 %, 2,0% e 4,0% as imagens estão representadas pelas Figuras 28-35.

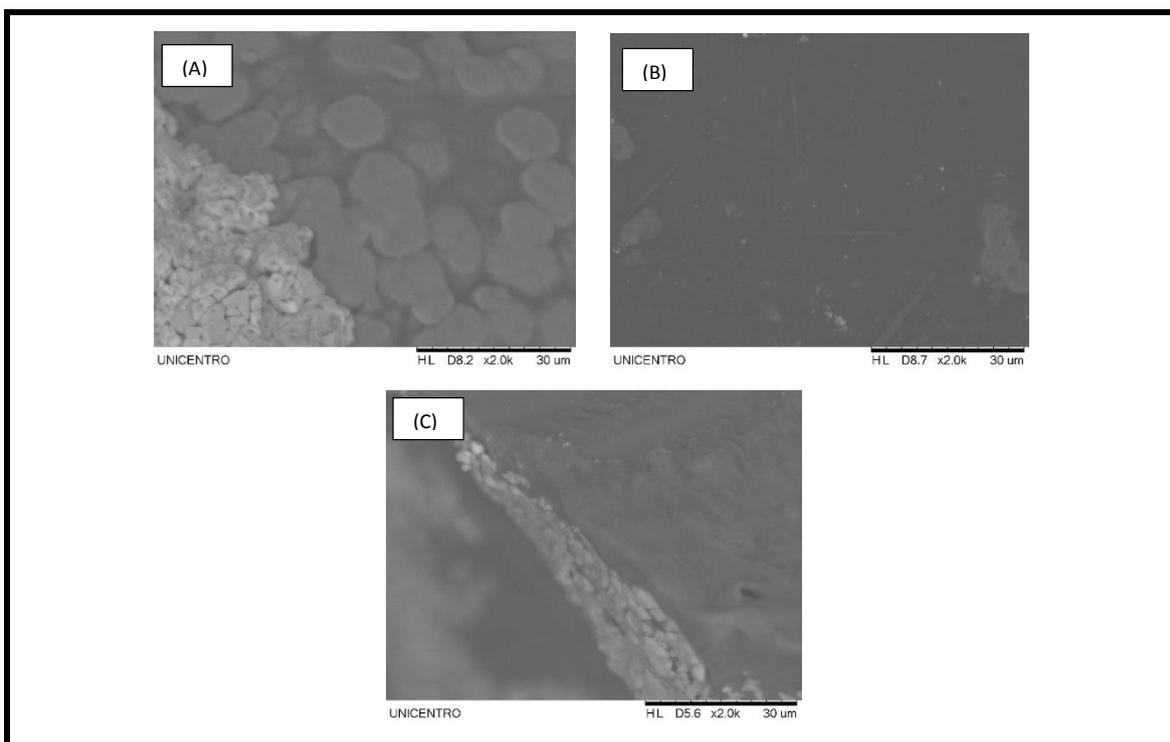


Figura 28: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HSL-AM, com 0,5% de (nano)carga produzida a temperatura de 298,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L⁻¹ (B) 500 mg L⁻¹ (C) 1000 mg L⁻¹

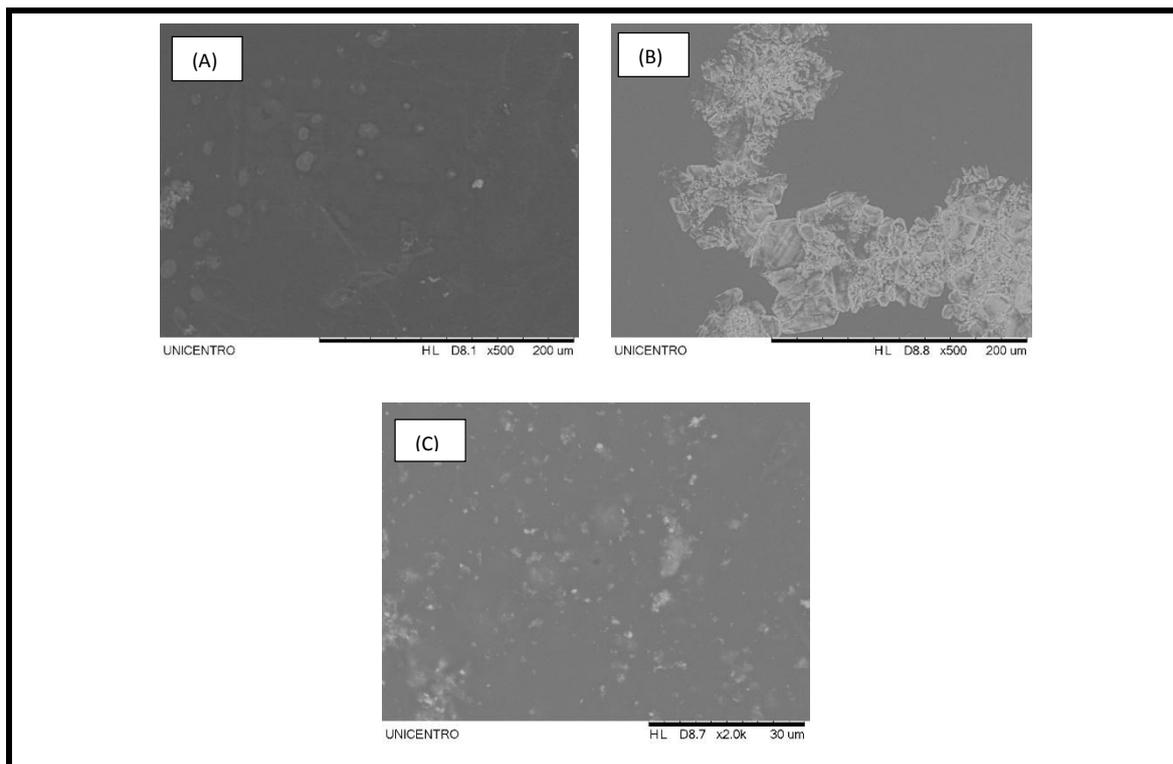


Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 1,0% de (nano)carga produzida a temperatura de 298,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L^{-1} (B) 500 mg L^{-1} (C) 1000 mg L^{-1} .

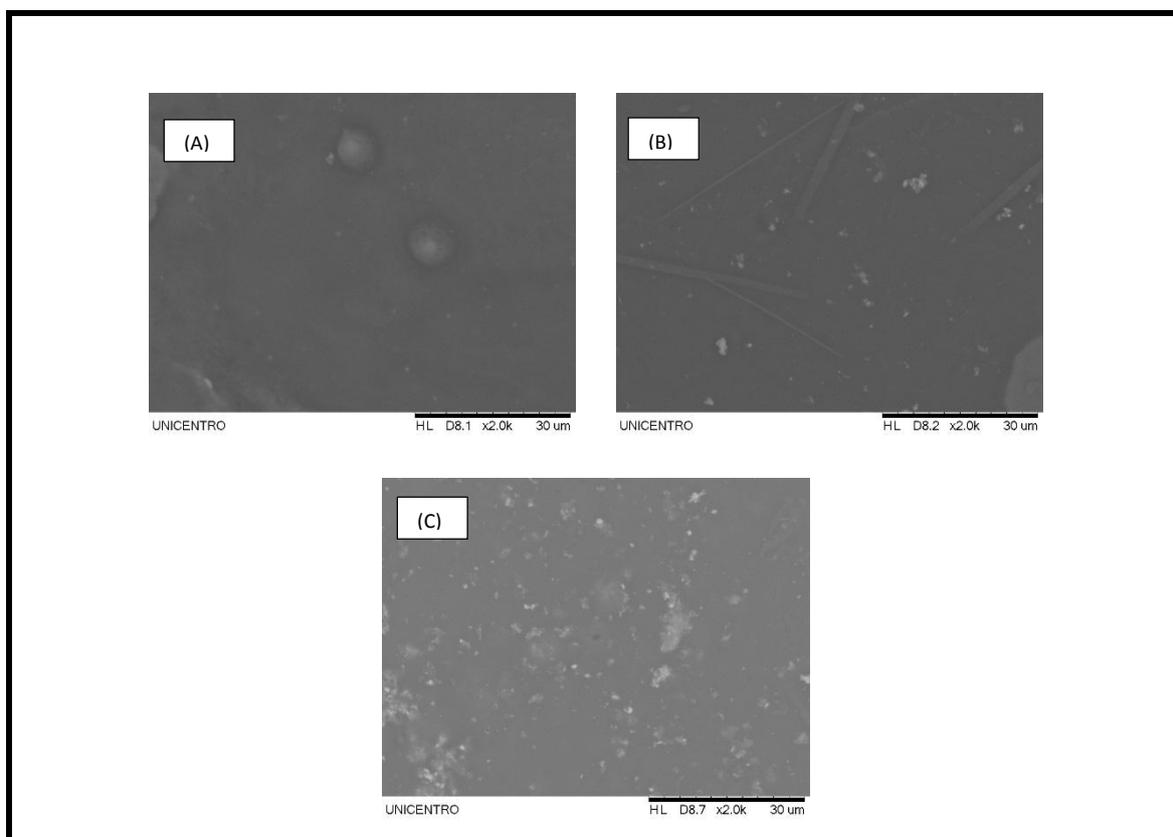


Figura 30: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 2,0% de (nano)carga produzida a temperatura de 298,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L^{-1} (B) 500 mg L^{-1} (C) 1000 mg L^{-1} .

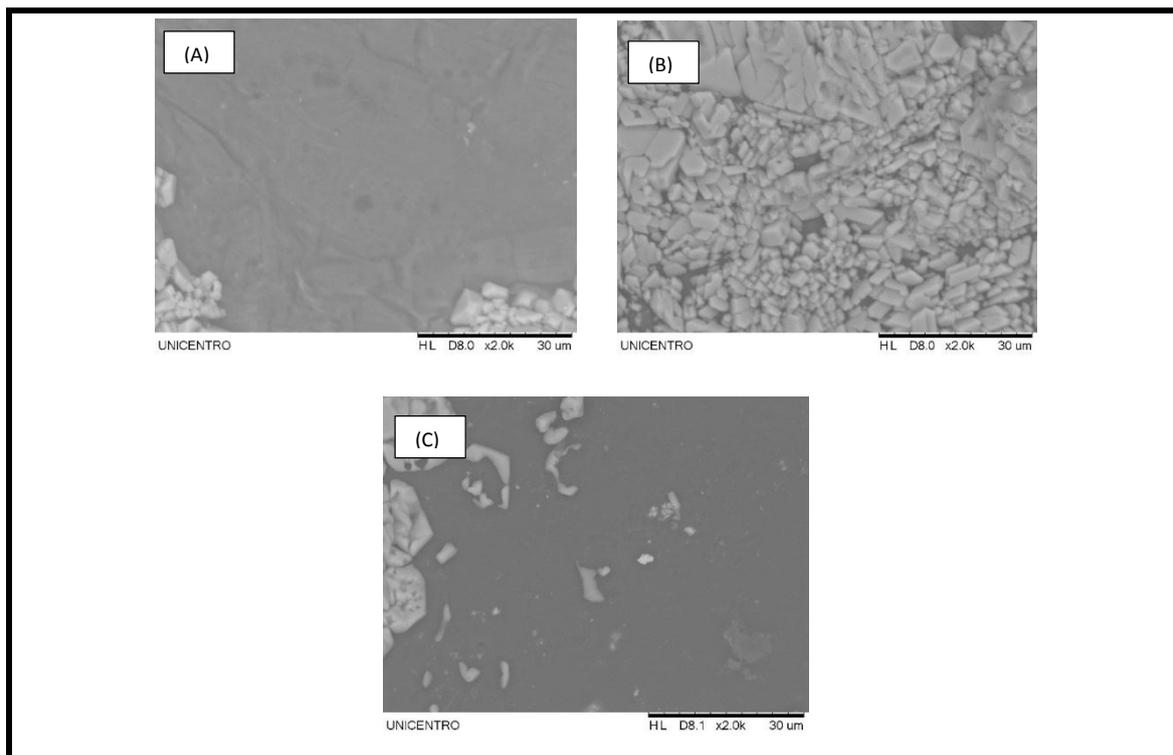


Figura 31: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 4,0% de (nano)carga produzida a temperatura de 298,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L⁻¹ (B) 500 mg L⁻¹ (C) 1000 mg L⁻¹.

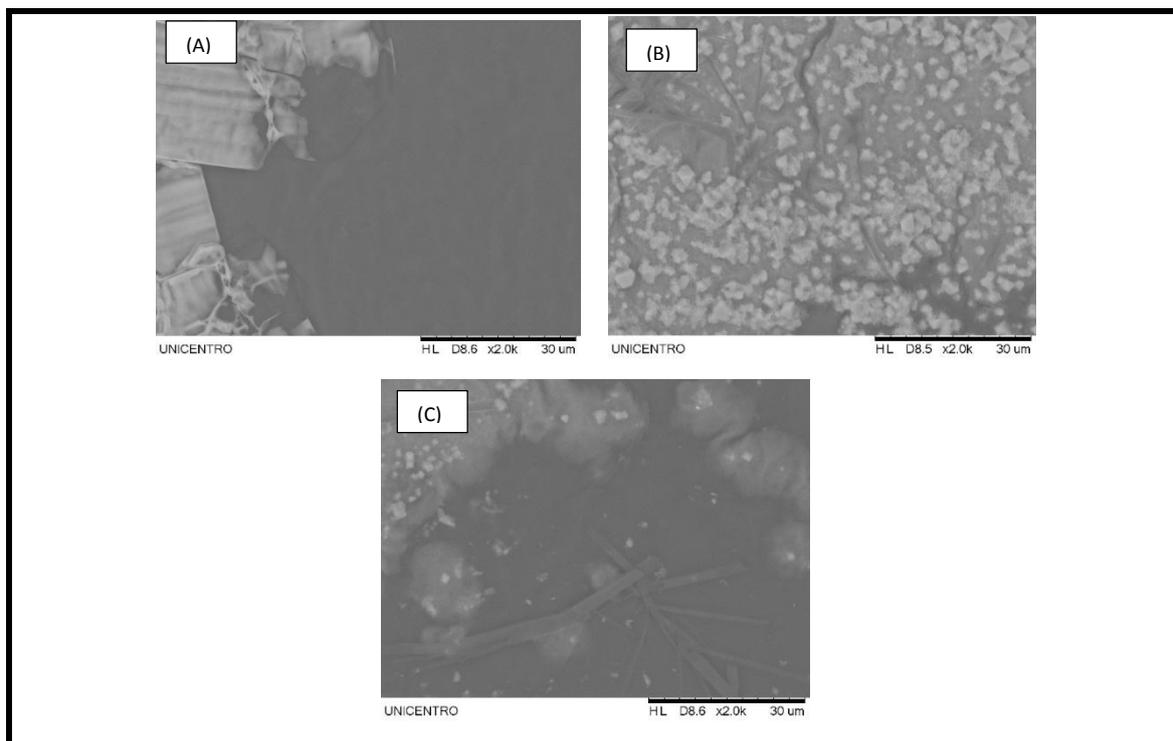


Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 0,5% de (nano)carga produzida a temperatura de 328,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L⁻¹ (B) 500 mg L⁻¹ (C) 1000 mg L⁻¹.

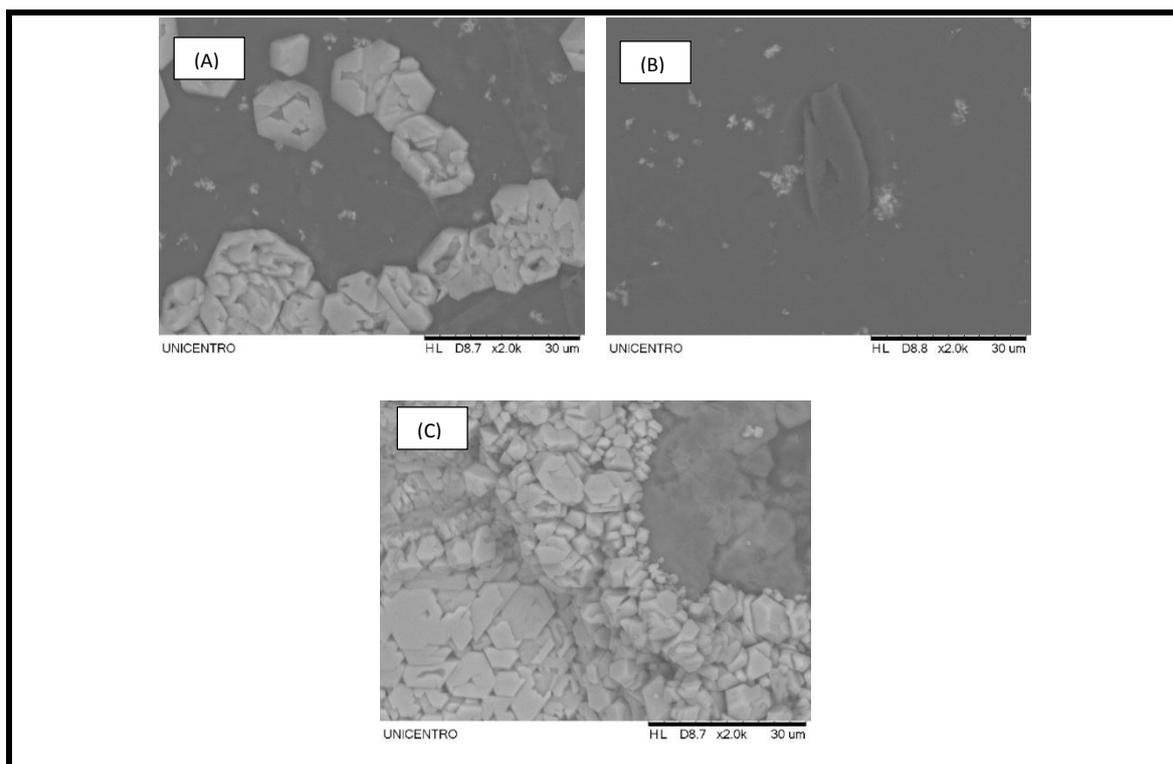


Figura 33: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 1,0% de (nano)carga produzida a temperatura de 328,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L⁻¹ (B) 500 mg L⁻¹ (C) 1000 mg L⁻¹.

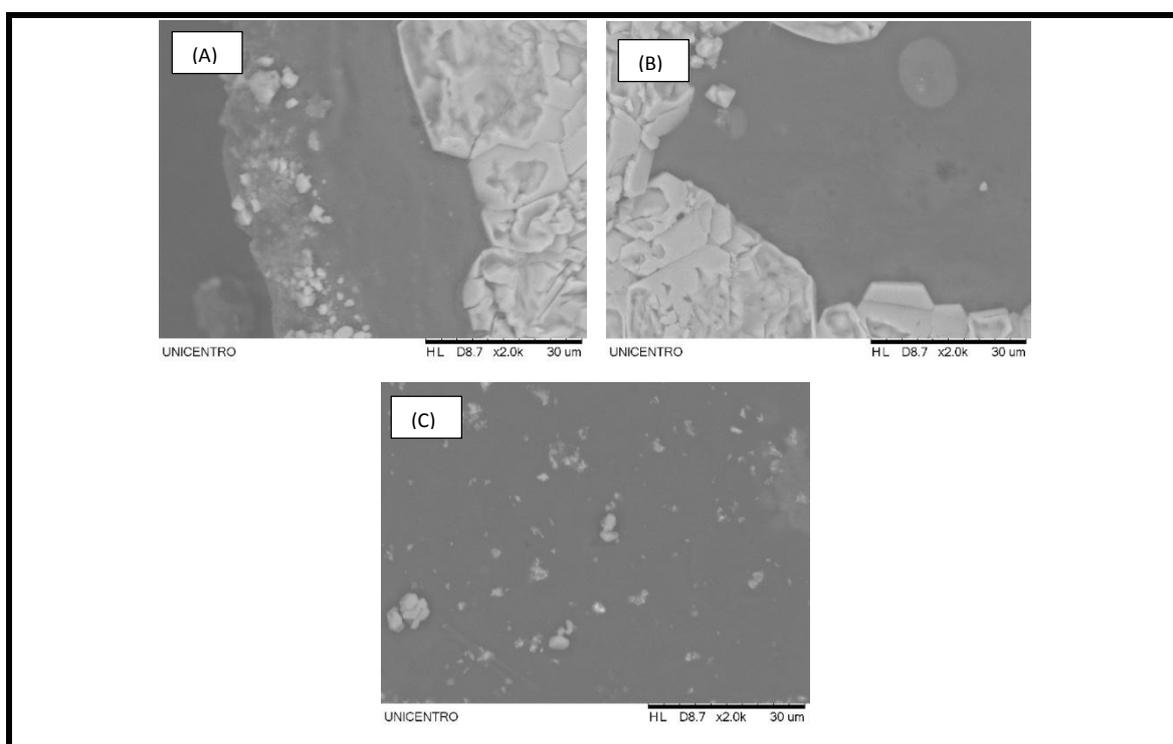


Figura 34: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 2,0% de (nano)carga produzida a temperatura de 328,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L⁻¹ (B) 500 mg L⁻¹ (C) 1000 mg L⁻¹.

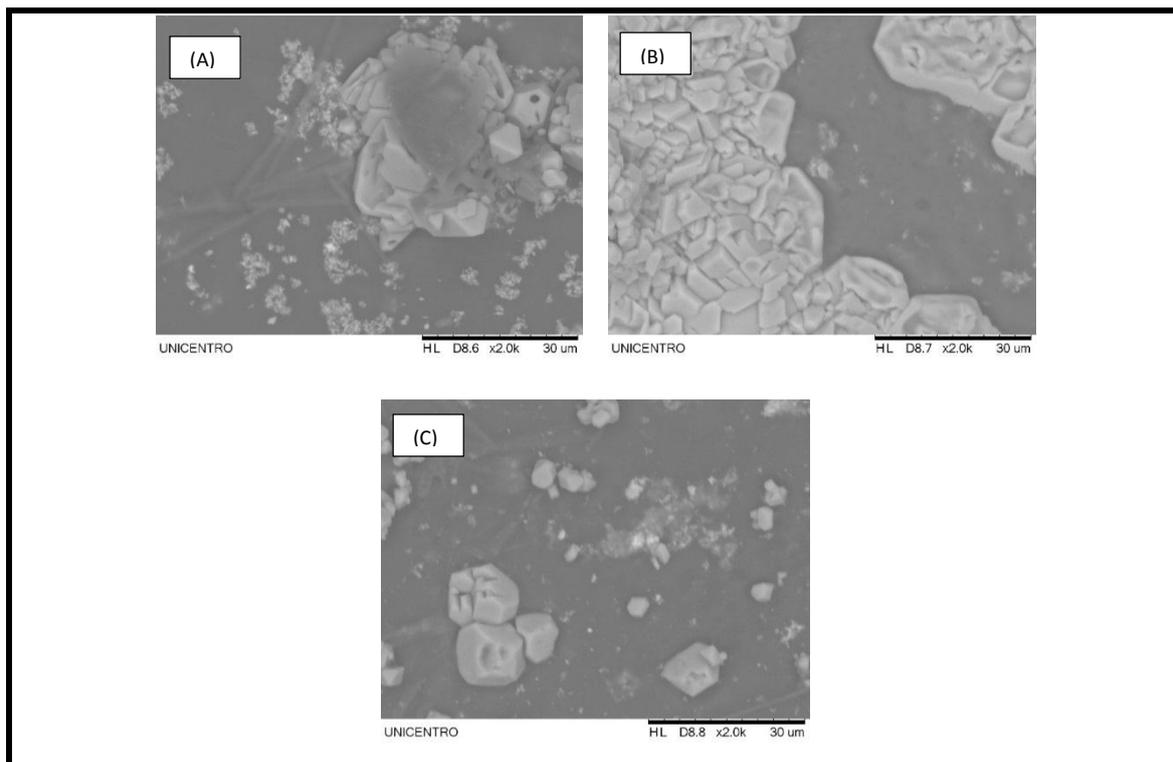


Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de Varredura referente aos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, com 4,0% de (nano)carga produzida a temperatura de 328,15K, nas concentrações de (A) 100 mg L^{-1} (B) 500 mg L^{-1} (C) 1000 mg L^{-1} .

Foi possível observar pelas imagens que os filmes possuem alguns cristais sobre a superfície, que através da técnica de EDS, pôde-se comprovar que os mesmos são referentes a cristais de cloreto de sódio sobre a superfície, esse sal pode ser proveniente do próprio reagente de carboximetilcelulose que se apresenta na forma sódica, então as moléculas do sal migram da estrutura para superfície. Este fenômeno pode ser observado em todas condições diferentes da produção dos nanocompósitos. A superfície se mostra regular, o que pode ser observado pelas imagens, pois onde não apresenta cloreto de sódio a superfície mostra-se lisa e sem aglomerados de carga, considerando-se então que as nanocargas estão bem dispersas na estrutura polimérica da carboximetilcelulose.

7.2 Energia Dispersiva de Raios x (EDS)

As análises de energia dispersiva de raios X, apresentaram quatro elementos presente nos nanocompósitos (carbono, oxigênio, sódio e cloro), como mostram as Tabelas 5 e 6. Os elementos carbono e oxigênio estão presentes na estrutura da carboximetilcelulose e no alaranjado de metila, já o sódio está presente na carboximetilcelulose como já citado, e o Cloro que também é proveniente do processo de síntese da carboximetilcelulose.

Tabela 5: Referente as porcentagens atômica dos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, nas diferentes porcentagens de (nano)cargas aplicadas nos filmes.

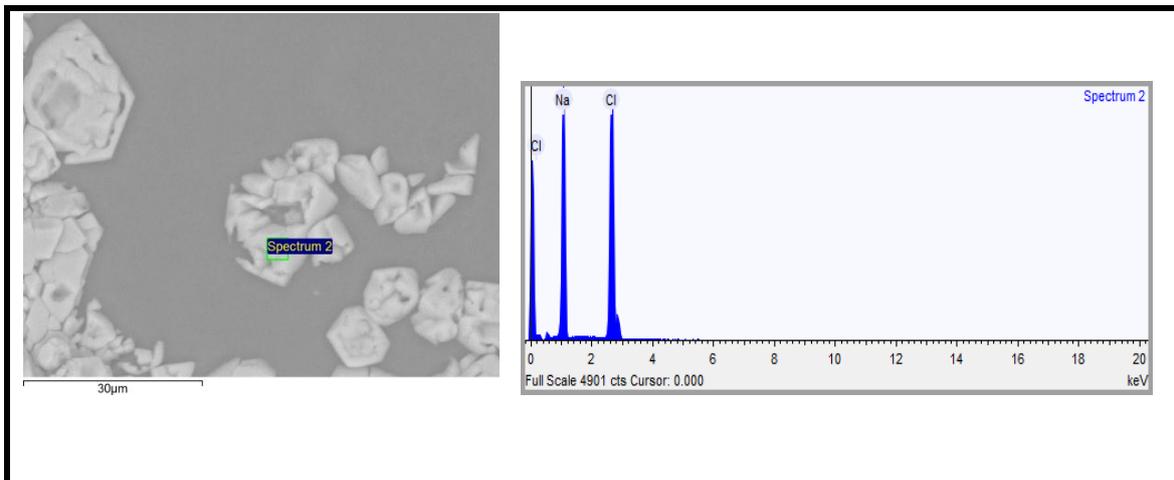
298,15K Elementos	0,5			1,0			2,0			4,0			Porcentagem de carga %
	100	500	1000	100	500	1000	100	500	1000	100	500	1000	Concentração/ mg.L ⁻¹
Carbono	43,7	41,8	53,5	53,5	48,1	47,7	51,8	52,1	49,9	73,9	47,3	55,8	Porcentagem atômica %
Oxigênio	15,0	39,1	37,4	33,9	44,2	44,5	39,0	38,7	33,5	15,9	43,7	17,0	
Sódio	0,9	11,2	6,70	8,39	5,80	5,59	7,40	7,22	11,1	5,64	6,20	18,6	
Cloro	20,1	5,04	0,20	4,12	1,80	2,12	1,43	1,47	5,32	3,73	2,59	8,40	

Tabela 6: Referente as porcentagens atômica dos (nano)compósitos CMC/HZN-AM, nas diferentes porcentagens de (nano)cargas aplicadas nos filmes.

328,15K Elementos	0,5			1,0			2,0			4,0			Porcentagem de carga %
	100	500	1000	100	500	1000	100	500	1000	100	500	1000	Concentração/ mg.L ⁻¹
Carbono	49,8	48,1	54,6	51,1	49,8	31,8	55,5	55,8	51,0	53,8	56,0	51,8	Porcentagem atômica %
Oxigênio	40,9	41,5	32,1	39,7	42,7	45,0	35,6	30,6	26,7	36,1	30,4	37,8	
Sódio	6,57	7,36	8,03	7,38	5,39	15,2	6,68	8,51	13,3	7,37	8,56	7,87	
Cloro	2,60	2,98	2,59	2,02	2,02	4,92	2,03	5,01	8,90	2,35	5,03	2,44	

As elevadas porcentagens de cloro e sódio, são provenientes do cloreto de sódio presente na superfície, que foram mostrados nas imagens de microscopia eletrônica, algumas áreas específicas da superfície com os cristais foram

selecionadas e emitiram um espectro como o da Figura 36, mostrando que realmente os cristais eram referentes aos elementos cloro e sódio.



Elemento	Peso %	Peso % σ	% atômica
Sódio	40,645	0,258	51,361
Cloro	59,355	0,258	48,639

Figura 36: Imagem referente ao (nano)compósito com 1,0% de carga e o respectivo espectro, referente ao conjunto de dados obtidos na espectroscopia dispersiva de raio X.

As porcentagens atômicas mostram que o composto encontrado sobre a estrutura é comprovadamente cloreto de sódio, como mostra o conjunto de dados do DRX.

As porcentagens não mostraram uma regularidade de aumento ou diminuição das porcentagens atômicas como mostra as Tabelas 5 e 6, isso ocorre porque o EDS seleciona áreas muito pequenas e a análise dependerá da área selecionada, portanto é uma técnica mais qualitativa. Não foram detectados outros elementos em porcentagens consideráveis, isso ocorre, pois, as porcentagens de (nano)cargas utilizadas nos materiais são muito pequenas e estão bem dispersas, dificultando a detecção dos elementos zinco e enxofre.

7.3 Espectroscopia do UV-VIS

A espectroscopia no visível para sólidos foi realizada para os (nano)compósitos, com objetivo de determinar as radiações da absorbância que é o fenômeno em que o feixe de radiação transfere sua energia parcial ou totalmente para o material que atravessa e as radiações de refletância que é o

fenômeno no qual corresponde a fração de luz do sistema a qual não foi absorvida nem transmitida, mas refletida pelo mesmo. A reflexão difusa (espalhada) produz no observador, uma sensação que tecnicamente recebe o nome de cor (LOPES,2009). As cores podem ser representadas por comprimentos específicos de ondas, como mostra a Figura 37:

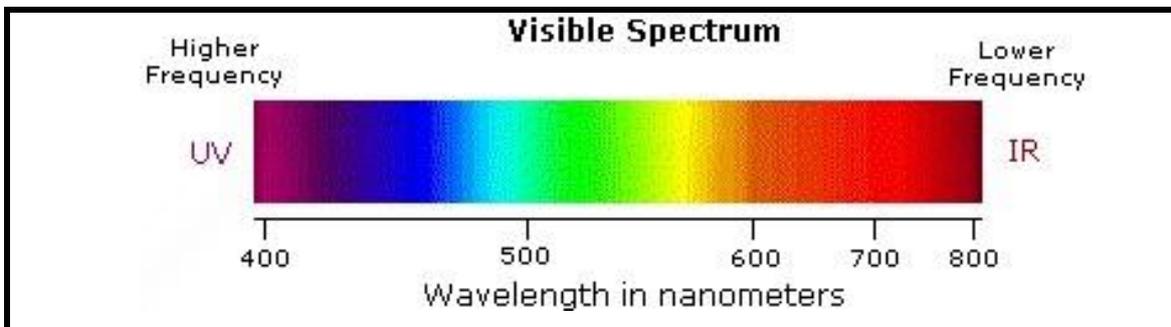


Figura 37: Representação do espectro visível.
Fonte: PAVIA, 2001.

Os comprimentos de ondas de absorbância e refletância são complementares, de forma que a luz incidida é absorvida parcialmente pelo material, e a parte não absorvida é refletida dando a percepção de cor dos materiais. As Figuras 38 e 39, representam os gráficos de absorbância que foram obtidos nas análises dos (nano)compósitos.

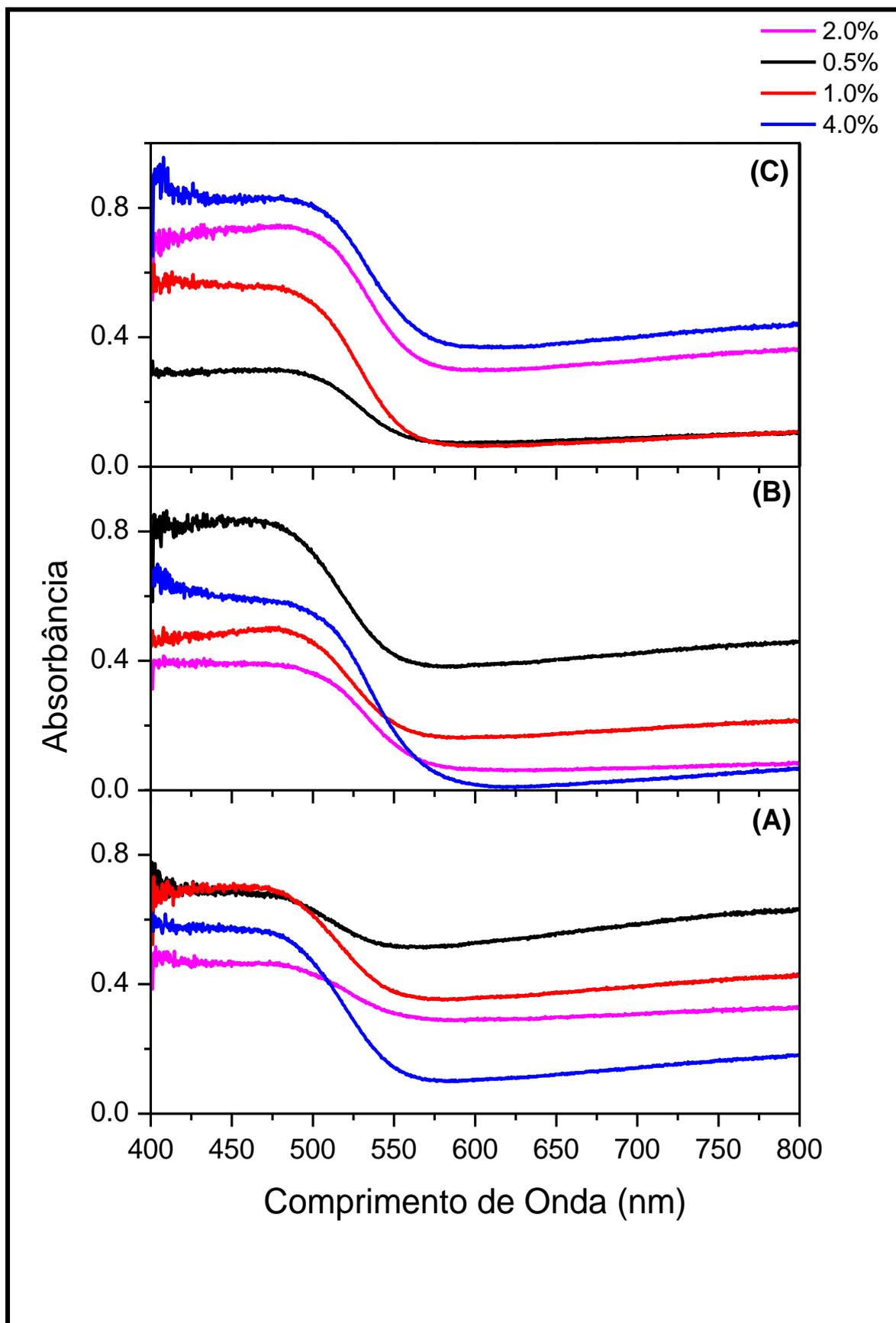


Figura 38: Gráfico referente aos valores de radiações absorvidas no visível para os (nano)compósitos CMC/HZN-AM a 298,15K, para as concentrações de 100 mg.L⁻¹ (A), 500 mg.L⁻¹ (B) e 1000 mg.L⁻¹ (C), na técnica de espectroscopia de UV-VIS.

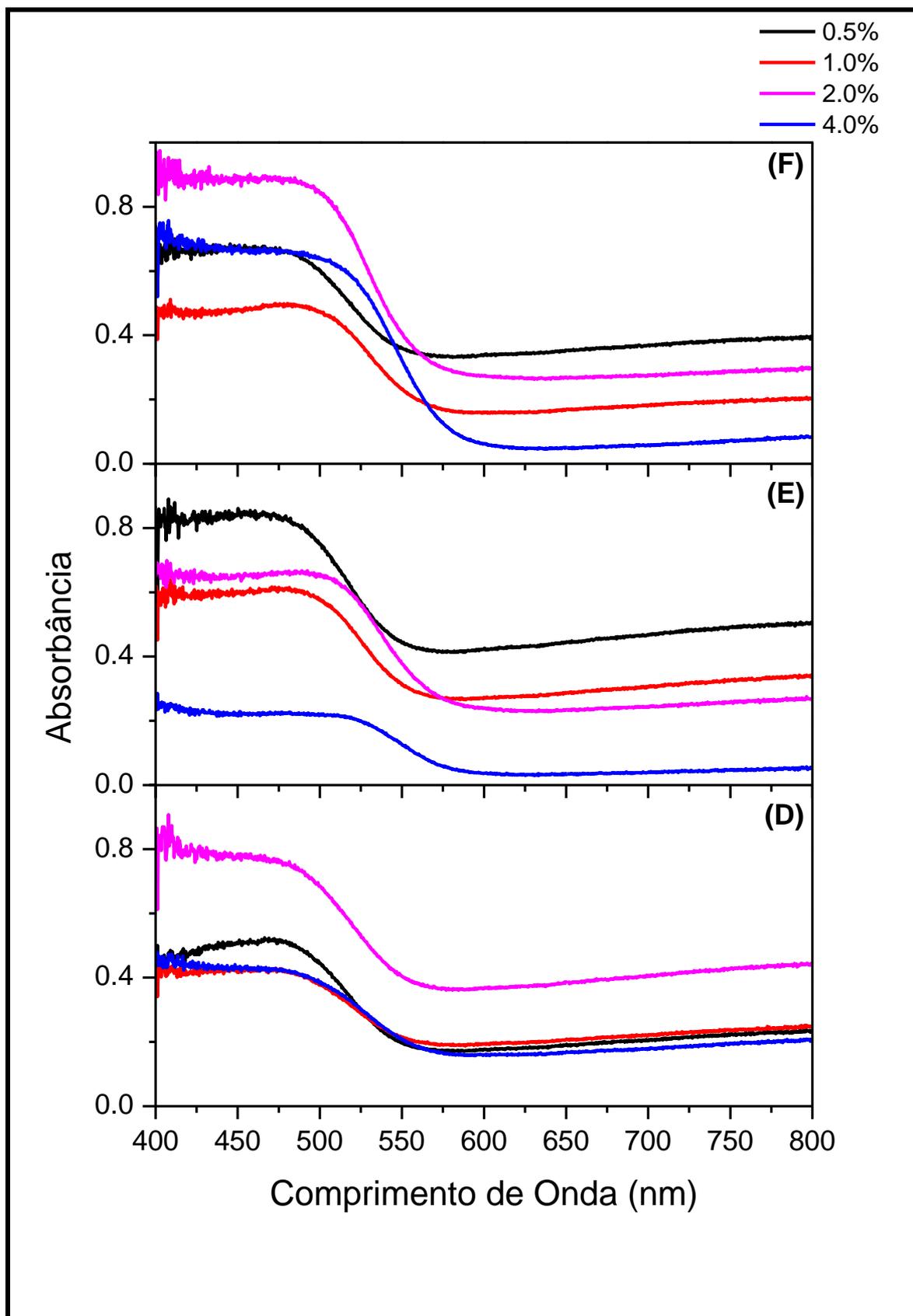


Figura 39: Gráfico referente aos valores de radiações absorvidas no visível para os (nano)compósitos CMC/HZN-AM a 328,15K, para as concentrações de 100 mg.L^{-1} (D), 500 mg.L^{-1} (E) e 1000 mg.L^{-1} (F), na técnica de espectroscopia de UV-VIS.

Os maiores comprimentos de onda absorvidos encontram-se na faixa de comprimento de onda 480 a 510 nm que corresponde a cores azul e verde. Não há um padrão de intensidade de absorbância por concentração da (nano)carga aplicada no filme, visto que esta análise depende também diretamente da região que é realizada a análise, desta forma o valor da intensidade da absorbância torna-se variável em relação as concentrações de (nano)cargas. Contudo, os valores de comprimento de onda foram muito pouco variáveis, considerando que em todas as concentrações e temperaturas a absorção ocorreu na mesma região do visível. Outros valores analisados foram os de refletância, que podem ser observados pelas Figuras 40 e 41.

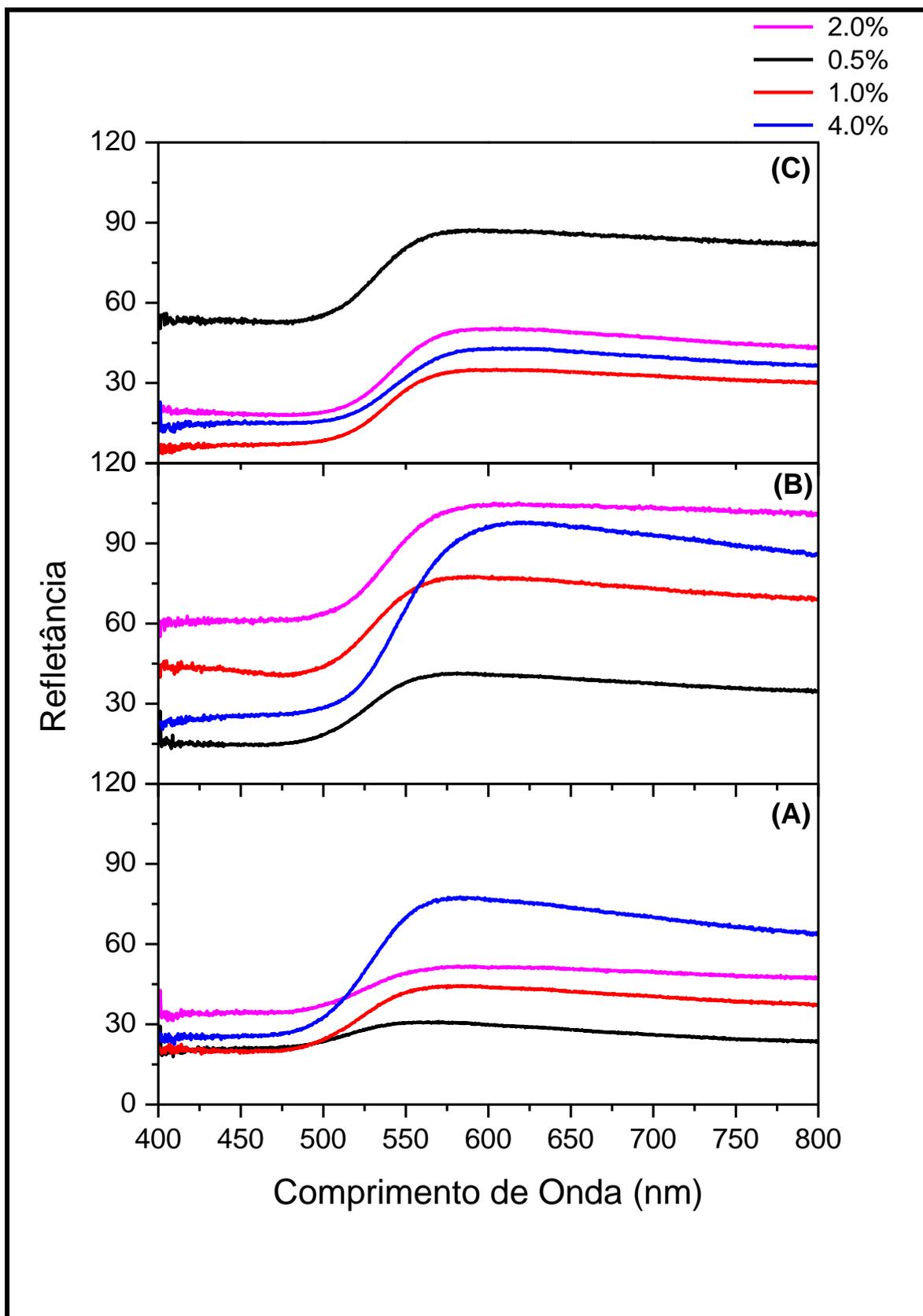


Figura 40: Gráfico referente aos valores de radiações refletidas no visível para os (nano)compósitos CMC/HZN-AM a 298,15K, para as concentrações de 100 mg.L^{-1} (A), 500 mg.L^{-1} (B) e 1000 mg.L^{-1} (C), na técnica de espectroscopia de UV-VIS.

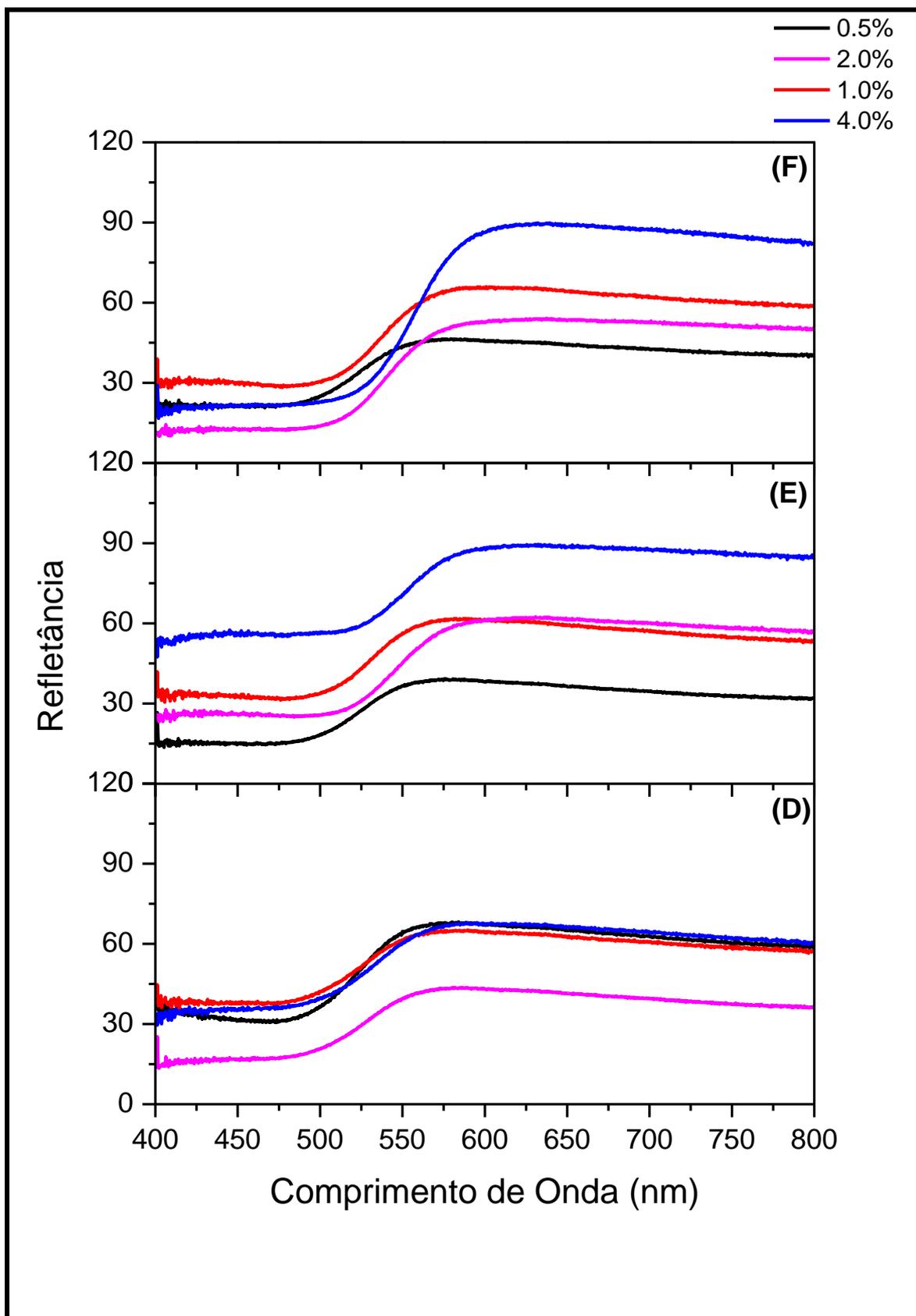


Figura 41: Gráfico referente aos valores de radiações refletidas no visível para os (nano)compósitos CMC/HZN-AM a 328,15K, para as concentrações de 100 mg.L⁻¹ (D), 500 mg.L⁻¹ (E) e 1000 mg.L⁻¹ (F), na técnica de espectroscopia de UV-VIS.

As refletâncias foram emitidas nos comprimentos de onda de 560 a 590 nm, referentes a cor amarelo e alaranjado, algumas curvas mais tendenciosas ao alaranjado e algumas ao amarelo, que foram as colorações obtidas nos (nano)compósitos.

7.4 Colorimetria

Os corpos de prova de (nano)compósitos CMC/HZN-AM foram analisados por colorimetria com a finalidade de se obter padrões de cores que puderam ser relacionadas a transparência dos materiais. Foram realizadas as medições pelo sistema CIELAB, os valores são apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7: Colorimetria para os (nano)compósitos de CMC/HZN-AM a 298,15K.

Concentração mg L ⁻¹	Porcentagem %	L*	a*	b*
100	0.5	64.8	4.8	29.5
	1.0	60.8	10.2	42.3
	2.0	58.9	9.7	28.8
	4.0	53.5	14.2	50.8
500	0.5	54.8	11	45.9
	1.0	61.8	12.2	42.3
	2.0	54.8	15.8	47.8
	4.0	56.8	16.4	48.1
1000	0.5	62	16.7	79
	1.0	52.5	19.8	72.9
	2.0	63.2	21.7	77.1
	4.0	56.2	22.5	76.6

L* = Luminosidade a* = conteúdo de vermelho a verde b* = conteúdo de amarelo a azul.

Tabela 8: Colorimetria para os (nano)compósitos de CMC/HZN-AM a 328,15K.

Concentração mg L ⁻¹	Porcentagem %	L*	a*	b*
100	0.5	54.8	5.5	22.6
	1.0	64.1	10.5	51.2
	2.0	62.9	13.4	57.9
	4.0	59.5	21.1	51.3
500	0.5	63.3	8.8	40.5
	1.0	58.7	15.8	60.8
	2.0	50.8	23.1	48.5
	4.0	48.1	28.3	51.8
1000	0.5	52	9.1	39.1
	1.0	54.2	18.5	40
	2.0	56.7	19.5	43
	4.0	49.1	27.3	51.6
L* = Luminosidade a* = conteúdo de vermelho a verde b* = conteúdo de amarelo a azul.				

No sistema CIELAB, o parâmetro L* varia de 0 a 100 onde o valor máximo (100) representa uma perfeita reflexão difusa, representando a coloração branca, enquanto que o valor mínimo (0) representa a coloração preta. Os valores a* varia de +a (vermelho) até -a (verde) e b* varia de +b (amarelo) até -b (azul), não representam valores numéricos específicos. Uma representação do sistema pode ser observada na Figura 42.

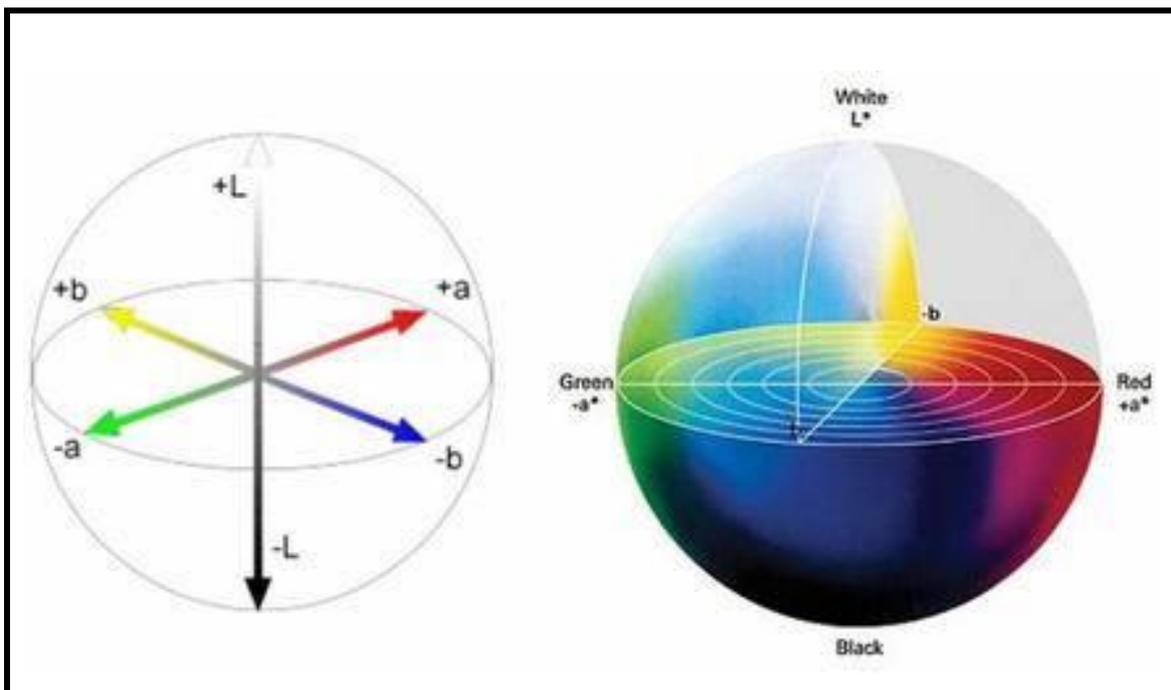


Figura 42: Demonstração do sistema CIELAB

Fonte: MG-Memoria gráfica, 2011.

Determina-se assim, os valores triestimulos X, Y, Z do sistema CIELAB de colorimetria. Os valores obtidos na Tabelas 7 e 8, mostram que os filmes possuem uma luminosidade acima de 50 na escala preta e branca e os valores de a^* e b^* representam a região da coloração amarelo e alaranjado como já observado nas análises de refletância. Pode-se observar que os valores de L mantem um padrão de valor numérico embora a porcentagem de carga aumente em uma mesma concentração, porém o valor de a^* tende a aumentar com o aumento da porcentagem de (nano)carga, o que mostra através do sistema CIELAB que a coloração se torna mais intensa na cor do alaranjado com o aumento da porcentagem de carga.

7.5 Difratometria de Raios X

Foram realizadas análises de difratometria de raios X para os (nano)compósitos modificados, as Figuras 43 e 44 mostram os difratogramas da carboximetilcelulose com o glicerol (branco) e para os materiais modificados com cargas de HZN-AM nas condições diferentes de síntese.

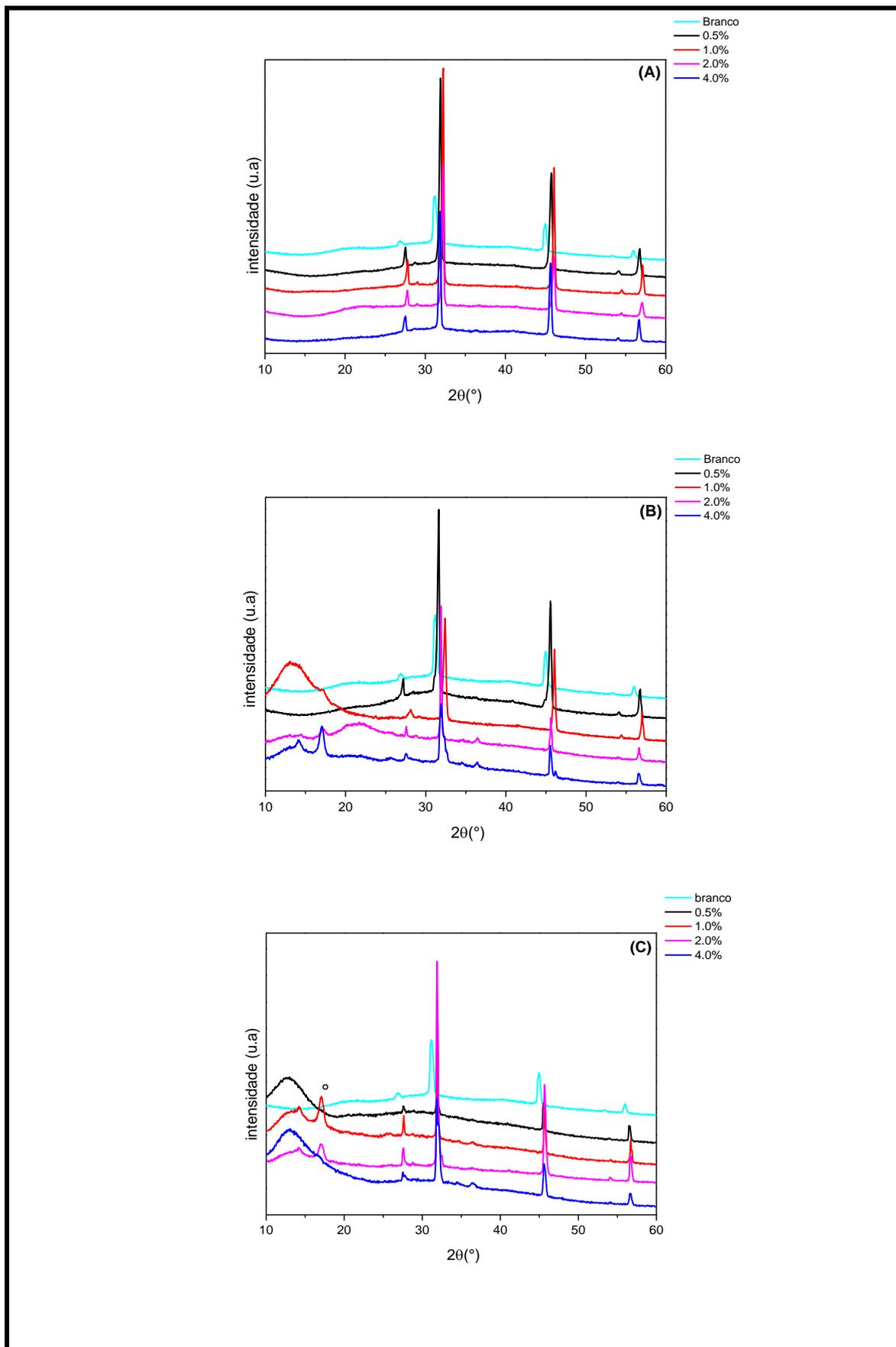


Figura 43: Difractogramas de raios X para os (nano)compósitos na temperatura de 298,15K, nas concentrações de 100 mg.L^{-1} (A), 500 mg.L^{-1} (B) e 1000 mg.L^{-1} (C).

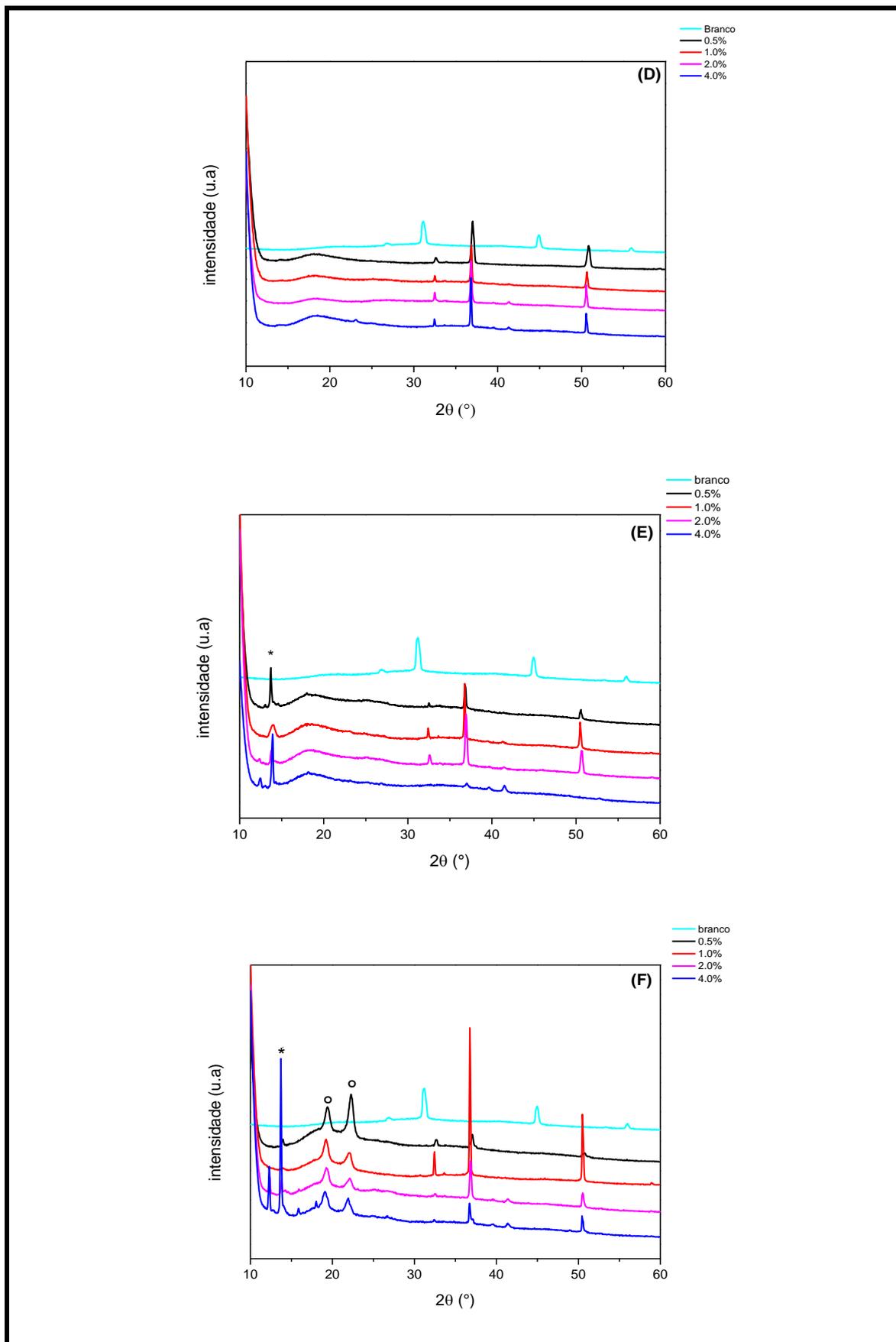


Figura 44: Difratoigramas de raios X para os (nano)compósitos na temperatura de 328,15K, nas concentrações de 100 mg.L^{-1} (A), 500 mg.L^{-1} (B) e 1000 mg.L^{-1} (C).

Os difratogramas na temperatura de 298,15K mostraram que para carga sintetizada na concentração de 100 mg.L⁻¹ os picos que aparecem em todas as concentrações são referentes a carboximetilcelulose, ou seja, como não aparecem picos referentes a carga aplicada nesta concentração se conclui que a carga está bem dispersa. Para a concentração de 500 mg.L⁻¹ em 2% e 4%, aparece um pico em $18 2\theta$, é referente ao pico da carga HZN-AM, que é o pico encontrado nos difratogramas das Figuras 11 e 12 na sessão 6.1, que mostram os picos do difratograma de HZN após a adsorção, o mesmo apresenta o segundo pico da série que identifica HZN, e mostra resíduos de carga não bem dispersa no compósito nestas concentrações. A concentração de 1000 mg.L⁻¹ os picos do hidroxinitrato de zinco aparecem nas porcentagens de 1,0% e 2,0% referente ao mesmo pico da série de HZN.

Para 328,15K, os difratogramas para a carga sintetizada na concentração de 100 mg L⁻¹ não ocorreu aparecimento dos picos característicos da carga, mostrando que para as menores concentrações de adsorção a carga dispersa-se melhor. Para as concentrações de 500 e 1000 mg.L⁻¹, também foram identificados picos da nanocarga, tanto do HZN puro quanto do HZN-AM, identificando que nas maiores concentrações de adsorção o resíduo não se dispersa completamente.

7.6 Ensaio mecânicos de tração

As propriedades mecânicas dos (nano)compósitos foram avaliadas pelos ensaios de tração, o qual consiste na aplicação de uma carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova até sua ruptura (MARANGONI 2009). Esses ensaios são rápidos e fornecem informações importantes, tais como o módulo de elasticidade que determina a fase em que o material recupera suas dimensões originais após a retirada de esforços externos sobre ele. Permite também saber os valores de resistência a tração, que corresponde a máxima tensão que o material suporta sem se romper.

Nas Tabelas 9, 10 são encontrados os valores das médias dos materiais produzidos nas diferentes condições de temperatura e porcentagem de cargas, que podem ser comparados com o valor do branco que é a média dos valores para a carboximetilcelulose sem adição de (nano)carga, essas médias são

relativas aos cinco corpos de provas utilizados para cada porcentagem de carga. E os valores representam o módulo de elasticidade dos materiais e a resistência a tração.

Tabela 9: Média dos valores de módulo de elasticidade e tensão máxima de ruptura para os (nano)compósitos com (nano)cargas produzidas a 100 mg.L⁻¹ (A), 500 mg.L⁻¹ (B) e 1000 mg.L⁻¹ (C) a 298,15K.

Carga (%)	CMC:HNZ-AM (100 mg)		CMC:HNZ-AM (500 mg)		CMC:HNZ-AM (1000 mg)	
	E (MPa)	%	E (MPa)	%	E (MPa)	%
Branco	6,23±0,127	---	6,23±0,127	---	6,23±0,127	---
0,5	5,32±0,105	-14,70	11,2±0,186	79,57	5,17±0,071	-17,11
1,0	6,89±0,091	10,47	4,66±0,085	-25,28	4,35±0,062	-30,25
2,0	5,89±0,098	-5,56	4,86±0,054	-22,08	4,00±0,066	-35,87
4,0	5,44±1,490	-12,78	6,14±0,085	-1,56	2,87±0,048	-53,98
	σ_u (MPa)	%	σ_u (MPa)	%	σ_u (MPa)	%
Branco	7,00	---	7,00	---	7,00	---
0,5	2,83	-59,57	2,74	-60,86	6,71	-4,14
1,0	6,42	-8,29	5,00	-28,57	4,72	-32,57
2,0	5,88	-16,00	8,11	15,86	5,91	-15,57
4,0	7,65	9,29	7,50	7,14	4,83	-31,00

Tabela 10: Média dos valores de módulo de elasticidade e tensão máxima de ruptura para os (nano)compósitos com (nano)cargas produzidas a 100 mg.L⁻¹ (D), 500 mg.L⁻¹ (E) e 1000 mg.L⁻¹ (F) a 328,15K.

Carga (%)	CMC:HNZ-AM (100 mg)		CMC:HNZ-AM (500 mg)		CMC:HNZ-AM (1000 mg)	
	E (MPa)	%	E (MPa)	%	E (MPa)	%
Branco	6,23±0,127	---	6,23±0,127	---	6,23±0,127	---
0,5	4,41±0,149	-29,29	7,11±0,186	14,00	5,76±0,110	-7,65
1,0	5,30±0,104	-15,02	5,33±0,071	-14,54	9,91±0,165	58,89
2,0	6,25±0,099	0,21	9,07±0,113	45,42	6,58±0,093	5,50
4,0	5,70±0,102	-8,61	5,26±0,100	-15,66	6,35±0,136	1,81
	σ_u (MPa)	%	σ_u (MPa)	%	σ_u (MPa)	%
Branco	7,00	---	7,00	---	7,00	---
0,5	3,36	-52,00	6,68	-4,57	8,28	18,29
1,0	4,51	-35,57	9,48	35,43	4,97	-29,00
2,0	7,11	1,57	8,99	28,43	8,87	26,71
4,0	6,89	-1,57	7,86	12,29	9,86	40,86

Os valores apresentados nas tabelas mostram que o módulo de elasticidade obteve uma melhora para 33,3% das amostras e uma diminuição do valor do módulo para 66,7%. Já os valores para a tensão máxima de ruptura, obteve uma melhora para 41,7% das amostras e uma diminuição na tensão para

58,3%. Esses valores podem ser melhores representados pelas Figuras 45 e 46 que representam de forma gráfica os módulos de elasticidade.

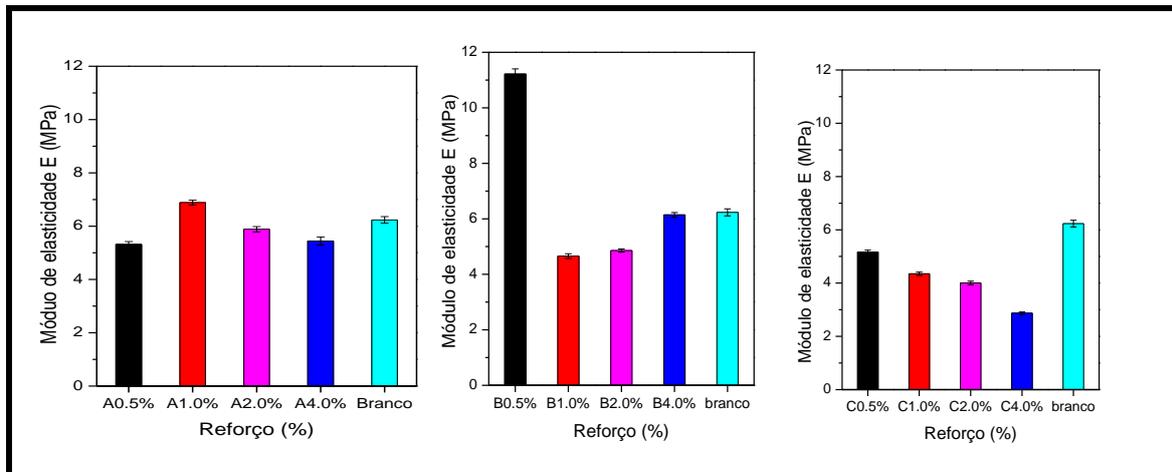


Figura 45: Gráficos de módulo de elasticidade para (nano)compósitos, com (nano)carga sintetizada a 100 mg.L^{-1} (A), 500 mg.L^{-1} (B) e 1000 mg.L^{-1} (C) a $298,15\text{K}$.

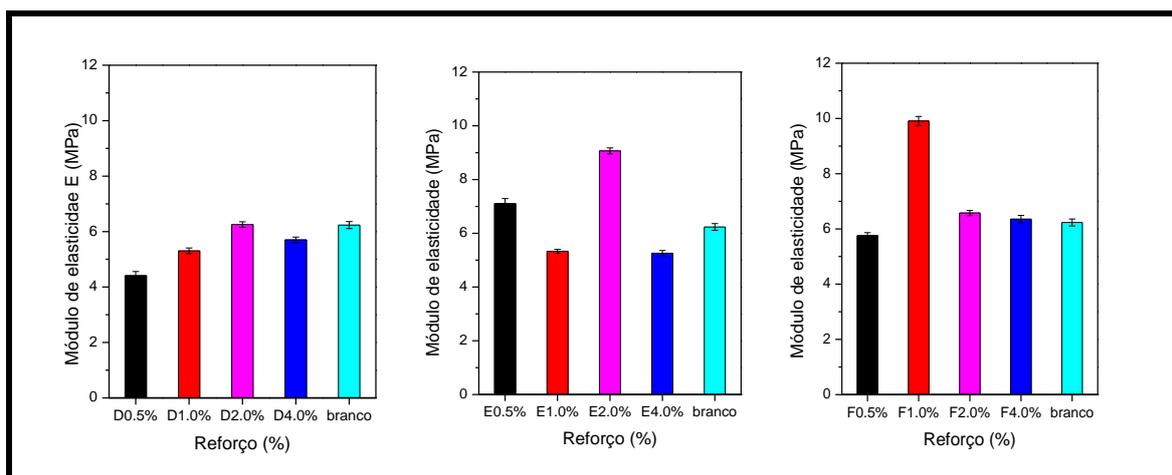


Figura 46: Gráficos de módulo de elasticidade para (nano)compósitos, com (nano)carga sintetizada a 100 mg.L^{-1} (A), 500 mg.L^{-1} (B) e 1000 mg.L^{-1} (C) a $328,15\text{K}$.

Os gráficos mostram que tanto para $298,15\text{K}$ quanto para $328,15\text{K}$ os resultados obtidos quando comparados em função de porcentagem de carga ou concentração de solução de corante para obtenção da carga, são aleatórios, ou seja, não se observa um critério de aumento ou diminuição de valores de módulo de elasticidade em relação ao mesmo.

A $298,15\text{K}$ observa-se que na concentração de 100 mg L^{-1} , a adição de 1,0% de carga foi a porcentagem que resultou no melhor valor do módulo de elasticidade, porém nenhum valor teve um aumento significativo. Para a mesma

concentração a 328,15K os valores também não tiveram aumento significativo, porém o melhor valor foi encontrado na porcentagem de carga de 2,0%, como nesta temperatura o HZN adsorve menos, o valor do reforço melhorado em 2,0% seria esperado, pela quantidade de corante no meio.

Para os (nano)compósitos com carga produzida a 298,15K a 500 mg.L⁻¹, o melhor valor encontrado foi com um reforço de 0,5%, nesta concentração pode-se perceber nos difratogramas de raios X referente ao reforço 0,5% não apresentou picos do HZN, mostrando uma boa dispersão da carga, já os demais reforços mostraram picos do HZN, indicando assim, que uma boa dispersão da carga melhora o módulo de elasticidade. Na mesma concentração a 328,15K os melhores valores encontrados foram para os reforços de 0,5% e 2,0%, quando comparados com os DRX, esses reforços possuem picos referentes as cargas no difratogramas, porém a fase do HZN identificada é a de intercalação. Na concentração de 1000 mg.L⁻¹ a 298,15K não houve melhora em nenhum dos reforços aplicados, e os difratogramas indicam o aparecimento da fase do HZN puro, a quantidade de carga presente nesta concentração pode ser superior ao valor de dispersão da carga no polímero. Em 328,15K, os reforços mantiveram-se com valores sem alterações significativas exceto para o reforço em 1,0%, o mesmo apresentou os picos do HZN puro, assim como os outros valores de carga, porém com uma cristalinidade bem mais elevada que os outros difratogramas.

As Figuras 47 e 48 que representam de forma gráfica as tensões máximas de ruptura. Nas análises de limite de resistência a tração, para análises a 298,15K e 328,15K mostraram, que na concentração de 100 mg/L os valores de aumento na resistência a tração foram consideráveis em 4,0% em 298,15K e não se obtiveram melhoras consideráveis a 328,15K. Apenas o reforço com a maior porcentagem de carga obteve uma melhora significativa o que não ocorreu a 328,15K pois mesmo a maior porcentagem de reforço possui menos corante, por consequência da adsorção.

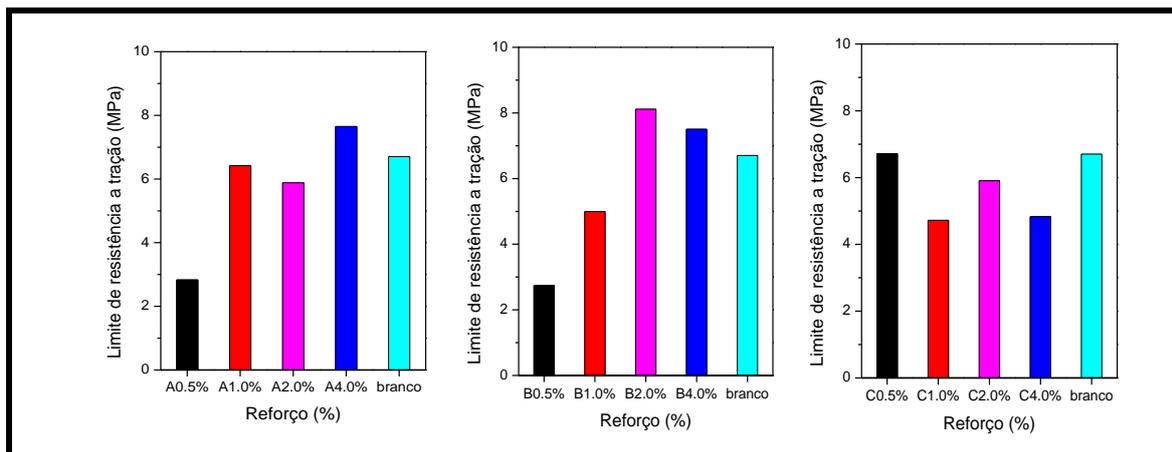


Figura 47: Gráficos de Limites de resistência a tração para (nano)compósitos, com (nano)carga sintetizada a 100 mg L^{-1} (A), 500 mg L^{-1} (B) e 1000 mg L^{-1} (C) a 298,15K.

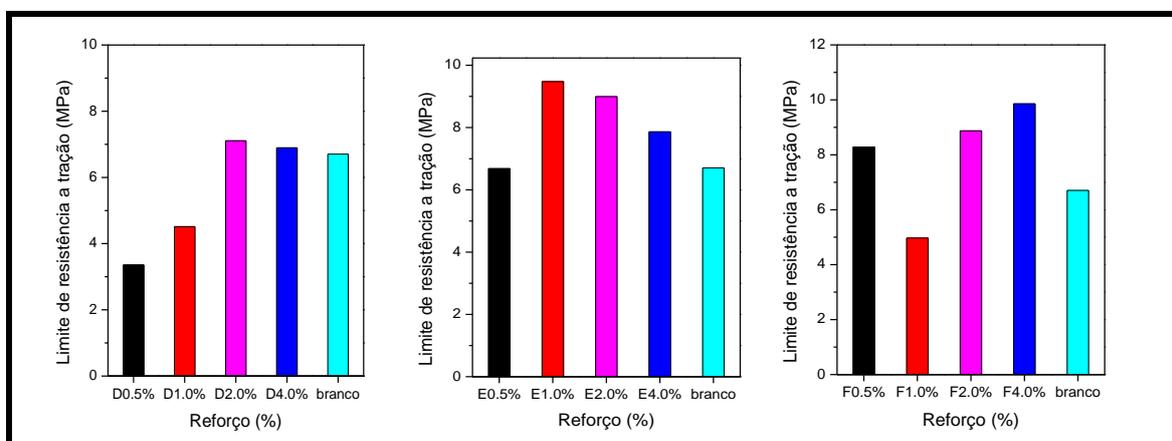


Figura 48: Gráficos de Limites de resistência a tração para (nano)compósitos, com (nano)carga sintetizada a 100 mg L^{-1} (A), 500 mg L^{-1} (B) e 1000 mg L^{-1} (C) a 328,15K.

Já para as concentrações de 500 mg.L^{-1} , para 298,15K os melhores valores foram para o reforço de 2,0 e 4,0% e para 328,15K foram de 1,0, 2,0 e 4,0%, nesta concentração as maiores porcentagens de carga obtiveram os maiores valores de resistência. Para 1000 mg.L^{-1} , os valores obtidos a 298,15K não se obtiveram melhorias significativas, os difratogramas indicaram que a carga presente apresentava a fase de HZN puro, o que pode ter diminuído a resistência. Para 328,15k os reforços que apresentaram melhoras no limite de resistência foram de 0,5, 2,0 e 4,0%, para 1,0% o valor diminuiu, o difratograma desta porcentagem mostrou pico do HZN puro também. Observa-se, portanto, que uma quantidade menor de corante que é o caso da adsorção a 328,15K favorece a resistência.

As interações da cadeia do polímero de carboximetilcelulose com o corante modificam a organização estrutural, o que afeta diretamente os valores de módulo de elasticidade e resistência a tração. A quantidade de (nano)carga aplicada nos filmes também influencia diretamente, pois valores acima do limite de dispersão de carga forma aglomerados de cargas não dispersas, que podem prejudica os valores elasticidade e resistência.

8. CONCLUSÃO

A pesquisa realizada para estudo da remoção do corante alaranjado de metila por hidroxinitrato de zinco mostra-se eficiente, principalmente em menores temperaturas, indicando um processo exotérmico. Nos modelos de isotermas aplicados, o processo indicou ser uma isoterma de Langmuir, formando uma monocamada de adsorvente. Os valores $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ $-65,32 \text{ kJmol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{ads}}S^\circ$ $-223,39 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ confirmam a natureza exotérmica do processo de adsorção e a diminuição da aleatoriedade na interface, já o valor de $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$ indicou um processo não espontâneo, os parâmetros cinéticos mostram que o modelo de equações de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou a reação, e o valores obtidos para coeficientes de correlações foram $R_s > 0,96$ para todas as concentrações e temperaturas diferentes. A Energia de ativação foi de $105,446 \text{ kJ/mol}$, o que caracteriza uma quimisorção. Os resíduos sólidos obtidos foram aplicados como (nano)carga no biopolímero carboximetilcelulose, com porcentagem de carga aplicada de 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0%, os filmes mostraram uma dispersão de carga boa em 0,5% de reforço aplicado, com coloração que vai da coloração amarela para o alaranjado em função da concentração de carga. As amostras mostraram-se com pouca eficiência na melhoria das propriedades mecânicas que foram estudadas pelo ensaio de tração o qual forneceu dados do módulo de elasticidade e resistência máxima de ruptura, mostrando uma aleatoriedade dos valores em função das porcentagens de carga.

8.1 ETAPAS FUTURAS

Este trabalho mostrou que a matriz de hidroxinitrato de zinco é um bom adsorvente para remoção do corante alaranjado de metila de águas residuais. Futuramente outras matrizes de materiais lamelares podem ser estudadas através da técnica de adsorção para remoção de azo-corantes.

Os resíduos sólidos foram testados para produção de (nano)compósitos, o que abre as portas de novos desenvolvimentos de pesquisas voltadas para produção de novos compósitos utilizando matrizes lamelares como nanocargas.

REFERÊNCIAS

- ADAD, L. B.; **Investigação sistemática do processo eletroquímico de intercalação de cátions hidratados derivados de aminas na matriz lamelar 2H-NbS₂**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, UFPR.1999.
- AGUIRRE, J.M.; GUTIERREZ, A.; GIRALDO, O. **Chemistry and healthcare innovation in Brazil**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.30 p. 14698, 2011.
- AKCELRUD, L.; **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri, SP: Manole, 2007.
- ALMEIDA C.A.P.; SANTOS, A.; JAERGER, S.; DEBACHER, N. A.; & HANKINS, N. P. **Mineral waste from coal mining for removal of astrazon red dye from aqueous solutions**. Desalination p.181-187. 2010.
- ARAÚJO, R. J.; CONCEIÇÃO, I. D.; CARVALHO, L. H.; ALVES, T. S.; **Influence of brazilian vermiculite clay in biodegradation of PHB films** Polímeros, 25(5), 483-491, 2015.
- ARÍZAGA, G. G.; **Modificação química de superfícies de hidroxinitrato de zinco e hidróxidos duplos lamelares com ácido mono e dicarboxílicos**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná UFPR, Curitiba 2008.
- ASIF TAHIR, M.; HAQ NAWAS BHATI, an MUNAWAR LQBAL. **Solar red brittle blue direct dye adsorption onto eucalyptus angophoroides bark: equilibrium, kinects and thermodynamyc studies**. Journal of Environmental Chemical Engineering 4(2): 2431–39. 2016.
- BANAT, M.I.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. **Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review**. Bioresour Thechnology, n. 58, p. 217 – 227, 1996.
- BEATRIZ A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P.; **Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estéreos seletivas**. Química Nova, Vol. 34, No. 2, 306-319, 201. 2010.
- BDEWI, F. S. ; ABDULLAD, O.G. ; AZIZ, B. ; MUTAR, A. ; **Synthesis, Structural and Optical Characterization of MgO Nanocrystalline Embedded in PVA Matrix**. Journal Inorganic Organometallic Polymers, n.26. 326–334p. 2016.
- BRASIL. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Informe Técnico n. 68, de 3 de setembro de 2015. **Gerência de Avaliação de Risco e Eficácia para Alegações**, 2015.
- BRASIL. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. **Diário Oficial da União**; Poder Executivo, de 09 de abril de 1965 .

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Lei nº 12.305/10 Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos>>. Acesso em: 09 Dez. 2016.

BORGES, R. S.; SILVA G G.; FERLAUTO, A. S.; **Estudo físico-químico da interface eletrólito polimérico/nanotubos de carbono**. Departamento de Química, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2009.

BRITO G. F.; AGRAWAL P.; ARAUJO E.M.; **Biopolímeros, Polímeros biodegradáveis e polímeros verdes** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2 (2011) 127-139

CAMPAGNER, M R.; SILVA V. A.; PITOMBO L M.; CARMO J B.; PAIVA, J M F.; **Poliméricos Baseados em Amido e Lignossulfonatos: Preparação, Propriedades e Avaliação da Biodegradação**. polímeros v 24. N 6 pag 740-751, 2014

CAVALCANTI E SILVA, E.; **Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativo**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

CERRUTTI, B. M.; FROLLINI E.; **Carboximetilcelulose como agente de estabilização de suspensões cerâmicas**. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 13560-970 - São Carlos - SP, Brasil.

CINDY A. R.; CUNHA G.; BRASIL S.; ROSSETO R.; 37º reunião anual da sociedade brasileira de química. Livro de Resumos. 2014.

CLARK, E. A. e STENLE, D.; **Dyes Colour**, Journal Society. V.25, n.5, 1995.

COGO M. C.; **Estudo de caracterização e disposição dos resíduos de uma indústria têxtil do estado do Rio Grande do Sul**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Dissertação de mestrado, 2011.

COSTA L. A. P.; **Remoção de Vermelho Congo por Hidróxidos Duplos Lamelares Zn/Al. Unidade Universitárias de Ciências Exatas e Tecnológicas Curso de Química Licenciatura**. Goiás, Anápolis. Tese de doutorado, 2014.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S.; Leitão, A. A. **Comparative Structural, thermodynamic and electronic analyses of Zn-Al-An- hydrotalcite-like compounds (An- =Cl-, F-, Br-, OH-, CO₃²⁻ or NO₃⁻): An ab initio study**. Applied Clay Science, 2012. v.56, 16-22p.

COUTINHO, P. L. J.; **Avaliação de remoção de Al³⁺ em meio aquoso por adsorção em casca de arroz in natura e casca modificadas quimicamente**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2015.

CREPALDI, E. L.; Valim, J. B; **Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações**. São Paulo, Ribeirão Preto. Dissertação de mestrado, 1998.

DEBRASSI, A.; LARGURA M. C. T.; RODRIGUES C. A.; **Adsorção do corante vermelho congó por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados.** Núcleo de Investigações Químico-Farmacêuticas, Centro de Ciências da Saúde, Universidade do Vale do Itajaí. Itajaí - SC, Brasil.

FERNANDES, A.N.; ALMEIDA, C.A.P., MENEZES, C.T.B., DEBACHER, N.A., SIERRA M.M.D.; **removal of methylene blue from aqueous solution by peat** Journal of Hazardous Materials, 412-419p., 2007.

FERREIRA, P. C.; **Estudos sobre a adsorção do corante reativo preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão.** São Paulo, São Paulo. Dissertação de Mestrado, 2011.

FIORI, A. P. S. M. GABIRABA, V. P.; PRAXEDES A. P. P.; NUNES M. R. S.; BALLIANO T L., SILVA R. C. S.; **Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais** Polímeros, vol. 24, n. 5, p. 628-635, 2014.

FORINI, S. H.; **Estudo da dispersão e incorporação de argilas esmectíticas em plastisol.** Tese de Doutorado, São Paulo- SP, 2008

FREUNDLICH H.M.F. Z. **Über die adsorption in losungen** Phys. Chemistry, v.57. 385–470p. 1906.

GUARATINI C C I.; ZANONI M. V. B.; **Corantes têxteis,** Química Nova, v. 23, n. 1, 2000.

HAGE. E. J.; **Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros.** Polímeros : ciência e tecnologia – Abr/jun 1998.

HAWARY, A.; KHRAISHEH, M.; AL-GHOUTI, M. A.; **Characteristics of olive mill solid residue and its application in remediation of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution: Mechanistic study.** Chemical Engineering Journal. 251, 329–336p. 2014.

HIDEKAZU T. and others. **Synthesis of Ti(IV)- substituted calcium hydroxyapatite microparticles by hydrolysis of phenyl phosphates** Journal Advanced Powder Technology. V.21, p.169-17, 2010.

JUNG, R.; **Food Chemistry Toxicol.** n.30, v.635, 1992.

JUNIOR, M. A. S.; **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, 2004.

KLEEREKOPER, H.; **Introdução ao estudo de limnologia.** Porto alegre, DNPA, 2º edição, 329p.

KUPFER, V. L., JAERGER, S., & WYPYCH, F.; **Poly(vinyl alcohol) nanocomposites containing hybrid materials mimicking the Maya Blue pigment.** Polímeros, n.25, 77-88p., 2015.

KUNZ A. A., Zamora P P.; **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, Vol. 25, n.1, 78-82p., 2002.

LANGMUIR L.; **The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part i. Solids.** Chemistry Society, v.38. p.2221–2295. 1916

LOPES, L.C; **Controle metrológico da cor aplicado à Estamparia digital de materiais têxteis.** Rio de Janeiro, Dissertação de mestrado, 2009.

LÓPEZ, O. V.; NINAGO, N.; LENCINA, M.M.; GARCIA, M.; **Thermoplastic starch plasticized with alginate–glycerol mixtures: Melt-processing evaluation and film properties.** Carbohydrate Polymers n.126 83–90p. 2015.

LOUER, D.; RIUS, J.; BERNARD-TOCHERRULLE, P.; LOUER, M. **powder diffraction** 16,86, 2001.

LU D. R., XIAO C. M., S. J. XU.; **Starch-based completely biodegradable polymer materials – express Polymer Letters.** Vol.3, No.6 (2009) 366–375.

MACHADO, F. M., **Adsorção do corante sintético vermelho reativo 194 de efluentes aquoso por nanotubos de carbono de paredes múltiplas e por carvão ativo.** p.27-32p. 2011.

MANZOOR, Q.; **Organic acids pretreatment effect on rosa bourbonia phyto-bomass for removal of Pb (II) and Cu(II) from aqueous media.** Bioresource Technology. v.132. 446–52p. 2013.

MARANGONI, R; RAMOS, L.P.; WYPYCH, F.; **New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly (vinyl alcohol)(PVA).** Journal of Colloids and Interface Science. v. 330, p. 303, 2009.

MARANGONI, R.; **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros.** Curitiba-PR, 2009.

MAZUR L. P.; **Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli(l-ácido láctico) e diferentes argilas organofílicas.** Santa Catarina, Joinville. Dissertação de mestrado. 2012.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering.** Editora McGraw Hill, 5a. ed., p. 810-821, 1993.

MEMORIA GRÁFICA, Barcelona, 2014. Info@memoriagrafica.com.

MIGNONI, M. L.; **Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila.** Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Dissertação de mestrado, 2008.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE **DIÁRIO DA REPÚBLICA – I SÉRIE-A.** 2959p. n.139. 1997.

MORAES S B.; BOTAN R.; LONA L M F.; **Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar.** Quimica Nova, v. 37, n. 1, p. 18 - 21, 2014.

MOUTA, E. R.; MELO, W. J.; SOARES, M. R.; ALLEONI, R. F.; CASAGRANDE, J. C.; **Adsorção de selênio em latossolos.** R. Bras. Ci. Solo, v. 32, p.1033-1041, 2008.

NICOLET, L.; ROTT, U.; **Recirculation of powderd actived carbono for the adsorption of dyes in municipal waste trent plants.** Water. Science Technolgy. v.40, 191p. 1999.

NUNES, I.R. RODOLFO J.; **Tecnologia do PVC.** São Paulo: ProEditores. Braskem, 2002. 2ª edição ampliada. 2006.

OZER, A.; & TURABIK, M. **Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on Enteromorpha prolifera in a batch system.** Journal hazardous materials p.126, 119–127. 2005.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN G. M.; KRIZ, G. S.; **Introduction to spectroscopy.** Library of Congress Catalog Card Number: 00-030101, 3º edição, 2001.

PAIVA, J.; TRINDADE, W. ; FROLLINI, E. ; **Compósitos de Matriz Termofixa Fenólica Reforçada com Fibras Vegetais.** Polímeros v.9 n.4 São Carlos out./dez. 1999.

PELICANO M.; PACHEKOSKI W.; AGNELLI J. A. M.; **Influência da Adição de Amido de Mandioca na Biodegradação da Blenda Polimérica PHBV/Ecoflex.** Polímeros: ciência e tecnologia, v. 19 n. 3 212-217p.2009.

PEREIRA, A. R. B.; FREITAS, D. A. F.; **Uso de microorganismos para a biorremediação de ambientes impactados.** rev. Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental. v(6), nº 6, p. 975- 1006, 2012.

PRADO M.A.; GODOY H. T.; **Corantes artificiais em alimentos.** Departamento de ciência dos alimentos- Unicamp- 13083-862 v.14, p. 237-250, 2003.

QUITES F. J.; GERMINO J. C.;, ATIVR T. Z. **Improvement in the emission properties of a luminescent anionic dyeintercalated between the lamellae of zinc hydroxide-layered.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects n.459, 194–201p. 2014.

RABELO, J.B., CAMPOS, L.C. SALES, P.T.F. LACERDA, M.F.A.R. SANTIAGO, M.F. **Descoloração do corante food blue nº1, por meio de uso de fibras silicáticas de amianto (crisotila 5s) como suporte para fungo.** Revista Eletrônica de Farmácia, Vol. 1, 27 – 50 p., 2013.

REGINA F. Ó.; ANDRADE C T.; **Nanocompósitos ternários de amido termoplástico e poli(butadieno maleatado) .** Química Nova, Vol. 35, No. 6, 1146-1150, 2012.

ROSA G.F.; **Adsorção e Dessorção de Arsênio por Hidróxidos Duplos Lamelares e seu Emprego na Remoção destes Elementos de Viçosa Minas Gerais- BR.** Dissertação de mestrado. 33-42p. 2011.

Sá, F.P.; **Adsorção e Fotodegradação de Corantes, Amarelo Crepúsculo e Azul Brilhante, para Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias.** Tese de doutorado. Goiânia-GO, 2013.

SILVA M. L. N.; MARANGONI R.; SILVA A H.; WYPYCH F.; SCHREINER W H.; **Compósitos de poli(álcool vinílico) Contendo Hidroxissais Lamelares de**

Zinco, Intercalados com Corantes Aniônicos Azo (Tropaeolina 0 e Tropaeolina 00). Polímeros, vol. 23, n. 2, p. 248-256, 2013.

SOUZA, C.R.L.; ZAMORA, P.; **Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio.** Química Nova, p.226–228, 2005

SOUZA, P. V. F.; **Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar MgZnA-Fe calcionado no processo de adsorção- fotodegradação do corante alanjado de metila.** Viçosa, Minas Gerais, Dissertação de mestrado, 2015.

VASQUES, A.R.; **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo.** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Dissertação Mestrado, 2008.

VELOSO L. A.; **Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas SBRT,** dossiê técnico, fevereiro 2012.

WYPYCH, F.; **Compostos de intercalação em Dicalcogenetos de Nióbio e Tântalo.** Rio de Janeiro, Dissertação de mestrado, 1988.

ZIMMERMANN A.; **Compósito de Polietileno de Alta Densidade contendo Hidroxissais e Hidróxido duplos Lamelares Intercalados com Ânions Cloreto e Corantes Azo.** Curitiba, Tese de Doutorado, 2014.

ZONATTI, W. F.; **Geração de resíduos sólidos da indústria brasileira têxtil e de confecção materiais e processos para reuso e reciclagem.** São Paulo. SP, tese de doutorado, 2016.