



Vanessa Carolina Alves Valente

Funcionalização de Aerogéis de Sílica para Adsorção de Corantes Têxteis

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pelo Professor Doutor Artur José Monteiro Valente, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia da capa: Gotas de corante rubi normal e acidificado sobre um xerogel de MTMS com pós de adsorvente carregado.

Vanessa Carolina Alves Valente

Funcionalização de Aerogéis de Sílica para Adsorção de Corantes Têxteis

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pelo Professor Doutor Artur José Monteiro Valente, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães

Professor Doutor Artur José Monteiro Valente

Supervisor na empresa:

Engenheiro José António dos Santos Rodrigues

Instituições:

DEQ/FCTUC - Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

VentilAQUA S.A.

Coimbra
2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



A autora agradece pela sugestão do tema de dissertação
e fornecimento dos corantes estudados.

Agradecimentos

É com enorme satisfação que me encontro hoje a dizer que chega agora ao fim esta etapa tão importante da minha vida. Sozinha, não teria conseguido!

Quero, portanto, agradecer a todas as pessoas que caminharam comigo durante esta viagem de 5 anos. Muito obrigada pela companhia, pela ajuda, pela partilha e por tudo mais que fez com que eu seja a pessoa que hoje sou.

Agradeço em especial à Professora Doutora Luísa Durães pela oportunidade que, desde o meu segundo ano, me deu de trabalhar no seu laboratório, permitindo-me estar em contacto com os “fascinantes” aerogéis, por me ter acompanhado ao longo de todo o meu percurso neste contrarrelógio que foi realizar esta dissertação e ainda pela dedicação incansável com que sempre me ajudou.

Agradeço também ao Professor Doutor Artur Valente pelo seu contributo, ensinamentos e pela disponibilidade que sempre mostrou para me ajudar.

À Engenheira Telma Matias quero agradecer por todo o apoio dentro e fora do laboratório, sem ela teria sido bastante mais difícil.

Aos meus companheiros de laboratório: Alyne que esteve sempre pronta para troca de ideias e sempre zelou pela segurança dentro do laboratório; ao Luís que sempre iluminou os dias de laboratório com o seu humor negro e à Carolina pelo seu apoio e amizade.

À Sofia que é sem dúvida o meu pilar desde que nos tornámos as melhores amigas.

Aos meus pais e à minha irmã que estão sempre cá para mim.

Ao Emanuel pelo apoio, carinho e preocupação.

Bem hajam!

Resumo

Os corantes têxteis são substâncias solúveis em água que são capazes de conferir cor a um substrato. O seu uso gera elevada quantidade de águas contaminadas que de algum modo têm de ser tratadas. O facto de os corantes serem relativamente estáveis, resistentes à luz e praticamente não biodegradáveis obriga a que as formas de tratamento mais convencionais tenham que ser melhoradas e a que se tentem novas vias para tratar efluentes com corantes têxteis. No caso da adsorção, o carvão ativado nem sempre apresenta bons resultados. Cria-se, assim, a necessidade de desenvolver outros adsorventes.

Neste trabalho é estudada a adsorção dos corantes *Rubi Levafix CA* (corante reativo) e *Indanthrene Blue CLF* (corante à cuba) recorrendo aos aerogéis de sílica como adsorventes. Deste modo, desenvolveram-se xerogéis e aerogéis funcionalizados pelo método do co-precursor, recorrendo aos precursores tetrametil ortosilicato (TMOS), metiltrimetoxisilano (MTMS), (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS) e (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (Glymo). Um dos aerogéis ainda teve uma modificação de superfície com incorporação de β -ciclodextrina.

Para o corante à cuba não foi possível realizarem-se os estudos de adsorção, uma vez que se observaram problemas de instabilidade das soluções de corante e de separação do adsorvente/adsorvato. Para o corante reativo foram realizados testes de adsorção em equilíbrio obtendo-se a seguinte ordem crescente de capacidades de adsorção: A-TM < A-TMG < CAG < A-BCD < X-MA < X-TA < A-TA¹. O modelo de Langmuir revelou-se o melhor para descrever o processo de adsorção dos dois melhores adsorventes testados, X-TA e A-TA, tendo-se obtido uma capacidade de adsorção máxima de 6,7 mg g⁻¹ e 19,1 mg g⁻¹, respetivamente. A partir destes testes concluiu-se, com algumas reservas, que o fenómeno de adsorção se dá por estabelecimento de ligações químicas e pontes de hidrogénio, sendo influenciado por impedimentos estéreos das moléculas do corante. Verificou-se, também, que as interações adsorvato/adsorvente são favorecidas pela presença de grupos amina e hidroxilo das terminações da rede de sílica do adsorvente. A diferença de capacidade de adsorção do material X-TA e do material A-TA reside na textura da estrutura de sílica.

A cinética de adsorção foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem o que sugere que o processo de adsorção é limitado por uma reação de superfície e obteve-se uma capacidade de adsorção de equilíbrio de 6,9 mg g⁻¹ e de 9,3 mg g⁻¹ para X-TA e A-TA, respetivamente.

¹ A-TM - Aerogel preparado com TMOS e MTMS; A-TMG - Aerogel preparado com TMOS, MTMS e Glymo; CAG - carvão ativado granulado; A-BCD - Aerogel preparado com TMOS, MTMS e Glymo com modificação de superfície com β -ciclodextrina; X-MA - Xerogel preparado com MTMS e APTMS; X-TA - Xerogel preparado com TMOS e APTMS; A-TA - Aerogel preparado com TMOS e APTMS.

Para finalizar o estudo de adsorção do corante rubi nos adsorventes X-TA e A-TA, realizaram-se testes de regeneração química, térmica e por radiação ultravioleta. As duas últimas não se revelaram uma via promissora para a regeneração dos adsorventes. A regeneração por via química foi realizada em 4 ciclos de adsorção/dessorção, que mostraram que o corante rubi continua a ser adsorvido em ambos os materiais (X-TA e A-TA) de forma eficaz.

Palavras-chave: adsorção, aerogéis de sílica, corantes têxteis, *Rubi Levafix CA*, *Indanthrene Blue CLF*.

Abstract

Textile dyes are water-soluble substances that are capable to impart color to a substrate. Its use generates a large amount of contaminated water which must be treated. The fact that the dyes are relatively stable, light-resistant and practically non-biodegradable means that the more conventional forms of treatment need to be improved and innovative ways to treat effluents with textile dyes must be tried out. In the case of adsorption, activated carbon does not always show satisfactory results. This creates the need to develop other adsorbents.

In this work the adsorption of the dyes *Rubi Levafix CA* (reactive dye) and *Indanthrene Blue CLF* (vat dye) are studied using silica aerogels as adsorbents. In this way, xerogels and aerogels functionalized by the co-precursor method were developed using tetramethylortho silicate (TMOS), methyltrimethoxysilane (MTMS), (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS) and (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane precursors (Glymo). One of the aerogels had a surface modification incorporating β -cyclodextrin.

For the blue dye, it was not possible to carry out the adsorption studies, due to instability problems that were observed in the dye solutions and difficulty in the adsorbent/adsorbate separation. For the ruby dye, equilibrium adsorption tests were performed, obtaining the following order of adsorption capacities: A-TM < A-TMG < CAG < A-BCD < X-MA < X-TA < A-TA². The Langmuir model proved to be the best to describe the adsorption process of the two most promising adsorbents, X-TA and A-TA, obtaining a maximum adsorption capacity of 6,7 mg g⁻¹ and 19,1 mg g⁻¹, respectively. From these tests it was concluded, with some reservations, that the phenomenon of adsorption occurs by establishing chemical bonds and hydrogen bonds, being influenced by steric impedance of the dye molecules. It has also been found that adsorbate/adsorbent interactions are favored by the presence of amine and hydroxyl groups in the silica network terminations of the adsorbent. The difference in adsorption capacity of the X-TA material and the A-TA material lies in the texture of the silica structure.

The adsorption kinetics was better represented by the pseudo-second order model, which suggests that the adsorption process is limited by a surface reaction. An equilibrium adsorption capacity of 6,9 mg g⁻¹ and 9,3 mg g⁻¹ for X-TA and A-TA, respectively, was obtained.

To finish the study of adsorption of the ruby dye in adsorbents X-TA and A-TA, chemical, thermal and ultraviolet radiation regeneration tests were carried out. The latter two did not prove to be a promising route for adsorbent regeneration. Chemical regeneration was carried out in 4 cycles of

² A-TM - Aerogel prepared with TMOS and MTMS; A-TMG - Aerogel prepared com TMOS, MTMS and Glymo; CAG - granular activated carbon; A-BCD - Aerogel prepared with TMOS, MTMS and Glymo with β -ciclodextrina surface modification; X-MA - Xerogel prepared with MTMS and APTMS; X-TA - Xerogel prepared with TMOS and APTMS; A-TA - Aerogel prepared with TMOS and APTMS.

adsorption/desorption, which showed that the ruby dye continues to be efficiently adsorbed in both materials (X-TA and A-TA).

Keywords: adsorption, silica aerogels, textile dyes, *Rubi Levafix CA*, *Indanthrene Blue CLF*.

Conteúdo

| | |
|---|-------------|
| Agradecimentos | i |
| Resumo | iii |
| Abstract | v |
| Índice de Tabelas | ix |
| Índice de Figuras | xi |
| Lista de Abreviaturas | xiii |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 <i>Motivações e Objetivo</i> | 1 |
| 2 Fundamentos teóricos | 3 |
| 2.1 <i>Corantes têxteis</i> | 3 |
| 2.1.1 Corantes à cuba..... | 5 |
| 2.1.2 Corantes reativos..... | 7 |
| 2.1.3 Tratamento de efluentes têxteis..... | 9 |
| 2.2 <i>Adsorção</i> | 11 |
| 2.2.1 Equilíbrio de adsorção..... | 14 |
| 2.2.2 Cinética de adsorção..... | 17 |
| 2.3 <i>Aerogéis de sílica</i> | 18 |
| 2.3.1 Definição, Características e Aplicações..... | 18 |
| 2.3.2 Síntese..... | 20 |
| 2.3.3 Funcionalização dos aerogéis..... | 25 |
| 2.4 <i>Revisão bibliográfica</i> | 26 |
| 3 Parte experimental | 29 |
| 3.1 <i>Compostos químicos usados</i> | 29 |
| 3.2 <i>Preparação dos adsorventes</i> | 29 |
| 3.2.1 Caracterização dos adsorventes..... | 31 |
| 3.3 <i>Preparação das soluções dos corantes</i> | 34 |
| 3.3.1 Caracterização das soluções de corante..... | 35 |
| 3.4 <i>Testes de Adsorção</i> | 38 |
| 3.4.1 Adsorção em equilíbrio..... | 38 |
| 3.4.2 Cinética de adsorção..... | 38 |
| 3.4.3 Efeito do pH..... | 39 |
| 3.4.4 Regeneração do adsorvente..... | 39 |
| 4 Resultados e Discussão | 41 |
| 4.1 <i>Caracterização dos adsorventes</i> | 41 |
| 4.2 <i>Caracterização dos corantes</i> | 50 |
| 4.2.1 Corante <i>Indanthrene Blue CLF</i> | 50 |
| 4.2.2 Corante Rubi Levafix CA..... | 58 |
| 4.3 <i>Testes de Adsorção</i> | 61 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.3.1 | Adsorção em equilíbrio | 61 |
| 4.3.2 | Cinética de Adsorção | 67 |
| 4.3.3 | Efeito do pH | 69 |
| 4.3.4 | Regeneração do adsorvente | 70 |
| 5 | Conclusões e Perspetivas Futuras | 71 |
| 5.1 | <i>Conclusões</i> | 71 |
| 5.2 | <i>Perspetivas Futuras</i> | 71 |
| 6 | Bibliografia | 73 |
| 7 | Anexos | I |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Classificação dos corantes com base na estrutura química. Principais cromóforos [1]. | 4 |
| Tabela 2 - Porosidade e área superficial típicas de adsorventes comuns na indústria. Comparação com as mesmas propriedades para os aerogéis [11,13,14]. | 13 |
| Tabela 3 - Características típicas de um aerogel de sílica [5]. | 19 |
| Tabela 4 - Precursores de sílica mais usados [23]. | 22 |
| Tabela 5 - Resultados comparativos da revisão bibliográfica. | 28 |
| Tabela 6 - Materiais sintetizados, designação e formulação correspondente. | 29 |
| Tabela 7 - Resultados obtidos para o potencial zeta dos adsorventes sintetizados. | 41 |
| Tabela 8 - % mássicas teóricas e obtidas por análise elemental para os adsorventes X-TA e A-TA. | 42 |
| Tabela 9 - Área de superfície e diâmetro médio dos poros dos materiais X-TA e A-TA. | 44 |
| Tabela 10 - Resultados dos testes de adsorção em equilíbrio para o corante rubi. | 64 |
| Tabela 11 - Parâmetros cinéticos obtidos para X-TA e A-TA com corante rubi (40 mg L^{-1}). | 68 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Classificação dos corantes com base no seu método de aplicação..... | 4 |
| Figura 2 - Solução de tingimento usando o corante índigo azul..... | 6 |
| Figura 3 - Alterações químicas que ocorrem no tingimento com corantes à cuba. | 6 |
| Figura 4 - Exemplos de estruturas químicas de corantes à cuba. A - Índigo; B - CI Vat Green 1 [50]; C - CI Vat Violet 1 [51]. | 6 |
| Figura 5 - Exemplos de corantes reativos [52]..... | 9 |
| Figura 6 - Fenómeno de adsorção e os seus principais constituintes..... | 11 |
| Figura 7 - Isotérmicas representativas. 1 - Irreversível; 2 - Favorável; 3 - Linear; 4 - Desfavorável. | 15 |
| Figura 8 - Representação duma curva genérica descrita pela isotérmica de Langmuir. | 16 |
| Figura 9 - Níveis estruturais de um aerogel. | 19 |
| Figura 10 - Aerogel à base de sílica 80%MTMS20%APTMS (Amostra VV049 deste trabalho). | 19 |
| Figura 11 - A) Rede amorfa resultante de sol-gel; B) Rede cristalina resultante de cristalização. | 20 |
| Figura 12 - Representação do fenómeno de neck .growth..... | 23 |
| Figura 13 - Representação do fenómeno de Ostwald ripening. | 23 |
| Figura 14 - Esquema das diferentes técnicas de secagem e a respetiva designação do material obtido. | 23 |
| Figura 15 - A-Imagem de SEM de um xerogel com 65%TMOS e 35%APTMS; B-Imagem de SEM de um aerogel com 65%TMOS e 35%APTMS; Ambas têm ampliação de 10 000 x. | 24 |
| Figura 16 - Montagem utilizada para garantir atmosfera inerte na síntese do material da formulação A-BCD. | 30 |
| Figura 17 - Esquema da distribuição de cargas na dupla camada elétrica. Adaptado de [53]. | 32 |
| Figura 18 - Soluções do corante rubi com concentrações de 1 mg L ⁻¹ , 5 mg L ⁻¹ , 10 mg L ⁻¹ , 20 mg L ⁻¹ , 40 mg L ⁻¹ e 80 mg L ⁻¹ , respetivamente. | 34 |
| Figura 19 - Soluções do corante rubi com pH=2 e concentrações de 1 mg L ⁻¹ , 5 mg L ⁻¹ , 10 mg L ⁻¹ , 20 mg L ⁻¹ , 40 mg L ⁻¹ e 80 mg L ⁻¹ , respetivamente..... | 35 |
| Figura 20 - Soluções do corante azul com concentrações de 1 mg L ⁻¹ , 5 mg L ⁻¹ , 10 mg L ⁻¹ , 20 mg L ⁻¹ , 40 mg L ⁻¹ e 80 mg L ⁻¹ , respetivamente..... | 35 |
| Figura 21 - Curva de calibração para o corante azul e dados experimentais usados para a sua construção. ($\lambda_{\text{máx}}=604$ nm) | 36 |
| Figura 22 - Curva de calibração para o corante rubi e dados experimentais usados para a sua construção. ($\lambda_{\text{máx}}=515$ nm) | 37 |
| Figura 23 - Curva de calibração para o corante rubi em solução com pH=2 e dados experimentais usados para a sua construção. ($\lambda_{\text{máx}}=508$ nm). | 37 |
| Figura 24 - Espectros de FTIR-ATR dos materiais X-TA e A-TA..... | 43 |
| Figura 25 - Espectros de FTIR-ATR obtidos para água duplamente destilada e água duplamente destilada depois do contacto com o material X-TA. | 44 |
| Figura 26 - Isotérmicas de adsorção e dessorção de X-TA (à esquerda) e A-TA (à direita). | 45 |
| Figura 27 - Imagens de microscopia eletrónica de varrimento dos materiais: 1- X-TA ampliado 50 000x ; 3- X-TA ampliado 10 000x ; 2- A-TA ampliado 50 000x; 4- A-TA ampliado 10 000x;..... | 46 |
| Figura 28 - Distribuição do tamanho dos poros para X-TA e A-TA. | 47 |
| Figura 29 - Imagens de microscopia eletrónica de varrimento com ampliação de 50 000X dos materiais :1- X-TA; 2- A-TA; 3- A-BCD; 4- A-TM..... | 48 |
| Figura 30 - Imagens de SEM do material A-TA sujeito a adsorção (à esquerda) e não sujeito a adsorção(à direita). | 49 |
| Figura 31 - Termogramas para A-BCD, A-TMG e para a β -ciclodextrina..... | 49 |
| Figura 32 - Estrutura química do corante azul..... | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 33 - Espectro de FTIR-ATR do corante azul em pó. (ν – vibração de estiramento; δ – vibração de deformação). | 51 |
| Figura 34 - Espectro de UV-VIS de uma solução de corante azul com concentração de 40 mg L^{-1} | 52 |
| Figura 35 - Solução-mãe do corante azul. | 52 |
| Figura 36 - Conjunto de soluções diluídas do corante azul com concentrações de 1, 5, 10, 20, 40, 60 e 80 mg L^{-1} | 53 |
| Figura 37 - Diferença de cores numa solução de 80 mg L^{-1} junto à interface líquido-ar. | 54 |
| Figura 38 - Aspeto de um frasco onde ocorreu adsorção do corante azul com concentração de 80 mg L^{-1} usando o adsorvente A-TM..... | 55 |
| Figura 39 - Espectros obtidos no teste de estabilidade ao longo de vários dias para uma solução do corante azul com 20 mg L^{-1} (esquerda) e para um solução do corante azul de 100 mg L^{-1} (à direita).56 | |
| Figura 40 - Absorvância de uma solução de corante azul com 120 mg L^{-1} de concentração em função do tempo para 790 nm | 57 |
| Figura 41 - Aspeto de um frasco onde ocorreu adsorção do corante azul com | 58 |
| Figura 42 - Espectro de FTIR-ATR do corante rubi em solução. (ν – vibração de estiramento; δ – vibração de deformação)..... | 59 |
| Figura 43 - Espectro de UV-VIS de uma solução de corante rubi com concentração de 40 mg L^{-1} | 60 |
| Figura 44 - Isotérmicas obtidas e modelo de Langmuir e de Freundlich ajustados para os materiais: A) A-TM; B) A-TMG; C) A-BCD; D) X-MA; E) X-TA; F) A-TA; G) CAG..... | 63 |
| Figura 45 - Percentagens de remoção do corante rubi, 40 mg L^{-1} , para os diferentes materiais adsorventes testados. | 66 |
| Figura 46 - Frascos resultantes da adsorção do corante rubi (80 mg L^{-1}) recorrendo aos materiais X-MA, A-TA e CAG por esta ordem da esquerda para a direita..... | 67 |
| Figura 47 - A) Cinéticas de adsorção para o corante rubi para X-TA e A-TA com uma concentração inicial de 40 mg L^{-1} ; B) Ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para X-TA e A-TA; C) Ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para X-TA e A-TA. | 68 |
| Figura 48 - Capacidade de adsorção do corante rubi com concentrações de 10 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} nos materiais X-TA (à esquerda) e A-TA (à direita) em função do pH. | 69 |
| Figura 49 - Capacidades de remoção (%) nos ciclos de adsorção/dessorção do corante rubi nos adsorventes X-TA e A-TA. | 70 |

Lista de Abreviaturas

- A-BCD - aerogel preparado com TMOS, MTMS e Glymo com modificação de superfície com β -ciclodextrina
- APD - *ambient pressure drying (secagem à pressão atmosférica)*
- APTMS - (3-aminopropil)trimetoxisilano
- A-TA - aerogel preparado com TMOS e APTMS
- A-TM - aerogel preparado com TMOS e MTMS
- A-TMG - aerogel preparado com TMOS, MTMS e Glymo
- ATR - *attenuated total reflectance (refletância total atenuada)*
- BET - Brunauer–Emmett–Teller
- BJH - Barrett-Joyner-Halenda
- BTMSH - bis(trimetoxisilil)hexano
- BTMSPA - bis(trimetoxisililpropil)amina
- CA - “*combined anchor*”
- CAG - carvão ativado granulado
- CI - *Colour Index*
- CTAB - brometo de hexadeciltrimetilamônio
- DMF - dimetilformamida
- FTIR - espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier
- Glymo - (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano
- HDMZ - hexametildisilazano
- HSA - aerogel hidrofílico
- HTSCD - *high temperature supercritical drying (secagem supercrítica de alta temperatura)*
- K - Kelvin
- LTSCD - *low temperature supercritical drying (secagem supercrítica de baixa temperatura)*
- MAS - aerogel hidrofóbico
- MeOH - metanol
- MTES - metiltrietoxisilano
- MTMS - metiltrimetoxisilano
- PhTES - feniltrietoxisilano
- PhTMS - feniltrimetoxisilano
- PTES - propiltrietoxisilano
- PTFE - politetrafluoretileno
- SEM - microscopia eletrônica de varrimento
- Si - silício
- TEOS - tetraetoxisilano
- TGA - análise termogravimétrica
- TMOS - tetrametil ortosilicato
- UV-VIS - ultravioleta-visível
- VTES - viniltrietoxisilano
- X-MA - xerogel preparado com MTMS e APTMS
- X-TA - xerogel preparado com TMOS e APTMS

1 Introdução

1.1 Motivações e Objetivo

Numa realidade em que sustentabilidade é palavra de ordem, torna-se imprescindível atuar sobre possíveis fontes de poluição de que são exemplo os efluentes da indústria têxtil que contêm corantes. Embora não sejam conhecidos números recentes, foi reportado que são produzidas 700 000 toneladas de corantes por ano e que existem mais de 100 000 formulações comerciais [1]. Outro dado impressionante é que são gerados 125-150 L de efluente aquoso por cada quilo de têxtil tingido [2].

A estrutura dos corantes faz com que estes sejam estáveis, resistentes e pouco ou nada biodegradáveis [2]. Isto, aliado ao facto de conferirem cor ao líquido em que se encontram dissolvidos ou dispersos, constitui um sério problema tanto ambiental como estético, caso sejam descarregados em cursos de água naturais sem qualquer tipo de tratamento. Os impactos ambientais passam pela redução da quantidade de luz que penetra no meio aquoso, o que leva à diminuição da atividade fotossintética e da quantidade de oxigénio dissolvido, que afetam tanto a flora como a fauna aquáticas. A toxicidade dos corantes para a saúde humana é também preocupante já que estes podem ter efeitos cancerígenos, mutagénicos ou teratogénicos e causar disfunções nos rins, fígado, olhos, sistema reprodutor e nervoso devido à presença de metais e estruturas aromáticas na sua formulação [2].

As classes de corantes mais usadas na indústria são a dos corantes reativos e a dos corantes à cuba, representando cerca de 70% e 15% da totalidade dos corantes usados, respetivamente [2]. Os corantes reativos são dos mais problemáticos por serem muito estáveis, pouco biodegradáveis e poderem libertar aminas aromáticas com potenciais efeitos cancerígenos resultantes da sua decomposição anaeróbia [2]. Os efluentes que contêm corantes à cuba também provocam impacto negativo no ambiente pois são derivados de antraquinonas que são difíceis de metabolizar, apresentando, portanto, pouca biodegradabilidade. Devido ao processo de tingimento usado para esta classe de corantes, os efluentes vêm coloridos, muito alcalinos e contaminados com hidrossulfito de sódio que consome parte do oxigénio dissolvido na água [3].

Por causa da baixa biodegradabilidade dos corantes, as águas de rejeito provenientes do tingimento com corantes reativos e à cuba são capazes de passar por estações de tratamento de águas residuais sem que estes sejam decompostos ou eliminados, o que representa um perigo iminente para a saúde humana e preservação ambiental [2].

A adsorção tem vindo a ser um dos processos usados mais eficaz e económico para solucionar os problemas acima descritos. No domínio dos adsorventes faz-se uma procura constante para encontrar um material que consiga ter capacidade de adsorção igual ou superior à do carvão ativado,

mas que ultrapasse todas as dificuldades associadas a este adsorvente convencional. O carvão ativado é pouco seletivo e a sua regeneração é muito dispendiosa, o que leva a que seja mais vezes substituído do que reutilizado, não solucionando assim o problema ambiental. Por um lado consegue-se retirar o corante dos efluentes, mas por outro gera-se grande quantidade de lamas que o concentram [1,4]. É neste contexto que os aerogéis podem dar uma contribuição importante para a resolução do problema. Para além de apresentarem uma extensa área de superfície que é favorável à adsorção, podem ser “desenhados” para serem altamente específicos e facilmente regenerados [5,6].

Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver aerogéis de sílica capazes de remover eficazmente corantes têxteis, mais especificamente os corantes *Rubi Levafix CA* (reativo) e *Indanthrene Blue CLF* (à cuba), e que sejam regeneráveis para possibilitar múltiplas utilizações. Não é de todo expectável que se consiga um adsorvente universal, pois os corantes têm estruturas muito diferentes e as interações com o aerogel podem ser diversas. Contudo, é de realçar que o trabalho é inovador nesta área.

2 Fundamentos teóricos

2.1 Corantes têxteis

Primeiramente é necessário esclarecer-se a ambiguidade de terminologias na área dos corantes. A palavra corante é muitas vezes usada como qualquer substância que dê cor a outra. No entanto, neste trabalho, é definida doutra forma, que corresponde à definição em inglês da palavra *dye*, por se considerar que é a mais correta quando referida no contexto de coloração de têxteis [3,7].

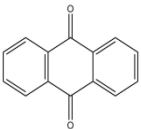
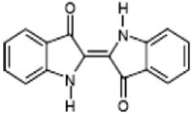
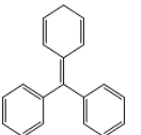
Portanto, um corante consiste num composto solúvel no seu meio de aplicação (água ou solvente orgânico) ou nalgum ponto do processo de coloração, que é capaz de conferir cor a um dado substrato devido exclusivamente à sua estrutura química. Logicamente um corante têxtil dá cor a um substrato têxtil, ou seja, tem o propósito de tingir tecidos. Contrariamente, e para complementar o parágrafo acima, um pigmento, composto que também confere cor, é uma substância que não é solúvel em água e a coloração deriva de fenómenos ao nível de partículas e não de moléculas, como nos corantes [8].

Os corantes podem ser usados nas mais diversas áreas como, por exemplo, cosmética, alimentar, farmacêutica, artística, do papel, entre muitas outras, sendo a mais relevante neste trabalho, a área dos têxteis. Podem ser sintéticos, provenientes de derivados de petróleo, como por exemplo a mauveína e o azul de metileno, ou naturais, provenientes de animais ou plantas, como o índigo [1].

Este tipo de compostos apresenta cor porque absorve luz num dado comprimento de onda, na gama entre 400 a 800 nm, o que ao olho humano é percecionado como a cor complementar. Essa absorção de radiação acontece quando existem eletrões que estão presentes em ligações duplas e triplas conjugadas (daí nem todos os compostos químicos apresentarem cor) e/ou eletrões não ligantes que, por serem facilmente excitáveis, transitam para níveis energéticos superiores [3,7].

Apesar dos inúmeros corantes que existem no mercado e da sua complexidade, a sua estrutura química tem sempre dois elementos constituintes, um grupo cromóforo e um grupo auxócromo. O cromóforo é o grupo funcional insaturado que confere cor ao composto [3,7]. A Tabela 1 resume os principais cromóforos e dá ideia da classificação dos corantes com base na estrutura química.

Tabela 1 - Classificação dos corantes com base na estrutura química. Principais cromóforos [1].

| Classe | Cromóforo | Classe | Cromóforo |
|---------------|---|---------|------------------|
| Antraquinonas |  | Azo | -N=N- |
| Indigóides |  | Nitroso | -N=O |
| Triarilmetano |  | Nitro | -NO ₂ |

O outro grupo importante é o auxocrómo, que por si só não absorve radiação visível, mas ajuda a definir o tom e intensidade finais que o composto adquire. Os grupos mais habituais são -NH_2 e -OH embora existam outros. O grupo auxóromo, através da extensão da conjugação das ligações, por ressonância, diminui a energia necessária para se darem transições eletrônicas, provocando o deslocamento batocrômico das bandas dos cromóforos. Também auxiliam na estabilidade, solubilidade e afinidade do corante para com o substrato [3,7].

O processo de tingimento de têxteis é muito semelhante ao processo de adsorção. O corante que se encontra em solução tem de migrar para junto do tecido e por difusão penetra nas fibras e fica retido. Assim, o corante tem de apresentar afinidade para que seja adsorvido e precisa de se fixar para que a coloração não desapareça. Essa fixação pode ser por retenção mecânica, ligações de *van der Waals*, ligações iônicas ou covalentes ou pontes de hidrogénio [3,7].

Cada vez mais o mercado exige têxteis com performance superior, estimulando a criação de novas fibras e aumentando assim a sua variedade. Por conseguinte, são precisos corantes com capacidade de as tingir, o que juntamente com a persistente busca por cores novas e responsivas (p.e. responsivas a estímulos de temperatura), aumenta o número de corantes emergentes. Os corantes têxteis podem ser classificados consoante a sua origem, estrutura química (cromóforo principal), métodos de aplicação, carga iónica e cor. A forma mais prática de os categorizar passa por separá-los pelo modo como são aplicados para tingirem. Assim na Figura 1 estão resumidas as principais classes de corantes com base nesse critério [1].

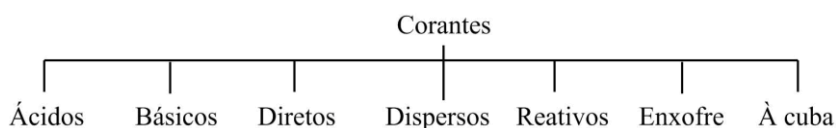


Figura 1 - Classificação dos corantes com base no seu método de aplicação.

Num universo de milhares de corantes e em que cada fabricante tem a sua marca, ainda que vários comercializem corantes com a mesma estrutura química e propriedades, torna-se

imprescindível a existência de uma nomenclatura sistemática para evitar ambiguidades. Por isso, a *Society of Dyers and Colourists* e a *Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists* construíram um índice de cores (*Colour Index (CI)*), em que atribuem a cada substância que confira cor, quer seja corante quer seja pigmento, um número e um nome CI. Este último é composto pela classe segundo o modo de aplicação, seguido da cor base e um número. Por exemplo, para o corante índigo (azul) a nomenclatura fica C.I. 73000 (CI número) e CI *Vat Blue 1* (CI nome). É de notar que a base de dados com estas designações não é gratuita [3].

Nas secções 2.1.1 e 2.1.2 são exploradas em maior detalhe as duas classes de corantes que foram usadas no decorrer do presente trabalho, os corantes à cuba e os reativos.

2.1.1 Corantes à cuba

Os corantes à cuba são uma das principais classes de corantes. Estes são usados desde a antiguidade e não caíram em desuso porque têm excelentes qualidades no que diz respeito à resistência perante luz e lavagens; contudo, a qualidade que os distingue mesmo, é a estabilidade perante agentes químicos ácidos, básicos e com cloro, protegendo a cor quando são empregues branqueadores oxidantes, por exemplo, em lavandarias comerciais. No entanto, apresentam pouca resistência à fricção, como se pode ver quando se comparam calças de ganga novas e já usadas. Nas segundas há sempre um desgaste e o tecido adquire tonalidades mais leves nas zonas onde houve mais movimentação. De qualquer modo, quando se pretende tingir tecidos que sejam sujeitos a condições mais exigentes de utilização são usados corantes à cuba. Este tipo de corantes é adequado para algodão, linho, *Rayon*, lã, *Nylon*, poliésteres e acrílicos. Assim, algumas das suas aplicações são: i) tecidos que fazem parte de vestuário de trabalho como uniformes, por exemplo da polícia, enfermeiros e bombeiros, que por vezes são expostos a agentes oxidantes; ii) têxteis de uso doméstico, como toalhas de mesa, de banho e lençóis e iii) tecidos que são sujeitos a condições climatéricas, como chapéus de sol e tendas [1,3,7].

Geralmente os corantes à cuba são comercializados em pó ou pasta [7]. Estes são insolúveis em água e para o tingimento têm de ser convertidos à sua forma leuco (solúvel). Esta apresenta afinidade para com a fibra têxtil, mas não tem, forçosamente, a cor final. A conversão é feita por redução do grupo carbonilo recorrendo a hidrossulfito de sódio, em meio alcalino (por utilização de hidróxido de sódio) na presença de um eletrólito (cloreto de sódio). Este último serve apenas para neutralizar efeitos de carga que possam ser induzidos por parte da fibra, de modo a que não haja impedimentos à migração do corante. É de notar que a redução altera o cromóforo, pois remove a ligação dupla. Por conseguinte, a cor é alterada podendo ser outra ou passar a ser transparente. Tenha-se como exemplo o mais conhecido corante à cuba, o índigo, que na sua forma leuco é amarelo e na sua forma final é azul, como se pode ver na Figura 2.

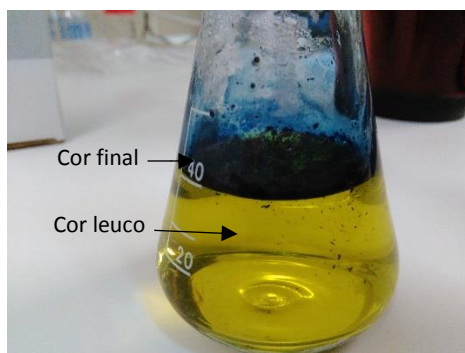


Figura 2 - Solução de tingimento usando o corante índigo azul.

Após as moléculas de corante na forma reduzida se difundirem para o interior das fibras, estas fixam-se por forças de *van der Waals* e por pontes de hidrogénio. Para que o tecido tenha a cor final, é exposto depois a agentes oxidantes, normalmente ar ou peróxidos, ação que leva a molécula de corante a voltar à sua forma e cor originais. Nesta fase o corante cristaliza ficando retido no interior das fibras do têxtil [3,7]. A Figura 3 resume as principais modificações químicas que ocorrem no tingimento com corantes à cuba.

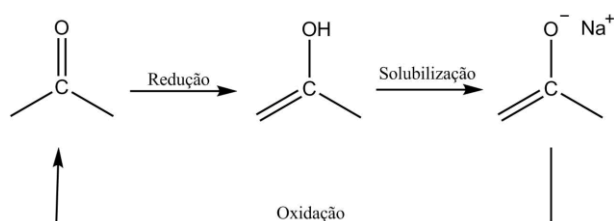


Figura 3 - Alterações químicas que ocorrem no tingimento com corantes à cuba.

Muitas vezes os corantes à cuba são evitados porque o seu processo de tingimento não é de fácil mestria, já que é muito sensível a condições de pH, dureza da água usada, agitação e temperatura e tende a ser uma prática mais cara. Por outro lado, quando a técnica é aperfeiçoada, o têxtil colorido que é produzido é de maior qualidade e pode ser vendido a preços mais elevados que outros que tenham sido tingidos com outras classes de corantes [3].

A Figura 4 mostra exemplos de estruturas de corantes à cuba.

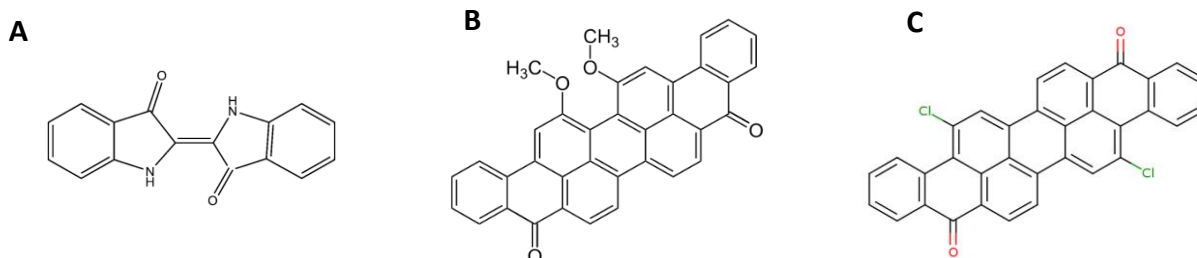


Figura 4 - Exemplos de estruturas químicas de corantes à cuba. A - Índigo; B - CI Vat Green 1 [50]; C - CI Vat Violet 1 [51].

2.1.2 Corantes reativos

Os corantes reativos são a classe mais recente de corantes (anos 50), apesar do seu princípio de funcionamento ser bastante básico. Este consiste na ligação covalente da molécula de corante com o têxtil passando a fazer parte integrante do mesmo. Este princípio não foi explorado há mais tempo porque se pensava que a celulose era inerte. Só suscitou interesse quando se pensou em aplicá-lo para tingir lã. Os corantes reativos são normalmente usados para colorir lã, algodão e poliamidas, em que o ponto de união é o terminal hidroxilo da celulose ou o terminal –NH das fibras de poliamida ou lã [1,3,7].

Os corantes deste tipo são aniónicos e solúveis em água. Por se ligarem covalentemente, demonstram elevada estabilidade perante lavagens, fricção e luz. No entanto, são sensíveis a ataques químicos com cloro, o que os torna mais limitados comparativamente aos corantes à cuba. Outra característica dos corantes reativos que se revela útil é a pouca afinidade com o algodão, o que permite facilmente lavar o corante hidrolisado, ou seja, o corante que ficou desativado. A desvantagem disto é que se torna necessário empregar elevadas quantidades de sal e o tempo de contacto entre a solução de corante e o têxtil tem de ser prolongado [7].

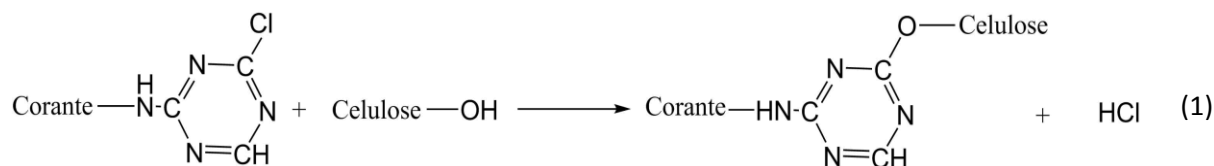
Os corantes reativos monofuncionais dividem-se em duas categorias, substituintes e aditivos. Esta classificação tem por base a forma como os grupos funcionais reagem. Todavia, com a contínua necessidade de intensificação dos processos de tingimento, de forma a evitar baixos rendimentos de coloração, foram desenvolvidos corantes reativos multifuncionais. Estes possuem mais do que um grupo funcional dentro da mesma molécula (p.e. corante com grupo reativo ditriazina), do mesmo tipo ou não (p.e. corante com um grupo reativo monotriazina e um vinilsulfona), o que levou a que a classificação referida deixasse de ter relevância [7].

Embora possa haver variação no número e tipo de grupos funcionais, a estrutura química dos corantes reativos apresenta sempre:

- um grupo (ou mais) que confere solubilidade ao composto, sendo os mais comuns o sulfonato de sódio, SO_3Na , e acetato de sódio, COONa ;
- um cromóforo, comumente, azo, complexo azo-metálico, antraquinona, formazan ou outro;
- um grupo ligante, que une o grupo reativo ao cromóforo, por exemplo –NH, –O–, –NHCO, –OCH₂, entre outros;
- um grupo reativo, que caracteriza esta categoria de corantes e pode ser uma monoclorotriazina, diclorotriazina ou vinilsulfona [3,7].

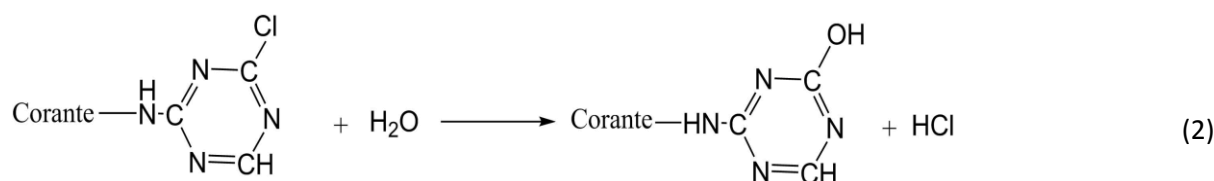
As reações que ocorrem para que o corante se ligue à fibra dependem do grupo reativo. No entanto, seja qual for o grupo funcional presente pode dar-se uma reação não desejada, a hidrólise. Esta reação faz com que o corante não consiga reagir com a fibra do têxtil ficando inutilizado [3,7].

No caso em que a molécula de corante tem presente um grupo reativo triazina, a reação de ligação à fibra que acontece é uma substituição nucleofílica em que há a libertação de um ácido. A equação 1 ilustra a reação química quando o grupo reativo é uma monotriazina e a fibra têxtil é a celulose (algodão)³ [3,7].



Na situação em que o grupo reativo é uma ditriazina, a reação é igual mas o corante liga-se a dois terminais hidroxilo da celulose [3,7].

A reação de hidrólise que pode ocorrer para uma monotriazina é a da equação 2 [3,7].



Quando está presente no corante um grupo vinilsulfona, a reação química entre o corante e o tecido é uma adição nucleofílica e ocorre como está representado na equação 3 [3,7].



Nalguns corantes reativos o grupo vinilsulfona tem de ser criado. Este é gerado quando o meio fica alcalino e fazendo com que o corante liberte um ião hidrogenosulfato. A equação 4 traduz esta transformação [3,7].



Com este grupo reativo, vinilsulfona, também se pode dar hidrólise do corante, reagindo como se encontra na equação 5 [3,7].



É de notar que a fibra têxtil pode ser outra (p.e. poliamida), mas o princípio dos mecanismos reacionais mantém-se [7].

Dentro dos corantes reativos da Dystar⁴, há uma gama que vale a pena referir no contexto desta tese, a série *Levafix CA*. Trata-se de um conjunto de corantes reativos bifuncionais (CA-“*combined anchor*”) isentos de cloro. Os seus grupos funcionais são vinilsulfona e um ou mais dos seguintes: mono-, di- ou trifluorotriazina. Os pormenores da sua estrutura completa e formulação comercial

³ Nas equações químicas aqui apresentadas, a palavra corante é na realidade o resto da molécula de corante à exceção do grupo reativo.

⁴ Dystar - fabricante de substâncias corantes.

não são conhecidos devido à confidencialidade por parte da empresa que os produz [2,7]. Sabe-se apenas que no lugar do cloro tem-se um átomo de flúor e por isso a ligação entre o corante e a fibra é mais estável, o que resulta numa maior resistência às lavagens, luz e fricção. O facto de serem bifuncionais e terem flúor, que faz parte de uma ligação mais estável (C-F) que a ligação C-Cl, diminui imenso a quantidade de corante hidrolisado. Isto permite que seja adicionada uma menor quantidade de corante à solução de tingimento. Assim, tendo menos corante, também se pode adicionar menos sal para a mesma quantidade de tecido a tingir. Este aspeto leva a que o efluente do processo de tingimento tenha significativamente menor salinidade, o que é favorável numa perspetiva ecológica [7]. Na Figura 5 podem ver-se exemplos de corantes reativos.

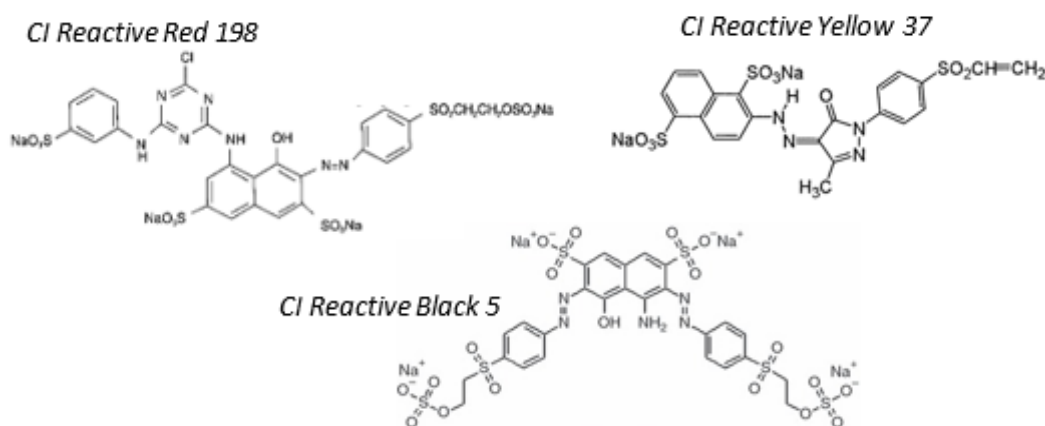


Figura 5 - Exemplos de corantes reativos [52].

2.1.3 Tratamento de efluentes têxteis

Várias são as tecnologias que têm sido utilizadas e desenvolvidas para o tratamento de corantes em efluentes têxteis. Estas podem ser divididas em três categorias: químicas, físicas e biológicas [1].

Dentro dos tratamentos químicos existem a precipitação química, a coagulação, a floculação, a flotação e a eletroflotação, os processos oxidativos (p.e. reagente de Fenton), a ozonólise e os métodos eletroquímicos [1,4].

A via química pode atuar de duas formas: a) destruição da molécula de corante e dos seus subprodutos, neutralizando os seus efeitos nocivos; e b) auxílio nos processos de tratamento físicos. A eficiência dos métodos químicos depende das interações dos compostos no efluente, bem como da natureza dos reagentes usados. No geral, através de meios químicos consegue-se retirar a cor do efluente, no entanto podem tornar-se dispendiosos e criar outras dificuldades. Por um lado, há a formação de lamas e conseqüente necessidade de as acondicionar devidamente. Por outro lado, são geradas outras espécies químicas que ainda podem ser poluentes e possivelmente prejudiciais à saúde humana. A própria utilização excessiva de químicos, de per si pode acarretar problemas

ambientais. Os métodos eletroquímicos em particular podem tornar-se caros não só pela utilização de grandes quantidades de reagentes como pelo uso de grandes quantidades de energia (quando comparados com métodos que não necessitam de fornecimento energético) [4].

Os tratamentos biológicos removem apenas compostos dissolvidos, através do metabolismo de microrganismos. De acordo com o consumo de oxigénio, podem ser classificados como aeróbios, anaeróbios e combinados. Nos métodos aeróbios, o tratamento é realizado na presença de oxigénio, ao contrário dos anaeróbios em que o ambiente é isento de oxigénio. Os tratamentos combinados usam uma sequência de métodos anaeróbios e aeróbios [9]. Os corantes são habitualmente pouco biodegradáveis, porém pode conseguir-se a descoloração dos efluentes através do metabolismo de determinadas estirpes de microrganismos, ou por adsorção, usando matéria orgânica viva ou morta [9]. A capacidade de remoção dos tratamentos biológicos depende de diversos fatores, como a razão entre a carga orgânica do efluente com corante e a carga de microrganismos, temperatura, concentração de oxigénio (em métodos aeróbios) e pH. Os microrganismos usados podem ser fungos e bactérias que segregam enzimas capazes de quebrar determinadas estruturas de corantes. Neste tipo de tratamentos tem-se menor flexibilidade de operação pois são processos bastante sensíveis à variação das condições operatórias e são mais morosos, já que requerem tempo para que os microrganismos realizem o seu metabolismo [10].

Os processos de tratamento físico funcionam através da separação física do corante da restante solução. Compreendem técnicas de sedimentação, filtração (microfiltração, nanofiltração, ultrafiltração e osmose inversa), troca iónica e adsorção. A sedimentação por si só não resulta em corantes, pois, estes estão normalmente solubilizados [10]. A sedimentação poderá eventualmente resultar quando associada a um processo de coagulação ou floculação. Dentro das técnicas de filtração, a microfiltração não retém as moléculas de corante devido ao tamanho demasiado grande dos poros em relação às mesmas. Contrariamente, a nano- e a ultrafiltração são capazes de filtrar efluentes que contenham qualquer das classes de corantes. Contudo as membranas ficam rapidamente entupidadas e têm de ser substituídas frequentemente. Isto e o facto de serem precisas elevadas pressões faz com que o processo se torne muito dispendioso. A osmose inversa permite que a água do efluente seja reutilizada, pois a membrana que permite a separação rejeita sais e moléculas com elevados pesos moleculares (que é o caso dos corantes), porém também opera a elevadas pressões e as membranas são caras [10].

A adsorção é um dos métodos físicos alternativos mais favoráveis ao tratamento de efluentes que contenham corantes, uma vez que é eficaz na remoção da cor, sem ser necessário qualquer tipo de estímulo de temperatura, pressão, pH ou reagentes. Para além disso, é um método simples de implementar e operar, não produz substâncias nocivas e consoante o adsorvente utilizado pode apresentar ainda mais vantagens. A desvantagem é que a adsorção é um método de tratamento não

destrutivo, levando a que haja produção de lamas com elevado teor de corante que têm de ser devidamente tratadas [1].

2.2 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa espontânea em que uma molécula, átomo ou ião (adsorvato) fica acumulado na interface de duas fases diferentes, resultante do contacto entre um fluido (gás ou líquido) e um sólido. O processo inverso em que o adsorvato sai da superfície sólida nomeia-se de dessorção. O material de que é composta a superfície onde se dá a acumulação é designado como adsorvente. A adsorção ocorre espontaneamente porque os átomos ou moléculas da superfície não estão completamente rodeados por outros átomos ou moléculas. Isto leva a que haja uma descontinuidade da estrutura física do sólido e a conseqüente existência de energia residual na superfície, isto é, energia livre de superfície. Enquanto que nos líquidos esta é minimizada pela formação de meniscos, nos sólidos a impossibilidade de deformação da superfície leva a que a situação mais favorável seja a adsorção de compostos. A Figura 6 mostra um esquema ilustrativo deste conceito [4].⁵

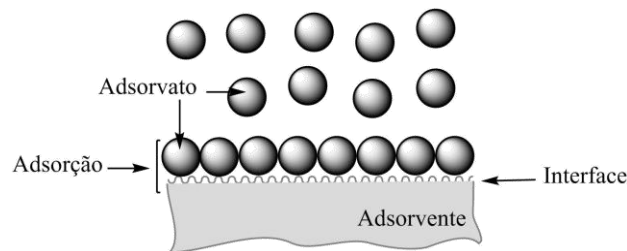


Figura 6 - Fenómeno de adsorção e os seus principais constituintes.

Quando o adsorvente já não consegue reter mais quantidade de adsorvato, diz-se que está saturado. Para que volte a adsorver, ou seja, a ser reutilizado, tem de ser sujeito a regeneração. Esta pode realizar-se por via térmica, química (com ácidos ou bases), ultrassónica, eletroquímica, de radiação UV, entre outras [1].

Na adsorção, o soluto (adsorvato) interage com a superfície, onde se deposita de várias formas. Estas interações podem ser de natureza química ou física. Existem, assim, dois tipos de adsorção, adsorção química, ou quimissorção e adsorção física ou fisissorção [11].

Na adsorção química, o adsorvato partilha eletrões com o adsorvente formando uma interação forte. Por causa das interações fortes que são estabelecidas, a adsorção é, por regra, irreversível, o que leva a uma difícil regeneração do adsorvente. No momento em que o adsorvato reage, passa a ocupar parte da superfície. Quando esta fica completamente preenchida deixa de haver área com sítios ativos livres, e assim, neste tipo de adsorção, só é possível a formação de uma monocamada de

⁵ Note-se que o esquema apresenta apenas uma camada de adsorvato acumulada no adsorvente para efeitos de simplificação do desenho, no entanto a adsorção pode ocorrer em multicamadas.

adsorvato. E, também por isso, trata-se de um processo muito rápido, praticamente instantâneo. Como há quebra e restabelecimento de ligações químicas, o calor de adsorção é superior ao calor envolvido na adsorção física e a sua magnitude é representativa dos calores de reação envolvidos numa reação química. Acaba também por ser um processo seletivo, pois nem todos os adsorventes conferem boas superfícies para o adsorvato se ligar e podem apresentar sítios ativos específicos para um dado adsorvato [11].

Contrariamente, na adsorção física, as interações são mais fracas que na química e são do tipo *van der Waals* o que resulta na reversibilidade do processo e baixa especificidade. Isto leva a que o adsorvente seja mais suscetível de ser regenerado. O processo é mais lento e há formação de múltiplas camadas de adsorvato. Uma singularidade deste género de adsorção é que permite determinar algumas propriedades físicas dos adsorventes e de outros materiais sólidos, tais como a área superficial e a distribuição do tamanho dos poros, através de modelos de ajuste à isotérmica de adsorção obtida [11].

O fenómeno de adsorção torna-se particularmente útil por permitir a separação de um soluto da restante solução (mistura homogénea). Do ponto de vista prático, este conceito é aplicado tanto em contexto industrial (p.e. tratamento de efluentes e catálise heterogénea) como em contexto doméstico (p.e. purificação de água com filtros em garrafas de água reutilizáveis). A eficácia deste processo de separação está intimamente ligada com a área superficial do adsorvente [11]. Esta deve ser o mais elevada possível, o que depende de dois fatores, a granulometria das partículas de adsorvente e a distribuição dos poros no mesmo. A primeira diz respeito à área superficial externa e a última à interna. O tamanho da partícula de adsorvente deve permitir uma fácil transferência de massa da fase fluida até à superfície da mesma [4]. A porosidade deve ser elevada e distribuída por macroporos (>25 nm), que auxiliam a transferência de massa, mesoporos (2 nm-25 nm) e microporos (<2 nm) que constituem a área superficial interna que adsorve efetivamente [11]. Assim, normalmente quanto mais micro e mesoporosidade existir maior será a capacidade de adsorção. A porosidade pode contribuir para a especificidade da adsorção funcionando por exclusão de tamanho consoante o tamanho do poro e da molécula de adsorvato [12].

Outros fatores que influenciam bastante a capacidade de adsorção são: temperatura, pH, concentração inicial de adsorvato, a massa de adsorvente empregue e o tempo de contacto.

O aumento da temperatura, numa adsorção física, diminui a capacidade de adsorção, de acordo com o princípio de L'Chatelier, uma vez que o processo é exotérmico. Na adsorção química, embora também possa ser um processo exotérmico, esta não ocorre a baixas temperaturas devido à existência de uma barreira energética (energia de ativação) [11].

O pH da solução afeta o grau de ionização do adsorvato e as propriedades superficiais do adsorvente, condicionando de forma determinante as interações que se estabelecem [1].

A concentração inicial do adsorvato pode afetar a adsorção de duas maneiras diferentes. Normalmente a percentagem de remoção do adsorvato diminui com o aumento da concentração inicial, uma vez que o número de sítios livres é limitado e se dá a saturação do adsorvente. Por outro lado, com o aumento da concentração inicial, também se gera uma maior *driving-force* aumentando a capacidade de adsorção [1].

A quantidade de adsorvente determina a quantidade de sítios disponíveis. Assim quanto maior ela for, maior vai ser a percentagem de remoção. Este parâmetro deve ser otimizado de forma a que se consiga adsorver o mais possível com a quantidade mínima de adsorvente [1].

O tempo de contacto até se atingir o equilíbrio tem efeito na capacidade de adsorção. Quanto maior for, maior é a capacidade de adsorção porque os sítios ativos vão sendo gradualmente ocupados. Após a saturação do adsorvente, é estabelecido um equilíbrio em que a velocidade de adsorção e de dessorção são iguais e o aumento do tempo de contacto a partir desse ponto em nada influencia a capacidade de adsorção [13].

A escolha do adsorvente, para além da sua área superficial e afinidade para com o adsorvato, recai sobre aspetos práticos e económicos, tais como o seu custo, facilidade de operar, possibilidade de regeneração para exposição a vários ciclos de adsorção e resistência mecânica a esforços decorrentes do seu uso [4,12].

Segundo estes critérios, existe no mercado uma enorme diversidade de materiais adsorventes. Alguns dos mais usados são os zeólitos, carvão ativado, sílica-gel e alumina ativada. Na Tabela 2 estão resumidas as propriedades típicas de cada adsorvente que mais influenciam a adsorção. Deve ter-se em conta que dentro de cada tipo de adsorvente existem diferentes materiais que se podem adequar mais ou menos ao determinado sistema adsorvente/adsorvato.

Tabela 2 - Porosidade e área superficial típicas de adsorventes comuns na indústria. Comparação com as mesmas propriedades para os aerogéis [11,13,14].

| Adsorvente | Porosidade (%(v/v)) | Área superficial ($m^2 g^{-1}$) |
|-----------------|---------------------|-----------------------------------|
| Alumina ativada | 50-57% | 200-390 |
| Zeólitos | 30-38% | 400-700 |
| Sílica-gel | 38-55% | 400-830 |
| Carvão Ativado | 60-85% | 500-1000 |
| Aerogel | 80-99,8% | 500-1200 |

O carvão ativado é um dos mais antigos adsorventes usados e, sendo o material com características mais próximas dos aerogéis, em termos de porosidade e área de superfície, importa descrevê-lo com mais algum detalhe. A sua estrutura é constituída por cristalitos de grafite nas quais o carbono contém eletrões π deslocalizados que são capazes de interagir com estruturas aromáticas presentes em inúmeras moléculas orgânicas. Para além disso o seu processo de síntese origina conformações aleatórias e organizadas, interligadas por ligações cruzadas de carbono, resultando em vazios irregulares e microporosos entre os cristalitos. Estes dois aspetos conferem pouca

especificidade ao processo de adsorção com carvão ativado, pois podem ser imensas as moléculas aromáticas adsorvidas e não há propriamente apenas um tamanho de molécula a ser retido [11]. Este adsorvente é normalmente utilizado sob a forma de grânulos com o tamanho entre 0,5 e 4 mm ou em pó, cujas partículas têm tamanho inferior a 40 µm [15].

Este adsorvente provém de carvão mineral, madeira, conchas, ossos, entre outros compostos ricos em carbono que foram sujeitos a pirólise a elevadas temperaturas (800-1000°C) numa atmosfera inerte. A porosidade e área superficial finais dependem do material que está na sua origem e da ativação que se lhe faz [11,12].

A ativação pode ser feita por via química ou física. A primeira recorre ao tratamento usando cloreto de zinco e ácido fosfórico. A segunda faz uso da passagem de uma corrente gasosa quente através do material já pirolisado, para abrir os poros [12].

O método mais utilizado para regenerar o carvão ativado é a via térmica a altas temperaturas, apesar de ser um processo economicamente dispendioso [11,13].

Para que a adsorção tenha utilidade prática, é preciso conhecer-se a dinâmica do sistema adsorvato/adsorvente. Deste modo é importante compreender o equilíbrio e a cinética de adsorção. Nas secções 2.2.1 e 2.2.2 descreve-se a abordagem a seguir.

2.2.1 Equilíbrio de adsorção

A base para a compreensão do comportamento de um dado conjunto adsorvente/adsorvato passa, primeiro, por conhecer o seu equilíbrio. O equilíbrio explica como varia a quantidade de adsorvato adsorvida ou a capacidade de adsorção do adsorvente, q_e , com a concentração de equilíbrio da fase líquida, C_e , numa determinada temperatura e para uma dada concentração de adsorvente. Logo, a razão líquido-sólido, L/S é constante. A expressão desta relação resulta numa curva designada por isotérmica [11]. A capacidade de adsorção do adsorvente é definida pela equação 6:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (6)$$

em que q_e é a capacidade de adsorção ou seja massa de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente (mg g^{-1}) em equilíbrio, C_e é a concentração final de adsorvato na fase líquida (mg L^{-1}), C_0 é a concentração inicial de adsorvato na fase líquida (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume de líquido (L) colocado em contacto com a dada massa de adsorvente [11].

As isotérmicas são únicas para cada sistema, no entanto para efeitos comparativos ajustam-se modelos de adsorção [11].

A forma da isotérmica indica, de modo qualitativo, se a adsorção é favorável ou não. Na Figura 7 podem ver-se formas representativas das isotérmicas mais comuns [13].

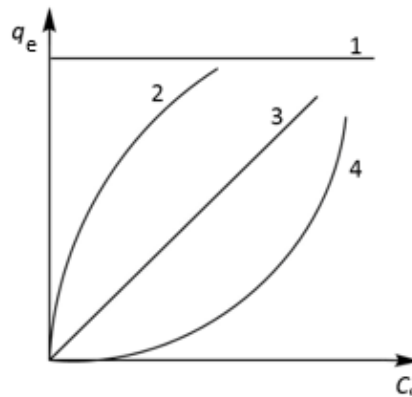


Figura 7 - Isotérmicas representativas. 1 - Irreversível; 2 - Favorável; 3 - Linear; 4 - Desfavorável.

O perfil representado por 1, na Figura 7, é característico de adsorventes em que o adsorvato tem elevada afinidade e o equilíbrio se estabelece instantaneamente, passando a quantidade adsorvida a ser independente da concentração. A forma da isotérmica 3 da Figura 7 é usual quando o adsorvente tem uma superfície homogénea ou quando as concentrações no líquido são muito baixas. A curva 2 dá-se em situações em que o adsorvente apresenta afinidade para com o adsorvato e a curva 4 representa o oposto [11,16].

Os modelos que são mais utilizados para descrever matematicamente o equilíbrio de adsorção e que serão usados no contexto desta tese são o de Langmuir e o de Freundlich [11].

Isotérmica de Langmuir

A isotérmica de Langmuir é frequentemente usada pela sua simplicidade e ajuste razoável a diversos sistemas. Resulta de uma abordagem ao processo como se seguisse uma lei cinética e no qual o equilíbrio cinético é atingido, ou seja, a velocidade com que o adsorvato é adsorvido é igual à velocidade do processo inverso, dessorção. Por isso, um dos pressupostos é que a adsorção que ocorre é de tipo química. Para além desse pressuposto, são feitas outras suposições, tais como a superfície do adsorvente ser considerada como ideal, homogénea e, devido ao primeiro pressuposto, que tenha sítios ativos. Estas considerações implicam que a superfície tenha vários locais onde o adsorvato é capaz de interagir com a mesma energia. Isto faz com que o adsorvato seja acumulado da mesma forma para a superfície o que leva à formação de uma monocamada, típica da adsorção química. As principais falhas deste modelo de isotérmicas resultam do facto de poucas serem as superfícies que são homogéneas e do facto de não ter em conta as interações das moléculas de adsorvato entre si, o que pode levar à formação de mais do que uma camada [11,12].

Na Figura 8 está ilustrada uma isotérmica de Langmuir em que se podem distinguir dois comportamentos diferentes. O primeiro dá-se a baixas concentrações, em que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração presente no líquido, já que, nesta gama de concentrações, a quantidade de adsorvato existente na fase líquida não preenche na totalidade a superfície do adsorvente. A concentrações superiores verifica-se um comportamento praticamente independente da concentração, isto é, seja qual for a concentração, a quantidade que é adsorvida é sempre a mesma, o que é indicativo de que a superfície já se encontra toda ocupada. Diz-se então que o adsorvente está saturado [17].

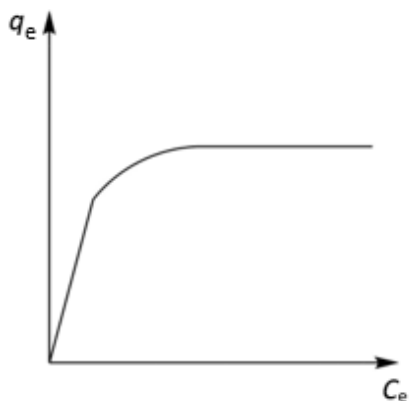


Figura 8 - Representação duma curva genérica descrita pela isotérmica de Langmuir.

Isotérmicas deste tipo, para adsorção em fase líquida, são descritas matematicamente por:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

em que q_e é a capacidade de adsorção por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}) em equilíbrio, C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (mg L^{-1}), $q_{\text{máx}}$ é a capacidade de adsorção máxima correspondente à situação em que o adsorvente fica saturado (mg g^{-1}) e K_L é a constante do equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir (L mg^{-1}) [16,17].

Para este tipo de isotérmica há um fator adimensional que avalia prontamente se a adsorção é favorável ou não, o R_L , que está representado matematicamente na equação 8 [2]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

em que C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}), K_L a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

Se:

- $R_L = 0$, a adsorção é irreversível;
- $0 < R_L < 1$, a adsorção é favorável;
- $R_L = 1$, a adsorção é linear;
- $R_L > 1$, a adsorção é desfavorável.

Isotérmica de Freundlich

A isotérmica de Freundlich provém de uma relação empírica que se ajusta bem para adsorção em superfícies heterogêneas pressupondo a formação de múltiplas camadas de adsorvato (comportamento sempre crescente da curva contrariamente ao assintótico como na isotérmica de Langmuir). A sua expressão matemática é a representada na equação 9 [11,12].

$$q_e = K_F C_e^n \quad (9)$$

em que:

- K_F caracteriza a força de adsorção, ou seja, quanto maior for este parâmetro maior é a capacidade adsorvativa; as suas unidades ($\text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1} \text{L}^n$) dependem do q_e , C_e e n ;

- n traduz a heterogeneidade da superfície e a curvatura da isotérmica. Teoricamente pode tomar qualquer valor, no entanto, na prática costuma apresentar valores menores do que 1, o que significa que a adsorção é favorável. Se tomar valores maiores do que 1, expressa que a adsorção é desfavorável. Se $n=1$, a isotérmica torna-se linear. Estas formas podem observar-se na Figura 7, nas curvas 2, 3 e 4.

2.2.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção dá informação de como varia a concentração de adsorvato na fase líquida com o tempo [11].

A passagem do adsorvato desde o seio da fase líquida até à interface onde é adsorvido, é limitada por várias resistências à transferência de massa associadas a diferentes mecanismos de transporte de massa. Estas influenciam a velocidade da adsorção e determinam o tempo necessário para se estabelecer o equilíbrio [17].

As etapas envolvidas no processo de adsorção são:

1º - Movimentação do soluto desde a fase fluida até junto ao filme envolvente da partícula de adsorvente;

2º - Difusão (externa) do adsorvato através do filme até à superfície exterior do adsorvente;

3º - Difusão (interna) do exterior até ao interior da partícula;

4º - Interação entre o adsorvato e o adsorvente (adsorção).

As equações mais comuns para descrever a velocidade de adsorção de corantes são a equação de Lagergren ou de pseudo-primeira ordem e a equação de Ho e McKay ou de pseudo-segunda ordem [17]. Os pressupostos gerais destes modelos cinéticos são: i) temperatura constante; ii) a fase líquida é homogênea; iii) a interação do adsorvato ao adsorvente é muito mais rápida que a difusão interna ou externa e é de natureza química; iv) as partículas de adsorvente são esféricas e isotrópicas [17].

A equação de pseudo-primeira ordem é descrita por [18]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

em que k_1 é a constante cinética de primeira ordem (s^{-1}), t é o tempo (s), q_t e q_e (ambos em $mg\ g^{-1}$) são a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t e no equilíbrio por unidade de adsorvente, respetivamente.

Integrando e linearizando a equação 10 para as condições fronteira $q_t(t=0) = 0$ e $q_t(t>0) = f(t)$ e supondo volume infinito, obtém-se

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (11)$$

A equação de pseudo-segunda ordem é dada por [18]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

em que k_2 é a constante cinética de segunda ordem ($g\ mg^{-1}\ s^{-1}$) e os outros símbolos foram já especificados. Resolvendo a equação diferencial, equação 12, para as mesmas condições fronteira, chega-se à seguinte expressão:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

Estes modelos cinéticos descrevem a velocidade global de adsorção usando somente parâmetros do ponto de vista macroscópico [18].

2.3 Aerogéis de sílica

2.3.1 Definição, Características e Aplicações

Um aerogel é um material poroso (espuma sólida) derivado de um gel, constituído por uma rede sólida nanoestruturada tridimensional cujos poros ocupam 90% ou mais do volume total do material. Esta característica é a razão pela qual este tipo de materiais apresenta propriedades tão peculiares como baixa densidade, condutividade elétrica, acústica e térmica, elevada área de superfície, entre outras [19].

Ao longo dos anos, foram desenvolvidos os mais diversos aerogéis podendo estes ser de sílica, óxidos de metais de transição (p.e. óxido de ferro), óxidos de lantanídeos, polímeros orgânicos (p.e. resorcinol-formaldeído, fenol-formaldeído, poliacrilatos, poliestirenos, poliuretanos e epóxidos), biopolímeros (p.e. gelatina, pectina e agar-agar), de carbono, entre outros; podem também sintetizar-se aerogéis compósitos (p.e. aerogéis inorgânicos reforçados com polímeros) [20].

Os aerogéis mais estudados são os de sílica [19] e por isso, muitas vezes, o termo aerogel é aplicado apenas a aerogéis de sílica [20]. No presente trabalho é adotada essa terminologia a partir deste ponto.

Nos aerogéis de sílica, a estrutura é constituída por partículas primárias de sílica que se ligam entre si por ligações Si-O-Si, formando estruturas maiores e tridimensionais, as partículas secundárias. Estas agrupam-se, formando uma rede tal como se pode ver na Figura 9.

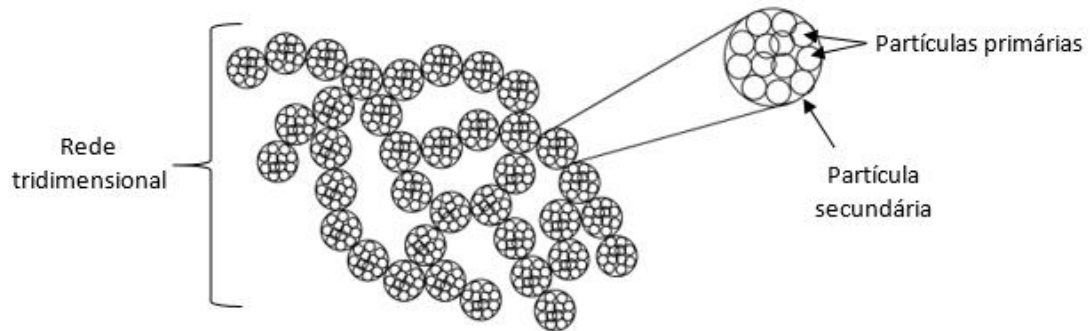


Figura 9 - Níveis estruturais de um aerogel.

Um exemplo de um aerogel à base de sílica, após todo o seu processo de síntese, é o que se pode ver na Figura 10, no qual foram usados dois precursores como fonte de sílica, o metiltrimetoxisilano (MTMS) e o (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS).

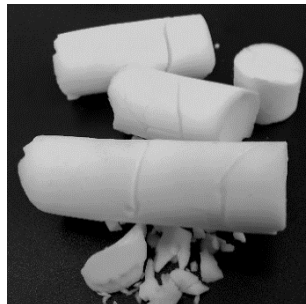


Figura 10 - Aerogel à base de sílica 80%MTMS20%APTMS (Amostra VV049 deste trabalho).

A Tabela 3 resume as características que distinguem os aerogéis dos outros materiais, embora estas possam variar consoante os precursores usados na síntese do material [5].

Tabela 3 - Características típicas de um aerogel de sílica [5].

| Característica | Valor típico |
|-------------------------------|---|
| Área de superfície específica | 500-1200 m ² g ⁻¹ |
| Massa volúmica | 0,003-0,5 g cm ⁻³ |
| Porosidade | 80-99,8% |
| Condutividade térmica | 0,005-0,1 W/(mK) |
| Constante dielétrica | 1,0-2,0 |
| Índice de refração | 1,05 |

As aplicações dos aerogéis são variadas porque estes reúnem em si várias características diferenciadoras relativamente às de qualquer outro material já conhecido. Podem ser aplicados na construção de edifícios (p.e. como isolante térmico e acústico e incorporados em janelas), em tecnologia espacial (p.e. proteção térmica de veículos espaciais por serem resistentes a altas

temperaturas e extremamente leves), na instrumentação analítica (p.e. sensores e detetores de radiação Cherenkov) e na indústria (p.e. filtros, suporte de catalisadores, adsorventes) [5,6].

Outra particularidade destes materiais, e que é explorada neste trabalho, é a possibilidade da sua funcionalização devido à reatividade dos precursores que lhes dão origem. Isto significa que se pode adaptar o sistema e desenhá-lo quimicamente de modo a atingir os objetivos que se pretendem. Por essa razão, o leque de aplicações destes materiais revela-se ainda maior.

Os aerogéis tornam-se, assim, parte integrante de tecnologias de ponta aplicadas em áreas tão comuns como a doméstica e industrial e que vão até às exigências da aeronáutica espacial.

2.3.2 Síntese

Os aerogéis são sintetizados, principalmente, a partir de tecnologia sol-gel. Trata-se de uma técnica⁶ simples, segura e relativamente económica. O seu processamento dá-se a temperaturas baixas, o que não só possibilita a incorporação de compostos orgânicos como permite ter baixos gastos energéticos. Os produtos obtidos, para além de poderem ser adaptados à sua aplicação, são de alta qualidade por apresentarem elevada pureza e homogeneidade (devido aos reagentes usados e porque o processo que lhes dá origem evita a formação de sais ao contrário dos outros existentes). A forma final dos materiais é a do contentor em que se dá a síntese/gelificação [5,21].

No contexto desta tecnologia, um “sol” define-se como uma dispersão estável de nanopartículas cristalinas ou amorfas que vão constituir os “*building blocks*” para uma estrutura maior. O conceito “gel” é essa estrutura maior, sendo uma rede inorgânica, sólida, tridimensional e porosa contendo um meio contínuo líquido, o solvente. É relevante notar-se que essa rede é amorfa, contrariamente à rede formada num processo de cristalização [6]. A Figura 11 mostra o aspeto diferente dos dois tipos de rede. A estrutura da rede está intimamente ligada à composição química das partículas primárias que dependente do(s) precursor(es) usado(s).



Figura 11 - A) Rede amorfa resultante de sol-gel; B) Rede cristalina resultante de cristalização.

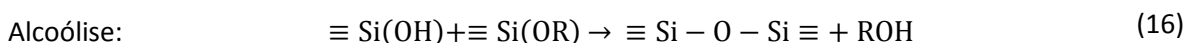
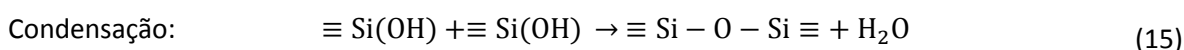
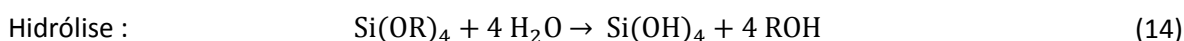
Por se tratar de uma técnica em que várias unidades menores se transformam numa maior, é do tipo “*bottom up*” (de baixo para cima) [22].

⁶ Não se refere à secagem dos materiais.

A síntese dos aerogéis dá-se em três passos principais bem definidos que se descrevem a seguir: preparação do gel, envelhecimento e secagem.

Preparação do gel

O primeiro passo começa com a formação do sol pela adição do(s) precursor(es) e do(s) catalisador(es) num solvente [23]. A tecnologia sol-gel mais recente, e usada neste trabalho, para a produção desta classe de materiais à base de sílica, usa sobretudo tetraalcóxidos de silício como precursores, Si(OR)_4 , em que OR são grupos alcóxido que, por reações de hidrólise, condensação e policondensação (equações 14 a 16) formam as ligações siloxano, $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$, da rede inorgânica e a consequente passagem de um sol para um gel (gelificação). Nesta transição ocorre uma mudança abrupta da viscosidade da solução devido à formação progressiva deste tipo de pontes [5].



As reações de hidrólise e de condensação de alcóxidos de Si são lentas e podem ser favorecidas separadamente através do controlo do pH, isto é, pela utilização de ácidos ou bases tornando as cinéticas mais rápidas [22].

Na hidrólise (equação 14) há um ataque nucleofílico dos eletrões não-ligantes do oxigénio da água no átomo de silício, o que provoca a substituição dos grupos -OR por grupos hidroxilo. Assim obtém-se o grupo funcional que irá reagir a seguir, o silanol (Si-OH), com libertação de moléculas de álcool. É de notar que esta reação é muito lenta, devido à carga parcial positiva moderada do átomo de silício na ligação Si-O, impondo então a utilização de catalisadores. São usados catalisadores ácidos para promover uma cinética mais rápida de hidrólise, pois o oxigénio das espécies $\equiv \text{Si-OH}$ ou $\equiv \text{Si-OR}$ é protonado mais facilmente em meio ácido que deixa o átomo de silício mais suscetível ao ataque de água [22].

Após a formação dos grupos silanol, é necessário promover as reações de condensação de modo a formar um sol. As espécies com terminações Si-OH reagem entre si formando as ligações que compõem a rede, havendo libertação de água (equação 15). Também pode ocorrer a equação 16, que condensa um silanol com um grupo alcóxido ainda não hidrolisado, havendo também formação da matriz de sílica e libertando álcool. Estas reações são catalisadas por meio alcalino, de forma a ultrapassar o ponto isoelétrico das espécies com o grupo silanol, promovendo a sua aproximação [22].

A formação do gel dá-se pelas reações de condensação à superfície das partículas primárias que ainda têm grupos silanol capazes de reagir. Assim são formadas as partículas secundárias e que posteriormente formam a estrutura tridimensional [5,6,23].

Para além dos tetraalcóxidos, também podem ser usados mono-, di- e tri- alcóxidos com diferentes grupos orgânicos pendentes como por exemplo, grupos amina, epóxido, vinil, entre outros, desde que sejam solúveis no solvente usado na preparação do material. Estes precursores formam uma, duas ou três pontes siloxano, respetivamente. A Tabela 4 reúne os precursores mais usados e a sua estrutura química.

Tabela 4 - Precursores de sílica mais usados [23].

| Nome | Fórmula linear | Estrutura química |
|--|---|-------------------|
| TMOS Tetrametil ortosilicato | $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ | |
| TEOS Tetraetoxisilano | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | |
| MTMS Metiltrimetoxisilano | $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH}_3)_3$ | |
| MTES Metiltriethoxisilano | $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ | |

Envelhecimento do gel

Após a transição de sol para gel por policondensação, este é deixado em contacto com a solução que lhe deu origem, etapa que se designa como envelhecimento. Esta etapa permite que a rede continue a formar pontes siloxano e que seja desse modo reforçada. Esse aumento das pontes siloxano ocorre pela continuação das reações de condensação entre as terminações silanol (Si-OH) de agregados de partículas que ficam suficientemente perto. Ao reagir, há um aumento do número de ligações, o que conduz a que a rede tenha mais pontos de contacto entre si e menor probabilidade de fissurar. O reforço dá-se principalmente por dois fenómenos simultâneos, o *neck growth* e *Ostwald ripening* em que há dissolução e reprecipitação da sílica. No mecanismo de *neck growth*, representado na Figura 12, a sílica reprecipita na zona de contacto entre partículas secundárias engrossando o pescoço entre elas [5].

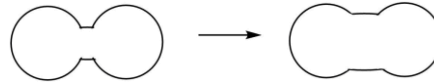


Figura 12 - Representação do fenômeno de *neck growth*.

No mecanismo de *Ostwald ripening*, Figura 13, as partículas de sílica que são demasiado pequenas para serem estáveis dissolvem-se e reprecipitam na superfície das maiores.

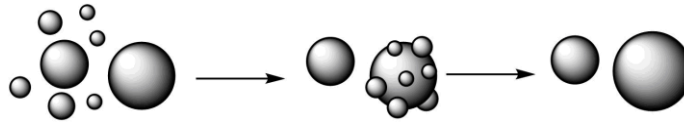


Figura 13 - Representação do fenômeno de *Ostwald ripening*.

Durante o envelhecimento ocorre também o fenômeno de sinérese, em que parte do solvente é expulso pela pequena contração da rede devido ao seu reforço, ficando sobrenadante. [23]

Secagem

A etapa final da produção de um aerogel é a secagem do gel envelhecido. Esta permite remover o líquido contido na rede, deixando só o esqueleto sólido poroso. Entenda-se que esse líquido é, maioritariamente, constituído por solvente, mas contém também o(s) catalisador(es) e precursor que não reagiu.

A secagem pode ser uma de três tipos: secagem supercrítica, secagem à pressão ambiente e liofilização. A Figura 14 mostra um esquema dos materiais obtidos pelas diferentes secagens [5,6,23].

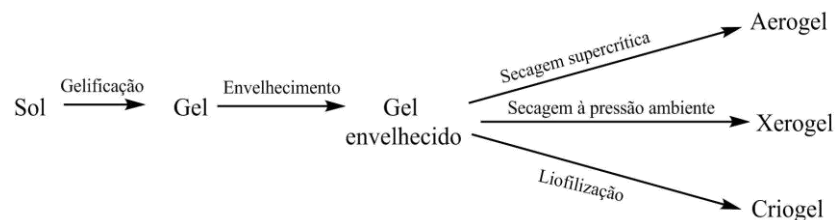


Figura 14 - Esquema das diferentes técnicas de secagem e a respetiva designação do material obtido.

A via mais prática é, sem dúvida, a secagem à pressão atmosférica (APD - *ambient pressure drying*), em que há evaporação do líquido aprisionado nos espaços vazios da malha de sílica, recorrendo a um aumento de temperatura. O líquido atravessa a estrutura porosa até atingir a interface líquido-gás criando gradientes de pressão. Isto leva ao grande inconveniente desta perante as outras técnicas, que é a formação de meniscos nos poros da rede. Estes exercem uma força de tensão (tensões capilares) capaz de colapsar a estrutura se esta não for suficientemente forte, deixando o material final fragmentado. Para além disto, a rede apresenta nos terminais o grupo silanol (Si-OH), que reage quando o menisco aproxima duas zonas ainda reativas, formando-se mais ligações Si-O-Si, as quais deixam a rede mais compacta e irreversivelmente encolhida.

Por meio da secagem evaporativa obtêm-se os xerogéis, que são por norma mais densos que o material obtido com a mesma formulação, sujeito a secagem supercrítica. Para ilustrar isto, pode ver-

se na Figura 15 a morfologia das superfícies obtidas com a mesma formulação mas com secagens diferentes. A diferença entre as duas micrografias é notória; o aerogel (B) tem claramente uma estrutura mais aberta, com muito mais poros (espaços vazios), do que o xerogel (A).

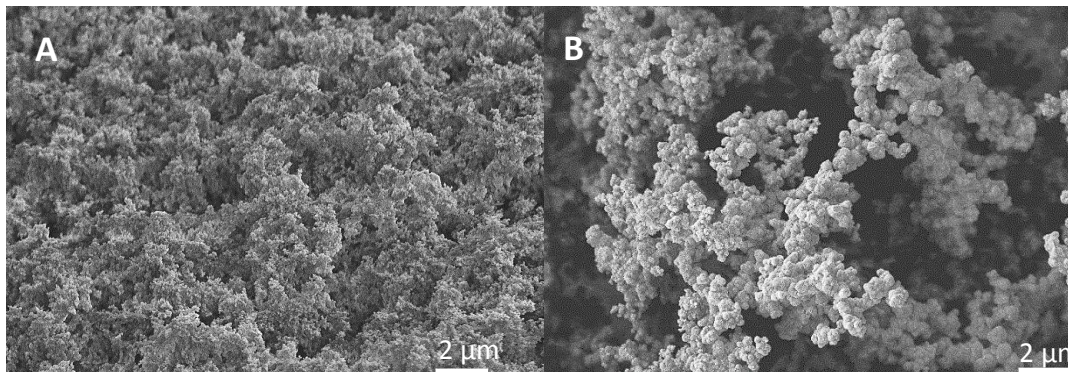


Figura 15 - A-Imagem de SEM de um xerogel com 65%TMOS e 35%APTMS; B-Imagem de SEM de um aerogel com 65%TMOS e 35%APTMS; Ambas têm ampliação de 10 000 x.

É importante referir que já foram desenvolvidas formulações cujos precursores formam um material que, quando seco por APD, não sofre praticamente encolhimento, ou seja, o gel e o material final têm tamanhos aproximados. A estes materiais também se dá o nome de aerogel por apresentarem características semelhantes aos aerogéis obtidos por secagem supercrítica. O facto de não encolherem é indicativo que a rede não foi danificada fisicamente.

Para ultrapassar a dificuldade referida da secagem à pressão atmosférica, foi desenvolvida uma estratégia para retirar a fase líquida do sistema que toma partido das propriedades do estado supercrítico. Nestas condições não há a formação de tensões de capilaridade derivadas dos meniscos formados, uma vez que os fluidos supercríticos não apresentam tensão superficial. Para este tipo de secagem ocorrer é necessário evitar a interseção com a linha de equilíbrio líquido-vapor desde o estado inicial do sistema até se atingir efetivamente a zona supercrítica.

A secagem supercrítica pode ser de dois tipos: secagem supercrítica de baixa temperatura (*low temperature supercritical drying (LTSCD)*) e secagem supercrítica de alta temperatura (*high temperature supercritical drying (HTSCD)*).

Na secagem supercrítica de alta temperatura, o gel é submetido a um incremento de temperatura, a volume constante, o que consequentemente é acompanhado por um aumento de pressão até se chegar à região supercrítica. Após a estabilização do sistema durante algum tempo nesse estado, inicia-se a despressurização do sistema até à pressão ambiente a temperatura constante. É nesta fase que o solvente passa de supercrítico a gasoso sem cruzar a linha de equilíbrio líquido-vapor. Depois do restabelecimento da pressão atmosférica, deixa-se o sistema atingir a temperatura ambiente, obtendo-se o aerogel por esta via.

Na secagem supercrítica de baixa temperatura, a fase líquida é substituída por dióxido de carbono líquido. Há um fluxo contínuo de CO₂ a atravessar o gel que arrasta o solvente. Depois do solvente ser todo trocado, leva-se o CO₂ líquido ao estado supercrítico e despressuriza-se o sistema

até à pressão atmosférica, ficando a amostra seca. É usado CO_2 porque permite que as condições de operação sejam mais seguras, já que o seu ponto crítico é $P_c=73$ atm e $T_c=31^\circ\text{C}$ e não é inflamável. É, também, devido à temperatura crítica do dióxido de carbono que a via é considerada de baixa temperatura.

Em ambas as técnicas de secagem supercrítica, o sistema é sempre levado para além do ponto crítico para garantir que permaneça na zona supercrítica aquando da diminuição de pressão.

A liofilização também contorna um ponto-chave dos diagramas de fases, o ponto triplo. Consiste no congelamento da fase líquida seguido de sublimação da mesma a vácuo. Neste tipo de secagem também não há a formação de meniscos por parte do solvente, mas apresenta outros inconvenientes tais como o tempo de envelhecimento prolongado para a estabilização da rede, troca de solvente para um que possua baixo coeficiente de expansão, a impossibilidade de obtenção de monólitos devido à cristalização do solvente dentro dos poros, entre outros. Assim, este é o método menos usado e obtêm-se criogéis, normalmente na forma de pós.

2.3.3 Funcionalização dos aerogéis

A funcionalização dos aerogéis por modificação de superfície é realizada antes da etapa de gelificação ou após o material estar acabado, ou seja a seguir ao envelhecimento do gel [23].

O primeiro método designa-se como método do co-precursor e passa pela adição de um segundo precursor ou mais. Este vai causar modificações químicas nas partículas primárias que se evidenciam na forma como a rede cresce. Consequentemente, o material apresenta características diferentes das que teria caso fosse usado apenas um precursor, e a modificação dá-se tanto na superfície da rede como no seu interior [23]. Tome-se como exemplo, um material cuja formulação consiste em 100% (molar) de MTMS. Este precursor dá origem a um aerogel hidrofóbico, enquanto que um aerogel com 65%TMOS e 35%MTMS é molhado por água. É de frisar que as percentagens de incorporação de co-precursor são um fator que tem de ser otimizado.

O outro método, designado de derivatização de superfície, atua já sobre o gel envelhecido. Este é colocado em contacto com o agente modificador da superfície numa solução com o agente e um solvente. O método pode sofrer variações, como por exemplo sujeitar o gel a uma reação química que promova a ligação do agente modificador. O processo de modificação da superfície dá-se por difusão mássica, o que leva à necessidade de trocas de solvente que consomem tempo e recursos. Por estas razões, o método do co-precursor é, por regra, mais vantajoso [23]. Note-se que os dois métodos podem ser usados em conjunto.

2.4 Revisão bibliográfica

A adsorção é dos métodos mais eficazes, baratos e simples de usar para a remoção de corantes têxteis e por isso existem inúmeros trabalhos de investigação na área. Esses estudos exploram a utilização de diversos adsorventes como: carvão ativado a partir de fontes renováveis, sólidos resultantes de atividades agrícolas sem qualquer tratamento (p.e. palha de arroz), produtos secundários da indústria (p.e. lamas hidroxiladas), materiais inorgânicos (p.e. argilas), entre outros. Os artigos de revisão publicados por Mustafa *et al.* (2014)[1] e Gupta *et al.* (2009) [10] reúnem uma gama alargada de adsorventes aplicados na remoção de corantes. No entanto nenhum reporta o uso de xerogéis ou de aerogéis apesar do seu imenso potencial.

Wu *et al.* (2004) (1)[24] testaram a adsorção de alaranja de metilo, vermelho de alizarina S, azul brilhante FCF e vermelho de fenol em xerogéis de tetraetoxisilano (TEOS) com e sem viniltrióxido de silício (VTES) como co-precursor e na presença e ausência de brometo de hexadeciltrimetilamónio (CTAB). O papel do VTES é adicionar grupos que permitam interações hidrofóbicas. O facto de ter sido usado um surfactante fez com que a porosidade aumentasse o que levou a um aumento significativo da capacidade de adsorção. O xerogel que resultou melhor foi o que teve as duas funcionalizações exceto para o alaranja de metilo cujos resultados foram inconclusivos [24].

No seguimento do trabalho acima referido, dos mesmos autores (Wu *et al.*, (2004) (2) [25]) outro estudo foi feito onde se realizaram testes de adsorção de vermelho de alizarina S e vermelho de fenol noutras formulações de xerogéis de TEOS. Os materiais adsorventes continham co-precursos como VTES, metiltrióxido de silício (MTES), propiltrióxido de silício (PTES) e feniltrióxido de silício (PhTES), mantendo o uso do surfactante CTAB. A formulação que obteve os melhores resultados foi a que recorreu ao uso de PTES [25].

O estudo de Wu *et al.* (2006) [26] usou xerogéis de TEOS sintetizados sem surfactante e funcionalizados com um dos seguintes co-precursos: PTES, bis(trimetoxisilil)hexano (BTMSH) e bis(trimetoxisililpropil)amina (BTMSPA). Estes materiais foram usados como adsorventes para laranja e vermelho de metilo, vermelho neutro e de fenol, púrpura de bromosol e azul brilhante FCF. A formulação com TEOS e BTMSH com uma área de superfície de $695 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ foi a que resultou melhor [26].

Em todos os estudos de Wu *et al.* [24–26] atrás mencionados, os mecanismos de adsorção são discutidos com base na ocorrência de interações hidrofóbicas, electrostáticas e pontes de hidrogénio, que são influenciadas pelo pH da solução líquida onde o corante está contido bem como pela área superficial e distribuição do tamanho dos poros [24–26]. Na Tabela 5 estão resumidos os melhores resultados destes estudos.

You *et al.* (2006) [27] exploraram xerogéis à base de TEOS com a adição do co-precursor BTSMH para adsorção de azul de bromofenol. A cinética deste sistema é bem ajustada por um modelo de pseudo-segunda ordem. Tanto a isotérmica de Langmuir como a de Freundlich se ajustam bem aos dados experimentais, apresentando a segunda um coeficiente de determinação melhor [27].

É importante acrescentar que nos estudos de Wu *et al.*, o equilíbrio leva vários dias a ser atingido à temperatura ambiente, tendo estes autores usado um tempo de equilíbrio de 6 dias. No trabalho de You *et al.* (2006) [27] esse tempo é superior, sendo 8 dias.

Han *et al.* (2016) [28] realizam testes de adsorção com rodamina B e azul de metileno em aerogéis⁷ hidrofóbicos (MSA) e hidrofílicos (HSA) à base de TEOS com derivatização de superfície com hexametildisilazano (HDMZ) secos à pressão ambiente. O aerogel hidrofílico tem a mesma formulação química que o hidrofóbico, mas foi sujeito a calcinação. Ambos os materiais testados apresentaram capacidades de adsorção máximas acima dos 100 mg g⁻¹ [28]. Na Tabela 5 estão sintetizados os resultados importantes para comparação.

Liu *et al.* (2010) [29] realizaram o primeiro estudo de adsorção de um corante, o azul de metileno, com aerogéis de sílica. Os aerogéis tinham apenas um precursor, o TEOS e foram secos por secagem supercrítica de alta temperatura em que a autoclave é cheia com etanol e pressurizada com CO₂ líquido variando a pressão com que é injetado. Essa pressão tem consequência na textura do aerogel. Os dados experimentais da adsorção são bem ajustados tanto ao modelo de Langmuir como ao de Freundlich, sendo o primeiro mais adequado (coeficiente de determinação mais próximo de 1) para todos os aerogéis. O tempo de equilíbrio foi de 30 horas. Conseguem-se atingir boas capacidades de adsorção máxima, acima de 100 mg g⁻¹, sendo que um dos materiais consegue adsorver acima de 200 mg g⁻¹ [29].

O outro trabalho publicado que também usa aerogéis para adsorção é da autoria de Saad *et al.* (2015) [30] que usa como precursores principais TMOS e TEOS (separadamente) e funcionalização através do método do co-precursor usando feniltrimetoxisilano (PhTMS), PhTES e VTES. O adsorvato é o azul de metileno. A formulação que mostrou ser mais eficaz foi a de TEOS com PhTMS, com capacidade de adsorção máxima de 49,2 mg g⁻¹ obtida por aplicação do modelo de Sips [30].

Não foram encontrados outros dados de trabalhos ou estudos realizados especificamente para aerogéis à base de sílica como adsorventes e corantes como adsorvatos.

A explicação para tal talvez passe pelo facto de que só recentemente foram desenvolvidas tecnologias que permitem a produção à escala industrial de aerogéis e a consequente possibilidade de diminuição do preço. Quando produzidos em laboratório, o custo destes materiais é relativamente elevado e talvez por isso sejam colocados de parte quando se tem em mente

⁷ Os autores do estudo referem os materiais que usaram como aerogéis, mas estes foram secos por APD. Este é um dos casos mencionados na secção 2.3.2.

desenvolver um novo adsorvente. No global, a economia do processo de adsorção recorrendo a aerogéis pode até resultar em poupança por comparação com as técnicas de adsorção empregues habitualmente, pois poderá ser preciso menor quantidade de material para obter a mesma eficácia de remoção do corante (devido à maior capacidade de adsorção do aerogel), para além de que poderá ser facilmente regenerado e reutilizado.

Assim pode afirmar-se que o presente trabalho é pertinente e inovador na perspetiva de desenvolvimento de adsorventes mais eficazes e alternativos ao convencional carvão ativado.

Tabela 5 - Resultados comparativos da revisão bibliográfica.

| Referência | Adsorvente | Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Adsorvato | $q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1}) | Tempo de equilíbrio | Modelo cinético ⁸ |
|-------------------------------------|---|---|-----------------------|---|---------------------|------------------------------|
| Wu et al. (2004) (1) [24] | Xerogel de TEOS com VTES (co-precursor) e CTAB (surfactante) | 515 | Vermelho de alizarina | 30,2 | 6 dias | - |
| | | | Azul brilhante BBF | 18,3 | 6 dias | - |
| | | | Vermelho de fenol | 23,4 | 6 dias | - |
| Wu et al. (2004) (2) [25] | Xerogel de TEOS com PTES (co-precursor) e CTAB (surfactante) | 580 | Vermelho de alizarina | 62,2 | 6 dias | - |
| | | | Vermelho de fenol | 43,3 | 6 dias | - |
| You et al. (2006) [27] | Xerogel de TEOS com BTMSH (co-precursor) | 695 | Azul de bromofenol | 17,7 | 8 dias | Pseudo-2ª ordem |
| Han et al. (2016) [28] | Aerogel ⁷ MSA com TEOS e HMDZ (derivatização de superfície) | 880 | Azul de metileno | 65,7 | 60 min | Pseudo-2ª ordem |
| | | | Rodamina B | 134,3 | 60 min | Pseudo-2ª ordem |
| | Aerogel ⁷ HSA MSA com TEOS e HMDZ (derivatização de superfície + calcinação) | 628 | Azul de metileno | 47,2 | 140 min | Pseudo-2ª ordem |
| | | | Rodamina B | 185,6 | 140 min | Pseudo-2ª ordem |
| Liu et al. (2010) [29] | Aerogel de TEOS $P_{\text{inj}}^{\text{CO}_2}=4,5 \text{ MPa}$ | 949 | Azul de metileno | 218,8 | 30 horas | Pseudo-1ª ordem |
| | Aerogel de TEOS $P_{\text{inj}}^{\text{CO}_2}=6,5 \text{ MPa}$ | 830 | | 133,7 | 30 horas | Pseudo-2ª ordem |
| | Aerogel de TEOS $P_{\text{inj}}^{\text{CO}_2}=8,5 \text{ MPa}$ | 678 | | 111,9 | 30 horas | Pseudo-2ª ordem |
| Saad et al. (2015) [30] | Aerogel de TEOS com PhTMS (co-precursor) | - | Azul de metileno | 49,2 ⁹ | 4 horas | Pseudo-2ª ordem |

⁸ Modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais.

⁹ Pelo modelo de Sips.

3 Parte experimental

3.1 Compostos químicos usados

Para a preparação dos materiais adsorventes foram usados os precursores tetrametil ortosilicato (TMOS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 \geq 98\%$), metiltrimetoxisilano (MTMS, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 98%), (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 97%) e (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (Glymo, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si} \geq 98\%$), os solventes metanol (MeOH, CH_3OH , 99.8%) e dimetilformamida (DMF, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 99,8%), o catalisador hidróxido de amónia (NH_4OH , 25% em água), o agente modificador β -ciclodextrina ($\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}$, $\geq 97\%$) e hidreto de sódio (NaH, 95%), todos da *Sigma-Aldrich*.

Utilizou-se ainda carvão ativado granulado com tamanho compreendido entre 2,38 mm e 4,75 mm (CAG) da *Chemviron*, para comparação do desempenho de adsorção. Em todos os procedimentos usou-se água duplamente destilada.

A solução rubi foi feita usando o corante em pó *Rubi Levafix CA* da *Dystar* (corante rubi), cloreto de sódio (NaCl, $\geq 98\%$) da *Sigma-Aldrich*, hidróxido de potássio (KOH, puro) da *EM CHEMICALS* e água duplamente destilada. Para efetuar a correção do pH para o estudo do efeito do pH na solução recorreu-se a ácido clorídrico (HCl, 32% (m/m)).

A solução azul foi preparada utilizando o corante *Indanthrene Blue CLF* da *Farbchemie Braun* (corante azul), hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\geq 82\%$), cloreto de sódio da *Sigma-Aldrich*, hidróxido de sódio (NaOH, $\geq 98\%$) da *EM CHEMICALS* e água duplamente destilada.

3.2 Preparação dos adsorventes

A preparação do gel foi realizada da mesma forma para todos os materiais sintetizados, alterando apenas os precursores usados. Na Tabela 6 estão resumidas as formulações sintetizadas, a sua designação e o tipo de material produzido.

Tabela 6 - Materiais sintetizados, designação e formulação correspondente.

| Nome | Tipo de material | Precursores usados ¹⁰ |
|-------|------------------|--|
| A-TM | Aerogel | 65%TMOS+35%MTMS |
| A-BCD | Aerogel | 52%TMOS+28%MTMS+20%Glymo+ β -ciclodextrina |
| A-TMG | Aerogel | 52%TMOS+28%MTMS+20%Glymo |
| X-TA | Xerogel | 65%TMOS+35%APTMS |
| A-TA | Aerogel | 65%TMOS+35%APTMS |
| X-MA | Xerogel | 80%MTMS+20%APTMS |

¹⁰ %molar

A nomenclatura dos materiais foi definida da seguinte forma: W-YZ em que W é o tipo de material (X- xerogel ou A- aerogel), Y é o precursor (T- TMOS, M- MTMS) e Z é o co-precursor(es) (A- APTMS, T- TMOS, M-MTMS, G- Glymo), exceto para a formulação que contém β -ciclodextrina, A-BCD.

A síntese é do tipo *one pot*, dando-se num só passo catalisado por base. As razões molares usadas foram Si:MeOH=12 e Si:H₂O=4. Começa-se por misturar, sob agitação magnética, o solvente, metanol, com a solução de catalisador, hidróxido de amónia (1 M). De seguida são adicionados o precursor e os co-precusores. O líquido é depois transferido para seringas onde gelifica ou, caso a gelificação seja muito rápida, permanece no recipiente de mistura (gobelé). Os géis são colocados durante 5 dias numa estufa a 27°C a envelhecer. É a partir deste ponto que o procedimento de síntese difere. As formulações A-TM, A-TMG, X-TA, A-TA e X-MA ficam prontas para serem secas.

As formulações X-TA e X-MA foram secas pela via evaporativa (APD), um dia a 60°C e depois 3 horas a 100°C.

A formulação A-BCD depois do envelhecimento é sujeita a trocas de solvente em que se vai substituindo gradualmente o metanol por dimetilformamida, a cada 8 horas, recorrendo às soluções: i) MeOH:DMF=2:1 (volume); MeOH:DMF=1:2 (volume); MeOH:DMF=0:1 (volume). É feita uma solução de NaH em DMF (1,6 mM) e β -ciclodextrina (1,6 mmol) agitada magneticamente em atmosfera inerte durante 4 horas. Depois o gel é colocado em contacto com essa solução durante 24 horas. De seguida o gel é sujeito a um tratamento térmico a 95°C em atmosfera inerte durante 5 horas. Após esse procedimento, lava-se o gel colocando-o em DMF durante 24 horas. Em seguida volta-se a trocar o solvente DMF para metanol usando as soluções: i) MeOH:DMF=1:2 (volume); MeOH:DMF=2:1 (volume); MeOH:DMF=1:0 (volume). O gel fica então pronto para ser seco. Na Figura 16 está a montagem utilizada para realizar os procedimentos em atmosfera inerte na síntese do material A-BCD.



Figura 16 - Montagem utilizada para garantir atmosfera inerte na síntese do material da formulação A-BCD.

Os géis das formulações A-TM, A-TMG, A-TA e A-BCD são secos por LTSCD. Nesta secagem a amostra de material é inserida numa autoclave. Primeiramente há uma lavagem do gel com um fluxo de metanol a 100 - 150 bar durante 1 hora. Depois disto faz-se passar CO₂ supercrítico com uma pressão entre 120 e 150 bar, que extrai o metanol do material secando-o. Durante esta fase, o sistema é mantido a 50°C. Obtêm-se assim os aerogéis das formulações A-TM, A-TMG, A-TA e A-BCD.

É importante referir-se que apenas se procedeu à moagem de três materiais cujas formulações foram A-TM, A-BCD para realizar os testes de adsorção, pois foram os únicos que se apresentavam como monólitos (A-TM e A-BCD). As partículas moídas têm diâmetro entre 75 µm e 250 µm. Nas restantes formulações o material final já se assemelhava a um pó, não sendo necessário moer.

O carvão ativado em grãos teve de ser lavado com água até que esta saísse límpida.

3.2.1 Caracterização dos adsorventes

De modo a conhecerem-se as principais características dos adsorventes sintetizados (ver Tabela 6) foram aplicadas as seguintes caracterizações: i) potencial zeta; ii) área de superfície e porosimetria; iii) microscopia eletrónica de varrimento (SEM); iv) análise elemental; v) espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e vi) análise térmica.

i) Potencial Zeta

O potencial zeta foi a técnica usada para se determinar a carga das partículas de xero/aerogel e das partículas do corante, de forma a tentar perceber se pode eventualmente existir repulsão entre o adsorvente e o adsorvato. O equipamento usado foi um *Zetasizer Nano ZS* da *Malvern*.

As partículas em solução adquirem carga devido a: i) irregularidades estruturais; ii) existência de grupos ionizáveis que, na presença da água, originam espécies iónicas (ex., grupos amina, hidroxilo, carboxilo); iii) presença de espécies iónicas no meio e que são adsorvidas à superfície dos colóides. A carga leva a que se forme uma dupla camada elétrica à volta da partícula (Figura 17) em que: a camada interna tem contra-íões (carga contrária à da superfície) que estabilizam a carga da partícula e que estão fortemente adsorvidos à superfície da mesma, movendo-se com a partícula; na camada externa há uma mistura dos contra-íões e outros íões (carga igual à da superfície) que formam uma camada difusa ligada por forças eletrostáticas. Estas forças são mais fracas que as da camada interna fazendo com que os íões e contra-íões sejam móveis e não se movimentem com a partícula. O potencial zeta é o potencial da partícula junto ao plano de cisalhamento. Esse plano é o que divide as cargas que se movem com a partícula das que não se movem com a mesma. Como na adsorção as partículas ou moléculas de adsorvato têm essa dupla camada elétrica, importa então saber qual é a sua carga e o seu potencial no plano de cisalhamento.

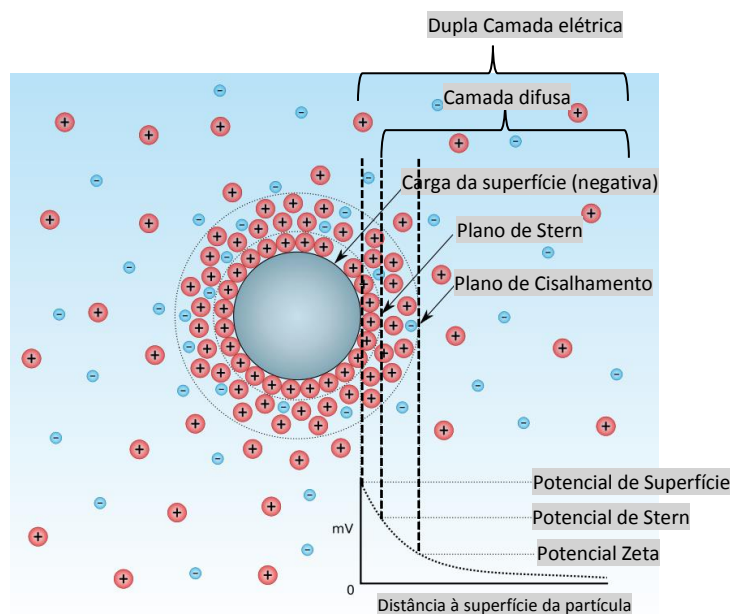


Figura 17 - Esquema da distribuição de cargas na dupla camada elétrica. Adaptado de [53].

A medição do potencial zeta é feita com base na medição da velocidade das partículas ou moléculas quando estas se movem por eletroforese. As partículas ou moléculas que têm carga migram para junto de um dos eléctrodos quando sujeitas a um campo eléctrico. A velocidade com que se deslocam é proporcional à força do campo eléctrico e ao potencial zeta. Assim, por relações matemáticas, é possível determinar-se o potencial zeta.

A preparação da análise consiste em colocar uma determinada quantidade do material (xero/aerogel ou corante) em água duplamente destilada e colocar a mistura sob agitação magnética pelo menos uma hora antes da análise. Depois retira-se parte dessa mistura e insere-se numa cuvete (que contém dois eléctrodos), que por sua vez se coloca dentro do equipamento para realização da análise.

ii) Área de superfície e porosimetria

A área de superfície dos materiais adsorventes sintetizados foi determinada no equipamento *ASAP 2000* da *Micromeritics*, juntamente com a análise de porosimetria (distribuição do tamanho médio e volume dos poros). Analisaram-se apenas as amostras com os melhores resultados de adsorção.

A determinação da área de superfície é feita pela adsorção física de azoto gasoso a 77 K na superfície do sólido a analisar. O equipamento varia a pressão relativa do azoto na célula que contém a amostra até chegar à pressão relativa de 1 ($P/P_0=1$), medindo a pressão de equilíbrio em cada ponto. Deste modo conseguem-se obter isotérmicas de adsorção/dessorção que pela equação de BET e o modelo BJH permitem determinar a área de superfície e a distribuição dos poros, respetivamente.

iii) SEM

A superfície dos xerogéis e dos aerogéis era um aspeto que tinha de ser estudado com mais detalhe neste trabalho, tendo em vista a aplicação dos materiais sintetizados. Para isto, recorreu-se, também à técnica de microscopia eletrónica de varrimento, que permite ver diretamente como é a morfologia, tamanho das unidades estruturais e topografia do material. Foram analisados apenas para alguns dos materiais sintetizados.

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se no bombardeamento de um feixe de eletrões que vai varrendo a superfície a analisar. Devido à interação do feixe com os átomos da amostra, o material emite eletrões secundários que são detetados e permitem a obtenção de uma imagem da superfície.

A amostra é colocada sobre um suporte por meio de uma fita-cola de dupla face de carbono. De seguida o suporte já com a(s) amostra(s) é revestido com um filme de ouro por deposição física de vapor. O revestimento é necessário devido à baixa condutividade elétrica dos xerogéis e dos aerogéis, característica que impede uma boa observação da amostra pela acumulação de eletrões secundários na sua superfície.

O equipamento usado foi um microscópio *MERLIN (FESEM)* da marca *ZEISS*.

iv) Análise elemental

De modo a confirmar a composição química de alguns materiais sintetizados foi realizada análise elemental.

Esta técnica usa os gases resultantes da combustão completa da amostra (CO_2 , H_2O , N_2 e SO_2) que atravessam uma coluna cromatográfica para determinar a percentagem total de carbono (C), hidrogénio (H), enxofre (S) e azoto (N) que o material da amostra contém. A combustão realiza-se em atmosfera de hélio com alimentação de oxigénio puro.

O oxigénio é determinado por pirólise e quantificação dos gases resultantes (N_2 , H_2O , CH_4) após separação numa coluna cromatográfica.

O equipamento usado foi um *EA 1108 CHNS-O* da *Fisons Instruments* e as amostras tiveram de ser previamente moídas e colocadas em cápsulas de estanho.

v) FTIR

No decorrer deste trabalho recorreu-se várias vezes ao uso de FTIR de forma a determinar a estrutura química dos aerogéis sintetizados e descobrir os grupos funcionais presentes nos corantes estudados.

A técnica de FTIR baseia-se na transição entre estados vibracionais e rotacionais por excitação com radiação infravermelha de espectro médio. A excitação induz alteração na frequência de

vibração das ligações da molécula ou composto, o que se reflete na alteração do seu momento dipolar. A energia que é absorvida por cada ligação química é única, permitindo assim associar a cada frequência de vibração uma ligação química [31].

As análises foram realizadas com 64 scans e resolução de 4 cm^{-1} , no modo *attenuated total reflectance (ATR)* do equipamento *FT-IR/NIR Spectrometer Frontier* da *PerkinElmer* e as amostras foram previamente moídas. As indexações dos picos dos espectros de FTIR são feitas recorrendo às tabelas presentes em [32–34].

vi) Análise termogravimétrica

Para averiguar a estabilidade térmica e inferir sobre a composição química dos materiais sintetizados recorreu-se à técnica de análise termogravimétrica (TGA), a qual consiste na medição da perda de massa com o aumento de temperatura.

O teste foi realizado com uma velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até 1000°C no equipamento *SDTQ600* da *TA Instruments*.

3.3 Preparação das soluções dos corantes

Durante o decurso deste trabalho foi necessário realizar várias soluções de corante com diferentes concentrações. Estas foram preparadas retirando um dado volume de uma solução-mãe e diluindo-o em água. Para o estudo do efeito do pH na adsorção foi ainda necessário efetuar a correção do pH recorrendo a ácido clorídrico a 1 M.

Assim, descreve-se a seguir o procedimento para preparação das soluções-mãe para cada corante, baseado no procedimento industrial de tingimento.

Rubi Levafix CA

A preparação da solução-mãe do corante rubi começa com a mistura das massas de corante, de cloreto de sódio e de hidróxido de potássio em água duplamente destilada à temperatura ambiente. De seguida aquece-se a solução até aos 60°C num banho com água durante 45 minutos. As diluições são realizadas quando a solução já se encontra arrefecida no mesmo dia. Na Figura 18 pode ver-se um conjunto de soluções do corante rubi usadas.



Figura 18 - Soluções do corante rubi com concentrações de 1 mg L^{-1} , 5 mg L^{-1} , 10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} e 80 mg L^{-1} , respetivamente.

Na Figura 19 estão as soluções do corante rubi com pH=2 usadas no estudo do efeito do pH na adsorção.



Figura 19 - Soluções do corante rubi com pH=2 e concentrações de 1 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹, 20 mg L⁻¹, 40 mg L⁻¹ e 80 mg L⁻¹, respetivamente.

Indanthrene Blue CLF

A solução-mãe do corante azul é preparada à temperatura ambiente juntando-se o corante azul, cloreto de sódio, hidróxido de sódio e por fim hidrossulfito de sódio e água duplamente destilada. Depois coloca-se a solução num banho de água de forma a ficar entre 45°C e 50°C durante 45 minutos. As soluções são usadas no dia seguinte, sempre com a cor azul, como se pode ver na Figura 20, de forma a manter as condições experimentais.



Figura 20 - Soluções do corante azul com concentrações de 1 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹, 20 mg L⁻¹, 40 mg L⁻¹ e 80 mg L⁻¹, respetivamente.

3.3.1 Caracterização das soluções de corante

Para se obter informações sobre a composição e estrutura químicas, quantificar e analisar a estabilidade dos corantes, foram realizadas as seguintes caracterizações: i) espectroscopia de UV-VIS (ultravioleta-visível); ii) potencial zeta; iii) FTIR.

i) Espectroscopia de UV-VIS

A técnica de espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-VIS) neste trabalho serviu para determinar a concentração de corante na fase líquida nos testes de adsorção e também permitiu tirar conclusões sobre a estabilidade das soluções com o corante azul.

A espectroscopia de UV-VIS é uma técnica em que se faz incidir radiação ultravioleta e visível na amostra para analisar a absorção de energia envolvida em transições eletrónicas do analito (neste trabalho os corantes) num dado comprimento de onda. Se for analisada uma gama de comprimentos de onda obtém-se um espectro de absorção.

O equipamento usado foi o T70 da PG Instruments que mede a intensidade da radiação incidente (I_0) e a intensidade da radiação transmitida (I). Estas que podem ser relacionadas através da absorvância (equação 17).

$$A = -\log (I / I_0) \quad (17)$$

De forma a quantificar a concentração de analito recorre-se à lei de Beer (equação 18)

$$A = \alpha l C \quad (18)$$

em que A é a absorvância, α é a absortividade ($L \text{ mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), l é o comprimento do percurso ótico (= largura da cuvete, cm) e C é a concentração do analito (mg L^{-1}).

A lei de Beer apresenta algumas limitações. Para garantir a sua validade é necessário assegurar que:

- i) se usam baixas concentrações de analito para evitar que a absorção por cada molécula seja afetada pela presença das restantes (muito próximas); Assim, é importante que a absorvância seja inferior a 1, de forma a não ultrapassar o limite de linearidade da lei de Beer;
- ii) a radiação incidente na amostra tem de ser o mais monocromática possível;
- iii) a concentração do analito na amostra tem de se manter inalterável.

Deste modo, para determinar a concentração de corante é preciso construir uma curva de calibração. Para ambos os corantes o procedimento foi igual e consistiu na diluição de determinados volumes retirados da solução-mãe com água para obter soluções-padrão com 1 mg L^{-1} , 5 mg L^{-1} , 10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} e 80 mg L^{-1} . Depois varreu-se o espectro de comprimentos de onda na gama entre 400 e 800 nm de forma a encontrar o comprimento de onda de máxima absorção. O branco utilizado foi água duplamente destilada. Por fim registaram-se as absorvâncias de cada solução e obteve-se a relação da absorvância com a concentração de corante por ajuste linear. Nas Figura 21 e Figura 22 podem ver-se os pontos usados na calibração bem como a curva de calibração para ambos os corantes.

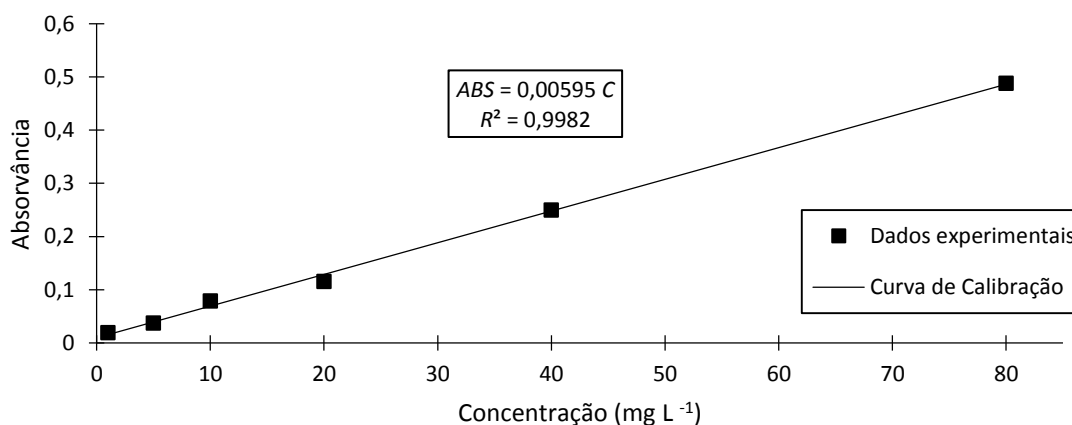


Figura 21 - Curva de calibração para o corante azul e dados experimentais usados para a sua construção. ($\lambda_{\text{máx}}=604 \text{ nm}$)

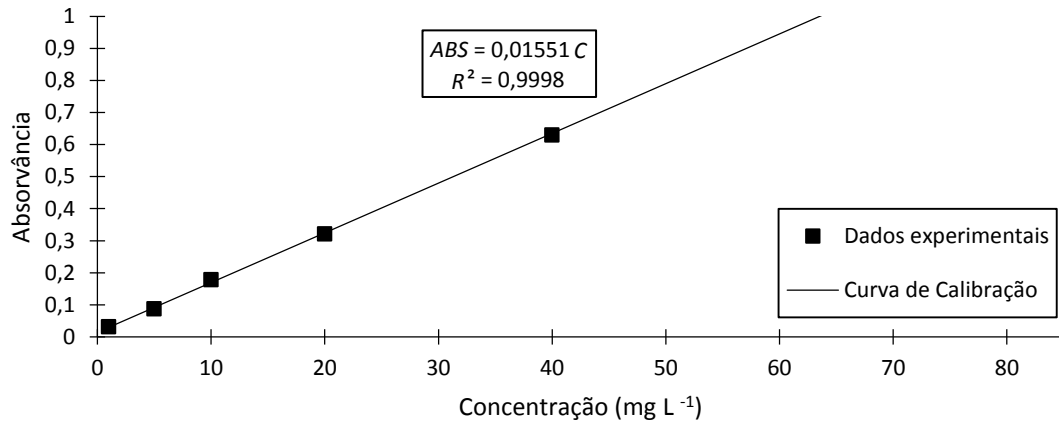


Figura 22 - Curva de calibração para o corante rubi e dados experimentais usados para a sua construção. ($\lambda_{\text{máx}}=515$ nm)

Para o teste do efeito do pH na adsorção foi necessário realizar-se outra curva de calibração, pois introduziu-se HCl na solução para acertar o pH em 2. Assim, o procedimento foi igual ao descrito atrás com o acréscimo de adição de algumas gotas de uma solução de HCl a 1 M previamente preparada a partir de uma mais concentrada (32% (m/m)). O branco usado foi uma solução de água duplamente destilada cujo pH foi corrigido para 2 com a solução de HCl atrás referida. Na Figura 23 podem ver-se os pontos usados na calibração, bem como a curva de calibração para esta situação.

É de referir que, para se analisar uma amostra líquida por UV-VIS, esta tem de estar isenta de partículas, pois as partículas dispersam a luz influenciando a medição da radiação transmitida. Assim, para se analisar a concentração de corante na solução após adsorção foi necessário usar filtros de seringa com membrana de PTFE¹¹ e tamanho de poro de 0,45 μm (CHROMAFIL Xtra PTFE-45/25), para que as partículas de material adsorvente não interferissem na medição.

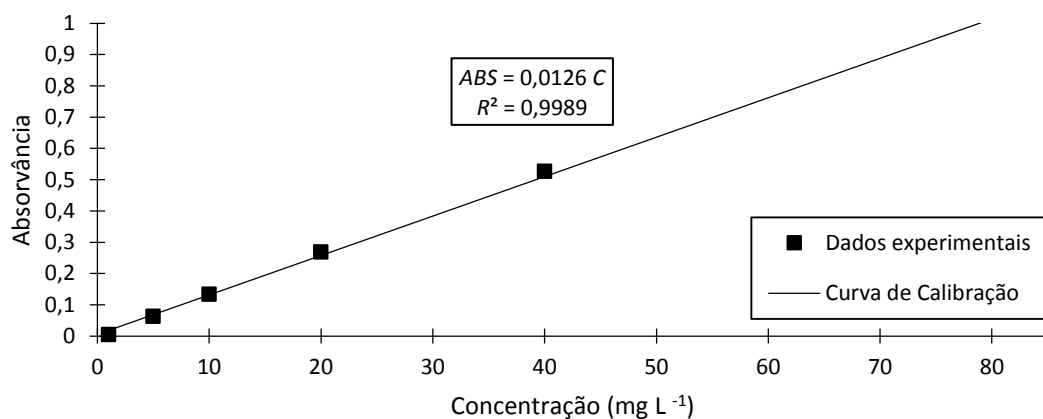


Figura 23 - Curva de calibração para o corante rubi em solução com pH=2 e dados experimentais usados para a sua construção. ($\lambda_{\text{máx}}=508$ nm).

¹¹ É de notar que não foram usados filtros com membranas de celulose pois o corante poderia tingir a membrana influenciando a sua medição.

ii) Potencial zeta

Na secção 3.2.1 explicaram-se as razões que levam a que seja importante a determinação do potencial zeta dos corantes, bem como o procedimento de medida adotado.

iii) FTIR

Para se ter uma ideia da estrutura das moléculas do corante rubi e do corante azul utilizou-se a técnica de FTIR para determinar as ligações químicas presentes. Tanto o princípio de funcionamento da técnica como preparação das amostras a analisar está descrito na secção 3.2.1. As indexações dos picos dos espectros de FTIR são feitas recorrendo às tabelas presentes em [33–35].

3.4 Testes de Adsorção

De forma a avaliar o potencial de desempenho de adsorção de cada adsorvente, foi sempre realizado um teste preliminar em que se colocava uma amostra ou uma pequena quantidade de adsorvente em contacto com a solução de corante a 10 mg L^{-1} e 80 mg L^{-1} , sendo o resultado meramente indicativo.

Todos os restantes testes de adsorção foram realizados em modo *batch* sob agitação num agitador orbital (*Heidolph – REAX 20*) a 16 rpm.

3.4.1 Adsorção em equilíbrio

De modo a estudar a interação corante/adsorvente, foram realizados testes de adsorção variando a concentração inicial de corante. As concentrações usadas foram 10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} , 60 mg L^{-1} e 80 mg L^{-1} . Os adsorventes usados foram A-TM, A-BCD, A-TMG, X-TA, A-TA, X-MA e carvão ativado granulado. A razão líquido-sólido (L/S) usada foi de 250. O tempo de contacto entre a solução de corante e o adsorvente foi de 24 horas.

3.4.2 Cinética de adsorção

As cinéticas de adsorção foram realizadas apenas para os materiais da formulação química com melhores resultados X-TA e A-TA. As cinéticas foram efetuadas para a concentração de corante de 40 mg L^{-1} , para ambos os materiais.

Para a obtenção dos dados cinéticos, colocou-se o adsorvente em contacto com a solução de corante em vários frascos de vidro e foi-se retirando cada frasco consoante o tempo de contacto definido para o mesmo. Os tempos de contacto foram 3, 6, 10, 20, 40, 90, 180 e 360 minutos. Manteve-se o valor da razão líquido-sólido dos testes de equilíbrio.

3.4.3 Efeito do pH

Após se ter determinado o tempo de equilíbrio testou-se a adsorção em equilíbrio com esse tempo de contacto e com a solução de corante a pH=2 para avaliar o efeito do pH na capacidade de adsorção. O pH foi corrigido com uma solução de HCl, 1M, conforme descrito já na secção 3.3.

3.4.4 Regeneração do adsorvente

Para determinar se os materiais testados podem ou não ser regenerados, experimentaram-se três tipos de regeneração: i) regeneração térmica; ii) regeneração química; e iii) regeneração por radiação ultravioleta. No entanto, só se realizaram outros ciclos de adsorção na via química para provar que o adsorvente voltava a adsorver. Apenas foram sujeitos à regeneração os materiais da melhor formulação para as concentrações de 10 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹ de corante.

Para qualquer das regenerações, em primeiro lugar realizou-se uma adsorção como está descrito na secção 3.4.1 e registou-se a quantidade adsorvida. Para separar o adsorvente da solução remanescente, procedeu-se à centrifugação da suspensão a 7000 rpm durante 3 minutos seguida de rejeição da fase líquida. Depois secou-se o adsorvente na estufa durante 4 horas a 70°C.

Para testar a regeneração térmica, realizou-se o procedimento acima e depois colocou-se o adsorvente numa estufa a 100°C durante 3 horas de modo a averiguar se o adsorvente mudava de cor ou não.

O procedimento da regeneração por radiação UV foi em tudo igual ao da regeneração térmica, mas em vez de se colocar o adsorvente numa estufa, colocou-se numa câmara onde são emitidos raios UV durante 30 minutos.

A regeneração química foi realizada a seguir à adsorção, centrifugação e secagem do adsorvente como acima descrito. Após isto, colocou-se o adsorvente saturado em contacto com uma solução de HCl a 1 M, usando uma razão L/S de 250 (igual à adsorção), durante 3 horas. De seguida, para avaliar a capacidade do adsorvente para ser reutilizado múltiplas vezes, efetuaram-se 4 ciclos de adsorção-dessorção.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos adsorventes

Para caracterizar os materiais adsorventes sintetizados começou-se por realizar a medição do potencial zeta, cujos resultados se encontram na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados obtidos para o potencial zeta dos adsorventes sintetizados.

| Potencial Zeta (mV) | | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| A-TM | A-TMG | A-BCD | X-MA | X-TA |
| -20,50 | 17,37 | 12,27 | 35,31 | 22,67 |

Comparando o sinal do valor do potencial zeta das formulações A-TM e da A-TMG (Tabela 7), e sabendo que estas formulações são diferentes apenas porque a segunda tem o Glymo como co-precursor, para além de ter TMOS e MTMS (como A-TM), pode então dizer-se que o que causa a diferença do sinal do potencial zeta é a presença do co-precursor Glymo. A carga superficial negativa das partículas do aerogel A-TM justifica-se por ter maior quantidade do precursor TMOS, porque quando se utiliza este precursor para sintetizar o material muitas das terminações da rede de sílica apresentam o grupo hidroxilo. Um grande número destas ligações parece contribuir para um potencial zeta negativo, o que pode resultar de um equilíbrio de ionização destes grupos. Contrariamente, quando se usa MTMS formam-se terminações metilo na rede, que não são ionizáveis em água. Olhando para os valores do potencial zeta para as formulações X-MA e X-TA, pode reparar-se que têm o mesmo sinal. No entanto, o valor do potencial é mais baixo para o X-TA devido à presença de TMOS, como referido anteriormente.

Não se mediu o potencial zeta para a formulação A-TA, pois a composição química desta formulação seria igual à X-TA, sendo plausível assumir que o sinal das cargas superficiais é igual para os dois materiais.

Para confirmar a composição química dos melhores adsorventes testados, submeteu-se a formulação X-TA e A-TA a análise elemental. De forma a determinar a composição química teórica da rede de sílica resultante de uma mistura de 65% do precursor TMOS e 35% do co-precursor APTMS, tem-se em conta as redes formadas pelos dois precursores e supõe-se a condensação completa dos mesmos. Neste cálculo desprezam-se os grupos não condensados (-OH) dos terminais da rede.

Os cálculos para as percentagens mássicas teóricas dos elementos presentes na rede de sílica encontram-se no ANEXO A.

Teoricamente, a estrutura química para o xerogel e para o aerogel é igual. Por isso, as percentagens mássicas dos elementos que participam na rede são iguais. No caso destes materiais a

composição química média da rede é $\text{SiO}_{1,8}\text{C}_{1,1}\text{H}_{2,8}\text{N}_{0,4}$. A Tabela 8 resume os resultados obtidos para a composição mássica (%) teórica e experimental dos materiais analisados.

Tabela 8 - % mássicas teóricas e obtidas por análise elemental para os adsorventes X-TA e A-TA.

| Material testado | X-TA | | | A-TA | | |
|---------------------------------------|---------|------------|-------|---------|------------|-------|
| | Carbono | Hidrogénio | Azoto | Carbono | Hidrogénio | Azoto |
| $\%(m/m)_{\text{teórica}}$ | 16,25 | 3,64 | 6,32 | 16,25 | 3,64 | 6,32 |
| $\%(m/m)_{\text{experimental}}$ | 16,87 | 4,14 | 5,55 | 15,27 | 4,01 | 5,20 |
| Erro relativo¹² (%) | 3,8 | 13,7 | 12,2 | 6,0 | 10,0 | 17,7 |

Não se apresenta o elemento oxigénio porque o equipamento de análise elemental opera a uma temperatura (1070°C) que não permite a cisão das ligações siloxano no forno de pirólise. Assim, na possibilidade de se ter o valor da quantidade de oxigénio, este seria correspondente ao oxigénio presente na ligação –OH das terminações da rede. Dado que nessas terminações também existe hidrogénio (H), a quantidade experimental deste elemento é sempre superior à teórica e o erro relativo é significativo. Isto acontece porque só são contabilizados para o cálculo da quantidade teórica, os átomos de hidrogénio presentes no interior da estrutura, desprezando os que estão nas extremidades da rede e os que estão presentes nos resíduos de catalisador básico não removido.

Para o elemento azoto verifica-se que as quantidades experimentais e as teóricas são significativamente diferentes. Como a estrutura química teórica para a rede siloxano prevê uma baixa proporção de azoto para silício (0,4:1) e os reagentes usados na síntese são praticamente puros, a diferença entre o valor teórico e experimental só pode ser explicada por poder haver alguma segregação e remoção por lavagem de precursor APTMS que não reagiu, em pequenas quantidades, por ser menos reativo que o TMOS [36]. A percentagem de carbono presente nos materiais é a que mais se aproxima da prevista teoricamente e é semelhante para os dois materiais. A partir destes dois aspetos e pela semelhança entre as quantidades mássicas dos átomos dos dois materiais pode concluir-se que as suas estruturas químicas são iguais, como se pressuponha inicialmente. Além disso, pode concluir-se que a condensação foi aproximadamente completa.

Por fim, para terminar de caracterizar os aspetos químicos dos adsorventes mais relevantes para este trabalho (X-TA e A-TA) recorreu-se à técnica de FTIR. Nestes materiais, a rede de sílica é constituída por ligações Si-O-Si no seu interior e por grupos Si-OH e $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ nas suas extremidades. Para provar que estas ligações e grupos existem na estrutura siloxana, recorreu-se ao

¹² O erro relativo calcula-se da seguinte forma: $\text{Erro relativo (\%)} = \left| \frac{\%(m/m)_{\text{experimental}} - \%(m/m)_{\text{teórica}}}{\%(m/m)_{\text{teórica}}} \right| \times 100$.

espectro de FTIR dos materiais da Figura 24.

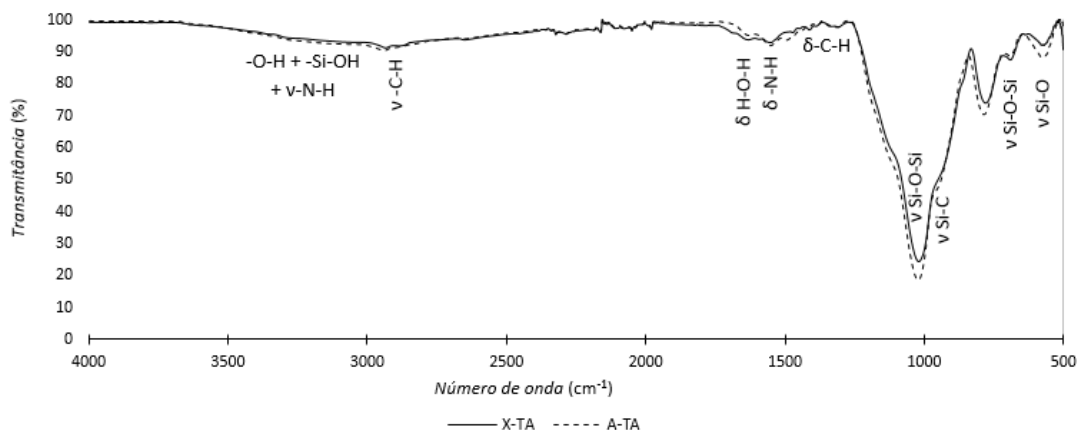


Figura 24 - Espectros de FTIR-ATR dos materiais X-TA e A-TA.

Comparando os dois espectros de FTIR dos materiais X-TA e A-TA, a sua sobreposição é notável. Isto reforça a conclusão retirada da análise elemental de que os dois materiais (X-TA e A-TA) têm estrutura química muito idêntica. As terminações da estrutura tridimensional (Si-OH e o grupo amina) e o grupo hidroxilo da água adsorvida evidenciam-se pela presença de um abaixamento da linha de base entre 3000 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} havendo sobreposição dos picos associados a cada ligação. Confirma-se a presença de água no pico situado na região dos 1639 cm^{-1} . A vibração de deformação de -NH observa-se em 1554 cm^{-1} . As ligações -CH que derivam do uso de APTMS estão patentes nos picos decorrentes das suas vibrações de estiramento na região dos 2942 cm^{-1} e de deformação em 1464 cm^{-1} e 1333 cm^{-1} . As ligações Si-C são indicadas pelo pico em 948 cm^{-1} estando parcialmente sobreposto com o pico resultante do estiramento de Si-O-Si.

A ligação do interior da rede, Si-O-Si, gera picos na gama entre 680 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} resultantes de vibrações de estiramento. Por vezes a rede de sílica apresenta defeitos. Estes foram detetados pela presença de um pico em 574 cm^{-1} .

Note-se que todos os picos e bandas que evidenciam a presença de ligações são sempre pouco intensos relativamente ao pico da ligação Si-O-Si, pois estão sempre presentes num número consideravelmente menor.

Os resultados da análise elemental e da técnica FTIR são concordantes e confrontando-os pode confirmar-se a estrutura química da rede. A baixa presença de grupos OH confirma também uma condensação completa dos precursores.

Os materiais sintetizados só com o TMOS como precursor são hidrofílicos e degradam-se quando colocados em água. Como os materiais X-TA e A-TA têm maior percentagem de TMOS do que APTMS, e o APTMS também contribui para a hidroflicidade do material, foi necessário provar-se que o material não se degrada quando colocado em contacto com água. Para isso, colocou-se uma determinada quantidade de amostra em contacto com água duplamente destilada e agitou-se

durante algumas horas. Depois filtrou-se a mistura com um filtro de seringa e, de seguida, analisou-se a água. No caso de haver degradação do material, existiriam partículas muito pequenas de sílica na água e esperar-se-iam picos proeminentes no espectro de FTIR devido às vibrações das ligações químicas características da sílica. Os espectros de FTIR obtidos são os que se encontram na Figura 25.

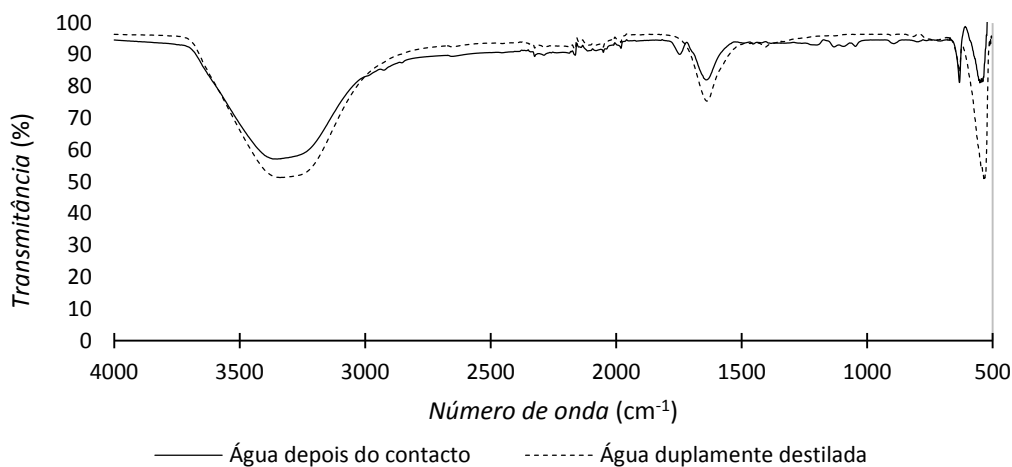


Figura 25 - Espectros de FTIR-ATR obtidos para água duplamente destilada e água duplamente destilada depois do contacto com o material X-TA.

Avaliando os espectros da Figura 25, a sobreposição dos dois espectros e a posição coincidente dos picos leva a crer que não há a presença evidente de partículas de sílica na água podendo afirmar-se que o material não se degrada significativamente.

Este teste não foi realizado para o A-TA porque a composição química de X-TA e A-TA é a mesma.

A partir da análise ASAP 2000 determinou-se a área de superfície dos materiais que melhor resultaram nos testes de adsorção. A Tabela 9 resume esses resultados.

Tabela 9 - Área de superfície e diâmetro médio dos poros dos materiais X-TA e A-TA.

| Modelo | BET | | | BJH |
|--------|--|------|----------------|-------------------------------|
| | Área de superfície (m ² g ⁻¹) | C | R ² | Diâmetro médio dos poros (nm) |
| X-TA | 62,7 ± 0,7 | 56,3 | 0,999 | 9,1 |
| A-TA | 5,1 ± 0,01 | 37,4 | 0,999 | 6,7 |

Na Figura 26 estão representadas as isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto.

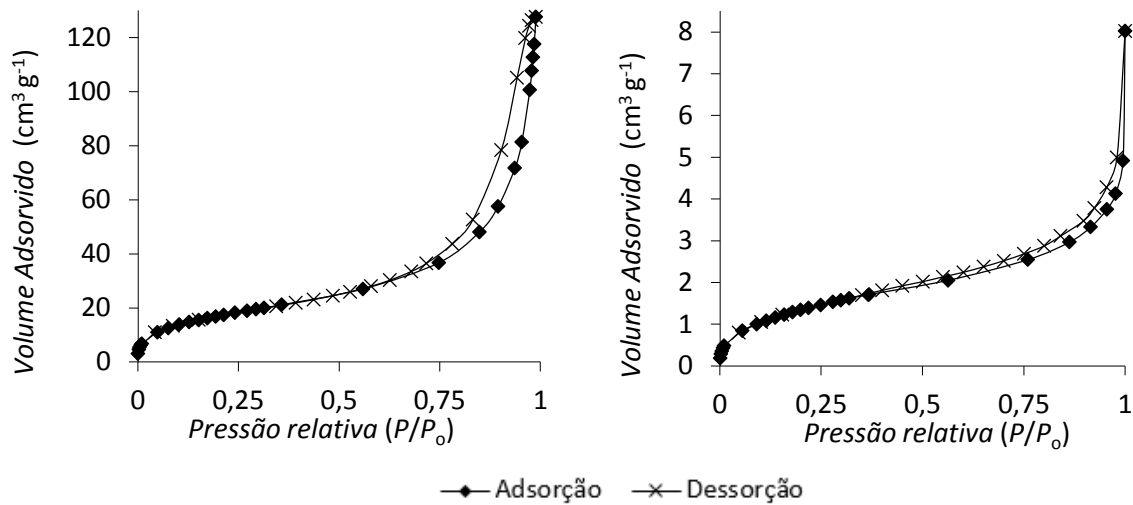


Figura 26 - Isotérmicas de adsorção e dessorção de X-TA (à esquerda) e A-TA (à direita).

A partir da Figura 26 pode ver-se que as isotérmicas para ambos os materiais são do tipo IV (com ciclo de histerese), típicas de materiais mesoporosos.

A partir da Tabela 9 é possível constatar-se que a área de superfície do aerogel é muito inferior à típica dos aerogéis de sílica e a área do xerogel também é relativamente baixa. Isto acontece porque o grau de condensação é muito extenso levando à formação de partículas grandes e compactadas pelo efeito catalítico da amina comparativamente a aerogéis e xerogéis de sílica sintetizados sem precursores que contenham o grupo amina [36].

Comparando agora os dois materiais entre si, pode ver-se que a área de superfície obtida é substancialmente diferente entre ambos, sendo superior no xerogel. Tal facto é contraditório com o esperado, contudo pode ser justificado. O gel que esteve na origem do xerogel foi seco no mesmo recipiente em que foi sintetizado deixando a rede de sílica intacta, enquanto que o gel que deu origem ao aerogel teve de ser transferido para a autoclave quebrando-se parte da rede de sílica e ficando com o aspeto de uma *mousse*. Nas imagens SEM da Figura 27 pode observar-se a diferença de estruturas do xerogel e do aerogel da formulação de TMOS e APTMS. Estas reforçam o facto de a área de superfície ser mais elevada para o xerogel.

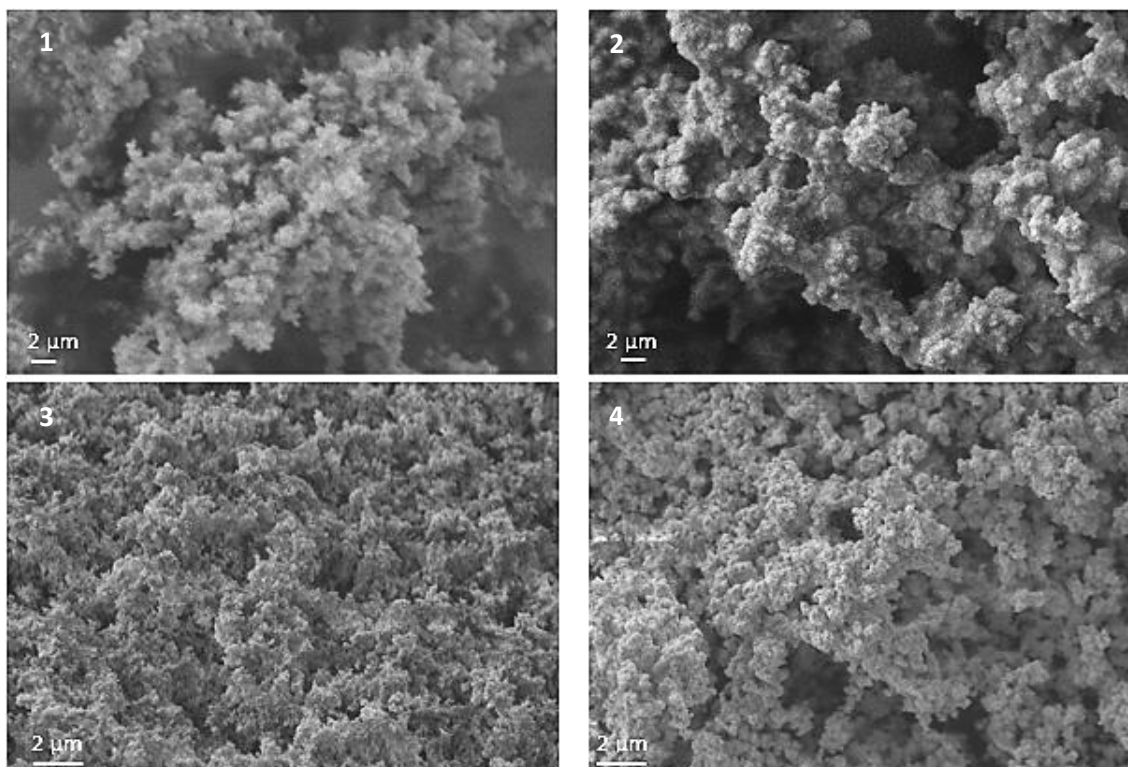
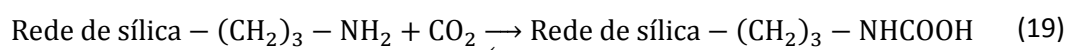


Figura 27 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento dos materiais: 1- X-TA ampliado 50 000x ; 3- X-TA ampliado 10 000x ; 2- A-TA ampliado 50 000x; 4- A-TA ampliado 10 000x;

Pela observação das imagens de SEM consegue ver-se, em ambos os materiais, uma estrutura tridimensional formada por partículas secundárias ligadas entre si.

Comparando as imagens dos dois materiais, observa-se que a estrutura do xerogel é mais fechada que a do aerogel e que é mais ramificada, podendo por aqui perceber-se visualmente o porquê de áreas tão diferentes. As unidades estruturais do aerogel são significativamente superiores às do xerogel. Tal diferença, teoricamente, não deveria ser observada, já que os géis que dão origem aos dois materiais são exatamente iguais. Assim deduz-se que as partículas secundárias cresceram depois do envelhecimento, mais especificamente, durante a secagem supercrítica. Este crescimento pode possivelmente ser explicado pela reação do grupo amina (primária) presente nalgumas extremidades da rede de sílica com o CO₂ supercrítico. Não foi encontrada nenhuma reação aplicada a aerogéis de sílica no entanto encontraram-se reações que descrevem a absorção de CO₂ recorrendo a soluções com aminas primárias [37]. De modo análogo pensa-se, com algumas reservas, que a reação que ocorre é a que se segue:



Assim, as terminações -OH da terminação carbamato (uretano) podem reagir com as terminações próximas de Si-OH, por analogia das reações entre carbamato e álcoois [36], levando a um aumento do tamanho das unidades estruturais.

Olhando para as imagens com maior ampliação, vê-se que o aerogel tem macroporos bem definidos (zonas mais escuras) resultantes não só do processo de secagem (passagem do CO₂ com alta pressão pela estrutura) como da quebra da estrutura referida anteriormente. Também consegue ver-se que o xerogel tem poros mais regulares e mais pequenos.

A distribuição do tamanho dos poros obtida pela análise ASAP encontra-se na Figura 28.

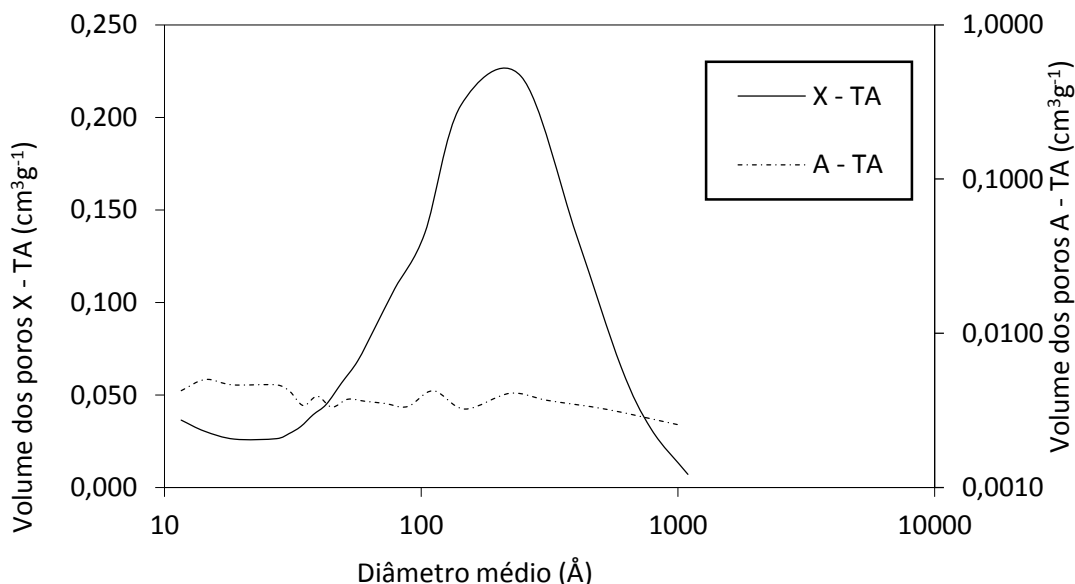


Figura 28 - Distribuição do tamanho dos poros para X-TA e A-TA.

Pela observação da Figura 28, pode concluir-se que tanto o xerogel como o aerogel apresentam meso e macroporos. O perfil da curva referente ao X-TA é muito aproximado ao de uma distribuição normal. Também é possível ver-se que o volume de poros do aerogel é substancialmente inferior ao do xerogel. Para o aerogel este volume e conseqüente, diâmetro médio dos poros não são realistas por não terem em consideração os macroporos, muito dominantes nesta amostra. De facto, a técnica usada está limitada a poros com tamanhos compreendidos entre 20 Å e 1000 Å. Pela avaliação da imagem de SEM para a amostra A-TA (Figura 27), observam-se muitos macroporos de tamanho superior a 1000 Å.

Na Figura 29 pode examinar-se a morfologia de superfície dos adsorventes A-BCD e A-TM em comparação com a de X-TA e A-TA.

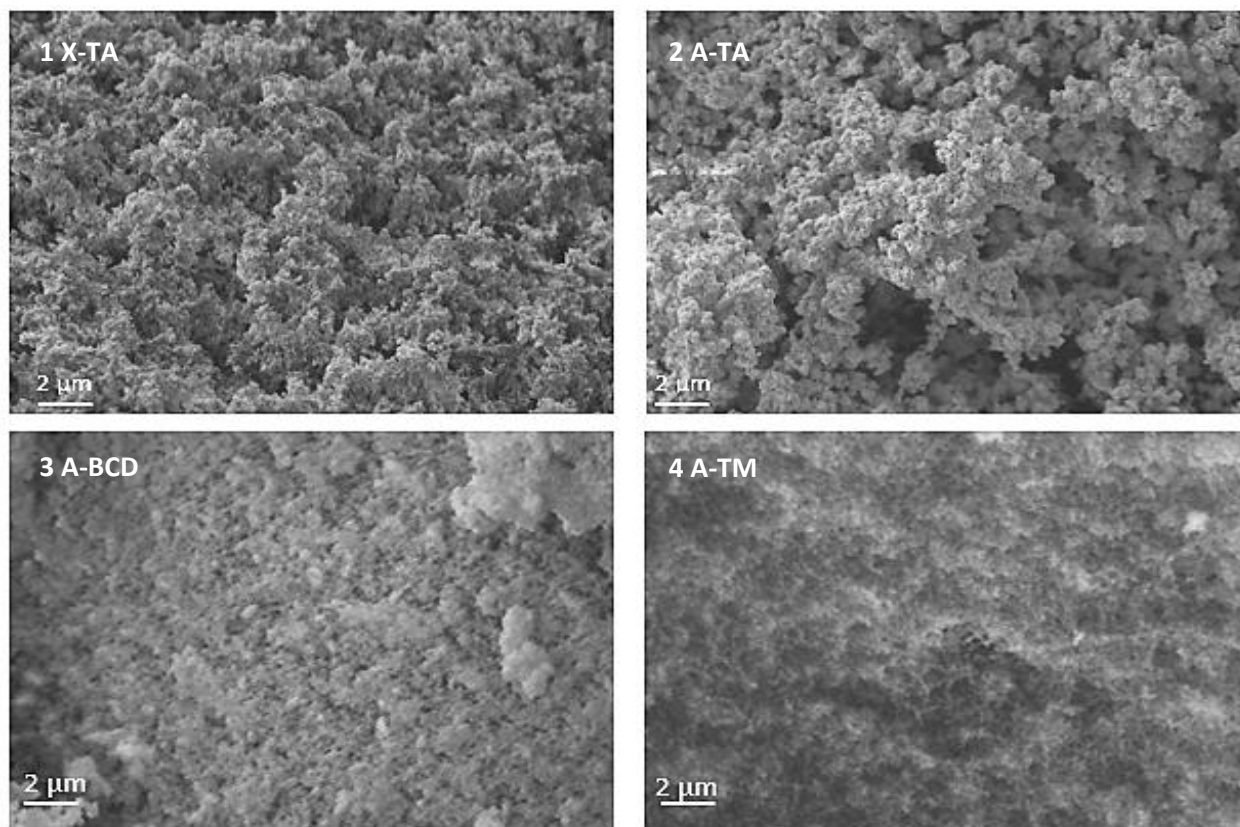


Figura 29 - Imagens de microscopia eletrónica de varrimento com ampliação de 50 000X dos materiais :1- X-TA; 2- A-TA; 3- A-BCD; 4- A-TM.

Pela Figura 29 nota-se que as estruturas dos aerogéis A-BCD e A-TM são muito fechadas até mesmo mais que a do xerogel X-TA. A morfologia da superfície de A-TM é muito compacta. A estrutura desse material é muito condensada o que pode ser explicado pelo uso de TMOS em maior quantidade que MTMS. Pode ver-se uma ligeira diferença entre a compactação da estrutura de A-BCD e A-TM sendo a primeira ligeiramente menos compactada com mais unidades estruturais mais bem definidas. Esta dissemelhança é explicada pela pequena adição de Glymo como co-precursor que possui um grupo pendente relativamente grande. Isto obriga a rede a conformar-se de forma a poder inseri-lo na sua estrutura. A β -ciclodextrina no material é apenas um agente modificador de superfície e não participa diretamente na construção da rede, pois só se liga à mesma no final desta estar formada.

Pela observação das imagens e olhando só para o aspeto estrutural físico é de facto expectável que o adsorvente com melhor performance seja o A-TA de entre estes quatro por ser mais aberto.

De modo a investigar as alterações estruturais decorrentes da adsorção do corante rubi, analisou-se por SEM uma amostra de A-TA sujeita a um teste de adsorção com uma solução de 40 mg L⁻¹. As imagens obtidas são as da Figura 30.

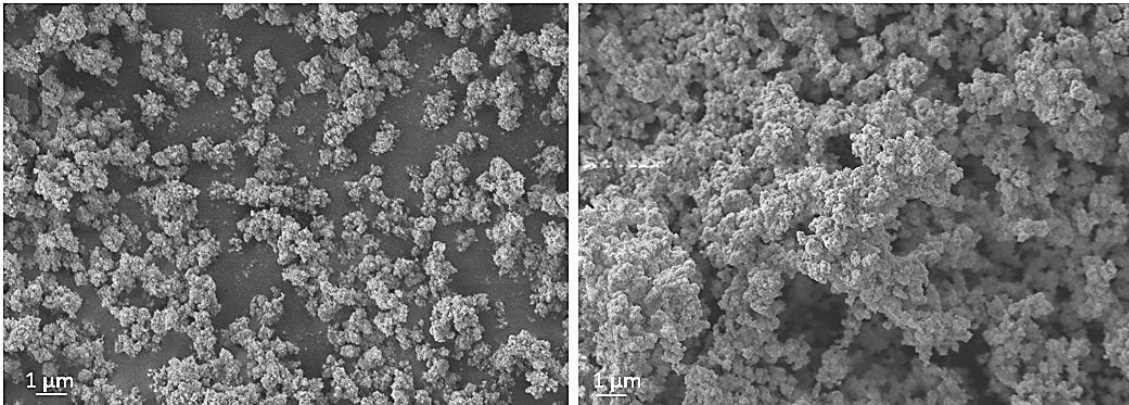


Figura 30 - Imagens de SEM do material A-TA sujeito a adsorção (à esquerda) e não sujeito a adsorção (à direita).

A principal diferença que se observa é a fragmentação da estrutura. Isto acontece porque há a degradação da rede devido ao pH alcalino da solução de corante e devido à agitação do processo de adsorção.

Uma vez que se pensa que a β -ciclodextrina pode ter um papel determinante na adsorção dos corantes, foi necessário provar-se que esta estava ligada ao esqueleto de sílica. Assim realizou-se uma análise termogravimétrica a A-BCD, a A-TMG e à β -ciclodextrina. O material A-TMG serviu de controlo para este estudo pois é igual em tudo ao A-BCD com a exceção de não ter a β -ciclodextrina. A curva de TGA da β -ciclodextrina serviu para ver a que temperatura é que esta se degrada. Os termogramas obtidos encontram-se na Figura 31.

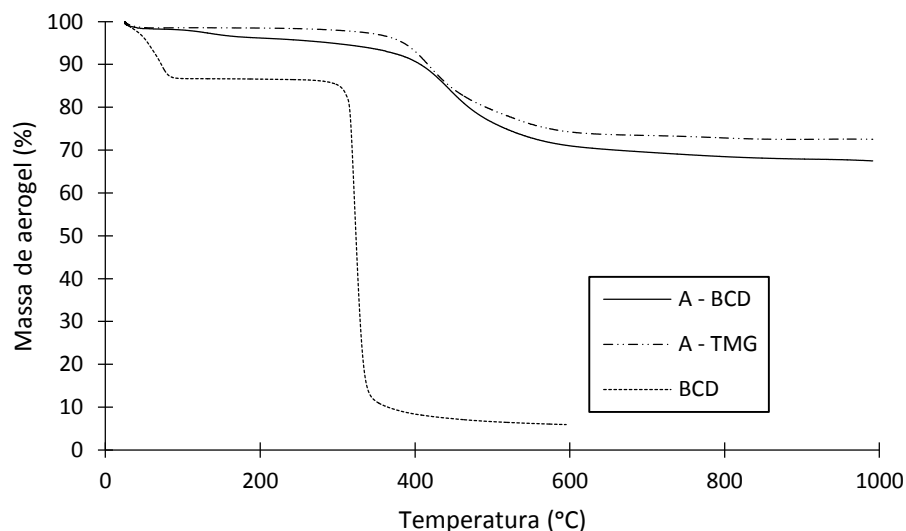


Figura 31 - Termogramas para A-BCD, A-TMG e para a β -ciclodextrina.

A diferença de massas entre o material que tem e o que não tem β -ciclodextrina é de 5,1% na temperatura final da análise. Isto indica que a β -ciclodextrina foi incorporada na rede de sílica nessa proporção.

Comparando o perfil de A-BCD com o da β -ciclodextrina pode reparar-se que o primeiro apresenta a maior perda de massa ligeiramente mais à frente no gráfico (387°C-514°C), mas próxima do intervalo em que se dá a maior perda de massa do perfil da β -ciclodextrina (314°C-332°C). Tal aspeto pode ser explicado pelo facto da β -ciclodextrina estar enclausurada no esqueleto de sílica reforçando a ideia de que este hidrato de carbono é parte integrante da estrutura de sílica [38].

4.2 Caracterização dos corantes

O ponto fulcral deste trabalho foram os testes de adsorção dos corantes, no entanto a limitada informação disponível para os adsorvatos estudados levou a que se tivesse que fazer um estudo adicional para obter um maior conhecimento sobre os mesmos.

Os corantes usados foram escolhidos pela empresa *VentilAQUA*, no intuito de encontrar uma possível solução para o tratamento de efluentes provenientes de um dos seus clientes.

4.2.1 Corante *Indanthrene Blue CLF*

O conhecimento da estrutura química do corante é fundamental para compreender como este interage com o adsorvente. Para o corante azul foi possível encontrar a correspondência do nome comercial *Indanthrene Blue CLF* com o nome da lista *Colour Index*, *CI Vat Blue 66* [39], tendo-se encontrado a estrutura correspondente [39–41] tal como representado na Figura 32.

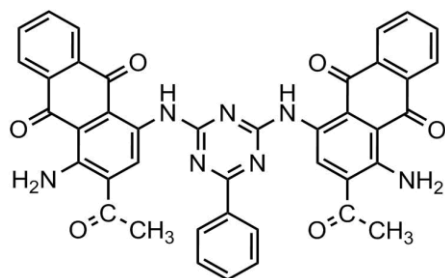


Figura 32 - Estrutura química do corante azul.

Para confirmar que esta é, de facto, a estrutura correta recorreu-se ao espectro de FTIR por ATR representado na Figura 33.

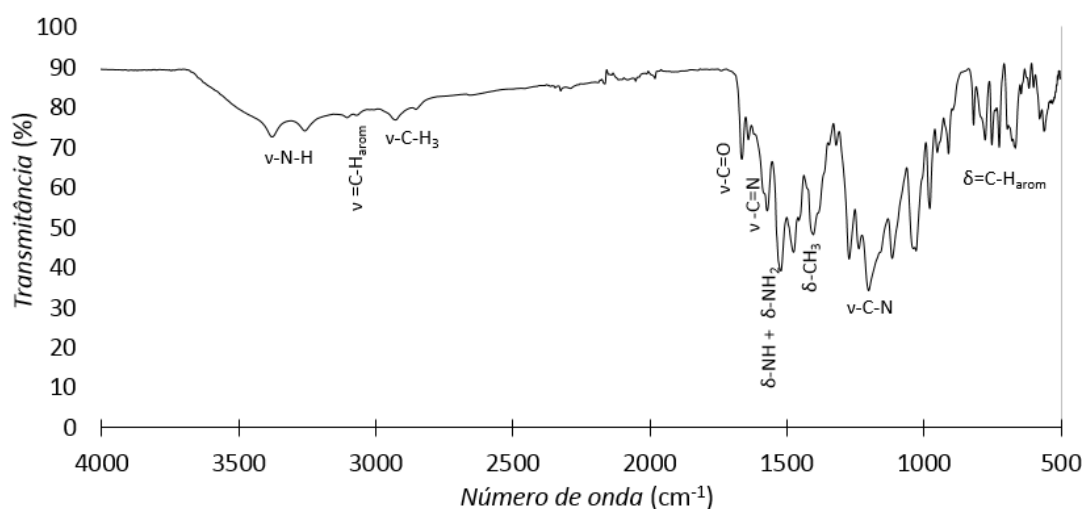


Figura 33 - Espectro de FTIR-ATR do corante azul em pó. (ν – vibração de estiramento; δ – vibração de deformação).

A partir da Figura 33 deteta-se a presença dos grupos –NH e –NH₂ pela existência de duas bandas de vibração de estiramento na zona 3360-3380 cm⁻¹ e pelo pico de deformação em 1571 cm⁻¹. O grupo carbonilo ligado ao anel está patente no pico em 1664 cm⁻¹. Pensa-se que este grupo não apresenta vibrações de deformação na gama analisada porque faz parte de um sistema de ligações conjugadas [35,42]. Consegue-se confirmar a presença do grupo metilo pela existência de picos em 2927 cm⁻¹ e 2858 cm⁻¹ e, em 1456 cm⁻¹, que resultam das suas vibrações de estiramento e de deformação, respetivamente. Os picos compreendidos na zona entre 1235 cm⁻¹ e 1320 cm⁻¹ indicam a existência de ligações –C-N correspondentes tanto às aminas presentes como à ligação –C-N do anel de triazina. Há a indicação de que existe uma ligação –C=N devido à existência do pico em 1640 cm⁻¹. Isto, aliado ao facto de que há ligação –C-N, é concordante com a estrutura da triazina presente na Figura 32. As ligações –C-N e –C=N da triazina não vibram por deformação já que se encontram numa estrutura anel que não permite tanta liberdade de movimento angular às ligações. As estruturas aromáticas evidenciam-se pelos picos na região de 750-820 cm⁻¹ e em 3100 cm⁻¹.

Os resultados da análise FTIR e o facto de se ter encontrado a correspondência entre o nome comercial e o genérico sugerem que a estrutura do corante azul é a que está apresentada na Figura 32.

O ponto de partida para se poder usar a técnica de espectroscopia de UV-VIS para quantificação do corante passa por obter o espectro do mesmo. Para isso varreram-se os comprimentos de onda entre 190 nm e 800 nm para soluções de corante de várias concentrações, de forma a que a absorvância não ultrapassasse a unidade. Uma vez que se pretende monitorizar a concentração de um composto que tem cor, é suficiente analisar-se o espectro apenas na zona do visível. O espectro

obtido para o corante azul encontra-se representado na Figura 34, verificando-se que o comprimento de onda de absorvância máxima é de 604 nm. De notar que a calibração foi realizada para esse comprimento de onda.

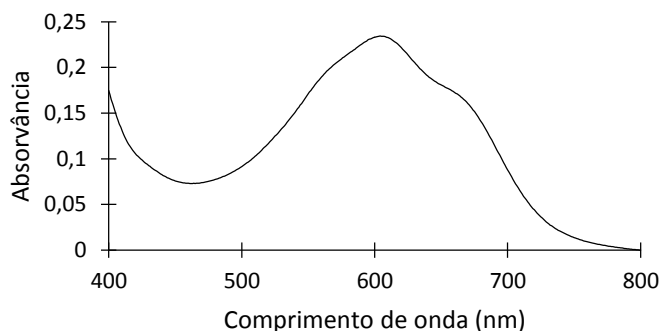


Figura 34 - Espectro de UV-VIS de uma solução de corante azul com concentração de 40 mg L^{-1} .

O espectro da Figura 34 resulta da análise de uma solução do corante azul com cor azul no dia seguinte à sua preparação. A largura do pico deve-se à presença de eletrólitos na matriz da solução analisada, que criam interações eletrostáticas com a molécula de corante [43].

A solução de corante azul é na verdade uma dispersão coloidal¹³ pois quando tem cor azul significa que o corante está na forma insolúvel. Este fator levou a que houvesse problemas na determinação da concentração deste corante.

O corante azul é um corante à cuba. Importa, então, lembrar que este apresenta duas formas, a insolúvel e a leuco (solúvel ou reduzida). Para este corante estudado não se encontrou na literatura a cor da forma solúvel, sabendo-se apenas a cor da forma insolúvel, azul. No entanto, observa-se que a cor muda. Inicialmente quando se prepara a solução-mãe de corante não é possível ver a diferença de cores porque é uma solução muito concentrada (1230 mg L^{-1}), como se pode verificar na Figura 35.

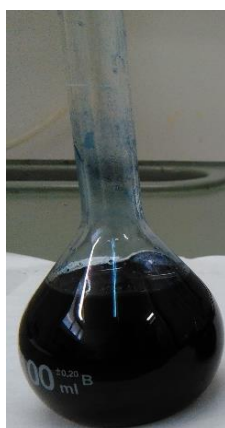


Figura 35 - Solução-mãe do corante azul.

A mudança de cor só é perceptível quando se realizam as diluições. Isto ocorre porque, para que a redução do corante azul ocorra, ou seja, para que o corante seja solubilizado, é preciso o meio ser

¹³ Apesar disto vai continuar a designar-se por solução para simplificar a compreensão.

alcalino. Assim, quando se realiza a diluição com água, o pH diminui. Para as soluções com concentrações de 60 mg L^{-1} e de 80 mg L^{-1} observa-se que a cor passa de preto esverdeado a acastanhado¹⁴ no dia da preparação da solução e torna-se azul passado um dia. Pode ver-se a diferença de cores na Figura 36.



Figura 36 - Conjunto de soluções diluídas do corante azul com concentrações de 1, 5, 10, 20, 40, 60 e 80 mg L^{-1} .

Essa diferença acontece apenas nestas soluções, pois quanto maior for a concentração da solução, menos volume de água é preciso adicionar e o pH não diminui tanto quanto nas outras soluções. No entanto esta cor não se mantém, uma vez que o hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) necessário para a redução vai-se decompondo ao longo do tempo, com a água. Essa decomposição é também favorecida pela diminuição do pH da solução [3,44]. Embora não se tenha registado, experimentou-se adicionar mais hidrossulfito de sódio a uma solução diluída com cor azul (forma insolúvel) e verificou-se a reversibilidade da cor, pois esta voltou a adquirir temporariamente a tonalidade mais escura. Isto corrobora a ideia de que a cor é influenciada pela quantidade de hidrossulfito de sódio presente em solução.

É provável que a decomposição do hidrossulfito também ocorra quando se faz a diluição para as soluções de menor concentração (menos que 60 mg L^{-1}), sendo neste caso a decomposição mais rápida porque a proporção de água para hidrossulfito é grande.

¹⁴ Esta cor acastanhada pode resultar da combinação de parte do corante estar preto esverdeado e outra parte estar azul, o que ao olho humano pode parecer outra cor.

O hidrossulfito de sódio é oxidado facilmente pelo oxigénio presente no ar [45]. Assim, junto à interface líquido-ar, a solução tem sempre o aspeto azul. Tal efeito pode ver-se na Figura 37.

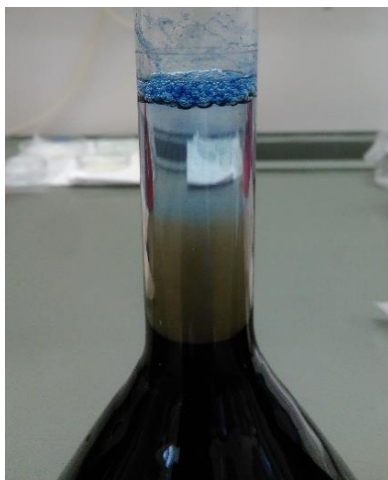


Figura 37 - Diferença de cores numa solução de 80 mg L^{-1} junto à interface líquido-ar.

A agitação devido à transferência de líquido de um recipiente para o outro (balão volumétrico para cuvete de análise UV-VIS) promoveu a decomposição do hidrossulfito ao promover o contacto do mesmo com oxigénio do ar. Devido a isso, muitas vezes quando se tentou tirar o espectro dessa solução de tonalidade mais escura, a solução na cuvete tinha mudado de cor durante o tempo da análise. Mesmo assim, após algumas tentativas, conseguiu-se obter um espectro desta solução para 20 e 100 mg L^{-1} .

Deste modo, para que as condições experimentais fossem o mais semelhantes possível esperou-se sempre um dia após a preparação¹⁵ antes de realizar a calibração ou testar adsorções, e assegurou-se que a solução estava completamente azul.

Quando os efluentes contêm o corante azul, pensa-se que este estará na forma insolúvel, pois há bastante contacto com o ar, devido à agitação da movimentação de correntes líquidas, e o próprio processo de tingimento pode recorrer ao uso de peróxidos para retornar o corante à sua forma insolúvel. Devido a isto e à dificuldade de manter a solução com o corante solúvel, considerou-se como base do estudo exploratório da adsorção do corante azul, a sua forma insolúvel. Como o tingimento com o corante azul requer o uso de outros compostos, estes vão também estar presentes no efluente. Assim os testes de adsorção são realizados sempre com a presença de hidróxido de sódio, cloreto de sódio e hidrossulfito de sódio.

Depois de se ter definido o tempo de espera entre a preparação e a utilização das soluções de corante iniciaram-se os testes de adsorção com os materiais A-TM e A-BCD. Para poder separar o adsorvente do adsorvato filtrou-se parte do líquido com um filtro de seringa. Este procedimento,

¹⁵ Entenda-se que a preparação da solução compreende a preparação da solução-mãe e a diluição para a concentração pretendida. E é realizada num só dia.

contudo, não foi eficaz pois o corante ficou retido no filtro. Para contornar este problema tentou recorrer-se à centrifugação da mistura resultante da adsorção, mas verificou-se que por cima da camada de adsorvente acumulava-se uma camada de corante; por outras palavras, a seguir este procedimento, seria de esperar uma concentração de corante no sobrenadante subavaliada.

Experimentou-se, também, deixar repousar durante algum tempo a mistura, uma vez que os adsorventes testados sedimentavam e poderia depois retirar-se parte do líquido sobrenadante para a análise UV-VIS. Essa sedimentação do adsorvente não era rápida, isto é, foram precisas algumas horas para que acontecesse. Durante esse tempo de espera verificou-se alteração no aspeto das mesmas. A cor da solução colocada em contacto com o adsorvente deixou de ser uniformemente azul para se concentrar em pequenos agregados, como se pode observar na Figura 38.



Figura 38 - Aspeto de um frasco onde ocorreu adsorção do corante azul com concentração de 80 mg L^{-1} usando o adsorvente A-TM.

Outra tentativa para evitar os agregados azuis na análise UV-VIS passou por retirar parte da fase líquida mais cedo (antes de se observarem agregados), mas o espectro obtido e as concentrações determinadas revelaram a existência de partículas de adsorvente por não terem tempo suficiente para sedimentar. Ainda foi realizada a tentativa de conter o material adsorvente numa membrana de diálise durante o processo de adsorção. Contudo, a membrana de diálise não permitiu a passagem do corante para junto do adsorvente, impossibilitando a adsorção. O tamanho dos seus poros era demasiado pequeno em relação ao das partículas do adsorvato, apesar de ainda estarem na fase em que não se conseguiam ver.

A mudança do aspeto das soluções de corante levou a que fosse pertinente avaliar a estabilidade das soluções de corante azul. Para isso foram realizados dois testes: i) obtenção do espectro da solução de corante vários dias após a sua preparação; e ii) medição da absorvância ao longo do tempo desde o momento da diluição da solução-mãe. O primeiro teste consistiu em varrer os comprimentos de onda na região visível de forma a poderem observar-se alterações do espectro da solução, tendo-se testado para duas concentrações diferentes: 20 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} . Na Figura 39 encontram-se os espectros obtidos para este teste.

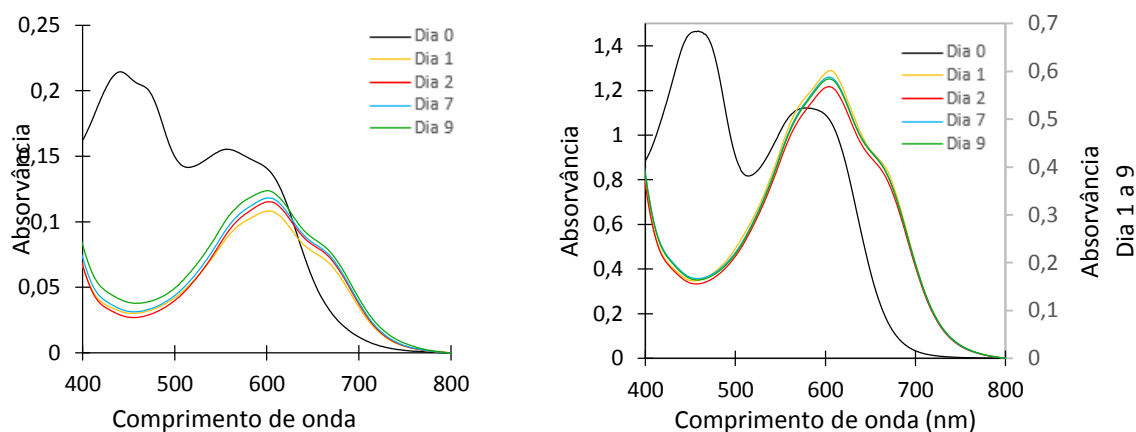


Figura 39 - Espectros obtidos no teste de estabilidade ao longo de vários dias para uma solução do corante azul com 20 mg L^{-1} (esquerda) e para um solução do corante azul de 100 mg L^{-1} (à direita).

Analisando os espectros da Figura 39, pode concluir-se que a solução não se mantém estável, pois a absorvância altera-se com o passar dos dias para ambas as soluções o que viola um dos requisitos necessários para a aplicação da Lei de Beer. Pensou-se que uma concentração mais baixa (20 mg L^{-1}) poderia influenciar a estabilidade da solução, evitando que as partículas coloidais (forma insolúvel do corante) se agregassem através do aumento da distância entre elas, o que diminuiria a probabilidade de estas interagirem entre si. No entanto, observa-se pela comparação dos dois gráficos na Figura 39 que isto não resolve o problema, já que em ambos a absorvância não se mantém constante para o comprimento de onda em que se realizou a calibração.

O espectro obtido no dia 0, dia da preparação da solução, é muito diferente dos obtidos nos seguintes dias, pois a cor das soluções é diferente e a justificação passa pelas razões descritas anteriormente. Este revela que há de facto uma alteração química no cromóforo. Uma vez que o corante azul apenas tem um pico na gama da radiação visível (*vide* Figura 34), a existência de dois picos indicia a presença de dois compostos diferentes a absorverem em diferentes comprimentos de onda. O primeiro pico ($\lambda_{\text{máx}} = 434 \text{ nm}$) corresponde à absorção da cor violeta que aos olhos humanos é percebida como a cor complementar verde. O segundo pico ($\lambda_{\text{máx}} = 584 \text{ nm}$) parece corresponder à deslocação do pico da solução de cor azul ($\lambda_{\text{máx}} = 604 \text{ nm}$) devido à interferência com a outra espécie presente, responsável pelo primeiro pico. À medida que o tempo vai passando, a absorvância do primeiro pico ($\lambda_{\text{máx}} = 434 \text{ nm}$) vai diminuindo com o desaparecimento da forma solúvel, predominando a cor azul da insolúvel. Isto pode então explicar porque se observa a cor preta esverdeada, seguida de acastanhada e finalmente a azul.

O outro teste para avaliar a estabilidade das soluções do corante consistiu em medir a absorvância ao longo do tempo para um comprimento de onda que não apresentasse absorvância (normalizada) no espectro da forma insolúvel. Escolheu-se então o comprimento de onda de 790 nm . O teste foi realizado para uma concentração de 120 mg L^{-1} . Esta concentração é superior à usada no teste anterior, para evitar que a mudança insolúvel-solúvel fosse demasiado rápida devido às

questões associadas ao pequeno volume de líquido analisado na cuvete e que, por isso, não fosse observável no resultado do teste.

O resultado obtido encontra-se na Figura 40¹⁶. É importante referir que para este gráfico não se subtraiu o valor da absorvância a 800 nm.

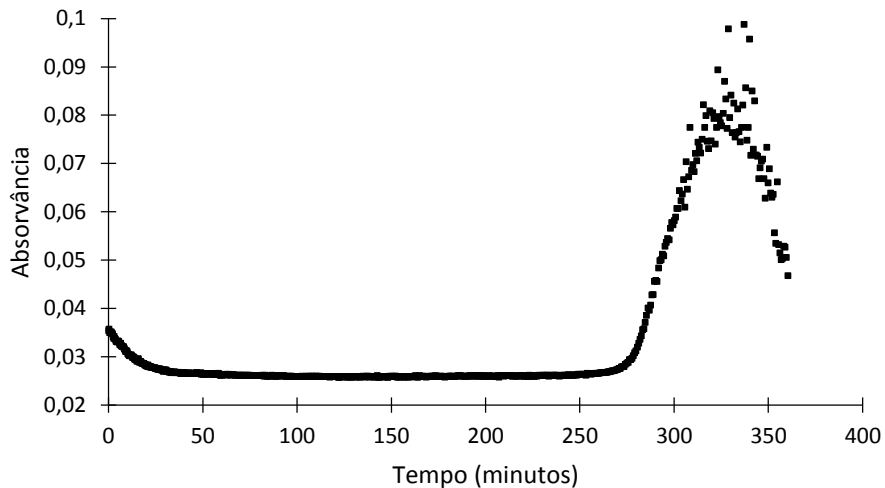


Figura 40 - Absorvância de uma solução de corante azul com 120 mg L^{-1} de concentração em função do tempo para 790 nm.

Há uma primeira fase em que a absorvância se mantém aproximadamente constante, encontrando-se o corante temporariamente insolúvel e disperso na matriz aquosa. A partir dos 270 minutos dá-se um aumento de absorvância, que pode ser explicado pelo início da formação dos agregados azuis de partículas que dispersam a radiação. O crescimento dos agregados atinge um determinado tamanho que faz com que estes comecem a sedimentar, deixando de estar sob o feixe de luz que incide na cuvete. Por isso o gráfico apresenta uma descida no final.

Experimentou-se agitar magneticamente e por ultrassons a solução com agregados, de modo a reverter a agregação de partículas. Na agitação magnética observou-se visualmente que os agregados diminuíram de tamanho, mas passado uns minutos voltaram a crescer e a sedimentar. Na agitação por ultrassons os agregados de menor tamanho juntaram-se formando um maior, levando a que a sedimentação fosse mais rápida.

Pelos resultados obtidos nos dois testes atrás reportados concluiu-se que as soluções do corante azul eram instáveis. Isto juntamente com o facto se não se conseguir separar o adsorvente da fase líquida obrigou a que o estudo de adsorção deste corante fosse abandonado.

Mesmo sem se quantificar é pertinente ter ideia porque é que os adsorventes testados não foram capazes de remover visivelmente a cor azul do líquido sobrenadante. Para isso mediu-se o potencial zeta do corante. Obteve-se o valor de $-61,73 \text{ mV}$. Como o potencial zeta das formulações

¹⁶ Note-se que este espectro não está normalizado, enquanto que os outros espectros de UV-VIS estão.

testadas também é negativo, pressupõe-se que há repulsões eletrostáticas entre as partículas de corante e do adsorvente.

É importante referir também que o potencial zeta é medido em água duplamente destilada cujo pH é 5,5. Para partículas carregadas negativamente o aumento do pH aumenta a carga negativa do corante [1]. Assim, quando o corante está na matriz aquosa com os restantes compostos (NaCl, NaOH e hidrossulfito de sódio) tem tendência a apresentar carga mais negativa pois o pH da mesma é cerca de 12 (medido com papel indicador) [1].

Embora o valor do potencial zeta seja indicativo de que a dispersão do corante azul é estável, pode explicar-se a agregação das partículas da forma insolúvel do corante azul. As partículas por terem tamanho coloidal agregam-se de forma a minimizar a sua energia livre de superfície.

No final dos testes de adsorção com o corante rubi, a título de curiosidade, experimentou-se colocar em contacto uma solução de corante azul de 40 mg L^{-1} com o material X-TA, com a mesma razão L/S. Pode ver-se na fotografia da Figura 41 o resultado obtido.



Figura 41 - Aspeto de um frasco onde ocorreu adsorção do corante azul com concentração de 40 mg L^{-1} usando o adsorvente X-TA.

Pela observação da Figura 41 pode ver-se que a fase líquida sobrenadante parece ficar límpida. No entanto, por falta de tempo não foi possível explorar em maior detalhe este conjunto adsorvato/adsorvente.

4.2.2 Corante Rubi Levafix CA

O estudo do corante rubi começou com a mesma abordagem que o estudo inicial do corante azul. Primeiro começou por se tentar perceber a sua estrutura. Contrariamente ao que aconteceu no corante azul, para o corante rubi não se conseguiu encontrar o nome genérico.

Tal como é referido na secção 2.1.2, apenas se sabe que a gama de corantes *Levafix CA* tem como grupos reativos o vinilsulfona e a fluorotriazina. Para confirmar que existem esses grupos no corante fornecido pela empresa analisou-se o mesmo por espectroscopia de infravermelho. O

espectro obtido é o que se encontra na Figura 42.

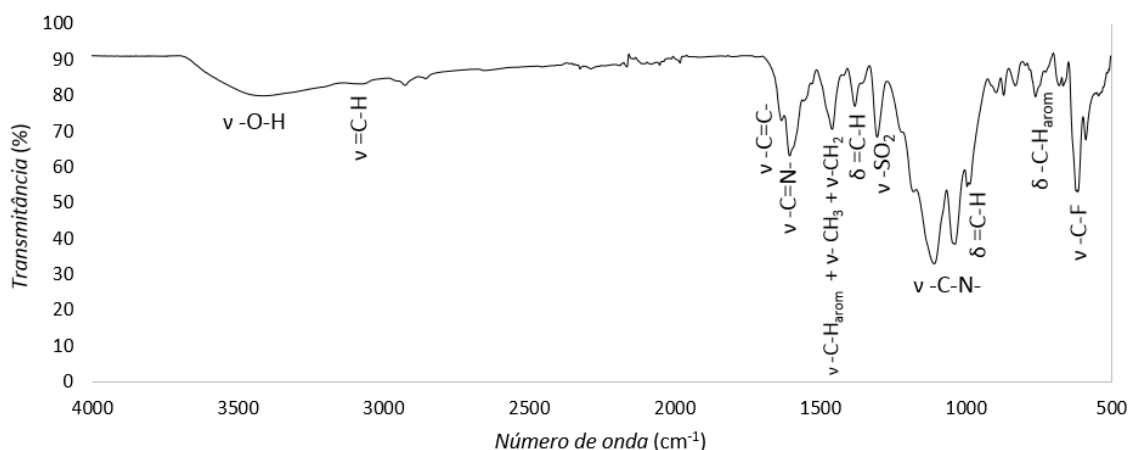


Figura 42 - Espectro de FTIR-ATR do corante rubi em solução. (v – vibração de estiramento; δ – vibração de deformação).

A indexação do espectro obtido para o corante rubi (Figura 42) revelou-se bastante difícil, por haver pouca informação da estrutura química do corante. Apenas se tentou indexar as ligações que estão presentes nos grupos reativos. A ligação vinílica (no grupo vinilsulfona) pode ser inferida pela observação dos picos em 3086 cm^{-1} e em 985 cm^{-1} , correspondentes à vibração de estiramento e deformação da ligação $=\text{C-H}$, respetivamente. A ligação $\text{C}=\text{C}$ gera um pico parcialmente sobreposto com o pico correspondente ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{N}$ em 1634 cm^{-1} . A sua baixa intensidade pode dever-se a duas razões: i) simetria da ligação $\text{C}=\text{C}$ que isolada não se consegue indexar, mas como um dos carbonos se liga a um enxofre este altera o momento dipolar da ligação permitindo que se consiga observar a vibração. ii) a proporção do número de ligações vinílicas em relação ao número total de ligações presentes em cada molécula de corante é baixa. Tenha-se como exemplo o corante *Cl Reactive Yellow 37* da Figura 5 da secção 2.1.2. A ligação que completa o grupo vinilsulfona ($-\text{SO}_2$) pode ver-se no pico em 1381 cm^{-1} . Apenas se detetou a vibração de estiramento das ligações $-\text{C-N}$ (em 1604 cm^{-1}) e $-\text{C}=\text{N}$ (em 1108 cm^{-1} e 1037 cm^{-1}). Pensa-se que isto acontece porque estas inserem-se numa estrutura cíclica, a triazina, que não permite o movimento das ligações em direções diferentes da axial. A ligação $-\text{C-F}$ está patente na zona mais à esquerda do espectro, na zona entre 800 cm^{-1} e 500 cm^{-1} . Ainda se detetou a presença de estruturas aromáticas em 1459 cm^{-1} e em 829 cm^{-1} . É importante dizer-se que o corante foi analisado em solução aquosa (e não em pó), porque este não requer o auxílio de outros compostos para se solubilizar (contrariamente ao corante azul).

A partir da análise do espectro de FTIR é sugestivo que estão presentes os grupos reativos que se encontraram na literatura [2,7].

Para se poder determinar a quantidade de corante rubi em solução, começou-se por obter um espectro de visível do mesmo. Optou-se por usar soluções com os compostos KOH e NaCl , porque

estes são usados no processo de tingimento quando se utiliza o corante rubi. Assim estes estarão sempre presentes nos efluentes gerados. A gama de comprimentos de onda escolhida é igual à que se usou na obtenção do espectro do corante azul e justifica-se pela mesma razão. A Figura 43 apresenta o espectro de UV-VIS obtido.

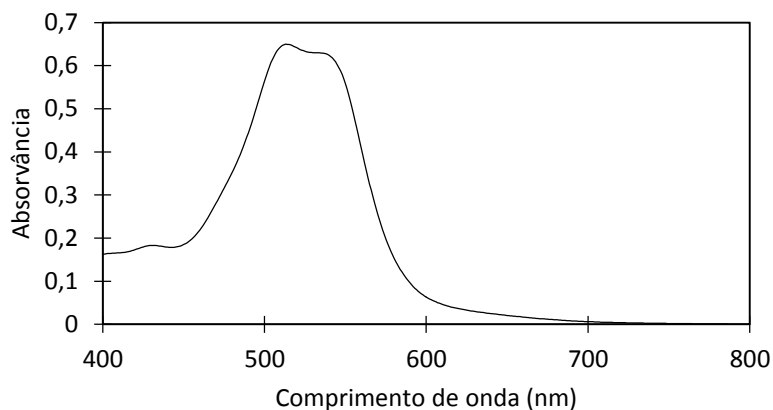


Figura 43 - Espectro de UV-VIS de uma solução de corante rubi com concentração de 40 mg L⁻¹.

Analisando o espectro obtido para o corante rubi vê-se que o pico é largo, o que é justificável pela presença de eletrólitos na solução, tal como no corante azul, e pelos deslocamentos batocrômicos do pico do cromóforo devido à presença de auxocrómos. O pico de absorvância máxima é no comprimento de onda $\lambda = 515$ nm e no qual se realizou a calibração.

No decorrer da utilização das soluções diluídas do corante rubi não se verificaram alterações na sua aparência nem na intensidade medida das suas absorvâncias. Contrariamente ao corante à cuba estudado, o corante rubi é sempre solúvel em água e por isso não se verificam os problemas associados à insolubilidade verificados com o corante azul. Por esta razão, pode concluir-se que as soluções de corante rubi são estáveis. Por isso, não foi preciso realizar testes de estabilidade às soluções de corante rubi como foi feito para o corante azul. Esta conclusão é reforçada pelo valor do potencial zeta medido para este corante, cujo resultado foi -96,2 mV. Para além de fornecer o sinal da carga da espécie que se forma em solução, o valor absoluto do potencial zeta permite inferir sobre a estabilidade da solução. Quando se obtém um potencial abaixo de -30 mV ou acima de +30 mV pode dizer-se que a solução é estável. O potencial zeta medido para a solução de corante rubi é muito inferior a -30 mV. Pode, então, dizer-se que a solução água-corante rubi é estável. Como para espécies carregadas negativamente o aumento do pH confere ainda mais carga negativa, pode afirmar-se que a conclusão é extrapolável para a solução-mãe do corante rubi, que por conter KOH, tem pH alcalino.

É relevante referir que a diluição para preparar soluções com menor concentração de corante, usando a água duplamente destilada, não alterou o carácter básico das soluções. Pode ver-se na Tabela A1 no anexo A o valor de pH medido para as diferentes soluções diluídas do corante rubi.

4.3 Testes de Adsorção

4.3.1 Adsorção em equilíbrio

As formulações testadas estão apresentadas na Tabela 6. Todas as formulações aplicadas nos testes de adsorção são funcionalizadas pelo método do co-precursor. O material A-BCD, para além desta funcionalização, ainda foi sujeito a uma modificação de superfície com incorporação da β -ciclodextrina.

A forma como os corantes estudados interagem com as fibras têxteis para as colorir é o ponto-chave para se começar a desenvolver um aerogel. Assim no processo de adsorção, por analogia, o aerogel funciona como a fibra têxtil no tingimento.

Os testes de adsorção foram inicialmente realizados para o corante azul. Deste modo, tendo em conta que a sua estrutura (Figura 32) apresenta ligações $-NH$ e estruturas aromáticas acreditou-se que um bom ponto de partida seria testar aerogéis com formulação semelhante à descrita nos estudos de Matias *et al.* (2015, 2017) [38,46]. No seguimento desta ideia, sintetizaram-se e testaram-se os aerogéis A-TM e A-BCD.

O material A-TM apresentaria terminações da rede de sílica $-OH$ e $-CH_3$ que resultariam do uso do TMOS e do MTMS, respetivamente. Esta combinação de grupos previa-se que fosse capaz de interagir com o átomo de azoto (inserido no grupo amina) por pontes de hidrogénio (devido às terminações $-OH$) e por interações hidrofóbicas com as estruturas aromáticas (devido às terminações $-CH_3$). A proporção de TMOS/MTMS (65%/35%) escolhida deve-se ao facto de se pretender um material que seja molhável pela água, mas que contenha um número ainda elevado de extremidades $-CH_3$ da rede.

O segundo material (A – BCD), para além do TMOS e do MTMS, também teria a β -ciclodextrina que poderia melhorar a adsorção ao realizar o seu típico complexo de inclusão com a molécula de corante. É importante referir que se encontrou um estudo que relata que a aplicação de β -ciclodextrinas para melhorar a fixação de moléculas de corantes [47]. Assim, a escolha dos materiais para iniciar os estudos de adsorção parecia ser promissora. No seguimento destas formulações ainda se tentou testar a formulação A-TMG, porque pensou-se que o grupo epóxi, por estar afastado da rede de sílica, poderia espaçar mais as interações hidrofóbicas e hidrofílicas.

Depois de se optar pelo abandono do estudo do corante azul, testaram-se inicialmente as mesmas formulações para o corante rubi. Como os resultados não foram interessantes, desenvolveram-se os outros materiais referidos no capítulo 3: X-MA, X-A e A-A. Escolheu-se inserir o precursor APTMS porque confere um grupo amina a algumas extremidades da rede de sílica. Este grupo funcional foi selecionado por se saber que o corante rubi estabelece interações com grupos

amina, uma vez que faz parte de uma gama de corantes desenvolvida para tingir poliamidas (que contém o grupo –NH). Realizaram-se também testes de adsorção em equilíbrio com CAG para efeitos comparativos, dado que a comparação do sistema corante rubi-xero/aerogel deste trabalho com outros estudos da literatura (já otimizados) não seria rigorosa pela diferença de condições. E, também porque o carvão ativado é uma boa referência para comparação já que é dos adsorventes mais usados na indústria.

As isotérmicas obtidas para o corante rubi encontram-se na Figura 44.

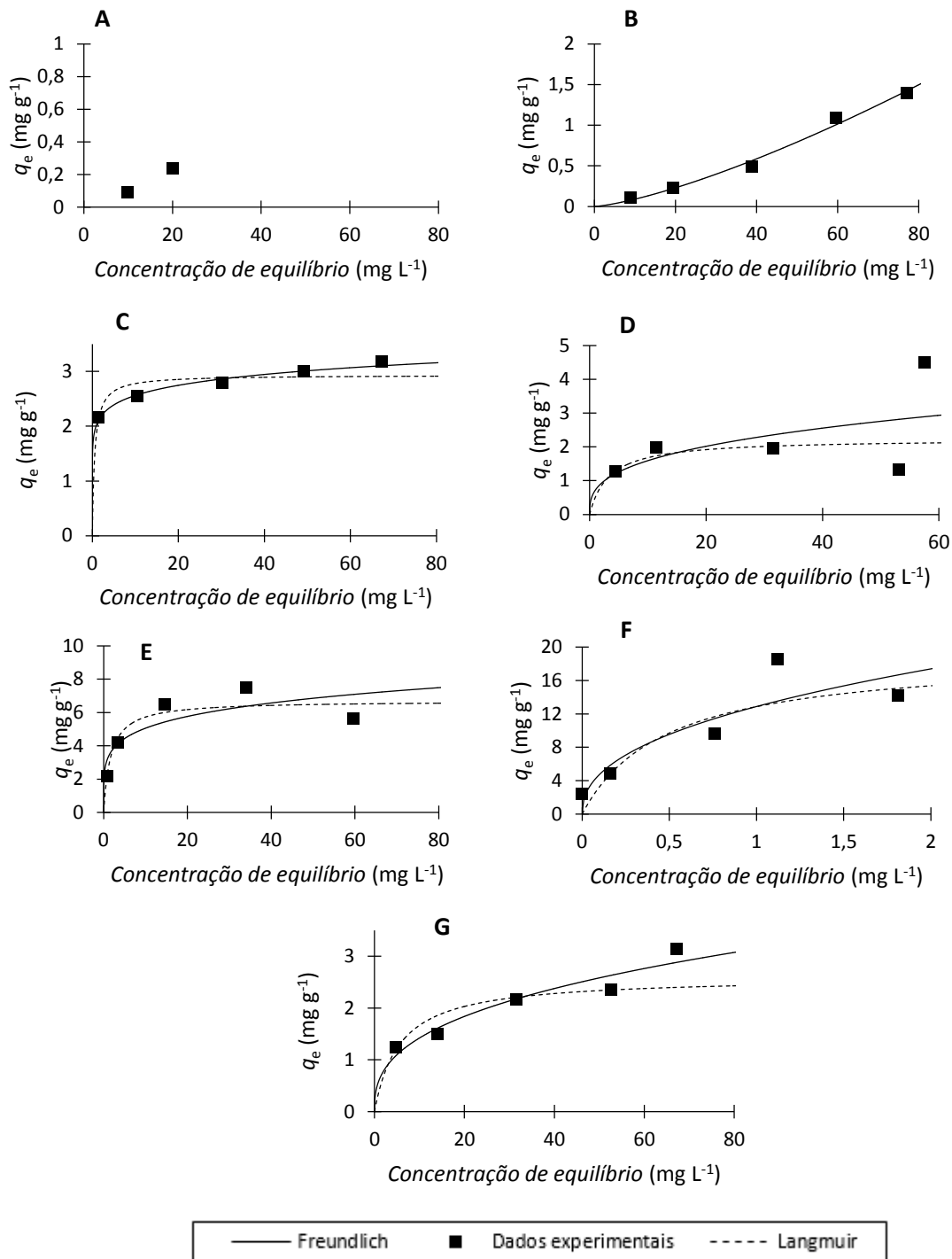


Figura 44 - Isotérmicas obtidas e modelo de Langmuir e de Freundlich ajustados para os materiais: A) A-TM; B) A-TMG; C) A-BCD; D) X-MA; E) X-TA; F) A-TA; G) CAG.

Os resultados dos parâmetros dos ajustes aos modelos de Langmuir e de Freundlich estão resumidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados dos testes de adsorção em equilíbrio para o corante rubi.

| Adsorvente | Modelo de Langmuir | | | | Modelo de Freundlich | | |
|------------|---|---------------------------------|-------|-------|---|-------|-------|
| | $q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) | K_L (L mg^{-1}) | R_L | R^2 | K_F ($\text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1} \text{L}^n$) | n | R^2 |
| A-TM | a) | a) | a) | a) | a) | a) | a) |
| A-TMG | a) | a) | a) | a) | 4×10^{-3} | 1,354 | 0,988 |
| A-BCD | 2,9 | 1,8 | 0,01 | 0,845 | 2,0 | 0,1 | 0,981 |
| X-MA | 2,2 | 0,3 | 0,08 | 0,309 | 0,7 | 0,3 | 0,285 |
| X-TA | 6,7 | 0,6 | 0,04 | 0,979 | 3,3 | 0,2 | 0,688 |
| A-TA | 19,1 | 2,1 | 0,01 | 0,945 | 12,9 | 0,4 | 0,658 |
| CAG | 2,6 | 0,2 | 0,12 | 0,823 | 0,6 | 0,4 | 0,916 |

a) Sem significado físico

A partir do gráfico A da Figura 44 constata-se que o material A-TM não é capaz de adsorver o corante rubi. Isto pode ser explicado pelo facto da estrutura do material ser muito condensada, como se pode ver na imagem de SEM (Figura 29), em combinação com o tamanho relativamente grande da molécula de corante. Não se conseguiu encontrar o tamanho da molécula do corante rubi na literatura, mas pensa-se que será relativamente grande tendo em conta as estruturas químicas de corantes reativos que se encontraram (*vide* Figura 5). O seu tamanho faz com que a molécula tenha dificuldade em se difundir desde a superfície externa da partícula de adsorvente até ao seu interior. Outra razão que pode contribuir para não haver adsorção é a carga igual do potencial zeta do adsorvente e do adsorvato, o que leva a crer que poderão ter existido repulsões electroestáticas entre o corante e o aerogel [1]. Deste modo, nenhum dos modelos escolhidos se pôde ajustar.

O perfil dos dados experimentais referente ao material A-TMG na Figura 44 é indicativo de que a adsorção é desfavorável, sendo semelhante à curva 4 da Figura 7. Isto também é comprovado pelo valor de n maior do que 1, por ajuste do modelo de Freundlich. O modelo de Freundlich ajusta-se bem a este sistema, tendo um coeficiente de determinação de 0,988. O material A-TMG tem um potencial zeta positivo, portanto com carga diferente do corante. Isto pode então sugerir que houve alguma atração eletrostática entre o corante e a partícula de adsorvente, no entanto a carga superficial do aerogel não é muito elevada e por isso a força de adsorção também não o é, estando patente no baixo valor da constante de Freundlich. A própria incorporação de Glymo na síntese do gel pode ter contribuído para uma estrutura um pouco mais aberta facilitando de algum modo a difusão do adsorvato.

Os dados experimentais para a adsorção com o material A-BCD são bem representados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich. No entanto, pelo coeficiente de determinação, pode afirmar-se que o modelo de Freundlich é o que os explica melhor (Tabela 10, Figura 44). Deste modo, pode comparar-se diretamente a adsorção com A-BCD e A-TMG de forma a revelar o desempenho da

junção de β -ciclodextrina. Olhando então para os resultados de ambos (Tabela 10) os materiais pode dizer-se que a força de adsorção é ligeiramente maior e a adsorção é favorável na presença da β -ciclodextrina ligada à rede (A-BCD). A β -ciclodextrina tem a particularidade de formar complexos de inclusão por apresentar uma cavidade hidrofóbica e um exterior hidrofílico em forma de cone truncado. Pensa-se que a molécula de corante não entra na cavidade β -ciclodextrina, não só pelo seu tamanho, como porque os corantes reativos são desenvolvidos para serem altamente solúveis em água (hidrofílicos). É então mais provável que seja a parte exterior da β -ciclodextrina, hidrofílica a responsável por estabelecer interações com o corante por pontes de hidrogénio com os grupos que conferem solubilidade aos corantes reativos. Embora a β -ciclodextrina tenha várias terminações hidroxilo por onde essas pontes possam ocorrer, não significa que um grande número de moléculas de corante possa ser adsorvido, já que as moléculas de corante por serem muito grandes, causam impedimento estérico entre si à difusão de outras. Isto pode explicar a baixa capacidade de adsorção.

Nenhum dos modelos escolhidos se ajusta bem aos dados da isotérmica do material X-MA devido à elevada dispersão dos mesmos. Assim, os parâmetros dos modelos calculados não podem ser discutidos. Apesar disto verifica-se alguma capacidade de adsorção tal como pode ser observado pela isotérmica. Note-se que esta formulação tem uma percentagem menor de APTMS (20%) que as formulações de TMOS com APTMS (35%), assim a rede siloxano apresenta menos terminações -NH_2 por onde se podem estabelecer interações fortes. Este aspeto da estrutura química da rede pode significar que as interações hidrofóbicas devido a terminações -CH_3 não são favoráveis à adsorção. A não existência de um grande número de ligações -OH (por não ter sido usado TMOS) parece ser um fator muito relevante para a baixa capacidade de adsorção.

Relativamente aos resultados de adsorção com materiais cuja formulação contém TMOS e APTMS, pode concluir-se que esta combinação de precursores é a melhor de entre as testadas neste trabalho, resultando em maiores capacidades de adsorção. Estas podem ser explicadas pela estrutura da rede que apresenta dois tipos de grupos funcionais, onde é possível estabelecerem-se interações fortes. Pode ver-se que ambas as isotérmicas podem ser bem descritas pelo modelo de Langmuir, com coeficientes de determinação bastante próximos de 1. São também isotérmicas favoráveis por apresentarem R_L entre 0 e 1. O mecanismo de adsorção sugerido por este modelo é quimissorção, o que faz todo o sentido pois o corante rubi tinge por intermédio do estabelecimento de uma ligação covalente com os grupos -OH da celulose ou pelos grupos -N-H das poliamidas. De modo análogo, pode ser estabelecida uma ligação covalente do grupo reativo C-F da triazina ou do grupo vinilsulfona com o -OH da terminação da rede de sílica acabando por haver “tingimento” do xero/aerogel como ocorre no têxtil. As terminações -NH_2 do gel podem ligar-se por interações fortes, como pontes de hidrogénio, com os grupos que conferem solubilidade aos corantes reativos [48]. Deste modo, nesta formulação há mais do que um grupo presente na rede capaz de interagir com o

adsorvato, ao contrário das outras formulações que só apresentam o grupo hidroxilo ou só o grupo amina.

Ainda para os materiais X-TA e A-TA, pode ver-se nas isotérmicas da Figura 44 e na Tabela 10 que apresentam alguma diferença no desempenho de adsorção. Isto pode dever-se ao facto do aerogel apresentar uma estrutura mais aberta com macroporos. Embora o xerogel apresente uma área de superfície mais extensa, esta apresenta grande quantidade de mesoporos, nos quais os sítios ativos da superfície são saturados facilmente, porque uma molécula de corante ocupa somente um sítio ativo mas pode bloquear o acesso de outros sítios ativos adjacentes. Para além disso, as moléculas de corante adsorvidas na entrada dos poros bloqueiam facilmente a entrada para outras moléculas (impedimento estéreo). Como o aerogel apresenta muitos macroporos, é mais fácil o adsorvato difundir-se para o interior da estrutura e ocupar eficientemente a superfície interna disponível.

Comparando estes resultados com os do carvão ativado, pode ver-se que o xerogel e o aerogel apresentaram melhor desempenho em termos de capacidade de adsorção. Isto pode ser justificado pelo facto do carvão ativado adsorver maioritariamente por interações hidrofóbicas [1,49], que na adsorção deste corante não são as estabelecidas preferencialmente.

A Figura 45 sistematiza as capacidades de remoção dos diferentes materiais.

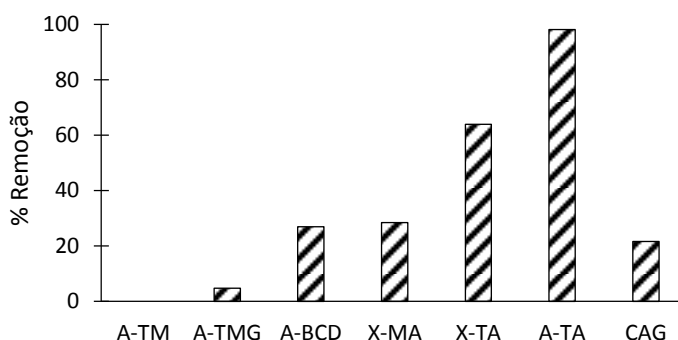


Figura 45 - Percentagens de remoção do corante rubi, 40 mg L^{-1} , para os diferentes materiais adsorventes testados.

Visualmente foi também possível constatar o bom desempenho do aerogel face aos outros adsorventes testados, cumprindo-se o objetivo do trabalho. Assim, na Figura 46 podem observar-se os resultados de um dos testes de adsorção.

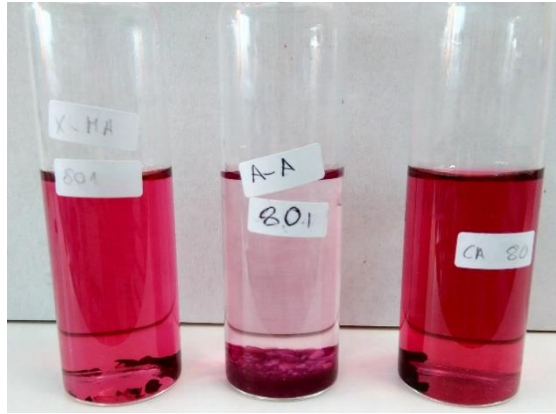


Figura 46 - Frascos resultantes da adsorção do corante rubi (80 mg L^{-1}) recorrendo aos materiais X-MA, A-TA e CAG por esta ordem da esquerda para a direita.

4.3.2 Cinética de Adsorção

A seguir aos estudos de adsorção em equilíbrio, realizaram-se os estudos cinéticos para a concentração inicial de 40 mg L^{-1} . Esta concentração foi escolhida com base nas isotérmicas, em que pode ver-se que para esta concentração inicial não é atingida a capacidade máxima de adsorção, mas está próximo desta. Apenas os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais, pois são os mais usados para analisar as cinéticas de corantes [1,4,10]-Figura 47.

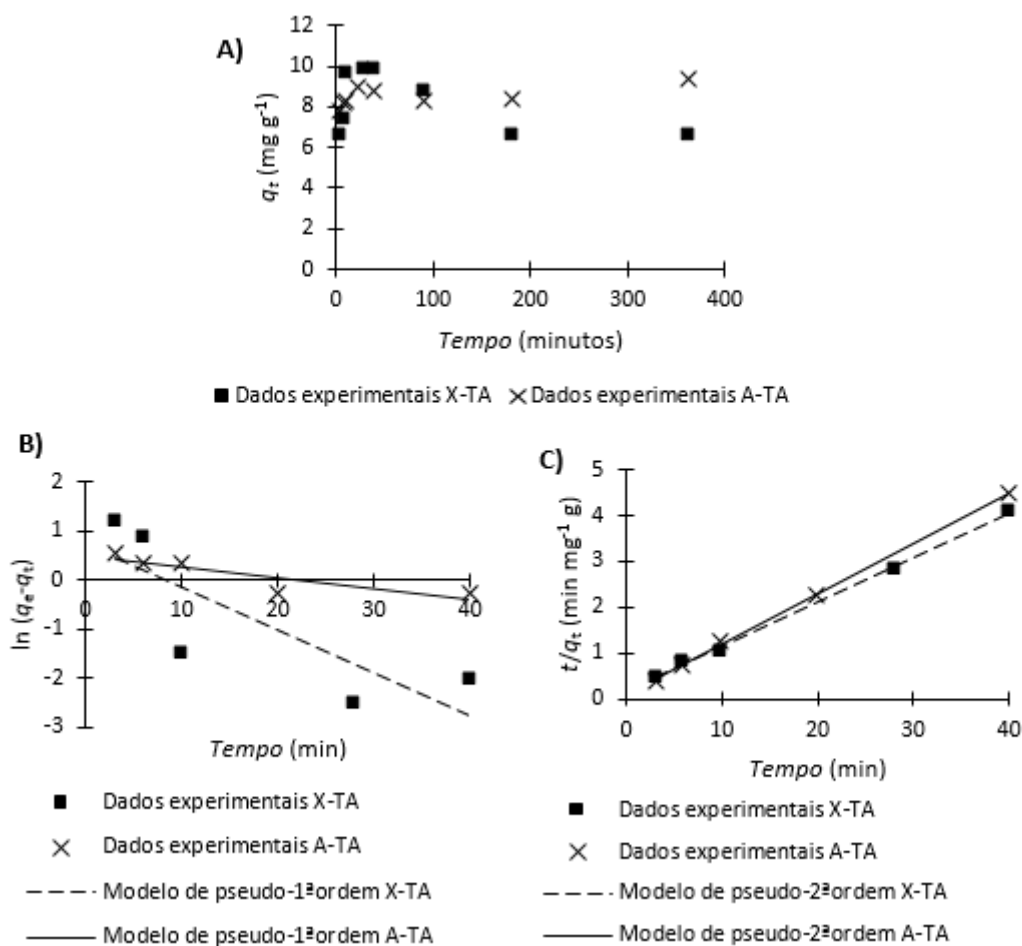


Figura 47 - A) Cinéticas de adsorção para o corante rubi para X-TA e A-TA com uma concentração inicial de 40 mg L^{-1} ; B) Ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para X-TA e A-TA; C) Ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para X-TA e A-TA.

A Tabela 11 resume os resultados obtidos dos ajustes dos modelos cinéticos.

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos obtidos para X-TA e A-TA com corante rubi (40 mg L^{-1}).

| Adsorvente | X-TA | | A-TA | |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Pseudo-1ª ordem | Pseudo-2ª ordem | Pseudo-1ª ordem | Pseudo-2ª ordem |
| k_1 (min^{-1}) | 0,087 | - | 0,033 | - |
| k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) | - | 0,1441 | - | 0,125 |
| q_{calc} (mg g^{-1}) | 2,089 | 6,940 | 1,811 | 9,285 |
| q_{exp} (mg g^{-1}) | 6,497 | 6,497 | 9,638 | 9,638 |
| R^2 | 0,664 | 0,998 | 0,9393 | 0,999 |

A partir da Figura 47 e da Tabela 11 conclui-se que o modelo que se ajusta melhor é o de pseudo-2ª ordem, o que indica que o processo de adsorção é limitado por uma reação de superfície e é proporcional à fração de número de sítios ativos disponíveis no adsorvente [18]. Assim, este

resultado é coerente com o resultado do ajuste da isotérmica que sugere a adsorção por monocamada. Para ambos os materiais, as cinéticas foram bastante rápidas.

O perfil dos dados experimentais para o material X-TA é fora do comum. No entanto, pensa-se que isto acontece porque as moléculas de corante são atraídas por efeitos de carga pelas partículas de adsorvente, mas devido ao impedimento estéreo nem todas as moléculas conseguem interagir com a superfície do adsorvente. Como é gerada uma *driving-force* de concentrações entre o adsorvente e a fase líquida, as moléculas de corante regressam ao líquido, atingindo-se assim um equilíbrio entre as duas fases.

Para ambos os materiais, o valor da capacidade de adsorção em equilíbrio calculada e a experimental é razoavelmente parecido.

4.3.3 Efeito do pH

O passo seguinte do estudo de adsorção do corante rubi foi testar um pH mais baixo das soluções do corante com 10 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} para observar o efeito na capacidade de adsorção dos materiais X-TA e A-TA. Na Figura 48 estão representados os resultados obtidos.

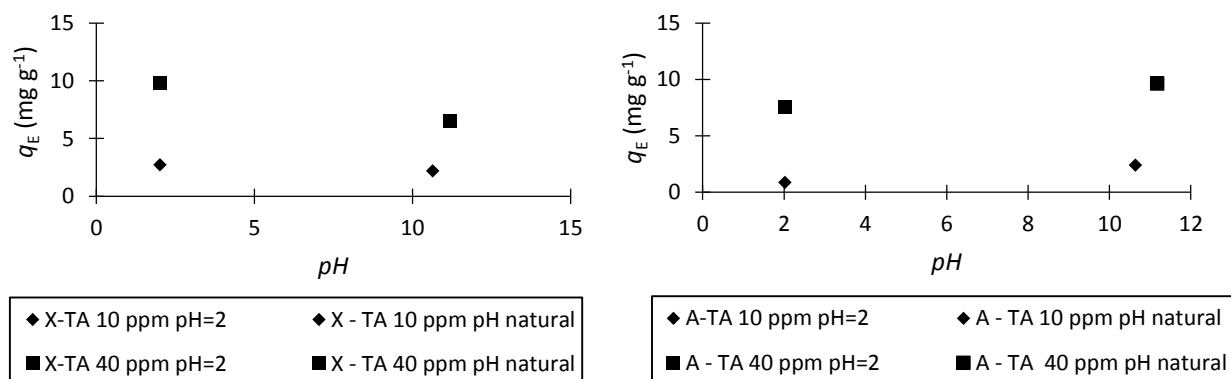


Figura 48 - Capacidade de adsorção do corante rubi com concentrações de 10 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} nos materiais X-TA (à esquerda) e A-TA (à direita) em função do pH.

A análise da Figura 48 dá indicação de que, para o xerogel, há um ligeiro aumento da capacidade de adsorção com a diminuição do pH. Isto pode ser explicado pelo facto de se ter acertado o pH com HCl, que pode atacar a molécula de corante, pois este tipo de corantes (os reativos) é sensível ao cloro sendo as moléculas menores, deixaria de haver um impedimento estéreo tão relevante [3,7]. Para o aerogel, não se verificou essa tendência de aumento havendo pouca variação nos valores obtidos. Assim, o estudo do efeito do pH revelou-se inconclusivo e carece de testes noutros pHs e um maior número de repetições.

4.3.4 Regeneração do adsorvente

Para finalizar o estudo da adsorção do corante rubi nos adsorventes X-TA e A-TA, realizaram-se vários ciclos de adsorção/dessorção recorrendo a regeneração por via química com HCl a 1 M. Os resultados encontram-se na Figura 49.

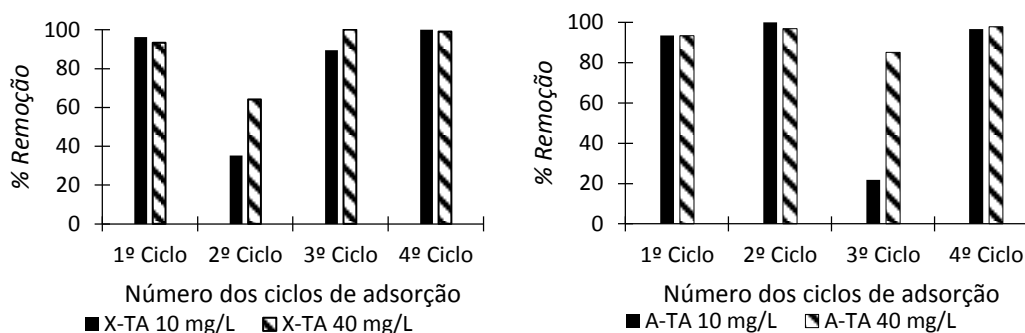


Figura 49 - Capacidades de remoção (%) nos ciclos de adsorção/dessorção do corante rubi nos adsorventes X-TA e A-TA.

Os resultados obtidos apresentam variabilidade devido ao facto de se ter conseguido realizar apenas uma réplica para cada conjunto material/concentração. No entanto, pode dizer-se que os materiais são capazes de continuar a adsorver. Pensa-se que isto acontece pelo que se observou na imagem de SEM da Figura 30. O carácter alcalino das soluções de corante, juntamente com a agitação decorrente do teste de adsorção, podem fragmentar a estrutura da sílica em pedaços mais pequenos. Esta segmentação da rede expõe sítios ativos ainda não preenchidos, podendo passar a adsorver. Outro aspeto que se verificou, que também pode ter contribuído para que o adsorvente continuasse a adsorver, é que houve uma mudança de cor rubi (avermelhado) para laranja do adsorvente carregado durante o seu contacto com a solução de ácido clorídrico. Isto é indicativo de que ocorreu uma alteração da molécula do corante que afetou o cromóforo. Provavelmente, deu-se a quebra de uma ligação do grupo ligante partindo a molécula de corante. Assim, isto poderá ter diminuído o impedimento estérico entre as moléculas de corante, da mesma forma que no estudo do efeito do pH, permitindo reutilizar o adsorvente.

Tentou também recorrer-se à regeneração por via térmica e por radiação ultravioleta. No entanto, após os procedimentos adotados não se verificou a “olho nu” nenhuma alteração na cor do adsorvente carregado de corante. Após alguma reflexão, conclui-se que faria sentido não se verificar nenhuma mudança, pois os corantes reativos são desenvolvidos de forma a serem extremamente resistentes à radiação, para poderem tingir tecidos que sejam expostos a condições climáticas mais exigentes [3,7]. Na regeneração por via térmica não se pôde ir além dos 100°C, de modo a evitar a degradação dos grupos orgânicos dos adsorventes. Assim, a temperatura usada pode não ter sido suficiente para remover o corante da estrutura da sílica.

5 Conclusões e Perspetivas Futuras

5.1 Conclusões

Com o presente trabalho foi atingido o objetivo estabelecido, ou seja, funcionalizar um aerogel/xerogel de sílica de modo a ter bom desempenho na adsorção de um corante têxtil (corante rubi).

O estudo de adsorção com o corante têxtil azul teve de ser abandonado devido à instabilidade das soluções e à incapacidade de separar o adsorvente da fase líquida sem arrastar também o corante, impossibilitando a quantificação do desempenho de adsorção. Como para o corante rubi não surgiram esses problemas, conseguiu-se quantificar a capacidade de adsorção dos xero/aerogéis. Esse estudo revelou que a ordem crescente de desempenho dos adsorventes sintetizados e do carvão ativado na adsorção do corante rubi é $A-TM < A-TMG < CAG < A-BCD < X-MA < X-TA < A-TA$. Assim foi possível perceber que a adsorção do corante rubi é favorecida por redes de sílica com: i) terminações hidrofílicas, já que a estrutura química do corante é projetada para ser altamente solúvel em água; e ii) estruturas mais abertas, visto que estas permitem atenuar o efeito do impedimento estérico entre moléculas adsorvidas e na fase líquida. Assim sendo, os melhores adsorventes foram os que resultaram da combinação dos precursores TMOS com APTMS. Dentro desta formulação, o material que resultou melhor foi o aerogel. Por isso, concluiu-se que a adsorção depende mais da estrutura do que da área de superfície do material, já que o aerogel apresentava menor área de superfície do que o xerogel.

O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou às isotérmicas dos melhores adsorventes (X-TA e A-TA), sugerindo um mecanismo de adsorção por quimissorção. Quanto à cinética de adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem é o que permite descrever melhor os dados experimentais indicando que o processo de adsorção foi limitado por uma reação de superfície e proporcional à fração de número de sítios ativos disponíveis.

Por fim, foi também possível verificar que os adsorventes X-TA e A-TA podem ser reutilizados pelo menos quatro vezes (ciclos de adsorção/dessorção) para as concentrações de 10 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} de corante rubi.

5.2 Perspetivas Futuras

O presente trabalho constitui um ponto de partida para o desenvolvimento de um adsorvente com excelente desempenho para corantes reativos.

Como seguimento deste trabalho, antes de mais, seria pertinente otimizar determinados parâmetros da adsorção como por exemplo a razão L/S, pH e temperatura. Depois, para se

compreenderem melhor as interações corante-aerogel, deveria testar-se um corante reativo bifuncional com estrutura conhecida. Também seria importante realizar mais testes de regeneração química com diferentes condições. Por fim, seria também interessante testarem-se materiais com maior quantidade de APTMS incorporada.

De forma a explorar a possibilidade de aplicação industrial e como fase final de um estudo de adsorção deveria testar-se o material A-TA no efluente real e avaliar o seu desempenho de forma rigorosa.

Para o corante azul, o que se sugere é que seja feito um estudo de adsorção recorrendo a um surfactante de forma a evitar que haja a agregação das partículas insolúveis.

Para ambos os corantes sugere-se que seja medido o ponto isoelétrico de forma a perceber como varia a carga do corante quando se realizam determinados procedimentos no laboratório.

6 Bibliografia

- [1] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 172–184. doi:10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [2] T.G. Venkatesha, R. Viswanatha, Y.A. Nayaka, B.K. Chethana, Kinetics and thermodynamics of reactive and vat dyes adsorption on MgO nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 199 (2012) 1–10. doi:10.1016/j.cej.2012.05.071.
- [3] J.N. Chakraborty, *Fundamentals and practices in colouration of textiles*, Woodhead Publishing India Pvt. Ltd., 2010.
- [4] T. Ngulube, J.R. Gumbo, V. Masindi, A. Maity, An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review, *J. Environ. Manage.* 191 (2017) 35–57. doi:10.1016/j.jenvman.2016.12.031.
- [5] H. Maleki, L. Durães, A. Portugal, An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies, *J. Non. Cryst. Solids.* 385 (2014) 55–74. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.017.
- [6] J.L. Gurav, I. Jung, H. Park, E.S. Kang, D.Y. Nadargi, *Silica Aerogel : Synthesis and Applications*, *J. Nanomater.* 2010 (2010). doi:10.1155/2010/409310.
- [7] N.N. Mahapatra, *Textile dyes*, Woodhead Publishing India Pvt. Ltd., 2016.
- [8] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M.S. Gürses, *Dyes and Pigments*, Springer, 2016. doi:10.1007/978-3-319-33892-7.
- [9] C.R. Holkar, A.J. Jadhav, D. V. Pinjari, N.M. Mahamuni, A.B. Pandit, A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, *J. Environ. Manage.* 182 (2016) 351–366. doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.090.
- [10] V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2313–2342. doi:10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- [11] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*, 2012. doi:10.1515/9783110240238.
- [12] J.F. Richardson, J.H. Harker, J. Backhurst, Coulson and Richardson's *Chemical Engineering Volume 2: Particle Technology and Separation Processes*, *Chem. Eng. Sci.* 2 (1991) 1183. doi:10.1016/0009-2509(60)80030-9.
- [13] D. Ruthven, *Principles of adsorption processes*, John Wiley & Sons, Inc., 1984.
- [14] R.H. Perry, D.W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 2008. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [15] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1061–1085. doi:10.1016/j.biortech.2005.05.001.
- [16] Portal de Engenharia Química - Fundamentos e Princípios Físico-Químicos, (n.d.). http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view (accessed June 21, 2017).
- [17] J.D. Seader, W.D. Seider, D.R. Lewin, L. Bouille, A. Rycroft, *Separation Process Principles*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [18] J.P. Vareda, A.J.M. Valente, L. Durães, Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels, *Adv. Colloid Interface Sci.* 237 (2016) 76–77. doi:10.1016/j.cis.2016.10.002.
- [19] M.A. Aegerter, ed., *Aerogels Handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies)*, Springer, 2011. doi:10.1007/978-1-4614-1957-0.
- [20] Aerogel.org » What is Aerogel?, (n.d.). <http://www.aerogel.org/?p=3> (accessed May 30, 2017).
- [21] L. Durães, *Notas da disciplina de Nanotecnologias*, (2017).
- [22] U. Schubert, Part One Sol – Gel Chemistry and Methods, in: *Sol-Gel Handb. Synth. Process.*, Wiley, 2015: pp. 1–28.
- [23] A. Soleimani Dorcheh, M.H. Abbasi, Silica aerogel; synthesis, properties and characterization, *J. Mater. Process. Technol.* 199 (2008) 10–26. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060.

- [24] Z. Wu, I.S. Ahn, C.H. Lee, J.H. Kim, Y.G. Shul, K. Lee, Enhancing the organic dye adsorption on porous xerogels, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 240 (2004) 157–164. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.04.045.
- [25] Z. Wu, H. Joo, I.S. Ahn, S. Haam, J.H. Kim, K. Lee, Organic dye adsorption on mesoporous hybrid gels, *Chem. Eng. J.* 102 (2004) 277–282. doi:10.1016/j.cej.2004.05.008.
- [26] Z. Wu, L. You, H. Xiang, Y. Jiang, Comparison of dye adsorption by mesoporous hybrid gels: Understanding the interactions between dyes and gel surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 303 (2006) 346–352. doi:10.1016/j.jcis.2006.08.018.
- [27] L. You, Z. Wu, T. Kim, K. Lee, Kinetics and thermodynamics of bromophenol blue adsorption by a mesoporous hybrid gel derived from tetraethoxysilane and bis(trimethoxysilyl)hexane, *J. Colloid Interface Sci.* 300 (2006) 526–535. doi:10.1016/j.jcis.2006.04.039.
- [28] H. Han, W. Wei, Z. Jiang, J. Lu, J. Zhu, J. Xie, Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 509 (2016) 539–549. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.09.056.
- [29] G. Liu, R. Yang, M. Li, Liquid adsorption of basic dye using silica aerogels with different textural properties, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 250–257. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2009.11.019.
- [30] N. Saad, M. Al-Mawla, E. Moubarak, M. Al-Ghoul, H. El-Rassy, Surface-functionalized silica aerogels and alcogels for methylene blue adsorption, *RSC Adv.* 5 (2015) 6111–6122. doi:10.1039/C4RA15504A.
- [31] L. Durães, *Notas da disciplina de Introdução aos Materiais e Caracterização*, (n.d.).
- [32] R. Al-Oweini, H. El-Rassy, Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R''Si(OR')₃ precursors, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 140–145. doi:10.1016/j.molstruc.2008.08.025.
- [33] Tabela de Valores de Absorção no Espectro de Infravermelho para Compostos Orgânicos, (n.d.). <https://pt.slideshare.net/periotto/tabela-de-valores-de-absoro-no-espectro-de-infravermelho-para-compostos-orgnicos> (accessed July 13, 2017).
- [34] Tabela de valores no infravermelho para compostos orgânicos, (n.d.). [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/340273/mod_resource/content/1/TABELA DE VALORES DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/340273/mod_resource/content/1/TABELA_DE_VALORES_DE_ABSORÇÃO_NO_INFRAVERMELHO.pdf) (accessed July 13, 2017).
- [35] Heinz Becker et al., *Organikum - Química Orgânica Experimental*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1997.
- [36] M.A.B. Meador, *Crosslinking Amine-Modified Silica Aerogels with Epoxies: Mechanically Strong Lightweight Porous Materials*, NASA Tech. Doc. (2005).
- [37] A. Estrela, D.O.S. Santos, *Estudos de absorção de dióxido de carbono com soluções aminadas*, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2012.(Tese de Mestrado)
- [38] T. Matias, J. Marques, F. Conceição, H. Maleki, M.J. Quina, L. Gando-Ferreira, A.J.M. Valente, A. Portugal, L. Durães, Towards improved adsorption of phenolic compounds by surface chemistry tailoring of silica aerogels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2017). doi:10.1007/s10971-017-4373-4.
- [39] Farbanthren «Farbchemie Braun GmbH & Co. KG, (n.d.). <http://www.farbchemie-braun.eu/?p=1305&lang=en> (accessed July 9, 2017).
- [40] China Vat blue 66 CAS No.32220-82-9 Manufacturers, (n.d.). <http://www.dychemco.com/textile/20802790.html> (accessed July 9, 2017).
- [41] Vat blue 66#--Nantong Jihai Chemical Co., Ltd.|Haimen Wuyang Chemical Industry Co.,Ltd., (n.d.). <http://www.wychem.cn/template/cpb04a-en.htm> (accessed July 9, 2017).
- [42] Organic chemistry - What is the effect of conjugation of a carbonyl group in IR spectroscopy? - Chemistry Stack Exchange, (n.d.). <https://chemistry.stackexchange.com/questions/20333/what-is-the-effect-of-conjugation-of-a-carbonyl-group-in-ir-spectroscopy> (accessed July 13, 2017).
- [43] J.M.G. Martinho, Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível, *Bol. Da Soc. Port. Química.* 52 (1994) 44–46. <http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/576/article/3000622/pdf> (accessed July 10, 2017).
- [44] M.W. Lister, Sodium dithionite, decomposition in aqueous and in solid state, *Can. J. Chem.* 37

- (1959). <http://www.nrcresearchpress.com/doi/pdf/10.1139/v59-228> (accessed July 9, 2017).
- [45] H.E. En, FICHA TÉCNICA Agentes redutores para a indústria têxtil, 2012. http://www.angelocoimbra.pt/lmgs/produtos/import/hidrossulfito de sodio_ftgeral.pdf (accessed July 13, 2017).
- [46] T. Matias, J. Marques, M.J. Quina, L. Gando-Ferreira, A.J.M. Valente, A. Portugal, L. Durães, Silica-based aerogels as adsorbents for phenol-derivative compounds, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 480 (2015) 260–269. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.01.074.
- [47] M.M.A.M. de Sá, Aplicação de β -Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis, Universidade do Minho, 2008. (Tese de Mestrado) <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/9478/1/Tese MQT final Madalena.pdf> (accessed July 14, 2017).
- [48] K.B. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, P.E. Poh, A.Z. Abdullah, B. Salamatinia, Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms, *Sep. Purif. Technol.* 150 (2015) 229–242. doi:10.1016/j.seppur.2015.07.009.
- [49] E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review, *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971. doi:10.1016/j.envint.2004.02.001.
- [50] Vat dye chemical structure, (n.d.). https://www.google.pt/search?q=vat+dye&newwindow=1&client=firefox-b-ab&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwil79OHhOHUAhXizRoKHfh7AUoQ_AUIBigB&biw=1366&bih=659#newwindow=1&tbm=isch&q=vat+dye+chemical+structure&imgc=ZMae nU8JUDjkaM: (accessed June 28, 2017).
- [51] Vat violet 1, (n.d.). <https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?search=NTTJLYJWEBFZSI> (accessed June 28, 2017).
- [52] Chemical structure of CI Reactive Black 5 - Figure 2 of 7, (n.d.). https://www.researchgate.net/figure/261533082_fig3_Figure-2-Chemical-structure-of-CI-Reactive-Black5 (accessed June 28, 2017).
- [53] ZETASIZER NANO Series PERFORMANCE, SIMPLICITY, VERSATILITY, (n.d.). https://www.malvern.com/br/Assets/MRK1839_tcm32-17228.pdf (accessed July 3, 2017).

7 Anexos

ANEXO A - Cálculos da análise elemental

Formulação 65%TMOS/ 35%APTMS

▪ Composição elemental média

Balanço ao silício:

$$0,65 \times 1 + 0,35 \times 1 = 1$$

Balanço ao oxigénio:

$$0,65 \times 2 + 0,35 \times 1,5 = 1,8$$

Balanço ao carbono:

$$0,65 \times 0 + 0,35 \times 3 = 1,1$$

Balanço ao hidrogénio:

$$0,65 \times 0 + 0,35 \times 8 = 2,8$$

Balanço ao azoto:

$$0,65 \times 0 + 0,35 \times 1 = 0,4$$

▪ Composição mássica teórica da rede

$$\%Si = \frac{1 \times 28,09}{1 \times 28,09 + 1,8 \times 15,99 + 1,1 \times 12,01 + 2,8 \times 1,01 + 0,4 \times 14,01} = 36,19\%$$

$$\%O = \frac{1,8 \times 15,99}{1 \times 28,09 + 1,8 \times 15,99 + 1,1 \times 12,01 + 2,8 \times 1,01 + 0,4 \times 14,01} = 37,60\%$$

$$\%C = \frac{1,1 \times 12,01}{1 \times 28,09 + 1,8 \times 15,99 + 1,1 \times 12,01 + 2,8 \times 1,01 + 0,4 \times 14,01} = 16,25\%$$

$$\%H = \frac{2,8 \times 1,01}{1 \times 28,09 + 1,8 \times 15,99 + 1,1 \times 12,01 + 2,8 \times 1,01 + 0,4 \times 14,01} = 3,64\%$$

$$\%N = \frac{0,4 \times 14,01}{1 \times 28,09 + 1,8 \times 15,99 + 1,1 \times 12,01 + 2,8 \times 1,01 + 0,4 \times 14,01} = 6,32\%$$

ANEXO B - pH natural das soluções do corante rubi

Tabela A1 - pH natural das soluções do corante rubi.

| Concentração de corante (mg L ⁻¹) | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 80 |
|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH natural | 4,41 | 10,20 | 10,64 | 10,83 | 11,18 | 11,48 |