



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CÁSSIO SANTOS SOUSA

**MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS SILOXANO-
METACRILATO COMO NOVOS ADSORVENTES PARA
REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM MEIO
AQUOSO**

***SILOXANE-METHACRYLATES ORGANIC-INORGANIC HYBRID
MATERIALS AS NEW ADSORVENTS FOR THE REMOVAL OF
METHYLENE BLUE DYE IN AQUEOUS MEDIUM***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CÁSSIO SANTOS SOUSA

**MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS SILOXANO-
METACRILATO COMO NOVOS ADSORVENTES PARA
REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM MEIO
AQUOSO**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Reinaldo Cestari

***SILOXANE-METHACRYLATES ORGANIC-INORGANIC HYBRID
MATERIALS AS NEW ADSORVENTS FOR THE REMOVAL OF
METHYLENE BLUE DYE IN AQUEOUS MEDIUM***

*Master dissertation present to the
Graduate Programm in Chemistry of
the Federal University of Sergipe to
obtain MSc. in Chemistry.*





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



COMISSÃO EXAMINADORA:

ORIENTADOR: Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento

COORDINADOR: Prof. Dr. Antônio Reinaldo Cestari

1º MEMBRO TIT.: Prof^a. Dr^a. Cintya D' Angeles do
Espírito Santo Barbosa

2º MEMBRO TIT.: Prof^a. Dr^a. Anne Michelle Garrido
Pedrosa de Souza

SÃO CRISTÓVÃO - SE
Julho, 2019

RESUMO

Dentre os vários processos de remoção de corantes em efluentes têxteis, a adsorção é considerada um dos mais efetivos e de baixo custo. Assim, o presente trabalho avaliou a utilização de materiais híbridos orgânico-inorgânicos siloxano-metacrilato, obtidos pelo processo sol-gel como materiais adsorventes para a remoção do corante catiônico azul de metileno em meios aquosos. Três materiais híbridos foram sintetizados: híbridos siloxano-poli(metacrilato de metila) (siloxano-pMMA), siloxano-poli(metacriloxipropiltrimetoxisilano) (pMPTS) e siloxano-poli(metacrilato de hidroxietila) (siloxano-pHEMA). As amostras foram caracterizadas por análise elementar (CHNO), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), adsorção e dessorção de nitrogênio e determinação do pH do de carga zero ($\text{pH}_{(\text{PCZ})}$) dos materiais. Os resultados das caracterizações mostraram evidências da formação dos híbridos, os quais são constituídos majoritariamente por mesoporos, sendo que para o pMPTS observaram-se maior área superficial, diâmetro de poros e volume de poros. As capacidades de remoção do corante foram determinadas utilizando o procedimento de batelada. Notou-se que houve remoções mais efetivas do corante das soluções, em torno de 100%, quando utilizaram-se soluções dos corantes tamponadas em pH 9 e temperatura de sorção de 50 °C. O comportamento cinético de sorção apresentou boas correlações para os modelos de pseudo-segunda ordem, Elovich e constantes variáveis, todavia, o modelo de constantes variáveis obteve melhores ajustes, obtendo menores valores de desvio padrão e chi-quadrado. Os mecanismos de sorção descritos pelo modelo de difusão intrapartículas sugere a rápida sorção causada por atrações eletrostáticas seguindo de uma sorção mais gradual causada pela difusão. Nos testes de reuso os híbridos mostraram-se eficientes, com destaque para o pMPTS. Os materiais híbridos mostraram-se muito eficientes e promissores para uso de remoção de corantes catiônicos em meios aquosos.

Palavras-chave: materiais híbridos orgânico-inorgânicos, azul de metileno, pMMA, pHEMA, siloxanos, metacriloxi-propil-trimetóxisilano, modelagem cinética de sorção.

ABSTRACT

Among the various dye removal processes in textile effluents, adsorption is considered one of the most effective and low cost. Thus, the present work evaluated the use of organic-inorganic siloxane-methacrylate hybrid materials obtained by the sol-gel process as adsorbent materials for the removal of methylene blue cationic dye in aqueous media. Three hybrid materials were synthesized: siloxane-poly (methyl methacrylate) (siloxane-pMMA), poly (methacryloxypropyltrimethoxysilane) siloxane (pMPTS) and siloxane-poly (hydroxyethyl methacrylate) (siloxane-pHEMA). The samples were characterized by elemental analysis (CHNO), Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR), nitrogen adsorption and desorption and determination of the zero-load pH (PZC) of the materials. The results of the characterization showed evidence of the formation of hybrids, which are mostly made up of mesoporous, and for pMPTS, a larger surface area, pore diameter and pore volume were observed. Dye removal capabilities were determined using the batch procedure. It was noted that there were more effective dye removals of the solutions, around 100%, when buffered dye solutions at pH 9 and sorption temperature of 50 °C were used. Sorption kinetic behavior presented good correlations for the pseudo-second order, Elovich and variable constants models, however, the variable constants model obtained better adjustments, obtaining lower standard deviation and chi-square values. The sorption mechanisms described by the intraparticle diffusion model suggest the rapid sorption caused by electrostatic attractions following a more gradual sorption caused by diffusion. In the reuse tests the hybrids were efficient, especially the pMPTS. The hybrid materials were very efficient and promising for the use of cationic dye removal in aqueous media.

Keywords: organic-inorganic hybrid materials, methylene blue, pMMA, pHEMA, siloxanes, methacryloxy-propyl-trimethoxysilane, kinetic modeling of sorption.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos como Adsorventes.....	3
2.2. Materiais Híbridos a Base de Metacrilato.....	6
2.3. Materiais Híbridos Siloxano-pMMA e/ou Siloxano-pHEMA.....	9
2.4. Remoção de Corantes Têxteis em Meio aquoso.....	11
2.5. Adsorção	15
2.5.1. Fatores que Influenciam o processo de Adsorção.....	17
2.5.2. Isotermas de adsorção e Dessorção de Nitrogênio.....	18
2.6. Modelos Cinéticos de Processos de Adsorção Sólido/Solução.....	21
2.6.1. Modelo de Pseudo-primeira Ordem.....	23
2.6.2. Modelo de Pseudo-segunda Ordem.....	24
2.6.3. Modelo de Constantes Variáveis.....	25
2.6.4. Modelo de Elovich.....	27
2.6.5. Modelo de Morris-Weber.....	27
2.6.6. Avaliação Estatística dos Ajustes dos Modelos Cinéticos.....	28
2.6.7. Energia de Ativação dos Processos de Sorção dos Híbridos.....	29
3. OBJETIVOS	31
3.1. Objetivo Geral	31
3.2. Objetivos Específicos.....	31
4. METODOLOGIA.....	32
4.1. Material	32
4.1.1. Reagentes e Solventes.....	32
4.2. Metodos	33
4.2.1. Síntese dos Híbridos Siloxano-Metacrilato.....	33
4.2.2. Estudo Estrutural.....	35
4.2.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	35

4.2.2.2. Análise Elementar CHN-O.....	36
4.2.2.3. adsorção e Dessorção de Nitrogênio.....	36
4.2.2.4. Ponto de Carga Zero (PCZ).....	37
4.2.3. Estudo da Sorção do Corante Azul de Metileno.....	37
4.2.3.1. Preparação da Solução Tampão pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10.....	37
4.2.3.2. Quantificação do Azul de Metileno.....	38
4.2.3.3. Sorção do Corante Azul de Metileno variando o pH.....	39
4.2.3.4. Estudos Cinéticos da Sorção do Corante Azul de Metileno.....	40
4.2.3.5. Testes de Reuso dos Materiais Híbridos para a Sorção do Azul de Metileno.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. Caracterização Química, Estrutural, Textural e Superficial dos Materiais Híbridos Siloxano-Metacrilato.....	43
5.2. Sorção do Corante Azul de Metileno Variando o pH	50
5.3. Estudos Cinéticos de Sorção dos Híbridos Metacrilato.....	55
5.3.1. Modelo Cinético de Pseudo-primeira Ordem.....	59
5.3.2. Modelo Cinético de Pseudo-segunda Ordem.....	60
5.3.3. Modelo Cinético de Elovich.....	61
5.3.4. Modelo Cinético de Constantes Variáveis.....	63
5.3.5. Modelo de Morris-Weber ou Difusão Intrapartícula.....	65
5.3.6. Avaliação Estatística dos Ajustes dos Modelos Cinéticos.....	68
5.3.7. Confrontações Gráficas dos Valores de Q_t Experimentais e Q_t Calculados pelos Modelos Cinéticos.....	70
5.3.8. Energia de Ativação dos Processos de Sorção dos Híbridos.....	72
5.3.9. Testes de Reuso dos Materiais Híbridos para a Sorção.....	75
6. CONCLUSÕES	77
7. PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS	79
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
9. ANEXOS.....	91

Dedico esse trabalho aos meus pais, Iralda dos Santos Sousa e João Neris Souza, por todo o incentivo, por todos os conselhos, por todo o apoio, principalmente por acreditar que a educação é a melhor ponte para a superação dos obstáculos presentes no caminho da vida.

“(Somente quando for cortada a última árvore, quando poluírem o último rio, quando o último peixe for pescado, é que o homem vai perceber que dinheiro não se come!)”

(GRENNPEACE)

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula química estrutural do polímero originado a partir da polimerização do (MMA) o polimetacrilato de metila (pMMA).....(p. 6)

Figura 2: Fórmula química estrutural do polímero originado a partir da polimerização do (HEMA) o polimetacrilato de 2-hidroxietila (pHEMA).. (p. 7)

Figura 3: Fórmula química estrutural do MPTS, precursor inorgânico utilizado no presente trabalho..... (p. 8)

Figura 4: Prováveis estruturas dos materiais híbridos siloxano-pMMA obtidos pelo método sol gel.F1:ilustração do poro de material híbrido que pode ser formado pelos siloxano-pMMA e siloxano-pHEMA(p. 10)

Figura 5: Estrutura química do corante azul de metileno AZM..... (p. 12)

Figura 6: Materiais adsorventes utilizados de 1986 a 2010 na remoção do corante azul de metileno (AZM) publicados no trabalho de Rafatullah e colaboradores..... (p. 13)

Figura 7: Termos básicos utilizados nos processos de sorção..... (p. 15)

Figura 8: Isoterma de adsorção e os estágios característicos decorrentes do processo de adsorção de gás..... (p. 19)

Figura 9: Isotermas de adsorção de gás e Histerese proveniente das isotermas de adsorção IV e V..... (p. 20)

Figura 10: Etapas do processo de transporte durante a sorção de um composto por um adsorvente poroso..... (p. 22)

Figura 11: Esquema representativo do procedimento de síntese das amostras híbridas preparadas pelo processo sol-gel..... (p. 34)

Figura 12: Esquema representativo do procedimento de síntese das amostras híbridas e das cores atribuídas a cada amostra no trabalho. (p. 35)

Figura 13: Curva de calibração, absorvância *versus* concentração em mg L^{-1} da solução do corante azul de metileno obtidos em pH 4..... (p. 38)

Figura 14: Espectro de absorvância *versus* comprimento de onda da solução do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}) em pH que varia de 3 – 10 e sem controle de pH, obtido na região entre 200 – 800 nm..... (p. 39)

Figura 15: Esquema representativo do procedimento experimental dos testes de sorção do corante azul de metileno 100 mg L^{-1} variando o pH de 3 a 10. (Nota: O balão de 100 mL na figura ilustra a utilização do balão volumétrico de 25 mL nos procedimentos experimentais)..... (p. 40)

Figura 16: Esquema representativo do procedimento experimental dos testes cinéticos de sorção do corante azul de metileno 100 mg L^{-1} pH 9, nos

tempos determinados, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C..... (p. 41)

Figura 17: Espectros de FTIR das amostras Siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis) na região de número de onda entre 2000 e 400 cm^{-1} . Em destaque: espectros de FTIR das amostras mencionadas na região entre 4000 e 2000 cm^{-1} (p. 44)

Figura 18: Curvas de Isotermas de Adsorção (Quadrados) e Dessorção (triângulos) de N_2 obtidas à -196,15 °C (77 K) das amostras Siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis).(p. 46)

Figura 19: Curvas da Variação do pH versus pH inicial, para obtenção do pH no Ponto de Carga Zero ($\text{pH}_{(\text{PCZ})}$) das amostras Siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis) (ΔpH (Variação do pH): $\text{pH}_{(\text{final})} - \text{pH}_{(\text{inicial})}$)..... (p. 50)

Figura 20: Quantidade de sorção do corante azul de metileno ($C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em percentual de remoção do corante das amostras Siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis) em uma variação de pH (3 – 9) (C_i : Concentração Inicial)..... (p. 52)

Figura 21: Quantidade de sorção do corante azul de metileno ($C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em miligrama por grama de adsorvente em (mg g^{-1}) das amostras Siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis) em uma variação de pH (3 – 9) (C_i : Concentração Inicial)..... (p. 53)

Figura 22: Espectro de absorbância versus comprimento de onda do corante Azul de Metileno ($C_i = 100 \text{ mg/L}$) (linhas verde) obtido na região entre 400 – 800 nm em pH 9 (Figura A), sem variação de pH (Figura B) das amostras Siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e do Siloxano-pHEMA (linhas azuis), após os testes de sorção durante 20 horas e as possíveis interações entre os híbridos e o corante AZM mediante a variação do pH (Figura C) (C_i : Concentração Inicial; SH: Superfícies dos híbridos)..... (p. 54)

Figura 23: Isotermas de sorção (A) Q_t (mg g^{-1}) e (B) Remoção (%) versus Tempo (min) dos valores experimentais obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (C_0 : 100 mg L^{-1} a pH 9) utilizando 200 mg de massa dos híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas) [I], pMPTS (linhas vermelhas) [II] e Siloxano-pHEMA (linhas azuis) [III] como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30 °C (Pontos quadrados), 40 °C (Pontos circulares) e 50 °C (Pontos triangulares)..... (p. 57-58)

Figura 24: Gráficos referentes às linearizações do modelo de Morris-weber obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno em toda faixa de tempo inicial de sorção (0 – 45 min), (C_0 : 100 mg L^{-1} a pH 9) utilizando híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis) como material adsorvente variando a

temperatura dos testes em 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III] (linhas verde sinaliza a região do equilíbrio)..... (p. 65-66)

Figura 25: Apresentação do gráfico Q_t (mg g⁻¹) versus t (min) dos valores Experimentais de, Q_t (mg g⁻¹)(pontos quadrados pretos) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos Pseudo-primeira Ordem (linha preta), Pseudo-segunda Ordem (linha vermelha), Constantes de Ordem Variável (linha azul) e Elovish (linha lilás) obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pMMA) realizados á 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III]..... (p. 70-71)

Figura 26: Apresentação do gráfico $\ln k_{(C, \text{Variáveis})}$ versus $1/T \cdot 10^{-3}$ (K⁻¹) dos valores calculados, bem como a equação da reta e seus respectivos coeficientes de correlação obtidos de acordo com a expressão de Arrhenius para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA [I], pMPTS [II] e siloxano-pHEMA [III]..... (p. 73-74)

Figura 27: Quantidade de sorção (mg g⁻¹) da solução do corante azul de metileno ($C_i = 100$ mg L⁻¹) a pH 9 a temperatura ambiente de 25°C nos testes de reuso utilizando as amostras Siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis) em uma variação de 2 ciclos (Ciclo I e Ciclo II)..... (p. 75)

Figura 28: Gráficos referentes às linearizações do modelo de pseudo-primeira ordem obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (C_0 : 100 mg L⁻¹ a pH 9) utilizando híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III]..... (p. 97-98)

Figura 29: Gráficos referentes às linearizações do modelo de pseudo-segunda ordem obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (C_0 : 100 mg L⁻¹ a pH 9) utilizando híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III]..... (p. 99-100)

Figura 30: Gráficos referentes às linearizações do modelo de Elovich obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (C_0 : 100 mg L⁻¹ a pH 9) utilizando híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III]..... (p. 100-101)

Figura 31: Gráficos referentes às linearizações do modelo de constantes variáveis obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno em toda faixa de tempo de sorção (0 – 120 min), (C_0 : 100 mg L⁻¹ a pH 9) utilizando híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III]... (p. 102-103)

Figura 32: Gráficos referentes às linearizações do modelo de constantes variáveis obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno em toda faixa de tempo de sorção (0 – 45 min), (C_0 : 100 mg L⁻¹ a pH 9) utilizando híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III]... (p. 103-104)

Figura 33: Apresentação do gráfico Q_t (mg g⁻¹) versus t (min) dos valores Experimentais de, Q_t (mg g⁻¹)(pontos quadrados pretos) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos Pseudo-primeira Ordem (linha preta), Pseudo-segunda Ordem (linha vermelha), Constantes de Ordem Variável (linha azul) e Elovish (linha lilás) obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (pMPTS) realizados á 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III]..... (p. 105-106)

Figura 34: Apresentação do gráfico Q_t (mg g⁻¹) versus t (min) dos valores Experimentais de, Q_t (mg g⁻¹)(pontos quadrados pretos) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos Pseudo-primeira Ordem (linha preta), Pseudo-segunda Ordem (linha vermelha), Constantes de Ordem Variável (linha azul) e Elovish (linha lilás) obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (siloxano-pHEMA) realizados á 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III]..... (p. 106-107)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e solventes empregados na síntese das amostras estudadas no presente trabalho e nas análises de sorção dos corantes têxteis. Seguem com cada item sua fórmula geral, sigla e suas procedências (## Preparados pelo autor)..... (p. 32)

Tabela 2: Análise Elementar do Percentual de Carbono (%C), Hidrogênio (%H), Nitrogênio (%N), Silício e Oxigênio (%Si/O) das amostras Híbridas Siloxano-pMMA, pMPTS e Siloxano-PHEMA..... (p. 43)

Tabela 3: Quantificação da Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), Volume de Poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), Diâmetro de Poros (nm), Volume de Microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) das amostras Siloxano-pMMA, pMPTS e Siloxano-PHEMA Obtidos utilizando o Modelo BET e BJH..... (p. 47)

Tabela 4: Classificação dos Materiais em Microporoso, Mesoporoso e Macroporoso em Função do Diâmetro de Poros (DMT: Diâmetro de poros). (p. 48)

Tabela 5: Valores Obtidos nos Testes do Ponto de Carga Zero, pH Inicial (2-10), pH Final, ΔpH e seus respectivos erros usando as amostras Siloxano-pMMA, pMPTS e Siloxano-PHEMA (ΔpH (Variação do pH): $\text{pH}_{(\text{final})} - \text{pH}_{(\text{Inicial})}$)..... (p. 49)

Tabela 6: Quantidade de sorção do corante de metileno ($\text{Ci} = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em miligrama por grama de adsorvente em (mg g^{-1}) e seus respectivos erros e percentual de remoção (%) do corante e seus respectivos erros das amostras Siloxano-pMMA, pMPTS e Siloxano-PHEMA em uma variação de pH (3 – 9) (Ci : Concentração Inicial)..... (p. 51)

Tabela 7: Parâmetros calculados a partir do modelo de pseudo-primeira ordem para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-PHEMA nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C..... (p. 60)

Tabela 8: Parâmetros calculados a partir do modelo de pseudo-segunda ordem para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-PHEMA nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C..... (p. 61)

Tabela 9: Parâmetros calculados a partir do modelo de Elovich para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-PHEMA nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C..... (p. 62)

Tabela 10: Parâmetros calculados a partir do modelo de constantes variáveis na faixa inicial de tempo de sorção (0 – 45 min) para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-PHEMA nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C (FI: Faixa inicial de sorção que vai de 0 à 45 minutos)..... (p. 64)

Tabela 11: Parâmetros calculados a partir do modelo de Morris-Weber para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C..... (p. 67)

Tabela 12: Valores de S.D. e X^2 calculados para os modelo cinéticos estudados no presente trabalho para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C..... (p. 69)

Tabela 13: Valores da Energia de ativação e do fator pré-exponencial calculados de acordo com a expressão de Arrhenius para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA..... (p. 74)

Tabela 14. Valores comparativos de eficiência Q (mg g^{-1}) para a sorção do corante AZM em materiais que possuem em sua composição os precursores MMA, HEMA e MPTS e os materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA analisados no presente trabalho (V: volume, Ci: Concentração inicial da solução, m: massa do adsorvente)..... (p. 76)

Tabela 15. Apresentação dos valores experimentais de Q_t (mg g^{-1}) obtidos nos testes de sorção do corante Azul de Metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pMMA) variando o tempo em minutos (min) em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C..... (p. 91)

Tabela 16. Apresentação dos valores percentuais de remoção R (%) obtida nos testes de sorção do corante Azul de Metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pMMA) variando o tempo em minutos em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C..... (p. 91)

Tabela 17. Apresentação dos valores experimentais de Q_t (mg g^{-1}) obtidos nos testes de sorção do corante Azul de Metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (pMPTS) variando o tempo em minutos (min) em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C..... (p. 91)

Tabela 18. Apresentação dos valores percentuais de remoção R (%) obtida nos testes de sorção do corante Azul de Metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (pMPTS) variando o tempo em minutos em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C..... (p. 92)

Tabela 19. Apresentação dos valores experimentais de Q_t (mg g^{-1}) obtidos nos testes de sorção do corante Azul de Metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pHEMA) variando o tempo em minutos (min) em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C..... (p. 92)

Tabela 20. Apresentação dos valores percentuais de remoção R (%) obtida nos testes de sorção do corante Azul de Metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pHEMA) variando o tempo em minutos em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C..... (p. 92)

Tabela 21: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pMMA) realizados á 30 °C..... (p. 93)

Tabela 22: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pMMA) realizados á 40 °C..... (p. 93)

Tabela 23: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pMMA) realizados á 50 °C..... (p. 94)

Tabela 24: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (pMPTS) realizados á 30 °C..... (p. 94)

Tabela 25: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (pMPTS) realizados á 40 °C..... (p. 95)

Tabela 26: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (pMPTS) realizados á 50 °C..... (p. 95)

Tabela 27: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pHEMA) realizados á 30 °C..... (p. 96)

Tabela 28: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o

material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pHEMA) realizados á 40 °C..... (p. 96)

Tabela 29: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pHEMA) realizados á 50 °C..... (p. 97)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar e me abençoar todos os dias de vida.

A minha querida mãe Iralda dos Santos e meu querido pai João Neris por todo carinho que sempre me deram, pelos valores a mim ensinados, por todo apoio na jornada acadêmica, se hoje sou o que sou devo muito a vocês.

A minha querida namorada Jéssica Góis (e família) por todo amor, carinho, apoio e paciência dados a mim no decorrer dessa pós-graduação. Acima de tudo pela compreensão e entender muitas vezes a minha ausência. Meu enorme e sincero agradecimento pela parceria de muitos anos.

A minha irmã Camila Santos e família, a meu sobrinho afilhado Davi Luccas por todo apoio que sempre me deram e por compreender a minha ausência por conta da pós-graduação.

Aos familiares, tias, tios, primas, primos e amigos que sempre me ajudaram e apoiaram nessa caminhada.

Aos meus avós maternos João dos Santos (Vô Nicêia) e Claudice Ferreira (Vó Laudice) (*in memorian*), Meus avós paternos Maria do Carmo Neris (Vó Celina) (*in memorian*) e Antônio Arcanjo (Vô Tonho) (*in memorian*) que foram importantes para essa conquista. Saudades de todos que partiram.

Ao orientador do trabalho Professor Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento pela paciência para comigo e por todos os ensinamentos dados, que foram de extrema importância para que esse trabalho fosse realizado. Sempre levarei todos os ensinamentos para a vida.

Ao Co-orientador do trabalho Professor Dr. Antônio Reinaldo Cestari por todas as contribuições, conselhos e ensinamentos que também foram de extrema importância para a realização desse trabalho.

A minha Amiga Bárbara Vasconcelos por toda parceria na graduação e pós-graduação, por toda força, todo incentivo direto e indireto, por todas as

cobranças, por todos os textos em amarelo, por todos os conselhos, por toda a amizade que foi determinante para a elaboração desse trabalho e crescimento pessoal, meu muitíssimo obrigado.

A Filipe Augusto por todas as contribuições, ensinamentos e por todos os momentos de descontrações, meu muito obrigado.

A Lenita por suas contribuições, por sua ajuda e dedicação que foram determinantes para a elaboração do trabalho.

A Simeir Tarse por toda sua contribuição tanto na graduação quanto na pós-graduação.

As professoras Heloisa de Mello, pela oportunidade inicial no programa de iniciação científica, Eliana Midori Sussuchi, Grazielle Cunha, Renata Kaminski, Valéria Priscila Barros e Anne Michelle G. Pedrosa de Sousa por todas as contribuições, em especial as disponibilizações das infraestruturas de seus laboratórios.

Aos colegas do Laboratório de pesquisa de materiais híbridos (LPMH).

Aos colegas do PPGQ por todas as contribuições na pós-graduação.

Aos técnicos de laboratório tanto do DQCI no Campus de Itabaiana quanto do DQI no Campus de São Cristóvão.

A Universidade Federal de Sergipe (UFS) e ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) pela oportunidade e infraestrutura fornecida.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas do Ensino Superior (CAPES), ao Conselho Nacional para Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro e a Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC) pelo suporte para a realização do trabalho.

A todos um imensurável MUITÍSSIMO OBRIGADO!

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MMA – pMMA: Metacrilato de metila – polimetacrilato de metila;

HEMA – pHEMA: Metacrilato de 2-hidróxietila polimetacrilato de 2-hidróxietila;

MPTS: 3-MetacriloxiPropilTrimetoxiSilano;

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente;

AZM: Azul de metileno;

ΔH : Variação de entalpia;

pH: Potencial hidrogeniônico;

pH_(PCZ): Potencial hidrogeniônico do ponto de carga zero;

Q: Quantidade de adsorbato que interagiu por unidade de massa do adsorvente;

Q_t^{eq}: Quantidade de adsorbato sorvida no equilíbrio;

Q_t: Quantidade de adsorbato sorvida em um dado tempo t;

t: Tempo;

C_i: Concentração inicial de adsorbato em solução;

C_f: Concentração final de adsorbato em solução;

V: Volume da solução do adsorbato;

m: Massa de adsorvente;

R%: Eficiência da remoção do adsorbato;

Q_t^{exp}: Quantidade de adsorbato sorvida em um determinado tempo t, obtidos experimentalmente;

Q_t^{mod}: Quantidade de adsorbato sorvida em um determinado tempo t, obtida utilizando os modelos matemáticos cinéticos;

k₁: Constante cinética de pseudo-primeira ordem;

k₂: Constante cinética de pseudo-segunda ordem;

k_i: Constante cinética de constantes variáveis;

n_i: Parâmetro de ajuste adimensional;

n: Número de pontos obtidos experimentalmente;

k_{dif} : Constante cinética de difusão intrapartícula;

k_n : Constante de velocidade;

α : Constante de velocidade inicial;

β : Constante de dessorção do adsorbato;

C: Constante relacionada com a magnitude da “camada” de resistência à difusão externa do adsorbato;

A: Fator pré-exponencial relacionado ao número médio de interações adsorbato-adsorvente por unidade de tempo.

E_a : Energia de ativação de sorção;

R: Constante universal dos gases;

T: Temperatura;

K: Unidade de temperatura kelvin;

S.D.: Desvio padrão adaptado para processos de adsorção;

X^2 : Qui-Quadrado;

FTIR: Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

CHN-O: Análise elementar, carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio;

BET: Modelo Matemático desenvolvido por (Brunauer-Emmett-Teller) utilizado na determinação da área superficial de materiais sólidos;

BJH: Modelo Matemático desenvolvido por (Barrett-Joyner-Halenda) utilizado na determinação de diâmetro e volume de poros de materiais sólidos.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornando cada vez mais frequentes devido à aceleração do crescimento populacional e consequentemente ao aumento das atividades industriais [1]. Dentre estas, o do setor têxtil no Brasil destaca-se sendo o quinto maior do mundo, gerando empregos e renda para a população. Porém, esse setor vem sendo considerado um dos principais poluidores ambientais do planeta, havendo uma grande demanda para o uso de corantes industriais [1, 2]. Atualmente, há mais de 10.000 corantes comercialmente disponíveis para o uso, ocorrendo também o descarte de cerca de 10% desses corantes residuais no meio ambiente, principalmente em efluentes aquáticos [2].

Os corantes são utilizados em diferentes indústrias tais como, papel, plástico, alimentos e cosméticos e apresentam estruturas químicas complexas e muito estáveis quimicamente em condições ambientes, com a presença de vários tipos de anéis aromáticos e grupamentos azo ($R-N=N-R$), dificultando sobremaneira suas decomposições químicas em meios aquosos [3, 4]. Os descartes aquosos contendo corantes têm causado muitos problemas ambientais, devido principalmente à redução da penetração da luz no qual os corantes estão presentes, comprometendo seriamente animais e plantas que se encontram em ambientes sub-aquáticos, sendo prejudiciais também à saúde humana [5, 6].

Dentre as várias técnicas utilizadas para a remoção de corantes e outros poluentes (coagulação, floculação, biodegradação, oxidação, dentre outros), os processos adsorptivos apresentam-se como uma alternativa promissora devido a sua eficiência, versatilidade e em muitos casos baixos custos [7]. A adsorção é um processo de separação, no qual espécies de uma fase fluida (gás ou líquido) são atraídas para a superfície de um material sólido (adsorvente), ocorrendo a remoção parcial ou total dos componentes da fase fluida (adsorbato) [8]. A eficiência de um processo de adsorção é dependente de vários fatores, tais como: características porosas e da superfície, do adsorbato (estrutura, tamanho molecular e polaridade) e físico-químicos (temperatura, pH da solução, dentre outros). Nesse sentido, pesquisas para a preparação e uso

de novos materiais adsorventes são necessárias, os quais possam atender às demandas de remoção de poluentes com máximas eficiências possíveis [7, 8].

Dentre os materiais adsorventes, os carvões ativos têm sido amplamente empregados, principalmente por apresentar grande capacidade de remoção de poluentes devido a sua estrutura porosa bem desenvolvida, alta área superficial e diferentes grupos funcionais superficiais, no entanto, esses materiais possuem custos elevados em muitos casos [9]. A fim de eliminar esta desvantagem, diversas classes de materiais vêm sendo constantemente preparadas e testadas, tais como: resíduos agroindustriais [10], argilominerais [11], biopolímeros naturais [12], bioadsorventes [13], materiais mesoporosos [14, 15] e materiais híbridos funcionalizados [16].

Na busca por novos adsorventes, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos apresentam-se como promissores e vem despertando o interesse das áreas comercial e científica devido às suas propriedades intrínsecas e às suas vastas possibilidades de aplicações [17]. Esses materiais são preparados por combinações sinérgicas de componentes orgânicos e inorgânicos, formando produtos com propriedades complementares oriundas de suas fases e até mesmo inéditas [18]. A principal rota sintética desses materiais são os processos do tipo sol-gel, que têm como características favoráveis: simplicidade, versatilidade e baixo custo [17, 19, 20].

Os materiais provenientes dos precursores silanóis e metacrilato (siloxano-metacrilato) vêm sendo amplamente estudados no qual, dentro da classe dos metacrilatos (fase orgânica), o polimetacrilato de metila (pMMA) e do polimetacrilato de 2-hidróxietila (pHEMA) se destacam devido as suas propriedades e versatilidade [17, 19, 21]. Estas características explicam a vasta aplicação desses materiais em diversas áreas, tais como: adsorventes de corantes [22] e de metais pesados [23], sorventes utilizados em cartucho de extração em fase sólida (SPE) [24], filmes anticorrosivos [25, 26], dentre outras.

Neste contexto, considerando as vantagens atribuídas ao processo de adsorção e a grande busca por novos materiais adsorventes com maior eficiência, o presente trabalho tem como objetivo central sintetizar híbridos orgânico-inorgânicos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA, utilizando o método sol-gel e avaliar a eficiência destes, como adsorventes do corante têxtil catiônico azul de metileno em meio aquoso em sistemas sintéticos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Materiais Híbridos Orgânico-inorgânicos como Adsorventes

A ciência dos materiais vem crescendo constantemente e consigo vem trazendo importantes contribuições para o avanço tecnológico da área. A procura por inovação, bem como o aperfeiçoamento de materiais já existentes, vem sendo um desafio e um dos principais motivos das constantes evoluções técnica e científica [27].

As atuais tecnologias requerem materiais que combinem propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais [17, 19]. Dentro de tal perspectiva, enquadram-se os materiais híbridos orgânico-inorgânicos, que são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos podendo ser de natureza física e/ou química, constituindo uma alternativa inovadora para a produção de novos materiais que desempenhem diversas funções, versatilidade e grande faixa de aplicações, a exemplo de dispositivos ópticos, embalagens de alimentos, eletrônicos, dentre outras [19, 26].

O termo material híbrido é usado para muitos sistemas que abrangem uma ampla área de diferentes materiais, tais como polímeros cristalinos, compostos amorfos, materiais com e sem interações entre as unidades inorgânicas e orgânicas. Kickelbick os define como sendo materiais formados pela combinação de dois componentes, um orgânico e outro inorgânico em uma escala molecular [28].

Uma definição mais detalhada distingue entre as possíveis interações (física e/ou química) que conectam os constituintes inorgânicos e orgânicos, sendo que o tipo de ligação estabelecida entre as fases é tomado como critério de classificação. Os materiais híbridos da **classe I** são aqueles que apresentam interações físicas, interações de Van Der Waals, ligação de hidrogênio ou fracas interações eletrostáticas entre as duas fases. Os materiais híbridos da **classe II** são aqueles que mostram fortes interações químicas entre os componentes como ligações covalentes ou iônicas com forças equivalentes as ligações covalentes [25, 29].

Por meio das rotas de síntese sol-gel, alcóxidos e metacrilatos podem ser utilizados no preparo de novos materiais híbridos. O processo é caracterizado

por duas reações: hidrólise e condensação, na qual as propriedades e morfologia dos materiais dependem destas reações e consequentemente o meio reacional determina tais características. Desta forma, controlando a cinética dos processos de hidrólise e posterior policondensação, mediante a variação de pH, é possível controlar as características superficiais dos produtos, bem como a área superficial e porosidade [16, 27].

Os híbridos podem ser preparados a partir de precursores alcóxidos metálicos e alcóxido-silanos organicamente modificados, sendo o alcóxido de silício um dos componentes inorgânicos mais utilizados. Isto é devido ao maior controle dos processos químicos envolvidos em sua síntese e cinética reacional lenta [27], sendo comumente necessária a adição de catalisadores ácidos ou alcalinos que são parâmetros influenciadores e determinantes tanto para a estrutura quanto para morfologia final do material [30].

Na hidrólise catalisada por ácido ocorre uma reação eletrofílica, sendo que a velocidade de condensação será maior que a da hidrólise, consequentemente levando a formação de cadeias mais longas e menos ramificadas dando origem a um material compacto microporoso [27]. Já na hidrólise catalisada por uma base, a reação ocorre por meio de uma substituição nucleofílica, sendo que a velocidade de hidrólise será maior que a de condensação o que leva a formação de cadeias mais ramificadas resultando em materiais híbridos mais porosos [19, 31]. Os catalisadores comumente utilizados são ácido clorídrico, hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio, sendo que os fluoretos também podem ser utilizados [28].

O processo sol-gel para sistemas híbridos é o mais empregado, pois possibilita a obtenção de componentes altamente dispersos a baixa temperatura. Tem como principal característica positiva a possibilidade de manipular a nanoestrutura e as propriedades do composto, a partir do controle das reações de hidrólise e condensação e dos processos de agregação [32]. É uma rota de síntese versátil determinada por várias variáveis, tais como: tempo, temperatura da reação, concentrações dos precursores, natureza do catalisador, dentre outras, que são determinantes para as propriedades do produto final [25, 29].

Devido à capacidade de moldar a superfície, potencializar ou até mesmo gerar propriedades inéditas, os híbridos orgânico-inorgânicos preparados pelo

método sol gel vêm sendo relatados como promissores adsorventes para remoção de poluentes em meio aquoso, como metais pesados [33], sendo também utilizados na remoção de corantes [34].

Menezes e colaboradores (MENEZES et al., 2012) prepararam materiais de sílica orgânica funcionalizada que são matrizes híbridas ricas em grupos orgânicos. Sintetizou-se, utilizando o método sol gel, materiais híbridos à base de sílica iônica contendo o grupo piridínico catiônico variando a porcentagem molar do precursor inorgânico. Os materiais híbridos resultantes foram aplicados como materiais adsorventes para a remoção do corante têxtil vermelho reativo-194 em solução aquosa no qual as capacidades máximas de adsorção foram entre 165 e 196 mg g⁻¹ [16].

Copello e colaboradores (COPELLO et al., 2011) sintetizaram híbridos mesoporosos hidrogel/SiO₂ utilizando o método sol gel variando em sua estrutura os precursores quitosana e a quitina na forma de hidrogéis. Foram testados como bioadsorventes de quatro corantes (Remazol Black B, Erythrosine B, Neutral Red e Gentian Violet) e comparadas com o objetivo de avaliar a quitina como um substituinte plausível para a quitosana considerando sua eficiência e menor custo. As capacidades máximas de adsorção foram obtidas em pH 4 para Remazol Black B, pH 5 para Erythrosine B, pH 6 para Neutral Red e pH 8 para Gentian Violet [35].

Wawrzekiewicz e colaboradores (WAWRZKIEWCZ et al., 2017) sintetizam um bioadsorvente híbrido quitina-lignina que se mostrou eficiente no tratamento de soluções aquosas contendo o corante aniônico Direct Blue 71. Comparou-se neste trabalho a eficiência do híbrido frente ao bioadsorvente de quitina, que é um dos precursores do híbrido, comprovando que a adição da lignina proporcionou a potencialização da adsorção do corante no qual, a capacidade máxima de adsorção foi obtida com eficiência de 91% após o tempo de contato de 1 hora [36].

O interesse por materiais híbridos tem crescido consideravelmente nos últimos anos, com destaque para os híbridos compostos por metacrilatos em sua fase orgânica. Esse grande interesse provém, justamente, das suas propriedades característica, tais como: alta transparência, boa resistência a impacto e resistência ao aquecimento, o qual será abostado no item a seguir [37, 44, 45].

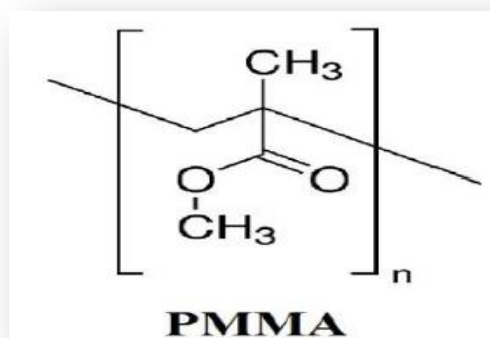
2.2. Materiais Híbridos a base de Metacrilatos

Os metacrilatos são amplamente estudados, pois geram polímeros com excelentes propriedades, tais como boa transparência óptica e grande resistência ao impacto. As propriedades físicas e químicas desta classe variam em função da natureza do grupo éster presentes nas estruturas químicas dos metacrilatos. Suas propriedades químicas são determinadas pelas reações que podem ocorrer nos sítios reativos da molécula, tais como o grupo vinílico terminal, metila alílico, carboxila do éster e ainda os grupos funcionais presentes em sua molécula [37].

Dentre os metacrilatos o polimetacrilato de metila (pMMA) (Figura 1) é um polímero rígido e transparente usualmente chamado de vidro acrílico, é amplamente utilizado em virtude a sua vasta aplicação e propriedades. É obtido por meio da polimerização do monômero metacrilato de metila (MMA) sendo amplamente utilizado como componente orgânico dos híbridos orgânico-inorgânicos. Esse interesse deve-se a algumas propriedades, tais como, alta transparência, baixa absorção óptica, boa resistência ao impacto e moderada resistência ao aquecimento [26, 38].

O pMMA vem sendo estudado também como material adsorvente na remoção, por exemplo, de fenol em efluentes industriais [39]. Quando ligado a quitosana apresentou ser um ótimo adsorvente na remoção de corantes têxteis azo de diversas estruturas [40] e quando ligado a oxido de ferro possui uma ótima eficiência de remoção dos metais Cu^{2+} e Pb^{2+} [23].

Figura 1: Fórmula química estrutural do polímero originado a partir da polimerização do (MMA) o polimetacrilato de metila (pMMA).



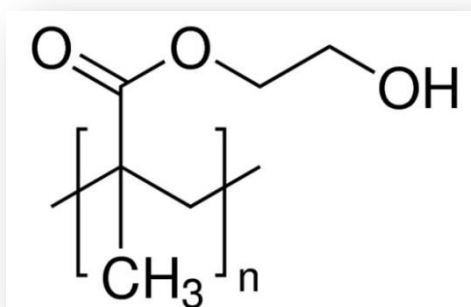
Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/200336>

O polimetacrilato de 2-hidroxietila (pHEMA) (Figura 2) é um hidrogel polimérico e recebe grande atenção entre os pesquisadores, pois é facilmente sintetizado e possui grande aplicabilidade na área biomédica de próteses de tecidos devido a sua alta biocompatibilidade e alta adsorção de água sem deformação [41]. É obtido por meio da polimerização do monômero metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) sendo utilizado como componente orgânico dos híbridos orgânico-inorgânicos [42].

A presença de grupos funcionais hidróxido (-OH) na sua superfície pode ser usada como sítios ativos no processo de adsorção. Deste modo, além da área de materiais biomédicos, engenharia de tecidos e de regeneração [41] e materiais macroporosos funcionalizados, o pHEMA vem sendo estudado na remoção de metais pesados [37, 43] e como adsorvente de ftalato de dietila [44], de alizarina [45] e de corantes [46].

O monômero HEMA vem sendo estudado como novos materiais adsorventes do corante azul de metileno como pode-se observar no trabalho de Ferreira e colaboradores. Neste trabalho, os autores funcionalizam a caulinita que é uma argila mineral, com metacrilatos provenientes do monômeros HEMA e também do MPTS que também é utilizado como precursor da fase inorgânica no presente trabalho, formando matrizes híbridas. Concluindo que os materiais funcionalizados são mais eficientes na remoção do corante azul de metileno do que os monômeros e a caulinita separadas [47].

Figura 2: Fórmula química estrutural do polímero originado a partir da polimerização do (HEMA) o polimetacrilato de 2-hidroxietila (pHEMA).



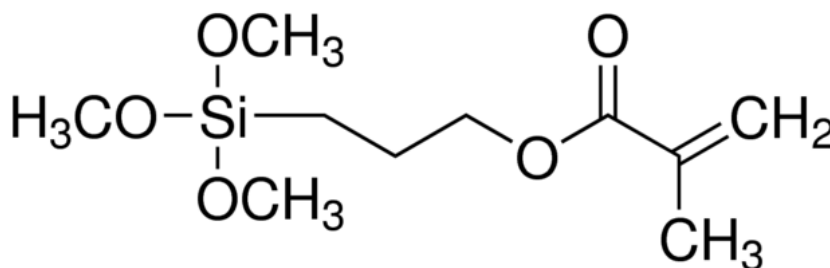
Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/192066>

Ussia e colaboradores (USSIA et al., 2018) também usa o monômero HEMA na funcionalização de materiais híbridos. Sintetizaram-se híbridos variando em sua composição óxido de zinco e óxido de grafeno juntamente com o HEMA ou contendo os três compostos para analisar a eficiência da remoção do corante azul de metileno. Concluiu-se que o óxido de grafeno contendo o HEMA, obteve uma maior eficiência na adsorção comparada aos outros materiais sintetizados [48].

A obtenção do PMMA e do PHEMA, a partir dos seus monômeros é por polimerização radicalar. É um processo simples comparado a outros tipos de polimerização, pois não há a necessidade de controle rigoroso em sua rota sintética, possibilitando tal preparo em um laboratório simples. As reações ocorrem em três etapas: iniciação, propagação e terminação sendo que as reações ocorrem a partir da adição de iniciadores térmicos, como o utilizado no presente trabalho (peróxido de benzoíla, BPO) [42, 49].

Para a preparação de materiais híbridos siloxano-pMMA e siloxano-pHEMA, um precursor inorgânico amplamente utilizado na síntese é o 3-MetacriloxiPropilTrimetoxiSilano (MPTS) (Figura 3), que possui em sua estrutura um grupo formador de cadeia, o que possibilita o acoplamento entre as fases a partir da copolimerização dos grupamentos orgânicos. Apresenta em sua cadeia terminal um grupo metacrilato o que o proporciona alta compatibilidade com monômeros de diferentes grupos metacrilato [42, 49].

Figura 3: Fórmula química estrutural do MPTS, precursor inorgânico utilizado no presente trabalho.



Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440159>

2.3. Materiais Híbridos Siloxano-PMMA e/ou Siloxano-PHEMA

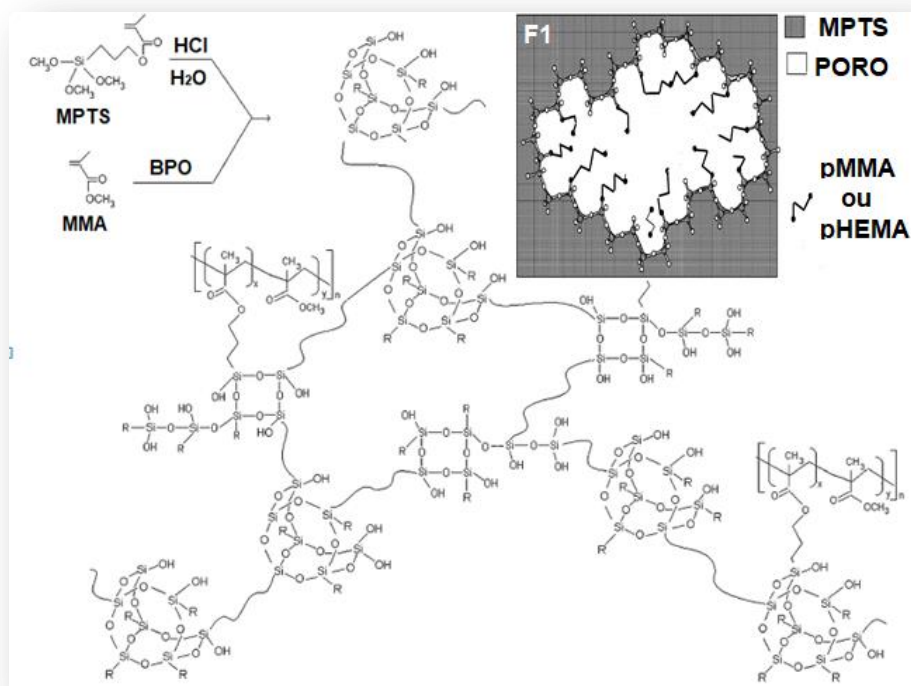
Os híbridos siloxano-pMMA e siloxano-pHEMA apresentam como fase inorgânica, o siloxano, e como fase orgânica os polímeros da classe dos monômeros metacrilato pMMA e pHEMA. Dependendo do meio da interação de ambas as fases (formação ou não de ligações covalentes) e dos precursores utilizados, pode-se obter híbridos tanto da classe I, quanto da classe II [27, 28].

A importância destes materiais é proveniente da sua obtenção em diversas áreas, sendo que, uma das aplicações comerciais mais difundidas é o seu uso como revestimentos. Esses filmes híbridos combinam propriedades de polímeros orgânicos e materiais cerâmicos. Os componentes inorgânicos acrescentam a durabilidade, resistência aos riscos e a adesão aos substratos metálicos, enquanto os componentes orgânicos adicionam a flexibilidade, densidade e compatibilidade funcional [32].

Agregando a capacidade de moldar a superfície dos híbridos orgânico-inorgânicos siloxano-pMMA ou siloxano-pHEMA preparados pelo método sol gel, pode-se obter materiais com estruturas dispersas em formas de gaiolas (Figura 10), constituído por grupos de sílica (MPTS) circundados por grupos orgânicos (MMA e HEMA) [50], que proporciona ótimas características porosas (Figura 4; F1) [51]. Estas características tornam os materiais híbridos promissores adsorventes para serem utilizados na remoção de poluentes em meio aquoso.

Existem poucos trabalhos na literatura sobre materiais híbridos siloxano-pMMA ou siloxano- pHEMA como adsorventes de corantes, o que torna a proposta deste projeto inovador. Entretanto, pode-se citar o trabalho de Jamwal e colaboradores (JAMWAL et al., 2017) que sintetizaram híbridos de sílica com pMMA a partir de tetraetil ortosilicato (TEOS) e álcool polivinílico (PVA) em emulsão. O híbrido adsorvente mostrou uma excelente capacidade de remoção do corante azul de metileno com adsorção máxima a pH 9 e 45 °C [22].

Figura 4: Prováveis estruturas dos materiais híbridos siloxano-pMMA obtidos pelo método sol gel de síntese. F1: ilustração do poro de material híbrido que pode ser formado pelos siloxano-pMMA e siloxano-pHEMA.



Fonte: Adaptação de (ZAIIONCZ et al., 2010; SASSI et al., 2002).

Jamwal e colaboradores (JAMWAL et al., 2016) sintetizaram, utilizando o método sol-gel, novos materiais híbridos-metacrilato a base de sílica titânica e do monômero HEMA para remoção de íons Cu^{2+} . Neste trabalho o autor utilizou os óxidos de silício e de titânio como fase inorgânica, e o HEMA como fase orgânica. O híbrido formado por $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{HEMA}$ mostrou-se eficiente na remoção de íons Cu^{2+} com uma sorção de 192 mg g^{-1} dos íons metálicos [52].

Moradi e colaboradores (MORADI et al., 2012) sintetizaram materiais poliméricos com polimetacrilato de 2-hidroxietila (PHEMA) e um copolímero P(MMA-HEMA) com metacrilato de 2-hidroxietila juntamente com o monômero metacrilato de metila como superfícies adsorventes de íons metálicos em soluções aquosas, os quais foram investigados com relação às mudanças no pH da solução, composição do adsorvente, tempo de contato e temperatura. Verificou-se que a capacidade de remoção do PHEMA foi de 0,7, 0,8 e $3,0 \text{ mg g}^{-1}$ e capacidade de remoção de P(MMA-HEMA) foi bem superior, de 28,8, 31,1 e $31,4 \text{ mg g}^{-1}$ para os íons Co (II) , Cu (II) e Pb (II) , respectivamente [53].

Bayaramoglu e colaboradores (BAYARAMOGLU et al., 2012) sintetizaram esferas magnéticas de poli(HEMA-co-MMA) a partir de 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) e metilmetacrilato (MMA) na presença de FeCl_3 . As esferas foram enxertadas com poli(metacrilato de glicidilo; (GMA)) e os grupos epoxi das p(GMA) enxertadas foram convertidos em grupos aminos. As esferas foram caracterizadas e testadas como material adsorvente do corante Reactive Green-19 (RG-19). A capacidade de adsorção das esferas magnéticas foi de $84,6 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 3 [54].

2.4 Remoção de Corantes Têxteis em Meio Aquoso

Os corantes são compostos químicos que devido a sua estrutura com grupos específicos são capazes de fixar-se às diversas superfícies, lhe conferindo coloração [55]. A maioria dos corantes é de origem sintética, sendo utilizados em muitos setores industriais, tais como o setor têxtil, alimentos, plásticos, cosméticos, dentre outros. Esses compostos possuem moléculas orgânicas complexas, resistentes à ação de radiações luminosas e de uma vasta quantidade de compostos químicos presentes em detergentes e produtos de limpeza [56].

No mundo, mais de 100 mil corantes são conhecidos, possuindo uma produção anual de 700 mil toneladas. O consumo do setor têxtil equivale a 10 mil toneladas ao ano e acredita-se que 1% desse total seja descartado no meio ambiente em efluentes aquáticos. No Brasil, o setor têxtil utiliza aproximadamente 20 toneladas de corantes ao ano, sendo cerca de 20% desse total descartados em efluentes, provocando graves danos aos ecossistemas e a saúde da população [13, 56].

Os descartes destes resíduos sem tratamentos apropriados têm causados muitos problemas, tais como o aumento da toxicidade, redução da penetração da luz em ambientes aquáticos, prejudicando a fotossíntese de várias espécies encontradas nos ambientes aquáticos [5, 6]. Os corantes também são prejudiciais à saúde humana, podendo causar náuseas, vômitos, diarreia, dor de cabeça intensa, necrose do tecido humano, disfunção do rim, sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central [4, 56].

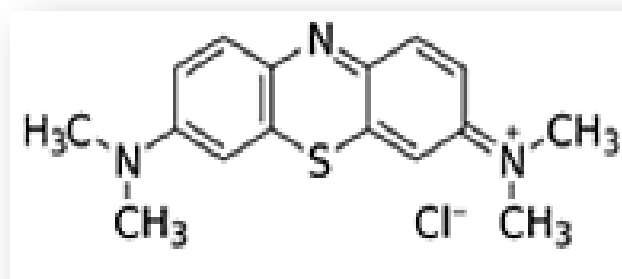
No Brasil, a resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 430/2011, que estabelece os padrões de lançamentos de

efluentes nos corpos hídricos brasileiros, não fixa valores máximos para a avaliação das variações de cor dos efluentes. Entretanto, esse Conselho estabelece que o lançamento não possa modificar a característica original do corpo receptor, devendo atender aos padrões estabelecidos na resolução vigente, sendo que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos do corpo receptor, segundo os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente [57].

Nas moléculas dos corantes existem dois componentes importantes: os grupos cromóforos, que são responsáveis pela produção da coloração e os auxocromos, que aumentam a afinidade do corante às fibras. Os corantes utilizados na indústria têxtil são classificados como básicos, ácidos, reativos, diretos, azo, mordentes, dispersos e de enxofre. Na maioria deles, os corantes do tipo azo, que apresentam como grupo cromóforo (-N=N-), é a principal classe de corantes usados nas indústrias. Os corantes geralmente são classificados em corantes catiônicos, aniônicos e não iônicos [56, 58].

Dentre estes, o azul de metileno (AZM) é um corante classificado como reativo catiônico, sendo um composto aromático heterocíclico, de massa molar de 373,92 g mol⁻¹ e fórmula molecular C₁₆H₁₈N₃SCl (Figura 5), sendo bastante solúvel em água e etanol. À temperatura ambiente, apresenta-se como um sólido, inodoro, de coloração verde-escuro na forma de pó, que produz tipicamente soluções azuis quando dissolvido em água, possuindo uma variedade de aplicações: tingimento de algodão, lã e papel, tinturas para cabelos, etc [3, 59].

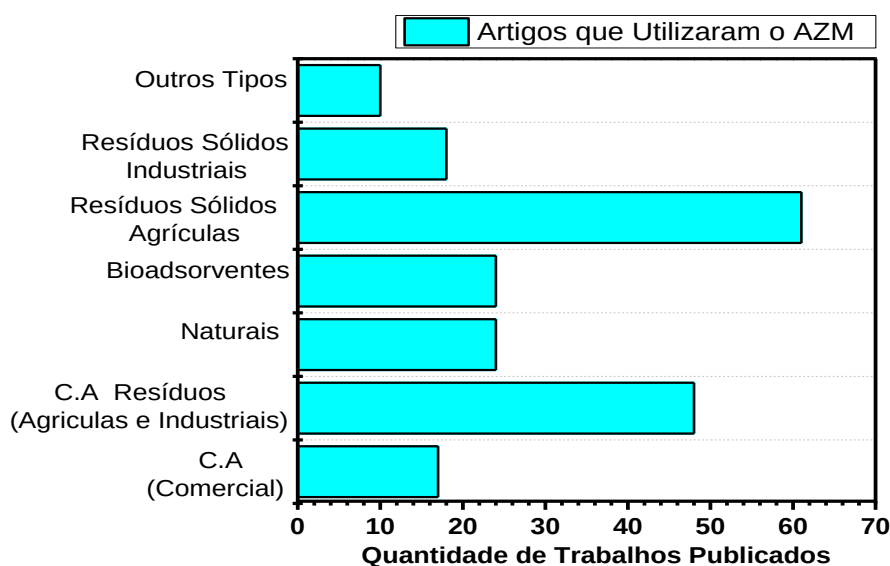
Figura 5: Estrutura química do corante azul de metileno AZM.



Fonte: Adaptação de MOGHADDAM et al., 2019.

O AZM foi estudado no presente trabalho devido à sua interação com suportes sólidos, sendo até utilizado como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas. Isso é observado no relativo grande número de trabalhos publicados, como se pode ver no trabalho de Rafatullah e colaboradores (Figura 6), no qual aborda o vasto número de trabalho que utilizam o corante azul de metileno em seus testes de sorção [60]. Há ainda trabalhos recentes como o de Yang e colaboradores [61], e os mais antigos, como o de Richard e colaboradores [62]. A exposição aguda do AZM pode causar efeitos prejudiciais à saúde humana e de animais, como: irritação nos olhos, aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano [3, 60].

Figura 6: Materiais adsorventes utilizados de 1986 a 2010 na remoção do corante azul de metileno (AZM) publicados no trabalho de Rafatullah e colaboradores.



Fonte: Adaptação de RAFATULLAH et al., 2010.

A remoção de corantes como o azul de metileno em águas residuais provenientes da indústria têxtil, tem se tornado um grande desafio em virtude da ineficiência de processos convencionais de remoção e degradação destes poluentes. Devido a tal fato, muitos processos de tratamento destes efluentes têm sido aplicados em degradação fotolítica e eletroquímica, processos de adsorção [63] e precipitação, tratamento com microrganismos [64] e outros materiais de natureza biológica [55], flotação, oxidação, coagulação química e

eletrólise [58]. No entanto os vários métodos mencionados podem ser divididos em três tipos principais que são: biológicos, químicos e físicos [11].

No Quadro 1 são apresentados os principais métodos utilizados na remoção de corantes em efluentes com suas vantagens e desvantagens. Observa-se que alguns métodos convencionais apresentam altos custos de operação, sendo que alguns são ineficientes para remover vários tipos de corantes encontrados em águas residuais [56, 58, 65].

Quadro 1: Vantagens e desvantagens de algumas técnicas utilizadas para a remoção de corantes de águas residuais.

Tecnologias	Vantagens	Desvantagens
Coagulação e Floculação	Simples e economicamente viável.	Manuseio e problemas de disposição.
Biodegradação	Economicamente atrativa e boa eficiência.	Processo lento, ambiente favorável
Adsorção com carvão ativado	Efetivo com alta capacidade de remoção.	Alto custo (Matéria prima).
Membrana de separação	Remove vários tipos de corantes com alta eficiência.	Alto custo e ineficientes para tratamento de grandes volumes.
Processos oxidativos avançados	Sem produção de lodo e consumo de poucos produtos químicos.	Formação de subprodutos e alto custo.
Bioadsorventes seletivos	Altamente seletivo e custo baixo.	Requer modificação química.
Biomassas	Baixo custo, boa eficiência, seletividade e sem nenhum efeito tóxico.	Processo lento dependente de fatores externos como pH e sais.

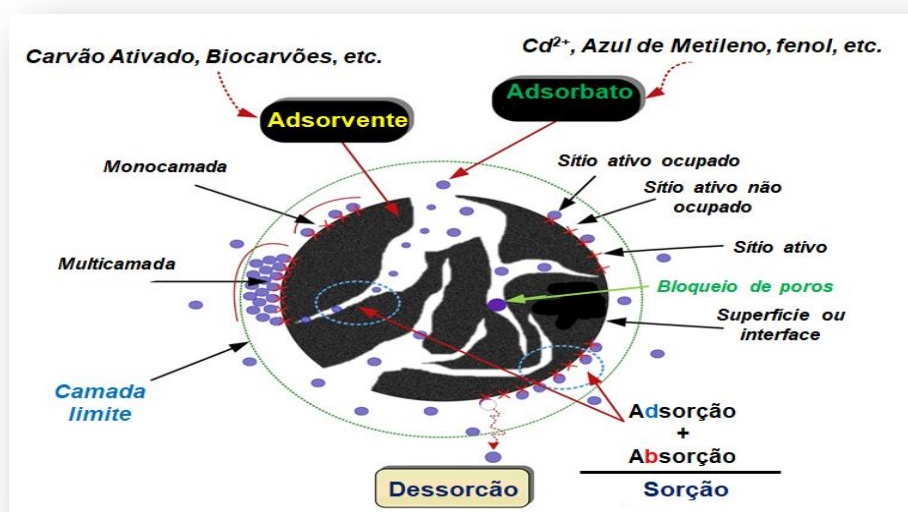
Fonte: Adaptação de CRINI, 2006; SALLEH, 2011; YAGUB, 2014.

Diante dos vários métodos químicos, biológicos e físicos descritos no Quadro 1, a adsorção ganha destaque, sendo uma das técnicas amplamente utilizadas em processos de remoção de poluentes em meio aquoso, principalmente pela sua boa eficácia e simplicidade [65]. Enumeras abordagem utilizando diferentes tipos de materiais adsorventes vêm sendo estudadas em todo o mundo (Figura 6) [60], sendo trabalhos que buscam novos materiais que tenham maior eficácia, baixo custo e maior eficiência contra poluentes encontrados em efluentes [11].

2.5 Adsorção

Adsorção é definida como sendo um processo físico-químico de transferência de massa quando um gás ou soluto líquido (adsorbato) se acumula na superfície de um sólido (adsorvente) formando um filme de dimensão molecular ou atômica, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos até que se alcance o equilíbrio ou a saturação da superfície do adsorvente [11, 66]. Os processos de adsorção são amplamente estudados e possuem termos específicos (Figura 7) para evitar interpretações ambíguas ou equivocadas, sendo que o termo “sorção” é designado inicialmente às interações entre o adsorvente e o adsorbato, quando ainda não se têm informações que possam afirmar que a interação ocorre majoritariamente por difusão externa ou no interior do adsorvente (difusão intrapartícula) [67].

Figura 7: Termos básicos utilizados nos processos de sorção.



Fonte: Adaptação de TRAN et al., 2017.

Dependendo das interações, forças e intensidades envolvidas entre o adsorvente e o adsorbato, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: física (fisissorção) ou química (quimissorção) (Quadro 2) [68]. Na adsorção física, as interações entre o adsorbato e a superfície do adsorvente envolvem forças intermoleculares relativamente fracas podendo ser atribuída às forças de Van der Waals, hidrofobicidade, ligações de hidrogênio, polaridades, interações estáticas e interações entre dipolos. Na adsorção química, tal interação envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente resultando em uma reação química na qual são formadas novas ligações [11, 56, 69]. No Quadro 2 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção física e química.

Quadro 2: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causadas por interações fracas como as de van der Waals.	Causada por fortes ligações envolvendo troca de elétrons.
$\Delta H < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H > 20 \text{ kJ mol}^{-1}$
Multicamadas de adsorção.	Monocamada de adsorção.
Superfície não seletiva	Superfície seletiva
Tipicamente lenta.	Tipicamente rápida.
Reversível.	Frequentemente irreversível.

Fonte: Adaptação de (TEIXEIRA et al., 2001; NGULUBE et al., 2017).

A adsorção é um processo conhecido de separação e um método eficaz para aplicações de descontaminação de efluentes. Alguns autores a considera superior às demais técnicas, pois promove a reutilização do solvente, possui um ótimo custo inicial e simplicidade [12, 60]. No entanto, também possui algumas desvantagens como: baixa eficiência na remoção de alguns corantes concentrados, alto custo quando se usa o carvão ativado e a dependência do pH, que precisa ser ajustado para que se alcance uma máxima eficiência [11].

Por ser um fenômeno de superfície, alguns fatores tornam-se determinantes para que ocorram umas interações adequadas entre o adsorvente e o adsorbato na busca de uma maior eficiência da adsorção. Estes fatores são: características do adsorvente como: área superficial, pois quanto maior for a superfície externa, mais favorável pode ser a adsorção, características do adsorbato, temperatura, pH do meio, dentre outros [1, 56].

2.5.1 Fatores que Influenciam o Processo de Adsorção

As propriedades físicas e químicas dos adsorventes são determinantes em processos adsorptivos, bem como: a área superficial, porosidade, tamanho, volume e distribuição dos poros e os tipos de grupos funcionais existentes na superfície. Portanto, quanto maior a porosidade do sólido, maior a superfície disponível para a interação entre o adsorvente e adsorbato, o que pode ser favorável para o alcance de uma maior eficiência na adsorção de compostos [66].

As dimensões das espécies que serão adsorvidas são sempre importantes quando a taxa de adsorção é dependente da difusão do adsorbato nas cavidades das partículas adsorventes. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorbato, uma vez que uma espécie terá uma maior afinidade para o solvente ou para o adsorvente. Ou seja, se o adsorvente for apolar, as moléculas com baixa polaridade terão uma maior preferência às que apresentam elevadas polaridade [58].

A variação da temperatura do meio de adsorção afeta principalmente a constante de velocidade dos processos de interação que ocorrem nas interfaces adsorvente-adsorbato, pois o aumento na temperatura pode ocasionar elevação da energia cinética e conseqüentemente a alteração da mobilidade das espécies do adsorbato, o que provoca um aumento na taxa de difusão do adsorbato nas espécies adsorventes, havendo, como consequência, o aumento da eficiência na adsorção [56]. A variação da temperatura também pode afetar a viscosidade da solução, o que provoca um aumento da taxa de difusão das moléculas do adsorbato, e pode ocasionar a alteração do estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorbato, além de ser um indicador da natureza da adsorção, seja ela um processo endotérmico ou exotérmico [56, 70].

A elevação da temperatura também pode produzir desobstruções de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração e difusão de moléculas maiores do adsorvato para o interior do adsorvente. A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a elevação da temperatura, cuja dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção, determinada em experimentos em diferentes temperaturas [66].

O pH do meio de adsorção é um fator muito importante nos processos de adsorção, principalmente quando esse processo é utilizado para remoção de efluentes aquáticos contendo corantes. O pH do meio controlará o tipo e a magnitude das espécies químicas formadas pelas moléculas do adsorbato. Dessa forma, em uma solução de $\text{pH} > 7$, a porcentagem de remoção aumenta para adsorção de corantes catiônicos, pois a densidade de cargas positivas na interface da solução diminui e a superfície adsorvente torna-se carregada negativamente, fator que diminui a adsorção de corantes aniônicos no qual o inverso acontece, ou seja, em solução de $\text{pH} < 7$ a adsorção de corantes aniônicos será favorecida [56, 71].

A tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é determinada por meio do pH em função do seu ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que é o valor correspondente ao pH da solução em que ocorre a igualdade das cargas superficiais positivas e negativas, no qual a densidade de cargas superficial será igual a zero [67]. Portanto para valores de pH inferiores ao pH_{PCZ} , a carga superficial é majoritariamente positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é majoritariamente negativa e a adsorção de cátions é favorecida [58, 71].

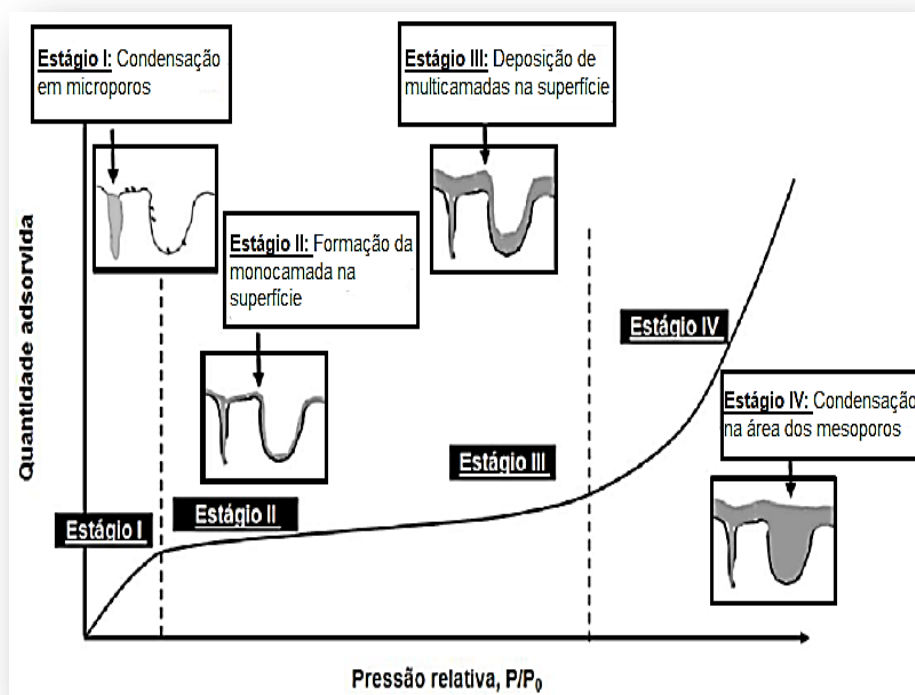
2.5.2 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A isoterma de adsorção e dessorção é um gráfico que relaciona a quantidade de gás adsorvido e dessorvido na superfície de um material em função da pressão relativa de um gás aplicado a uma temperatura constante. As isotermas auxiliam na determinação da capacidade de adsorção do material, pois os formatos das suas curvas podem revelar detalhes sobre as suas características porosas. A utilização da adsorção de gases (argônio ou

nitrogênio) em temperatura criogênica é amplamente utilizada na caracterização morfológica de novos materiais adsorventes [72].

As características porosas dos materiais são analisadas por meio dos formatos das isotermas provenientes da adsorção obtidas experimentalmente por meio da quantidade crescente de gás adsorvido até atingir a saturação ($P/P_0 = 1$) e da dessorção, obtida ao se fazer o caminho inverso. Na Figura 8, observa-se o formato característico da isoterma e a relação do processo que compõem os estágios. O primeiro estágio está relacionado à condensação do gás em microporos, o segundo com a formação da monocamada superficial, o terceiro relaciona a formação das multicamadas na superfície e o quarto estágio decorre da condensação do gás nas áreas mesoporosas [73].

Figura 8: Isoterma de adsorção e os estágios característicos decorrentes do processo de adsorção de gás.

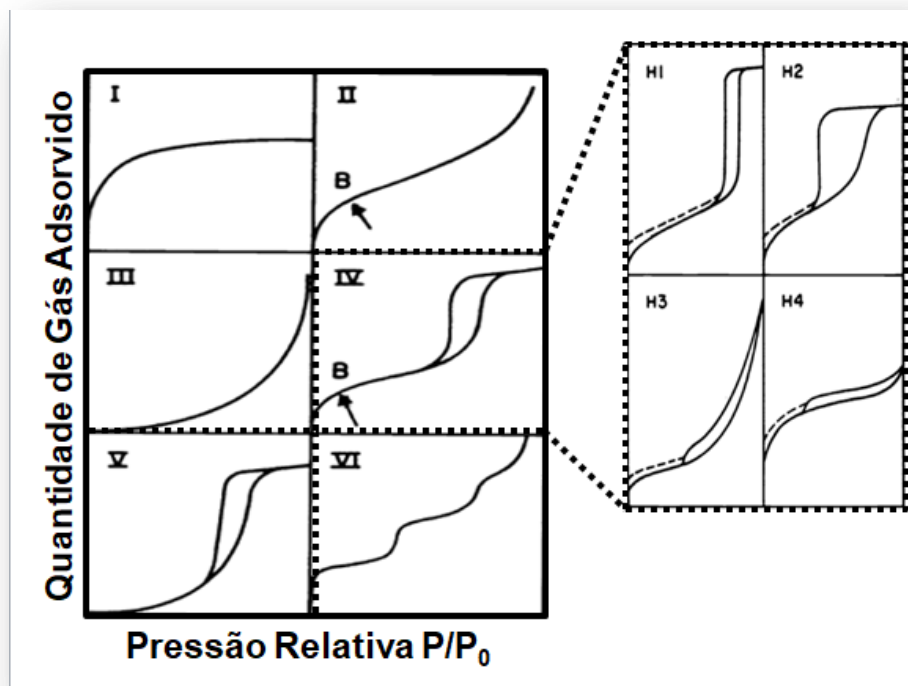


Fonte: Adaptação de (Reis, 2013).

Atualmente, são conhecidas grandes variações de formas das isotermas de adsorção física, porém todas são variações dos seis tipos principais apresentados na Figura 9. As isotermas do tipo I são côncavas, característico de sólidos microporosos. O tipo II é a forma mais característica

das isotermas e são atribuídas a materiais não porosos ou macroporosos. O tipo III é bem incomum, porém alguns sistemas podem apresentar esse tipo de curvatura gradual. O tipo IV é característico de materiais mesoporosos. O tipo V é incomum, e ocorre quando a interação do gás com o adsorvente poroso é fraca. O tipo VI é característico de materiais com superfícies uniformes não porosos [72, 74, 75].

Figura 9: Isotermas de adsorção de gás e Histerese proveniente das isotermas de adsorção IV e V



Fonte: Adaptação de (Sing et al., 1985).

Observa-se que as isotermas do tipo IV e V possuem formatos diferentes das demais com formação de duas curvas formadas quando os poros do material são preenchidos com nitrogênio em seu estado líquido (condensação capilar), assim as pressões de saturação e de evaporação no interior dos poros diferem. Tal fenômeno é chamado de histerese, e está associada à condensação do gás em estruturas mesoporosas [72, 75].

Embora os fatores que provocam a histerese na adsorção não sejam totalmente compreendidos, seus determinados formatos foram encontrados em estruturas porosas conhecidas [72]. O tipo H1 é associado a materiais porosos

provenientes de aglomerado de esferas uniformes. O tipo H2 geralmente é associado a materiais com poros de diâmetro estreitos, porém com grande volume interno. O tipo H3 e H4 são associados a materiais que possuem poros em forma de fendas, porém é relacionado a materiais mesoporosos e microporosos respectivamente [72, 74].

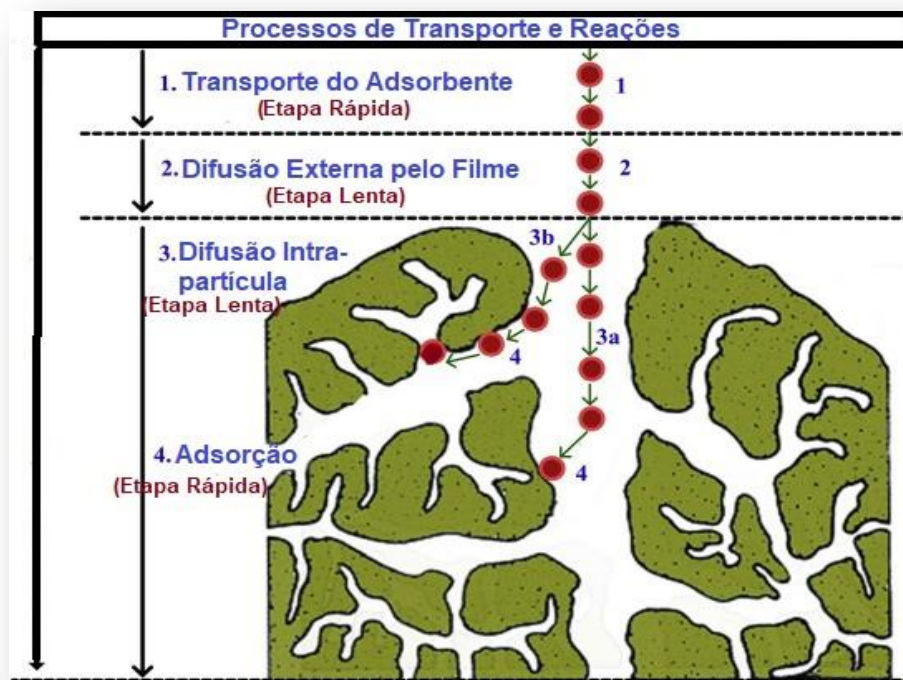
2.6. Modelos Cinéticos de Processos de Adsorção Sólido/Solução

A cinética de adsorção define-se como o estudo e a análise das taxas de remoção dos adsorbatos nas fases fluidas em função do tempo de contato adsorvente-adsorbato, no qual ocorre a sorção de um ou mais componentes na superfície externa ou nos poros do adsorvente [66, 67]. A avaliação da cinética dos processos de adsorção é um passo importante para o dimensionamento de sistemas utilizados para o tratamento de efluentes. Isso se deve ao fato de que os estudos cinéticos desses processos fornecem informações quanto ao mecanismo de sorção, das etapas controladoras dos processos e, além disso, possibilita os cálculos das velocidades das sorções do adsorbato no adsorvente. Essa última informação irá determinar o tempo de residência do adsorbato na interface solução-material adsorvente [76].

De acordo com alguns autores [66, 77], a descrição da cinética de sorção é relativamente complexa, pois se precisa levar em consideração a evolução dos processos em condições de não-equilíbrio. De um modo geral, o processo de sorção é descrito em quatro etapas principais as quais são ilustradas na Figura 10 [67]:

1. Transporte do soluto para o interior da solução;
2. Difusão do soluto pelo filme líquido que circunda as partículas do adsorvente (difusão externa);
3. Difusão do soluto no líquido intersticial do adsorvente e ao longo dos poros (difusão intrapartícula);
4. Adsorção/dessorção do soluto na/da superfície do adsorvente.

Figura 10: Etapas do processo de transporte durante a sorção de um composto por um adsorvente poroso.



Fonte: Adaptação de (TRAN et al., 2017).

Existem vários modelos utilizados para avaliar a cinética dos processos de sorção. Dentre eles, os mais aplicados em trabalhos de adsorção de poluentes são os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e o de pseudos-segunda ordem de Ho e McKay [78]. No entanto, outros modelos também são utilizados com frequência como: Constantes Cinéticas Variáveis [79, 80], de Morris-Weber [81] e o modelo de Elovich que é o único que pressuponha os sítios ativos dos materiais sendo heterogêneos entre si [67].

Os modelos cinéticos e suas aplicabilidades são verificados por meio de gráficos que representam as suas equações matemáticas linearizadas. Tipicamente, o modelo que apresentar um coeficiente de determinação (R^2) mais próximo da unidade é o que melhor descreve os processos mecânicos cinéticos da sorção. No entanto, é importante que os valores da capacidade de adsorção obtido experimentalmente (Q_t (mg g^{-1})) sejam semelhantes aos obtidos pelos modelos aplicados.

2.6.1. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

Lagergren apresentou uma equação empírica de velocidade para descrever o processo cinético de adsorção [82]. Essa equação, denominada de equação de pseudo-primeira ordem é um dos modelos mais antigos que descreve a cinética da adsorção em sistemas sólido-líquido [83, 84]. O modelo implica que a sorção só ocorre em sítios ativos sem interação entre os adsorbatos, e que a sorção máxima corresponde à formação de monocamadas saturadas na superfície do adsorvente e regulada por uma equação cinética de primeira ordem [84].

Esse modelo pode ser representado, em sua forma diferencial, pela equação 1 [77]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_t^{eq} - Q_t) \quad \text{eq. 1}$$

No qual Q_t^{eq} e Q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de adsorvato sorvidas por grama do adsorvente no equilíbrio em um determinado tempo de contato t , e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. O termo $(Q_t^{eq} - Q_t)$ é considerado a força motriz do processo de sorção, sendo que os processos costumam ser mais rápidos quando maior for esse termo numericamente [77, 84].

Integrando-se a equação 1 em sua forma diferencial para as condições limites ($t = 0$ a $t = t$, e de $Q_t = 0$ a $Q_t = Q_t$), a expressão obtida pode ser rearranjada, de acordo com a equação 2 [67]:

$$Q_t = Q_t^{eq} [1 - \exp^{-(k_1 t)}] \quad \text{eq. 2}$$

Q_t é a quantidade sorvida em um determinado tempo t (mg g^{-1});

Q_t^{eq} é a quantidade sorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

k_1 é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

A equação pode ser convertida em uma forma linearizada apropriada como pode-se observar na equação 3 [77].

$$\ln(Q_t^{eq} - Q_t) = \ln(Q_t^{eq}) - k_1 t \quad \text{eq. 3}$$

A constante cinética de pseudo-primeira ordem e a quantidade máxima teórica sorvida no equilíbrio podem ser calculadas a partir de gráficos ($\ln(Q_t^{eq} - Q_t)$ vs t). Para a obtenção desse tipo de curva, os valores de Q_t^{eq} utilizados, são determinados através da extrapolação das curvas cinéticas de sorção Q_t **Experimental vs tempo t**. O coeficiente angular é numericamente igual a k_1 e o coeficiente linear é numericamente igual à $\ln(Q_t^{eq})$ [84].

2.6.2. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi proposto por Ho e Mckay [85], no qual esse modelo assume que os processos de sorção entre o adsorvente e o adsorbato são predominantemente químicos [83], no entanto, para chegar a tal afirmação, são necessárias a utilização de técnicas analíticas de caracterizações que descrevam adequadamente os processos de sorção [67].

Tal modelo, em sua forma diferencial, pode ser representado pela equação 4 [77]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_t^{eq} - Q_t)^2 \quad \text{eq. 4}$$

No qual Q_t^{eq} e Q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de adsorbato sorvidas por grama do adsorvente no equilíbrio e em um determinado tempo t , e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem [67, 77].

Integrando-se a equação em sua forma diferencial para as condições limites (de $t = 0$ a $t = t$, e de $Q_t = 0$ a $Q_t = Q_t$), a expressão obtida pode ser rearranjada, de acordo com a equação 5 [83]:

$$Q_t = \frac{k_2 (Q_t^{eq})^2 t}{1 - (k_2 Q_t^{eq} t)} \quad \text{eq. 5}$$

Q_t é a quantidade sorvida em um determinado tempo t (mg g^{-1});

Q_t^{eq} é a quantidade sorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

A equação pode ser convertida em uma forma linearizada apropriada como pode-se observar na equação 6 [86].

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 (Q_t^{\text{eq}})^2} + \frac{1}{Q_t^{\text{eq}}} t \quad \text{eq. 6}$$

A quantidade sorvida no equilíbrio e a constante cinética de pseudo-segunda ordem podem ser calculadas a partir da inclinação e da intersecção da reta, respectivamente, em um gráfico **(t/Q_t vs t)**. A inclinação da reta é igual $1/Q_t^{\text{eq}}$ e a intersecção com o eixo y será numericamente igual a $1/(k_2(Q_t^{\text{eq}})^2)$. Através do modelo de pseudo-segunda ordem, também é possível definir a constante inicial (instantânea) de velocidade (h), quando t tende a zero, no qual, $h = k_2(Q_t^{\text{eq}})^2$ [67, 83].

É importante observar que os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem levam em consideração que as constantes cinéticas não sofrem variações durante todo o processo de sorção, o que não ocorre em todos os casos estudados [87]. Tais modelos também não preveem processos de sorção em que as ordens cinéticas sejam diferentes de 1 ou 2. Portanto, um modelo cinético adicional, chamado de modelo cinético de ordem variável vem sendo aplicado em vários sistemas de sorção com bons ajustes entre os dados experimentais e teóricos [86, 88].

2.6.3. Modelo de Constantes Variáveis

O modelo de constantes variáveis é descrita pela equação 7 [89]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_i (Q_t^{\text{eq}} - Q_t)^n \quad \text{eq. 7}$$

Esse modelo pressupõe que as constantes cinéticas podem apresentar variações, sugerindo que o processo de sorção em interfaces sólido-solução

podem apresentar mudanças de mecanismos em função do tempo de contato entre adsorvente e o adsorbato [89, 90].

Integrando-se a equação em sua forma diferencial para as condições limites (de $t = 0$ a $t = t$, e de $Q_t = 0$ a $Q_t = Q_t$), a expressão obtida pode ser rearranjada, de acordo com a equação 8 [80, 90]:

$$Q_t = Q_t^{eq} [1 - \exp^{-(k_i t)^{n_i}}] \quad \text{eq. 8}$$

Q_t é a quantidade sorvida em um determinado tempo t (mg g^{-1});

Q_t^{eq} é a quantidade sorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

k_i é a constante cinética de sorção (min^{-1}) em função da quantidade de processos cinéticos detectáveis ($i = 1, 2, 3, 4, \dots$);

n_i é um parâmetro de ajuste adimensional, relacionado ao tipo de interação preponderante adsorvente-adsorbato, em função da quantidade de processos cinéticos detectáveis ($i = 1, 2, 3, \dots$).

A equação 9 [81] na forma linearizada é:

$$\ln \left(\ln \left(\frac{Q_t^{eq}}{Q_t^{eq} - Q_t} \right) \right) = n_i \ln k_i + n_i \ln t \quad \text{eq. 9}$$

As constantes cinéticas desse modelo são calculadas a partir da construção das curvas $(\ln(\ln(Q_t^{eq}/(Q_t^{eq} - Q_t))) \text{ vs } \ln t)$. A constante n_i do modelo de ordem variável é numericamente igual à inclinação dos segmentos de reta obtidos e k_i pode ser calculada a partir das intersecções dos segmentos de reta obtidos, onde a intersecção será numericamente igual a $(n_i \ln k_i)$. Essa equação cinética pode ser aplicada em várias etapas, por vários trechos lineares da curva obtida através da equação 6, assim gerando valores diferentes de n_i e k_i para cada segmento linear. A obtenção de vários valores de n_i e k_i tem que serem avaliadas pelo comparativo dos valores dos coeficientes lineares (R^2) das diversas etapas hipotéticas [80, 81, 88].

2.6.4. Modelo de Elovich

O modelo de Elovich vem sendo utilizado para descrever parâmetros cinéticos, levando-se em consideração a presença de sítios de sorção tipicamente heterogêneos entre si. Tal modelo tem sido usado nos estudos de cinética de interfaces sólido-solução, no qual, utilizando o modelo de Elovich é possível calcular parâmetros de sorção e dessorção, tipicamente quando as sorções ocorrem em tempos relativamente rápidos. A partir da equação 10 [67, 89], calculam-se os valores dos parâmetros cinéticos desse modelo.

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln (1 + \alpha\beta t) \quad \text{eq. 10}$$

Q_t é a quantidade sorvida em um determinado tempo t (mg g^{-1});

β é a constante de dessorção do adsorbato (g mg^{-1});

α é a constante de velocidade inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$), quando Q_t tende a zero.

Assumindo-se que o termo $\alpha\beta t$ é maior que a unidade ($\alpha\beta t \gg 1$), tem-se a equação 11 [67, 83]:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta) \quad \text{eq. 11}$$

As constantes β e α do modelo de Elovich podem ser calculadas a partir da inclinação e da intersecção da reta respectivamente, em um gráfico de (Q_t vs $\ln t$). No qual, a inclinação é numericamente igual a $1/\beta$ e a intersecção é numericamente igual a $1/\beta (\ln \alpha\beta)$ [67].

2.6.5. Modelo de Morris-Weber

Esse modelo leva em consideração que ocorre difusão intrapartícula do adsorbato para os sítios mais internos do adsorvente. Dessa forma, esse modelo descreve um dado processo cinético, aonde inicialmente o adsorbato migra para o interior dos sítios internos do adsorvente utilizando os macroporos, ocorrendo posterior difusão pelos microporos do adsorvente. Um terceiro estágio é também encontrado, relacionado ao equilíbrio de sorção. A

partir do uso da equação 12 [67, 89], calculam-se as constantes cinéticas descritas.

$$Q_t = k_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad \text{eq. 12}$$

Q_t é a quantidade sorvida em um determinado tempo t (mg g^{-1});

k_{dif} é a constante cinética de difusão intrapartícula ($\text{mg (g min}^{1/2})^{-1}$);

C é a constante relacionada com a magnitude da camada de resistência a difusão externa do adsorbato ou ("*Boundary layer effect*"). Quanto maior for o valor de C , maior será a resistência à difusão do adsorbato nos poros do adsorvente [67].

Dessa maneira, construindo-se gráficos de $(Q_t \text{ vs } t^{1/2})$, a constante k_{dif} é numericamente igual a inclinação da reta obtida e a constante C é numericamente igual ao coeficiente linear da reta [89].

2.6.6. Avaliação Estatística dos Ajustes dos Modelos Cinéticos

Para avaliar os valores numéricos de Q_t calculados pelos modelos cinéticos e garantir validade e confiabilidade dos parâmetros obtidos, é necessária a utilização de outras metodologias matemáticas que se possam avaliar a aplicabilidade desses modelos cinéticos.

O desvio padrão (S.D.) adaptado é um dos parâmetros estatísticos utilizados para analisar as distribuições de medidas em torno da média dos valores reais, determinando a dispersão em torno dos resultados experimentais e calculados pelos modelos. Numericamente é a raiz quadrada da variância, que quando o valor obtido corresponde a zero indica que não há variação, ou seja, que todos os valores são iguais a média. O cálculo do desvio padrão adaptado para n medidas de quantidades adsorvidas (Q_t) é dada pela equação 13 [67, 87]:

$$S.D. = \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{(Q_t^{exp} - Q_t^{mod})^2}{Q_t^{exp}} \right]}{n-1}} \quad \text{eq. 13}$$

Q_t^{exp} é a quantidade sorvida em um determinado tempo t , obtidos experimentalmente;

Q_t^{mod} é a quantidade sorvida em um determinado tempo t , obtida utilizando os modelos matemáticos cinéticos;

n é o número de pontos experimentais;

Outro modelo matemático utilizado para a avaliação dos modelos cinéticos é o chi-quadrado (X^2) (equação 14) [90], no qual, tal modelo estatístico compara as possíveis divergências entre as frequências observadas e esperadas para determinados eventos. É empregado para verificar se a frequência de um dado acontecimento observado em uma amostra se desvia da frequência que é supostamente esperada [67, 90].

Em processos de adsorção, esse modelo é utilizado na verificação dos ajustes obtidos através dos modelos, se os mesmos obtêm valores próximos aos experimentais. Assim, quanto menores forem às diferenças entre os valores experimentais e calculados, menores serão os valores do chi-quadrado X^2 , conseqüentemente melhores serão os ajustes dos dados experimentais ao modelo cinético empregado [67].

$$X^2 = \sum \left(\frac{(Q_t^{exp} - Q_t^{mod})^2}{Q_t^{mod}} \right) \quad \text{eq. 14}$$

Q_t^{exp} é a quantidade sorvida em um determinado tempo t , obtidos experimentalmente;

Q_t^{mod} é a quantidade sorvida no equilíbrio, obtidos utilizando os modelos matemáticos cinéticos;

2.6.7. Energia de Ativação dos Processos de Sorção dos Híbridos

A energia de ativação é um fator importante para determinar a velocidade de uma reação. Em uma determinada temperatura, quanto maior a energia de ativação, a reação se torna mais lenta; e quanto menor a energia de ativação, a reação ocorre com uma maior velocidade. Chen e colaboradores aborda em seu trabalho que, a temperatura ambiente, energias de ativação menores que 40 kJ mol⁻¹, representam taxas de reação rápidas; se as energias forem

maiores que 120 kJ mol^{-1} , a taxa da reação é bastante lenta [91]. Calculam-se a energia de ativação e o fator pré-exponencial a partir da equação de Arrhenius (equação 15) e sua forma linearizada (equação 16) [36, 80], utilizando-se os valores das constantes cinéticas dos modelos que apresentaram os melhores ajustes matemáticos analisados anteriormente:

$$k_n = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \quad \text{eq. 15}$$

$$\ln k_n = \ln A - \frac{E_a}{R.T} \quad \text{eq. 16}$$

:

k_n é a constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-primeira ordem ou do modelo de constantes variáveis (min^{-1});

E_a é a energia de ativação de sorção (kJ mol^{-1});

R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$);

T é a temperatura (K);

A é o fator pré-exponencial (fator de frequência, min^{-1}) e está relacionado ao número médio de interações adsorbato-adsorvente por unidade de tempo.

A energia de ativação e o fator pré-exponencial são calculadas a partir da inclinação e da intersecção da reta respectivamente, em um gráfico $\ln k \times 1/T$ de acordo com a expressão linearizada (equação 13) de Arrhenius e os dados experimentais em diferentes temperaturas [91].

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a potencialidade dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos siloxano-metacrilato como adsorventes de corante azul de metileno em meio aquoso.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar materiais híbridos-Metacrilato siloxano-pMMA, siloxano-pHEMA e o pMPTS utilizando-se o método de síntese sol-gel;
- Caracterizar os materiais híbridos-Metacrilato por meio das análises de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Elementar (CHN-O), Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77 K, pH do Ponto de Carga Zero, $pH_{(PCZ)}$;
- Avaliar a eficiência da sorção pelo método *Batch* (batelada) do corante azul de metileno mediante a influência do pH do meio;
- Avaliar a eficiência dos materiais híbridos na sorção do corante azul de metileno nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C;
- Determinar parâmetros cinéticos relacionados à sorção do corante nos materiais híbridos siloxano-metacrilato por meio da aplicação dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich, Modelo Cinético Fracionário e Difusão Intrapartícula;
- Determinar a energia de ativação de sorção do corante azul de metileno nos materiais híbridos siloxano-metacrilato;
- Avaliar os ciclos de adsorção/dessorção para avaliação da reutilização dos materiais híbridos frente à sorção do corante azul de metileno.

4. METODOLOGIA

No decorrer desta seção serão apresentados os procedimentos experimentais envolvidos nas etapas de preparação e caracterização das amostras híbridas siloxano-metacrilato estudadas no presente trabalho, bem como dos procedimentos para os estudos cinéticos de sorção.

4.1 MATERIAL

4.1.1 Reagentes e Solventes

Para a síntese das amostras e testes de sorção foram empregados os reagentes e solventes que estão discriminados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes e solventes empregados na síntese das amostras estudadas no presente trabalho e nas análises de sorção dos corantes têxteis. Seguem com cada item sua fórmula geral, sigla e suas procedências (## Preparados pelo autor).

Composto	Fórmula	Sigla	Procedência
Ácido Clorídrico (P.A.)	HCl	HCl	Dinâmica
Etanol (P.A.)	C ₂ H ₆ O	EtOH	Neon
3-MetacriloxiPropilTrimetoxiSilano (98 %)	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	MPTS	Sigma
Metacrilato de Metila (99 %)	C ₅ H ₈ O ₂	MMA	Neon
Metacrilato de 2-Hidroxietila (97 %)	C ₆ H ₁₀ O ₃	HEMA	Sigma
Peróxido de Benzoíla (72-77 %)	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	BPO	Vetec
Solução Ácida (H ₂ O/H ₃ O ⁺ - pH 1)	---	---	Preparado ^{##}
Ácido Acético (P.A.)	CH ₃ COOH	---	Neon
Acetato de Sódio Trihidratado (P.A.)	CH ₃ COONa.3H ₂ O	---	Neon
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	---	Neon
Cloreto de Amônio	NH ₄ Cl	---	Dinâmica
Nitrato de Sódio	NaNO ₃	---	Proquímios
Ácido Nítrico	HNO ₃	---	Neon
Hidróxido de Sódio (P.A.)	NaOH	---	Dinâmica
Tampão Acetato (pH 3, 4 e 5)	CH ₃ COOH/ CH ₃ COONa	---	Preparado ^{##}
Tampão Amoniacal (pH 6, 7, 8, 9 e 10)	NH ₄ OH/NH ₄ Cl	---	Preparado ^{##}
Azul de Metileno (Basic Blue 9)	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ S ⁺ Cl ⁻	---	Vetec

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese dos Híbridos Siloxano-Metacrilato

Inicialmente o monômero MMA obtido comercialmente foi destilado para remoção da hidroquinona (inibidor de polimerização) e possíveis impurezas. O iniciador térmico peróxido de benzoíla (BPO) foi recristalizado em solução etanólica. Os demais reagentes foram utilizados como recebido.

Para a síntese do polímero formado a partir do precursor inorgânico MPTS, colocou-se 40 mL (0,17 mol) do reagente MPTS em um recipiente de vidro (frasco) e adicionou-se 10,4 mL (0,58 mol) da solução ácida HCl ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$) a pH 1 juntamente com 3,9 mL (0,067 mol) de etanol (para melhorar a solubilização do peróxido de benzoíla). A mistura inicialmente de aspecto turvo foi mantida sob agitação à temperatura ambiente até adquirir um aspecto límpido, (aproximadamente 5 minutos).

Após a homogeneização, adicionou-se 0,5 g (0,002 mol) do iniciador polimérico BPO, mantendo sob agitação, até sua total solubilização. Posteriormente, transferiu-se o conteúdo do vidro de síntese para tubos falcon 15 mL e estes foram mantidos na estufa por 24 horas a 60 °C até a obtenção de um gel. Após a obtenção do gel estes foram macerados manualmente e submetidos a tratamento térmico na estufa a 200 °C por 3 horas [42].

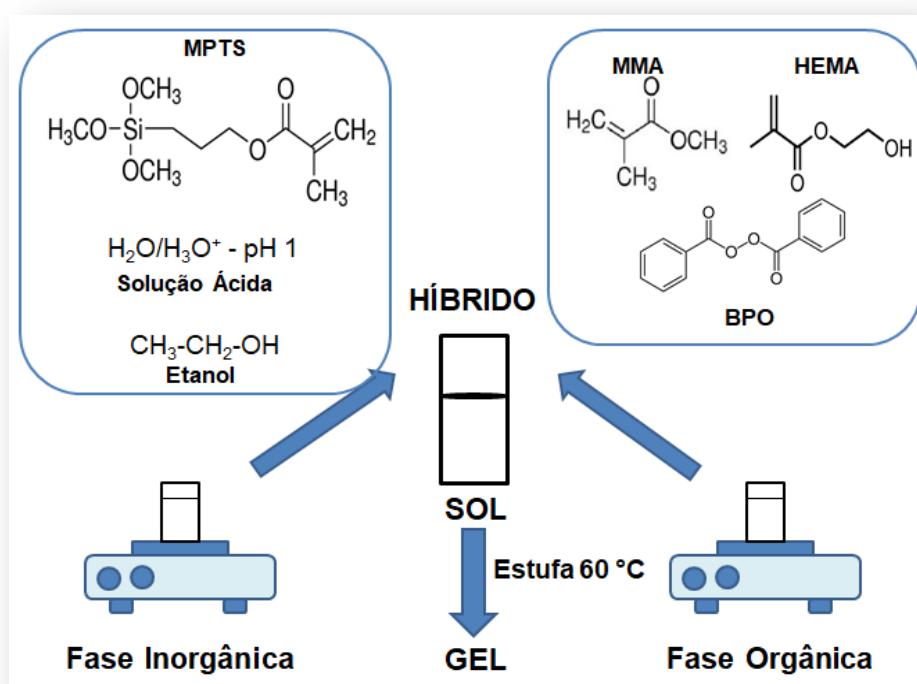
A síntese dos híbridos siloxano-Metacrilato (SiO_2 -pMMA e SiO_2 -pHEMA) foi realizada em duas etapas empregando o método sol-gel de síntese: a primeira consistiu na preparação da fase inorgânica. Colocou-se em um recipiente de vidro 40 mL (0,17 mol) do precursor inorgânico, 10,4 mL (0,58 mol) da solução ácida ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$) a pH 1 (razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+/\text{MPTS}$ igual a 3,5) juntamente com 3,9 mL (0,067 mol) de etanol (razão molar etanol /MPTS igual a 0,4). A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente até a obtenção de uma mistura homogênea [42, 49].

Na preparação da fase orgânica, colocou-se, em outro vidro de síntese 0,50 g (0,002 mol) de BPO (razão molar BPO / Metacrilato igual a 0,05), adicionou-se 4,35 mL (0,041 mol) do monômero MMA (razão molar MMA / MPTS igual a 0,25). A mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente até que o BPO fosse dissolvido no monômero. Após a homogeneização completa das duas soluções, estas foram misturadas em um único vidro de

síntese e deixou-se essa nova solução em agitação por aproximadamente 5 min [42].

A síntese do híbrido siloxano-pHEMA seguiu os mesmos procedimentos de preparo do siloxano-pMMA. Colocou-se 0,50 g (0,002 mol) de BPO (razão molar BPO / Metacrilato igual a 0,05), posteriormente, adicionou-se 5,0 mL (0,041 mol) do monômero HEMA (razão molar HEMA / MPTS igual a 0,25). Os procedimentos acima descritos seguem esquematizados na Figura 11.

Figura 11: Esquema representativo do procedimento de síntese das amostras híbridas preparadas pelo processo sol-gel.

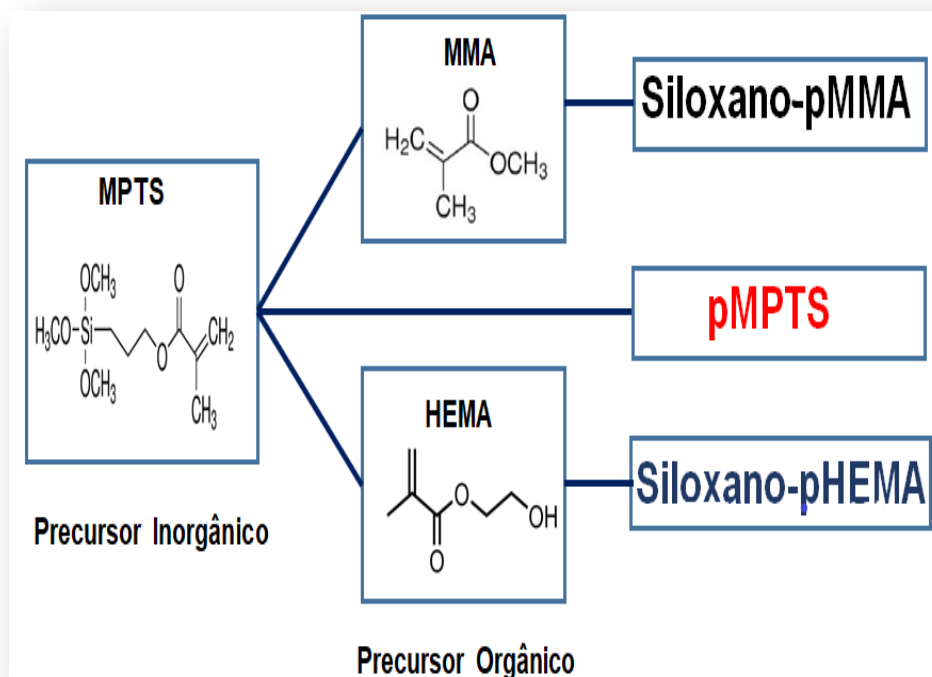


Ao término do período de agitação, transferiu-se o sol híbrido homogêneo para tubos falcon 15 mL. Estes foram mantidos na estufa por 24 horas a 60 °C até gelificarem. Posteriormente foram macerados manualmente e submetidos ao tratamento térmico na estufa a 200 °C por 3 horas.

Ao considerar diferentes amostras, estas foram denominadas pMPTS, siloxano-pMMA e siloxano-pHEMA respectivamente. Para uma melhor organização e compreensão do trabalho foram designadas cores as amostras híbridas para que o comparativo das mesmas em diferentes análises seja facilitado. A amostra siloxano-pMMA será representada pela cor preta, a

amostra pMPTS será representada pela cor vermelha e a amostra siloxano-PHEMA será representada pela cor azul como observa-se na Figura 12.

Figura 12: Esquema representativo do procedimento de síntese das amostras híbridas e das cores atribuídas a cada amostra no trabalho.



4.2.2 Estudo Estrutural

4.2.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos foi avaliada a partir da análise de FTIR obtida no equipamento VARIAN 640-IR, utilizando o uso do método de diluição das amostras em pastilhas de brometo de potássio. As amostras foram misturadas em KBr em um cadinho de ágata até que a mistura se tornasse homogênea. Esta mistura foi colocada em um suporte e prensada a aproximadamente 80 toneladas, obtendo assim uma pastilha fina a qual foi levada ao equipamento para análise. Utilizou-se o modo de transmitância com resolução de 4 cm^{-1} e os espectros foram obtidos após 34 varreduras da região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia do Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPPEG) da UFS Campus de São Cristóvão.

4.2.2.2. Análise Elementar CHN-O

A análise elementar foi realizada com o objetivo de determinar a quantidade percentual dos elementos Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Oxigênio e Silício presente nos híbridos. Foi realizada em um equipamento LECO CHN628 e os resultados tratados no software CHN628 versão 1.30. O equipamento foi operado com hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%) com temperatura de forno a 950 °C e temperatura do *Afterburner* a 850 °C. O equipamento foi calibrado com padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% de H e 9,5% de N), utilizando um intervalo de massa compreendido entre 30-200 mg. As amostras de Siloxano-Metacrilato foram analisadas usando entre 50-100 mg que foram preparadas a partir do método manual utilizando folha de estanho. As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa do Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPPEG) da UFS Campus São de Cristóvão.

O teor de silício/oxigênio foi calculado por diferença (equação 14), não considerando outros elementos que possam estar presentes em menores quantidades [92].

$$\%(Si|O) = [100 - (\%C + \%H + \%N)] \quad \text{eq. 14}$$

% **Si/O** = Teor de Silício e/ou Oxigênio;

%**C** = Teor de Carbono;

%**H** = Teor de Hidrogênio;

%**N** = Teor de Nitrogênio;

4.2.2.3. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77 K

As Isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas a -196,15 °C utilizando valores de pressões relativas (P/P_0) de 0,048 a 0,987 em um equipamento NOVA 1200e adquirido da QUANTACHROME INSTRUMENTS. Previamente às análises, aproximadamente 50 mg das amostras híbridas foram submetidas a um processo de degaseificação a uma temperatura de 200 °C por 3 horas. A área superficial foi calculada pelo método de Brunauer-

Emmett-Teller (BET). Os volumes dos poros das amostras foram determinados a partir do volume de N_2 adsorvido. As curvas das distribuições dos tamanhos de poros foram calculadas por meio das isothermas de adsorção do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). As análises foram realizadas no Centro de Laboratório de Química Multiusuários (CLQM) do Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da UFS Campus de São Cristóvão.

4.2.2.4. Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os pontos de carga zero ($pH_{(PCZ)}$) foram determinados para estudar os efeitos do pH nas cargas superficiais dos híbridos metacrilato. Determinou-se o $pH_{(PCZ)}$ por meio do método sistemático de *Batch Equilibrium* (Batelada). Os ensaios constituíram-se em adicionar 100 mg dos materiais híbridos metacrilato em erlenmeyer de 125 mL. Um volume de 20 mL de uma solução de $NaNO_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas ao recipiente como eletrólito, em seguida adicionaram-se soluções de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou $NaOH$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os ajustes dos pH das soluções em valores de 2,0 a 10,0 [22]. Os frascos foram devidamente lacrados e agitados a aproximadamente 100 rpm, a uma temperatura de 25°C por 24 horas. Os valores dos pH iniciais e finais de cada solução foram medidos utilizando um pH-metro de bancada (KASVI). Os valores dos pontos de carga zero foram determinados construindo-se os gráficos de $pH_{(inicial)}$ versus $pH_{(final)}$ e $pH_{(inicial)}$ versus ΔpH . Os ensaios foram realizados em duplicata no Laboratório de Pesquisas de Materiais Híbridos (LPMH) da UFS Campus de Itabaiana.

4.2.3. Estudo de Sorção do Corante Azul de Metileno

4.2.3.1. Preparo das Soluções Tampão pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10:

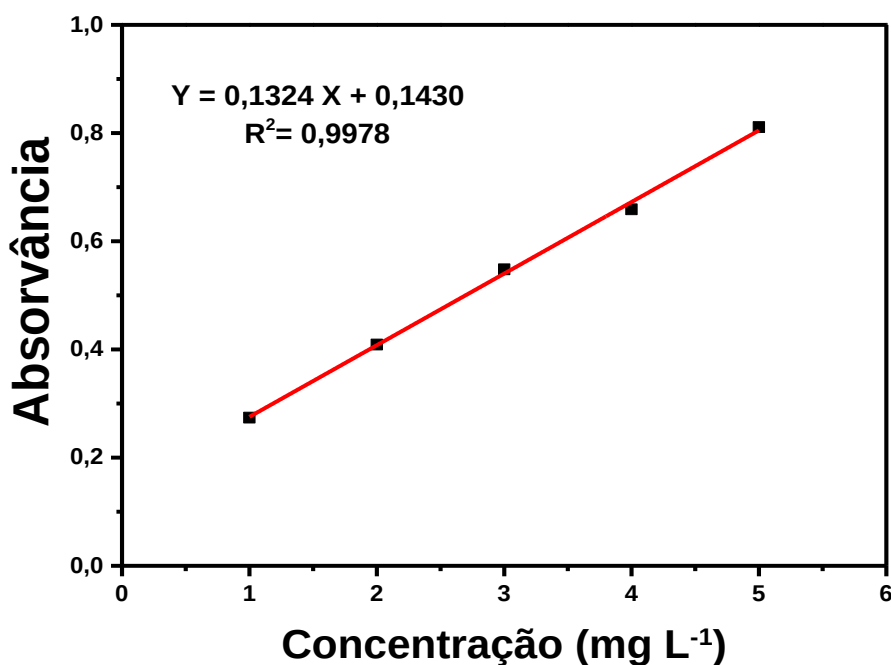
Para o preparo das soluções tampão pH 3, 4 e 5 utilizaram-se soluções de acetato de sódio $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e ácido acético $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e para preparar as soluções tampão pH 6, 7, 8, 9 e 10 utilizaram-se soluções de hidróxido de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e cloreto de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de pH de cada solução foram ajustados utilizando um pH-metro de bancada. Após

os ajustes, foram preparadas soluções do corante azul de metileno para os testes de sorção nos pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10.

4.2.3.2. Quantificação do Azul de Metileno

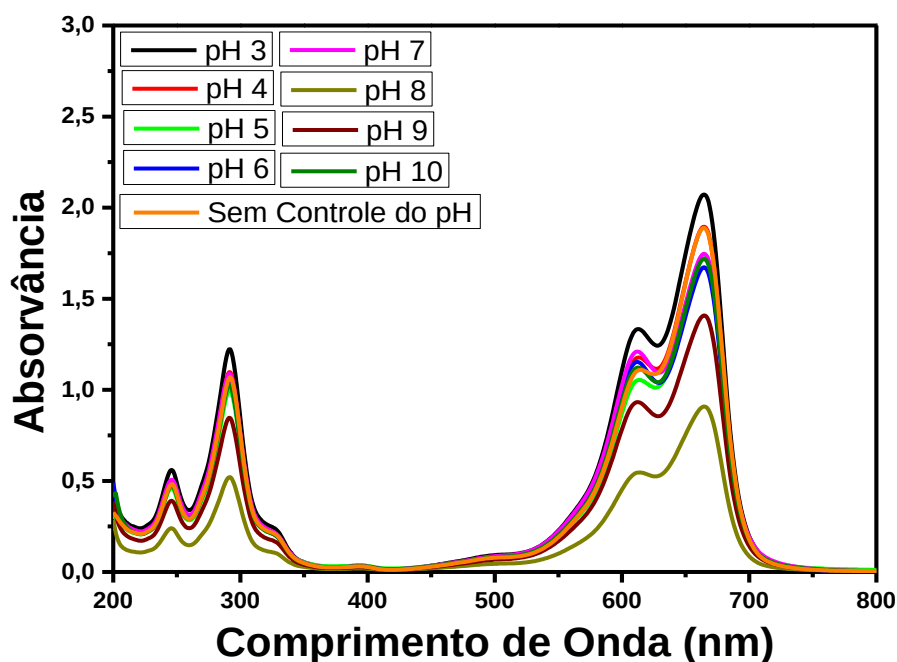
Para as quantificações foram construídas curvas de calibrações (absorvância versus concentração do corante em mg L^{-1}) na faixa de 1 – 10 mg L^{-1} nos pH determinados (3 – 10) seguindo a lei de Lambert-Beer utilizando um espectrofotômetro (UV-1800 SHIMADZU) com uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm (Figura 13).

Figura 13: Curva de calibração, absorvância *versus* concentração em mg L^{-1} da solução do corante azul de metileno obtidos em pH 9.



As leituras de absorvância foram determinadas no comprimento de onda de máxima absorção do corante para análise da solução (665 nm) para o azul de metileno (Figura 14). Os espectros dos corantes foram obtidos na região entre 200 – 800 nm.

Figura 14: Espectro de absorvância versus comprimento de onda da solução do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}) em pH que varia de 3 – 10 e sem controle de pH, obtido na região entre 200 – 800 nm.



4.2.3.3. Sorção do Corante Azul de Metileno variando o pH

Os estudos de sorção variando o pH foram realizados em triplicata por meio do método sistemático de *Batch Equilibrium* (Batelada), utilizando solução do corante têxtil catiônico azul de metileno em pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 sob agitação constante utilizando-se um agitador magnético a temperatura de 25°C . Utilizou-se 0,2 g (200 mg) das amostras híbridas em 25 mL de solução do corante (100 mg L^{-1}) de pH ajustado por tampão (3 – 10), em um erlenmeyer de 125 mL, sob agitação mínima de aproximadamente 50 rpm por 20 horas. Ao final desse período de 20 horas, 10 mL da solução do corante foram retirados e separados por centrifugação (Science Med) a 3500 rpm por 10 minutos, a fim de separar os híbridos da solução. Após a centrifugação, foram retiradas alíquotas de 2,5 mL e transferiu-se para um balão volumétrico de 25 mL para a diminuição da concentração da solução do corante para 10 mg L^{-1} por diluição. Após a diluição a solução foi analisada em um espectrofotômetro de absorção na região do ultravioleta visível para a quantificação da concentração final da solução. Pode-se ver o esquema representativo dos testes de sorção na Figura 15 [93, 94]. As análises de

sorção do corante nos híbridos foram realizadas no Laboratório de Pesquisas de Materiais Híbridos (LPMH) da UFS Campus Itabaiana.

Figura 15: Esquema representativo do procedimento experimental dos testes de sorção do corante azul de metileno 100 mg L^{-1} variando o pH de 3 a 10. (Nota: O balão de 100 mL na figura ilustra a utilização do balão volumétrico de 25 mL nos procedimentos experimentais).

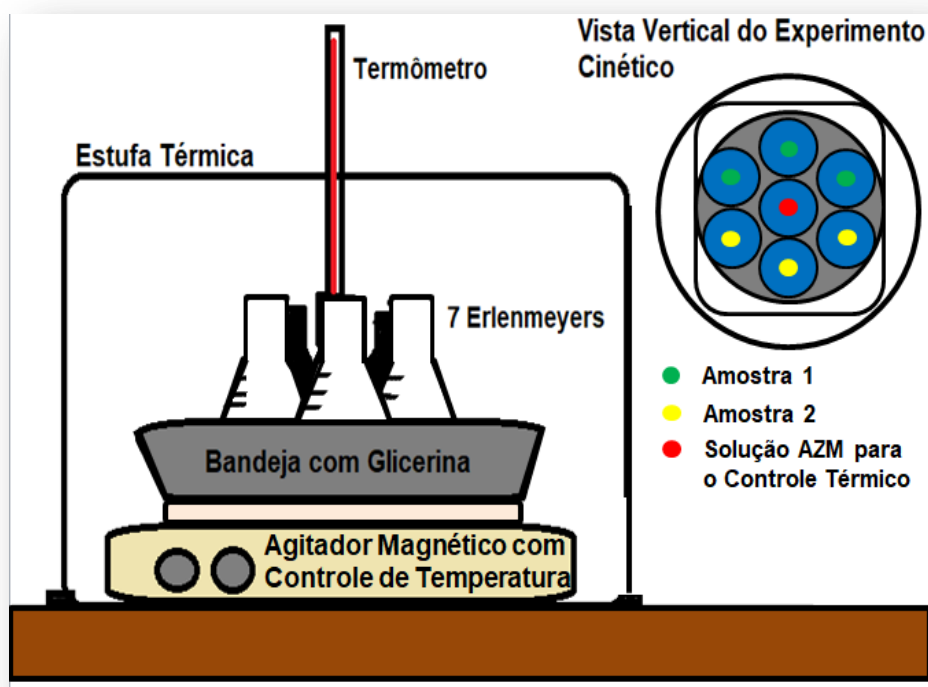


4.2.3.4. Estudos Cinéticos da Sorção do Corante Azul de Metileno

Para o estudo cinético, foram utilizadas soluções do corante azul de metileno na concentração de 100 mg L^{-1} , preparadas em solução tampão pH 9,0. Por meio do método *Batch* (Batelada), colocaram-se com uma pipeta volumétrica 25 mL da solução do corante em um erlenmeyer de 125 mL, sob agitação mínima de aproximadamente 50 rpm. Os erlenmeyer foram colocados em banho de glicerina com temperaturas controladas, na qual foram pré-ajustadas (Figura 12). Adicionaram-se 0,2 g (200 mg) das amostras híbridas nas soluções dos corantes em temperaturas ajustadas no qual o sistema foi mantido em agitação magnética e nos tempos determinados de 3, 5, 15, 25, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 minutos. Retirou-se 10 mL da solução do corante e separou-se por centrifugação (Science Med) a 3500 rpm por 2 minutos, tempo que foi complementar aos tempos dos testes (tempo de 5 min = 3 min de

agitação em temperatura determinada + 2 min de agitação para separação). Após a centrifugação, foram retiradas alíquotas de 2,5 mL (Figura 16) e transferiu-se para um balão volumétrico de 25 mL para a diminuição da concentração da solução do corante para 10 mg L^{-1} por diluição e determinou-se a concentração do corante azul de metileno em solução utilizando a curva analítica construída conforme descrito no item 4.2.3.2. Os testes cinéticos foram realizados individualmente nas temperaturas de 30, 40, 50 °C, em triplicata. As análises cinéticas de sorção do corante nos híbridos foram realizadas no Laboratório de Pesquisas de Materiais Híbridos (LPMH) da UFS Campus de Itabaiana.

Figura 16: Esquema representativo do procedimento experimental dos testes cinéticos de sorção do corante azul de metileno 100 mg L^{-1} pH 9, nos tempos determinados, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.



4.2.3.5. Testes de Reuso dos Materiais Híbridos para a Sorção do Azul de Metileno

Para os testes de reuso dos materiais híbridos foram utilizadas soluções do corante azul de metileno (100 mg L^{-1}), preparadas em solução tampão pH 9,0. Por meio do método *Batch* (Batelada), colocaram-se 50 mL da solução do

corante em um erlenmeyer de 125 mL, sob agitação mínima a temperatura ambiente de 25°C. Adicionaram-se 0,5 g (500 mg) das amostras híbridas nas soluções dos corantes em temperaturas ajustadas em agitação por 5 horas. Após agitação, retirou-se 10 mL da solução do corante e separou-se por centrifugação (Science Med) a 3500 rpm e transferiu-se para um balão volumétrico de 25 mL para a diminuição da concentração da solução do corante para 10 mg L⁻¹ e determinou-se a concentração do corante.

Após o primeiro procedimento de sorção, separou-se as amostras das soluções dos corantes e adicionou-se 25 mL de uma solução de HCl 0,1 mol/L para a dessorção do adsorbato em agitação por 120 minutos (2 Horas). Após a dessorção, separou-se as amostras da solução de HCl e adicionou-se 50 ml de água destilada para retirada do excesso de H⁺ proveniente do processo anterior, deixou-se em agitação por 30 minutos, em seguida, colocou-se as amostras para secar a 100 °C por 24 horas [22]. Após o procedimento de secagem as amostras híbridas foram submetidas novamente aos testes de sorção (Ciclo I) do azul de metileno em solução, repetindo todo o procedimento de teste de sorção e quantificação. Os testes de reuso foram realizados em triplicata no Laboratório de Pesquisas de Materiais Híbridos (LPMH) da UFS Campus de Itabaiana.

A capacidade e eficiência de sorção dos híbridos adsorventes em cada sistema adsorvente/corante foram calculadas por meio das equações 15 e 16 [95], considerando que o corante que não se encontre na solução está adsorvido na fase sólida:

$$Q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad \text{eq. 15}$$

$$R\% = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad \text{eq. 16}$$

Sendo **Q** a quantidade adsorvida do corante por grama de adsorvente em mg g⁻¹; **C_i** (mg L⁻¹) a concentração inicial do corante na solução, **C_f** (mg L⁻¹) a concentração do corante remanescente na solução, **V** (L) o volume da solução, **m** (g) a massa do material do adsorvente e **R (%)** é a eficiência da sorção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Química Estrutural, Textural e Superficial dos Materiais Híbridos Siloxano-Metacrilato

Na busca de um maior aprofundamento estrutural dos materiais híbridos provenientes das reações de hidrólise e policondensação dos silanóis e posterior polimerização dos metacrilatos, foram feitas análises elementares CHN-O. Na Tabela 2 é apresentada a quantificação percentual dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e silício/oxigênio que compõe as amostras siloxano-pMMA, siloxano-pHEMA e pMPTS.

O percentual de composição de carbono, hidrogênio, silício/oxigênio do siloxano-pMMA, siloxano-pHEMA e pMPTS são bem semelhantes, sendo similar ao encontrado no trabalho de Khan e colaboradores, no qual sintetizou-se uma membrana seletiva de pMMA-Sílica Gel para a determinação de Arsênio (V), com uma composição percentual de 40,19% de Carbono, 5,42% de Hidrogênio e 54,39% de Silício/Oxigênio [92].

Tabela 2: Análise Elementar do Percentual de Carbono (%C), Hidrogênio (%H), Nitrogênio (%N), Silício e Oxigênio (%Si/O) das amostras Híbridas siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA.

Amostras	[%C]	[%H]	[%N]	[%Si/O] [#]
Siloxano-pMMA	43,79	6,62	0,08	49,51
Siloxano-pHEMA	42,81	6,61	0,08	50,50
pMPTS	43,00	6,58	0,07	50,35

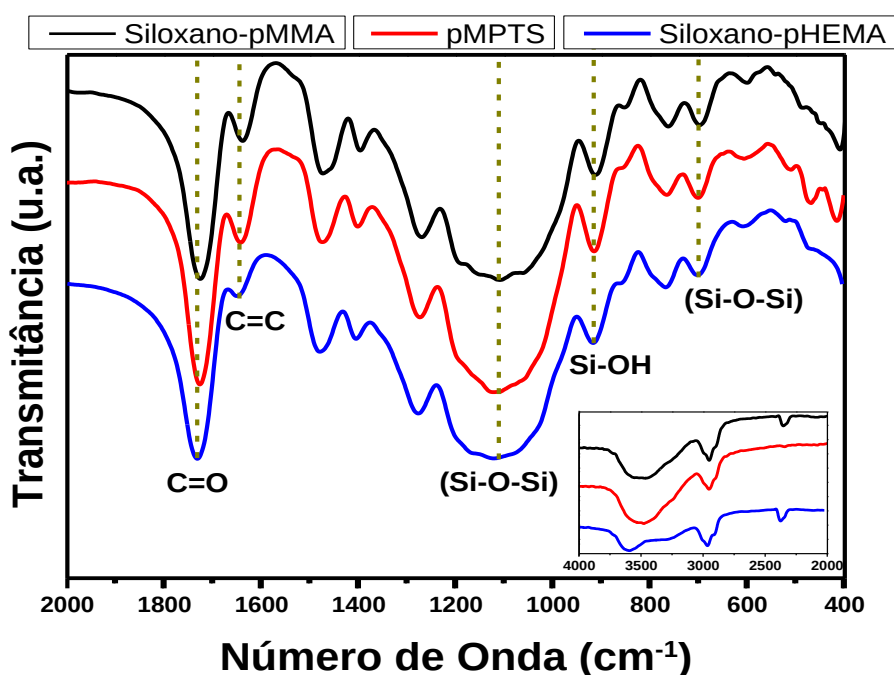
- Valor obtido por diferença.

Observa-se que partes majoritárias que compõem os materiais híbridos são dos elementos silício e oxigênio, possuindo em suas composições percentuais de aproximadamente 50% do total. Essa predominância é decorrente das cadeias oriundas da fase inorgânica interconectadas pelas ligações Si-O-Si, formadas a partir das reações de hidrólise e condensação do MPTS, característico do processo sol-gel de síntese [42, 49, 51]. O percentual

elevado de carbono nas amostras é decorrente das quantidades relevantes existentes tanto no precursor inorgânico MPTS, quanto nos monômeros metacrilato MMA e HEMA. As amostras híbridas não possuem nitrogênio em sua composição, o que justifica os valores baixos presentes no material, provavelmente, é decorrente da contaminação dos reagentes utilizados no processo de síntese.

Na Figura 17 estão apresentados os espectros de FTIR das amostras pMPTS, siloxano-pMMA e siloxano-pHEMA. Observa-se para as três amostras que os espectros apresentam uma banda amplamente larga no intervalo de 1000 e 1250 cm^{-1} . A banda em aproximadamente 1115 cm^{-1} é atribuída a estiramentos simétricos de ligações Si-O-Si ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$) formadas a partir das reações de polimerização dos grupos silanóis provenientes da molécula de MPTS ligados aos grupos metacrilato [25]. Sua largura ampla é um indicativo de sobreposições de diversos sinais, o que configura a formação de diversas espécies de silício que conferem um caráter amorfo as amostras [25, 49].

Figura 17: Espectros de FTIR das amostras siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e siloxano-pHEMA (linhas azuis) na região de número de onda entre 2000 e 400 cm^{-1} . Em destaque: espectros de FTIR das amostras mencionadas na região entre 4000 e 2000 cm^{-1} .



Além disso, bandas em 1164 cm^{-1} atribuídas a vibrações de ligações Si-O, 848 cm^{-1} Si-C ($\nu_{\text{Si-C}}$) e estiramentos em 690 cm^{-1} são atribuídas à angulações (dobras) das ligações de Si-O-Si que confirmam a formação das espécies de silício [49, 96]. As bandas relacionadas às vibrações de grupos de silanóis (Si-OH) observadas em 3706 cm^{-1} e 982 cm^{-1} , são provenientes das cadeias não polimerizadas do precursor inorgânico MPTS [96, 97]. Também atribui-se a fase inorgânica das amostras híbridas, as bandas 1319 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-CH}_2}$) (HUANG et al., 2017) e 915 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-O-C}}$) [96].

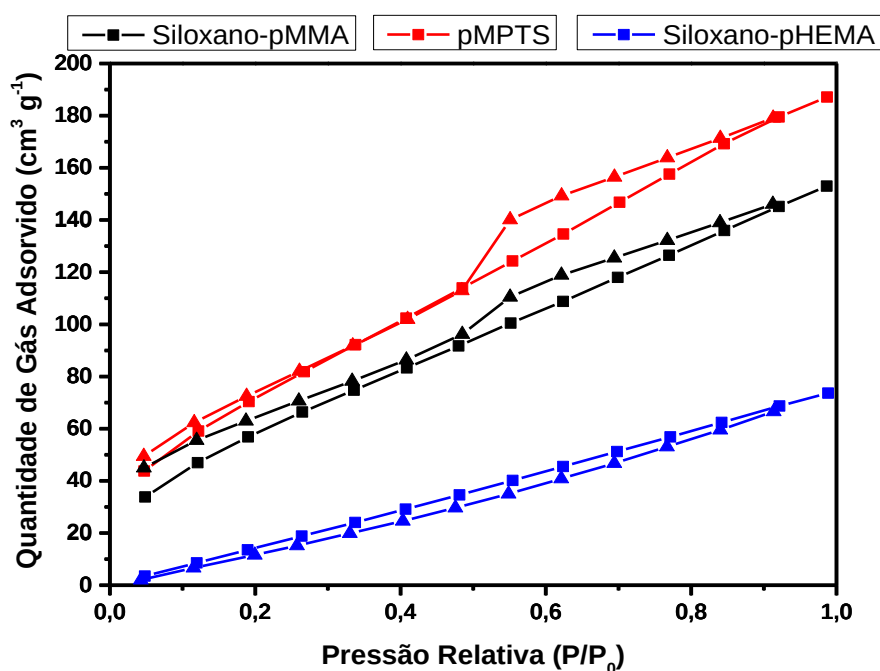
A fase orgânica das amostras também apresentam bandas semelhantes nos espectros de FTIR, já que o MPTS possui um grupo terminal metacrilato. Destaca-se uma banda intensa em 1730 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) referente ao estiramento da ligação C=O proveniente de grupos ésteres em grupos isentos de ligações de hidrogênio que estão presentes nas moléculas do MPTS, MMA e HEMA [39, 98], em 1269 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) referente ao estiramento de uma ligação entre carbono e oxigênio saturado, e em 1638 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$) uma banda relacionada com o estiramento da ligação dupla entre carbonos, indicando a presença de moléculas não polimerizadas que podem ser provenientes das moléculas do MPTS, MMA e HEMA [97, 99]. Outras bandas fazem parte dos espectros de FTIR além das citadas anteriormente, 2960 cm^{-1} (ν_{CH_3}) [24], 2890 cm^{-1} (ν_{CH_3}) e 2350 cm^{-1} que é a banda referente ao CO_2 proveniente da atmosfera [49].

Os resultados de FTIR das amostras evidenciam a formação dos compósitos híbridos siloxano-metacrilato, comprovadas pela existência das bandas referentes as ligações Si-O-Si formadas a partir das reações de policondensação dos silanóis ligados aos grupos metacrilato. No entanto também observa-se bandas referentes as ligações de carbono insaturados, que indica que alguns grupos não foram polimerizados, já que o rendimento das reações de hidrólise e condensação são de 70% [51].

Para avaliar as características porosas textural e superficial dos materiais híbridos foram realizadas análises de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K. As dimensões texturais foram obtidas utilizando às isotermas de adsorção e dessorção, utilizando o método BET obteve-se a área superficial dos sólidos, aplicando o método BJH obteve-se o volume e diâmetro de poros. Os resultados destas análises estão ilustrados na Figura 13 e na Tabela 3.

Na Figura 18 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção das amostras híbridas siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA. A isoterma mostra a relação entre quantidade de um gás adsorvida ou desorvida por um material em função da pressão relativa do gás a uma temperatura constante [72, 74]. Observa-se que as isotermas das amostras pMPTS e siloxano-pMMA se assemelham, no qual ambas possuem características da isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do tipo IV [69, 72, 100]. A isoterma da amostra híbrida siloxano-pHEMA, possui um formato que a difere das demais, apesar das suas curvas de adsorção e dessorção não coincidirem, formando uma histerese, a isoterma se assemelha a do tipo II (materiais possuindo macroporos) [72, 75, 100].

Figura 18: Curvas de Isotermas de Adsorção (Quadrados) e Dessorção (triângulos) de N_2 obtidas à $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K) das amostras siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e siloxano-pHEMA (linhas azuis).



Analisando as isotermas de adsorção-dessorção, percebe-se que a amostra pMPTS possui uma maior área superficial e um maior volume e diâmetro de poros quando comparada as outras amostras (siloxano-pMMA e siloxano-pHEMA) como pode-se observar na Tabela 3. Este comportamento já era esperado, pois, a ausência dos monômeros metacrilato MMA e HEMA na

composição da fase orgânica possibilita uma maior vacância de poros, já que o híbrido é constituído por uma rede inorgânica formada por ligações Si-O-Si provenientes das reações de condensação do MPTS, com poros nos quais os grupos metacrilato polimerizados estariam inseridos [51].

O trabalho de Sassi e colaboradores também explica o fato de que, o híbrido contendo o monômero MMA possui uma maior porosidade quando comparada com a amostra contendo o monômero HEMA em sua fase orgânica [51]. Isto ocorre devido o HEMA possuir uma ramificação acentuada contendo um grupamento hidroxila, o que torna a molécula mais volumosa, com um maior preenchimento dos poros em que os poli-metacrilato estariam inseridos.

Tabela 3: Área Superficial, Volume de Poros ,Diâmetro de Poros, Volume de Microporos das amostras siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA.

Amostras	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro Médio de Poros (nm)
pMPTS	281	0,18	4,12
siloxano-pMMA	232	0,15	4,09
siloxano-pHEMA	120	0,09	3,80

Observa-se que em todas as amostras há o aumento acentuado do gás adsorvido à medida que aumenta a pressão relativa, o que é indicio do preenchimento dos poros das amostras. O híbrido pMPTS obteve um maior volume de gás adsorvido na superfície, seguido do siloxano-pMMA e do siloxano-pHEMA o que se reflete nos volumes de poros dos materiais (Tabela 3) que são de 0,18, 0,15 e 0,09 cm³ g⁻¹, respectivamente.

A partir da formação da monocamada do material é determinado um parâmetro importante, a área superficial, pois está fortemente relacionada com o desempenho da adsorção [100, 104]. Por meio da isoterma de adsorção e dessorção de Nitrogênio, foram obtidas para as amostras siloxano-pMMA, siloxano-pHEMA e pMPTS, áreas superficiais de 232 m² g⁻¹, 120 m² g⁻¹ e 281 m² g⁻¹, respectivamente.

O estágio que ocorre entre as pressões relativas P/P_0 de 0,80 até 1,00 se refere à condensação do gás nas áreas de poros maiores, observa-se que o fenômeno ocorreu de forma moderada, uma vez que neste ponto, as isotermas não apresentaram um aumento considerável de adsorção do gás que é característico dos materiais mesoporosos [69]. A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) sugere uma classificação dos poros dos materiais em função da faixa de tamanho dos diâmetros dos poros [69, 74], como pode-se ver na Tabela 4.

Tabela 4: Classificação dos Materiais em Microporoso, Mesoporoso e Macroporoso em Função do Diâmetro de Poros (DMT: Diâmetro de poros).

Classificação	Diâmetro de poros (nm)
Microporos	DMT < 2
Mesoporos	$2 \leq \text{DMT} \leq 50$
Macroporos	DMT > 50

Fonte: Adaptação de SING et al., 1984; TEIXEIRA et al., 2001.

Os materiais híbridos pMPTS, siloxano-pMMA e siloxano-PHEMA, segundo a classificação da IUPAC são classificados como mesoporosos, com diâmetro de poros de 4,09, 4,12 e 3,80 nm respectivamente.

Uma característica superficial importante nas amostras adsorventes de poluentes, é o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) que tem a função de descrever as variações das cargas superficiais, já que essas cargas são determinantes na adsorção de espécies iônicas em meio aquosos [105]. Na Tabela 5, são mostrados os valores referentes ao pH inicial, pH final e a variação do pH (ΔpH) que foram obtidos nos testes para a determinação do pontos de carga zero.

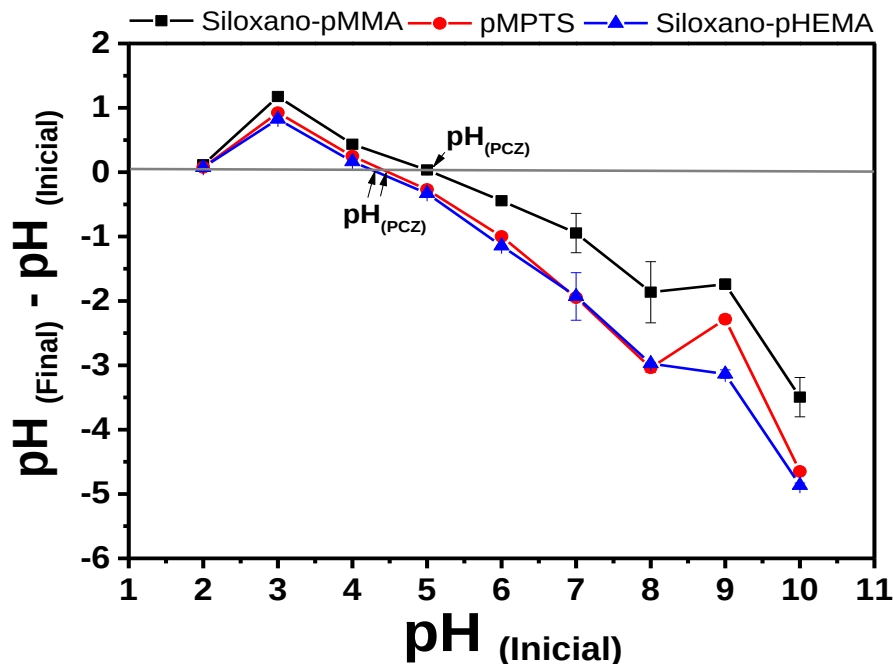
Tabela 5: Valores Obtidos nos Testes do Ponto de Carga Zero, pH Inicial (2-10), pH Final, ΔpH e seus respectivos erros usando as amostras siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA (ΔpH (Variação do pH): $\text{pH}_{(\text{final})} - \text{pH}_{(\text{Inicial})}$).

pH Inicial	siloxano-pMMA		siloxano-pHEMA		pMPTS	
	pH Final	ΔpH	pH Final	ΔpH	pH Final	ΔpH
2,00	2,11 $\pm$ 0,02	0,11	2,08 $\pm$ 0,01	0,07	2,07 $\pm$ 0,01	0,07
3,00	4,17 $\pm$ 0,06	1,17	3,83 $\pm$ 0,01	0,82	3,92 $\pm$ 0,02	0,92
4,00	4,43 $\pm$ 0,03	0,43	4,17 $\pm$ 0,02	0,16	4,25 $\pm$ 0,04	0,25
5,00	5,03 $\pm$ 0,01	0,03	4,67 $\pm$ 0,02	-0,33	4,73 $\pm$ 0,06	-0,27
6,00	5,55 $\pm$ 0,01	-0,44	4,85 $\pm$ 0,01	-1,14	5,00 $\pm$ 0,03	-1,00
7,00	6,05 $\pm$ 0,30	-0,94	5,07 $\pm$ 0,37	-1,93	5,05 $\pm$ 0,05	-1,95
8,00	6,13 $\pm$ 0,47	-1,86	5,02 $\pm$ 0,01	-2,97	4,96 $\pm$ 0,07	-3,04
9,00	7,26 $\pm$ 0,08	-1,74	5,86 $\pm$ 0,06	-3,13	6,71 $\pm$ 0,06	-2,28
10,00	6,50 $\pm$ 0,30	-3,49	5,13 $\pm$ 0,03	-4,86	5,35 $\pm$ 0,05	-4,65

A densidade de cargas superficiais em sistemas sólido/solução depende do pH em que a solução se encontra, sendo determinada por um balanço entre os possíveis sítios positivos, negativos e neutro existentes na superfície dos materiais adsorventes. Portanto, soluções que apresentam potenciais hidrogeniônicos abaixo do PCZ ($\text{pH} < \text{pH}_{(\text{PCZ})}$), os sítios presentes nas superfícies dos sólidos estarão protonados, gerando cargas residuais positivas na maioria das vezes (íons H^+). Soluções que apresentam pH acima do PCZ ($\text{pH} > \text{pH}_{(\text{PCZ})}$), os grupos ionizáveis perdem seus prótons tornando as superfícies dos materiais negativamente carregadas, que são tipicamente hidroxilas (OH^-) [106, 107].

Na Figura 19 é apresentado a variação do pH ($\text{pH}_{\text{Final}} - \text{pH}_{\text{Inicial}}$) versus o pH inicial das soluções. Observa-se que o ponto de carga zero das amostras híbridas siloxano-pMMA, siloxano-pHEMA e pMPTS são 5,0, 4,3 e 4,5 respectivamente. Esses valores estão próximos de valores do $\text{pH}_{(\text{PCZ})}$ encontrados em trabalhos que utilizam materiais híbridos adsorventes contendo o monômero MMA ($\text{pH}_{(\text{PCZ})}$ 3) [22], HEMA ($\text{pH}_{(\text{PCZ})}$ 4,77) [52].

Figura 19: Curvas da Variação do pH versus pH inicial, para obtenção do pH no Ponto de Carga Zero ($\text{pH}_{(\text{PCZ})}$) das amostras siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e siloxano-pHEMA (linhas azuis) (ΔpH (Variação do pH): $\text{pH}_{(\text{final})} - \text{pH}_{(\text{Inicial})}$).



A análise do PCZ dos materiais híbridos implica que, ao utilizar-se uma solução com um valor de pH abaixo de 4 deverá adsorver preferencialmente compostos aniônicos e para valores acima do pH 5 os híbridos serão mais eficientes na adsorção de compostos catiônicos. Considerando que o presente trabalho tem como objetivo analisar a eficiências dos materiais na adsorção do corante catiônico azul de metileno, deduz-se que sua sorção ocorrerá com maior eficiência em pH alcalino, o qual é o pH majoritário de vários efluentes têxteis [20].

5.2. Sorção do Corante Azul de Metileno variando o pH

Soluções aquosas contendo poluentes como corantes, podem comportar-se de maneiras distintas perante a um determinado material adsorvente quando se varia o pH da solução como avaliou-se nos estudos da determinação do $\text{pH}_{(\text{PCZ})}$ anteriormente. Nos materiais híbridos siloxano-metacrilato, esta mudança de pH pode modificar a superfície da amostras, ativando ou desativando sítios ativos presentes ou modificar a magnitude das cargas eletrostáticas que são transmitidas pelas moléculas dos corantes

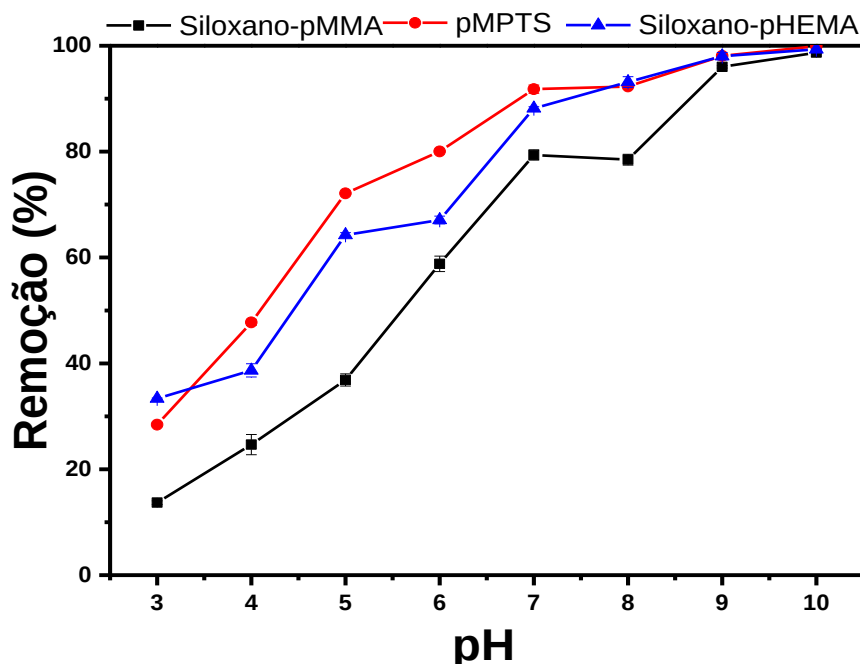
ionizados [95]. Desta forma, determinou-se o pH ideal para alcançar uma maior eficiência na sorção do corante azul de metileno usando os híbridos siloxano-metacrilato. Os resultados das quantidades de corante sorvido em mg g^{-1} , bem como as eficiências em porcentagem, mediante as variações de pH (3-10) estão listadas na Tabela 6.

Tabela 6: Quantidade de sorção do corante de metileno ($C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em miligrama por grama de adsorvente em (mg g^{-1}) e seus respectivos erros e percentual de remoção (%) do corante e seus respectivos erros das amostras siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA em uma variação de pH (3 – 9) (C_i : Concentração Inicial).

pH	siloxano-pMMA		siloxano-pHEMA		pMPTS	
	Q (mg g^{-1})	Remoção (%)	Q (mg g^{-1})	Remoção (%)	Q (mg g^{-1})	Remoção (%)
3,00	1,53 $\pm 0,03$	13,70 $\pm 0,35$	3,75 $\pm 0,01$	33,36 $\pm 0,12$	3,19 $\pm 0,04$	28,43 $\pm 0,37$
4,00	2,82 $\pm 0,22$	24,66 $\pm 1,91$	4,81 $\pm 0,52$	38,68 $\pm 1,24$	5,47 $\pm 0,07$	47,74 $\pm 0,59$
5,00	4,16 $\pm 0,13$	36,87 $\pm 1,14$	7,20 $\pm 0,04$	64,24 $\pm 0,46$	8,14 $\pm 0,02$	72,11 $\pm 0,15$
6,00	7,21 $\pm 0,18$	58,80 $\pm 1,47$	8,27 $\pm 0,10$	67,09 $\pm 0,72$	9,77 $\pm 0,02$	80,04 $\pm 0,03$
7,00	9,57 $\pm 0,14$	79,37 $\pm 0,96$	10,06 $\pm 0,07$	88,19 $\pm 0,30$	10,72 $\pm 0,13$	91,80 $\pm 0,80$
8,00	10,62 $\pm 0,12$	78,48 $\pm 1,02$	11,38 $\pm 0,10$	93,14 $\pm 1,03$	11,25 $\pm 0,01$	92,31 $\pm 0,12$
9,00	12,43 $\pm 0,15$	96,01 $\pm 0,22$	12,58 $\pm 0,07$	98,03 $\pm 0,70$	12,56 $\pm 0,04$	98,10 $\pm 0,27$
10,00	11,66 $\pm 0,02$	98,70 $\pm 0,21$	11,68 $\pm 0,03$	99,33 $\pm 0,03$	11,72 $\pm 0,02$	99,91 $\pm 1,00$

Em estudos de sorção ou adsorção, um dos fatores mais importantes é o efeito do pH do meio. As quantidades de azul de metileno adsorvido pelas amostras siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA foram monitoradas numa faixa de pH de 3 a 10 a temperatura de 25°C conforme a Figura 20.

Figura 20: Quantidade de sorção do corante azul de metileno ($C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em percentual de remoção do corante das amostras siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e siloxano-pHEMA (linhas azuis) em uma variação de pH (3 – 9) (C_i : Concentração Inicial).

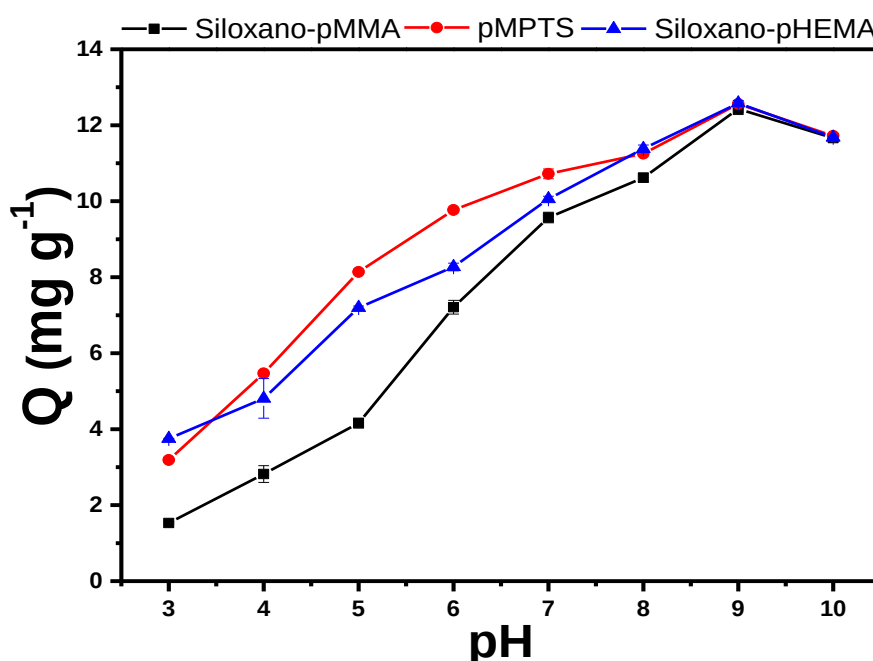


O maior percentual de remoção ocorreu em pH alcalino, como foi pré-determinado por meio das análises do $pH_{(PCZ)}$, obtendo-se resultados similares para as amostras analisadas nos pH 9 e 10, aproximadamente 98 % e 99 %, respectivamente. Em uma solução com alto valor de pH, a remoção do corante azul de metileno aumentará, pois a carga positiva na interface da solução diminui, podendo fazer com que os adsorventes obtenham a superfície negativamente carregada, resultando no aumento do percentual de remoção do corante catiônico azul de metileno [20, 22].

Observa-se que a amostra pMPTS destacou-se com melhores resultados de sorção e eficiência, o que indica uma estrutura superficial que favorece a sorção do corante. Tais resultados foram confirmados por meio das análises de adsorção de nitrogênio, que determinou uma maior área superficial, diâmetro de poros, tamanho de poros para a amostra. Observou-se também, que a amostra siloxano-pHEMA obteve uma maior eficiência quando comparado com o material siloxano-pMMA. Esse fato é decorrente da estrutura molecular do HEMA que possui uma ramificação contendo o grupo OH, que sugere maior número de sítios ativos, a qual proporciona maior eficiência.

A sorção do corante azul de metileno nas amostras aumentou com o aumento do pH (de 3,0 a 9,0), atingindo máximo valor em pH 9,0, como pode ser observado na Figura 21, com uma sorção de aproximadamente 13 mg g⁻¹ para as amostras siloxano-pHEMA e pMPTS e 12 mg g⁻¹ para a amostra siloxano-pMMA, diminuindo de pH 9,0 para 10,0, o que também é observado no trabalho de Jamwal e colaboradores, indicando a dependência do pH na melhor eficiência da sorção do azul de metileno [22].

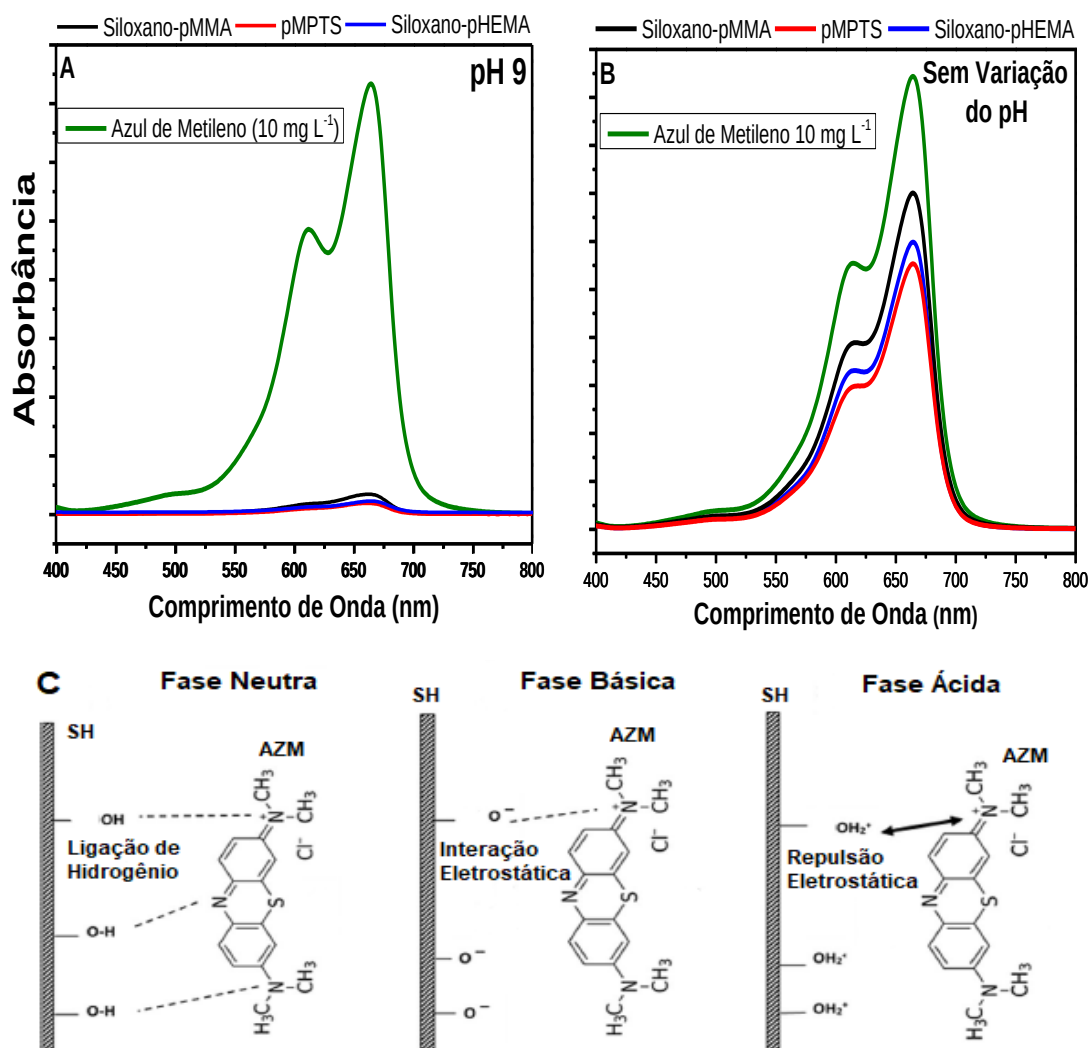
Figura 21: Quantidade de sorção do corante azul de metileno ($C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$) em (mg g⁻¹) das amostras siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e siloxano-pHEMA (linhas azuis) em uma variação de pH (3 – 9).



O que também é observado na Figura 22, no qual a sorção do corante é superior a tratamentos feitos sem variação do pH do meio. A Figura 22 (A) mostra que, a pH 9, na qual ocorre a maior eficiência da remoção do corante, a absorvância, que é proporcional a concentração do corante no meio é muito menor do que a concentração do corante restante observados nos testes feitos sem a variação do pH (Figura 22 (B)). Também observa-se que, mesmo sem a variação do pH, a amostra híbrida pMPTS apresentou a maior eficiência de remoção, seguidas das amostras siloxano-pHEMA e siloxano-pMMA. O aumento da sorção com a elevação do pH pode ser explicado com base no fato que, em valores baixos de pH, a superfície dos híbridos obtém cargas positivas elevadas, assim, o corante catiônico tende a ser repelido pela superfície

carregada positivamente. Por outro lado, um aumento no pH resultou no aumento de sítios carregados negativamente, resultando em uma maior sorção do corante como pode ser observado na Figura 22(C) [20, 108, 109].

Figura 22: Espectro de absorvância versus comprimento de onda do corante Azul de Metileno ($C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$) (linhas verde) obtido na região entre 400 – 800 nm em pH 9 (Figura A), sem variação de pH (pH aproximadamente 5) (Figura B) das amostras siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e do siloxano-pHEMA (linhas azuis), após os testes de sorção durante 20 horas e as possíveis interações entre os híbridos e o corante AZM mediante a variação do pH (Figura C) (C_i : Concentração Inicial; SH: Superfícies dos híbridos).



Fonte (Figura C): Adaptação de KHASRI et al., 2018.

Em meio ácido, os prótons podem competir com íons do azul de metileno pelos sítios ativos, o que impede a sorção de corantes catiônicos. Com o aumento do pH a competição entre os prótons e a eficiência de adsorção aumenta proporcionalmente [22, 95], assim, evidenciando que as condições

alcalinas são benéficas para a sorção do azul de metileno. Em pH elevado, a maioria dos locais de sorção pode estar ocupado por íons hidróxidos (OH^-), o que provoca uma diminuição no número de locais promissores para a interação eletrostática entre o corante e as amostras, explicando a diminuição da sorção em pH 10 [22].

5.3 Estudos Cinéticos de Sorção dos Híbridos Metacrilato

Os estudos cinéticos de sorção do corante catiônico azul de metileno utilizando os materiais híbridos siloxano-metacrilato como adsorventes foram realizados visando-se avaliar o tempo necessário para atingir o equilíbrio de sorção bem como entender os mecanismos determinantes destes processos. O teste de sorção foi realizado em função da temperatura (30, 40 e 50°C) e do tempo de contato (de 0 a 120 min) Tabelas 15, 16, 17, 18, 19 e 20 (Anexo I). As massas de adsorventes utilizadas foram 200 mg e uma solução de azul de metileno 100 mg L⁻¹ a pH 9.

A temperatura é um dos fatores que alteram a capacidade de sorção de um determinado material. No geral, o aumento da temperatura pode melhorar o processo e a eficiência da sorção, pois, seu aumento pode elevar a taxa de difusão das moléculas do adsorbato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente. No entanto, há casos que o aumento da temperatura diminui a eficiência da sorção [66].

Para o híbrido siloxano-pMMA Figura 23 [I], observa-se que o aumento da temperatura de 30°C para 50°C desempenhou um aumento da sorção (Figura 23 [I] (A)) e da eficiência na remoção do corante azul de metileno no equilíbrio (Figura 23 [I] (B)), passando de 10,32 mg g⁻¹, 74,32% a 30°C; 11,22 mg g⁻¹, 86,14% a 40°C e para 12,96 mg g⁻¹, 92,17% a 50°C. Observa-se que o processo de sorção do corante azul de metileno no material híbrido siloxano-pMMA ocorreu de modo rápido nas temperaturas estudadas, no qual o tempo até se atingir o equilíbrio foi razoavelmente curto, em torno de 60 minutos.

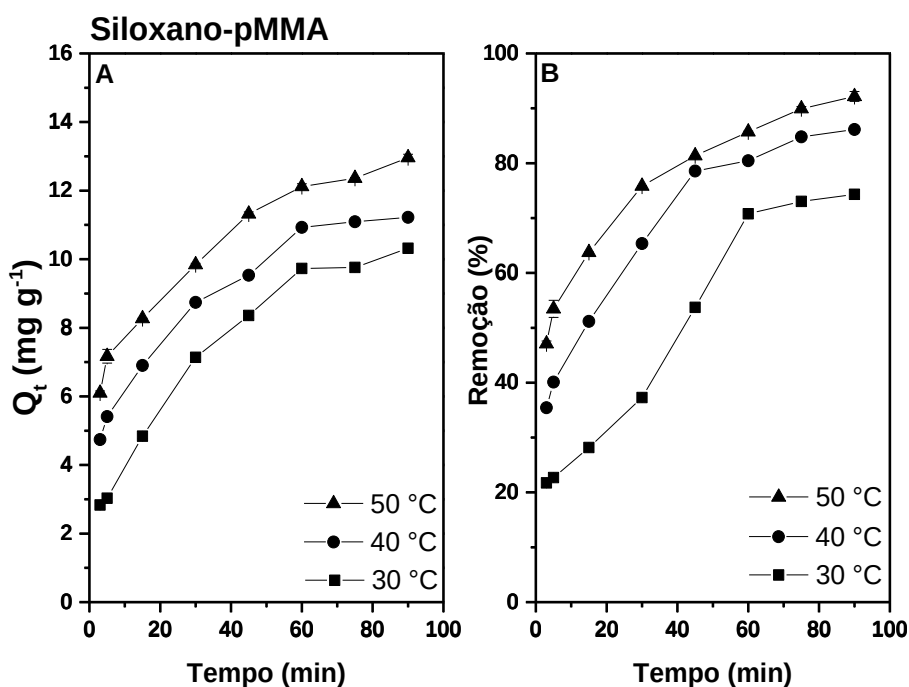
As isotermas de sorção do azul de metileno no híbrido pMPTS estão representadas na Figura 23 [II]. Observa-se que o aumento da temperatura de 30°C para 50°C desempenhou um aumento da sorção (Figura 23 [II] (A)) e da eficiência na remoção do corante azul de metileno (Figura 23 [II] (B)) passando de 11,80 mg g⁻¹, 94,25% a 30°C, 12,83 mg g⁻¹, 96,85% a 40°C para

14,93 mg g⁻¹, 98,49% a 50°C no equilíbrio, isothermas que se assemelham a do material híbrido estudado anteriormente (siloxano-pMMA). Observa-se também que o processo de sorção do corante azul de metileno no material híbrido pMPTS ocorreu de modo efetivamente rápido nas temperaturas estudadas, no qual de 0 a 30 minutos a sorção já se encontravam próximas ao equilíbrio nas temperaturas estudadas, em torno de 40 minutos.

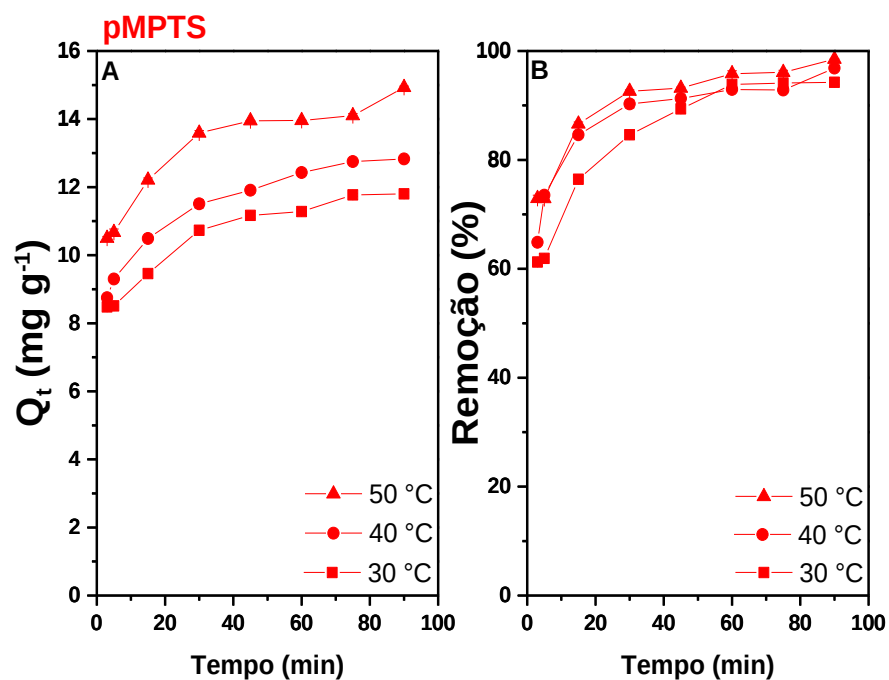
Observa-se que o aumento da temperatura de 30°C para 50°C desempenhou um aumento da sorção (Figura 23 [III] (A)) e da eficiência na remoção do corante azul de metileno (Figura 23 [III] (B)) como observados com os materiais híbridos estudados anteriormente, passando de 10,15 mg g⁻¹, 73,15% a 30°C, 11,41 mg g⁻¹, 91,12% a 40°C para 12,46 mg g⁻¹, 93,90% a 50°C no equilíbrio. Observa-se que o processo de sorção do corante azul de metileno no material híbrido ocorreu de modo rápido nas temperaturas estudadas, no qual o tempo até a chegada ao equilíbrio foi razoavelmente curto, em torno de 60 minutos bem semelhante as isothermas do siloxano-pMMA.

Figura 23. Isothermas de sorção (A) Q_t (mg g⁻¹) e (B) Remoção (%) versus Tempo (min) dos valores experimentais obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (C_0 : 100 mg L⁻¹ a pH 9) utilizando 200 mg de massa dos híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas) [I], pMPTS (linhas vermelhas) [II] e Siloxano-pHEMA (linhas azuis) [III] como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30°C (Pontos quadrados), 40°C (Pontos circulares) e 50°C (Pontos triangulares).

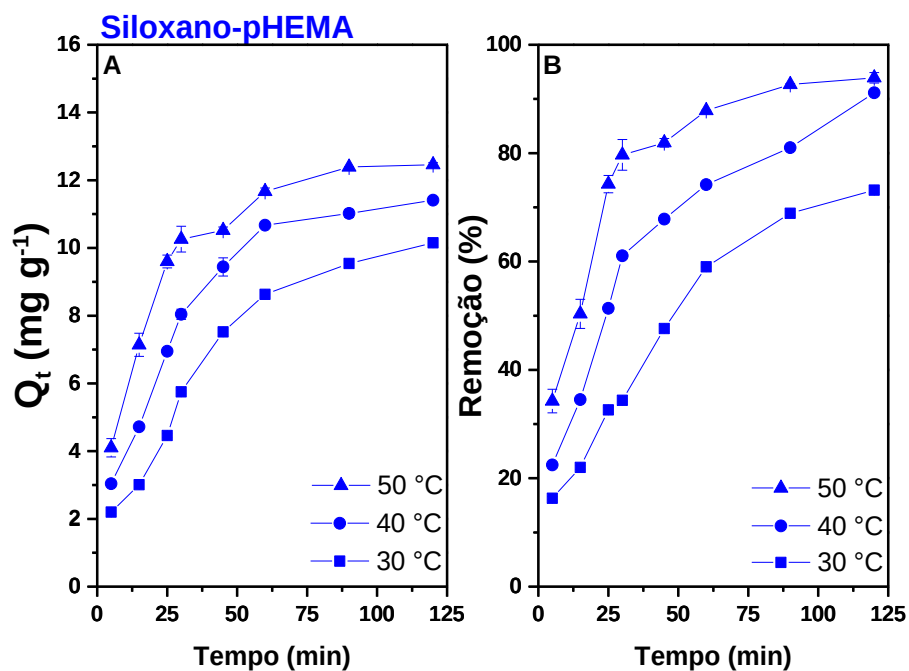
[I]



[II]



[III]



É notória a eficiência superior de sorção do pMPTS, que foi de 14,93 mg g⁻¹ e remoção de 98,49% do corante no equilíbrio a 50°C. Essa eficiência também é observada nos primeiros 5 minutos, no qual na temperatura de 50°C

o pMPTS obteve uma eficiência de sorção de $10,67 \text{ mg g}^{-1}$, quando comparado ao siloxano-pMMA com $7,17 \text{ mg g}^{-1}$ e ao Siloxano-pHEMA com $4,10 \text{ mg g}^{-1}$. Essa superioridade de eficiência pode ser atribuída às características texturais do pMPTS, já que o mesmo possui uma maior área superficial e maior volume e diâmetro de poros como podemos observar na Tabela 3.

Observa-se na Figura 23 [I], [II] e [III], que as amostras se comportaram de modo semelhante, notando-se um aumento na eficiência da sorção do corante azul de metileno com o aumento da temperatura de 30 para 50°C . Tal fato pode ser decorrente do aumento da taxa de difusão do corante na superfície externa e nos poros dos híbridos, bem como pode haver ocorrência das desobstruções dos poros no interior das estruturas híbridas o que leva a uma maior sorção [66]. O aumento da sorção com o aumento da temperatura também pode sinalizar a predominância de processos de sorção endotérmicos nas interações entre o adsorvente e adsorbato [110].

Jamwal e colaboradores [22] em um estudo recente, estudaram a sorção do corante azul de metileno em híbridos de sílica com pMMA a partir de tetraetil ortosilicato (TEOS) e álcool polivinílico (PVA) em emulsão. O híbrido adsorvente também mostrou o aumento da capacidade de remoção do corante com o aumento da temperatura, com uma sorção máxima a pH 7, no tempo de 5 horas a 50°C de aproximadamente $8,5 \text{ mg g}^{-1}$ [22]. Portanto, os resultados obtidos no presente trabalho sugerem que os híbridos são promissores já que todos obtiveram superioridade na eficiência da sorção na mesma temperatura de 50°C .

Alguns parâmetros calculados a partir de diferentes modelos cinéticos aplicados em vários trabalhos [3, 60, 111] são importantes para avaliar os mecanismos de sorção em materiais adsorventes, como reações químicas com formação de ligações covalentes, presença e extensão de difusão externa e interna do adsorbato, bem como a possível presença de processos de transporte de massa, do adsorbato para os sítios mais internos do adsorvente.

Nesse trabalho, esses parâmetros foram avaliados a partir cinco modelos cinéticos selecionados, os modelos de pseudo-primeira ordem e segunda ordem, de constantes cinéticas variáveis, Elovich e modelo de difusão intrapartícula de Morris-Weber, cujos resultados são descritos a seguir.

5.3.1 Modelo Cinético de Pseudo-primeira Ordem

As curvas linearizadas do modelo cinético de pseudo-primeira ordem ($\ln(Q_t^{eq} - Q_t)$ versus t (min)) para sorção do corante azul de metileno nos materiais híbridos em temperaturas de 30, 40 e 50°C são mostradas no anexo 1, Figura 28. Os valores dos parâmetros calculados para o modelo de pseudo-primeira ordem, juntamente com os coeficientes de determinação correspondentes, R^2_{PO} , para a sorção do AZM nos materiais híbridos adsorventes estão listados na Tabela 7.

Os dados experimentais para a sorção do corante azul de metileno em todos os materiais híbridos adsorventes nas respectivas temperaturas estudadas no presente trabalho não apresentaram ajustes adequados ao modelo de pseudo-primeira ordem, principalmente nos testes de sorção realizados com os híbridos siloxano-pMMA e pMPTS, no qual os valores de R^2_{PO} foram abaixo ou iguais a 0,90, como pode-se observar na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros calculados a partir do modelo de pseudo-primeira ordem para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA nas temperaturas de 30, 40 e 50°C.

Adsorventes	T (°C)	Modelo de Pseudo-primeira Ordem			
		k_1	Q_t^{eq}	Q_t^{eq}	R^2_{PO}
		(min^{-1})	Experimental (mg g^{-1})	Calculado (mg g^{-1})	
Siloxano-pMMA	30	0,06	10,33	14,84	0,78
	40	0,06	11,23	12,56	0,90
	50	0,06	12,97	12,63	0,75
pMPTS	30	0,06	11,81	6,13	0,89
	40	0,06	12,84	6,83	0,89
	50	0,05	14,94	6,91	0,64
Siloxano-pHEMA	30	0,05	10,16	20,35	0,86
	40	0,05	11,42	16,98	0,92
	50	0,06	12,47	14,52	0,97

Observa-se que os valores de Q_t^{eq} calculados, utilizando-se esse modelo cinético, diferem expressivamente dos dados experimentais, no qual a amostra híbrida pMPTS obteve uma maior discrepância. Portanto, o relativo baixo ajuste desse modelo sugere que as interações entre os adsorventes e o adsorbato ocorram em toda a extensão da superfície dos materiais com interações entre os adsorbatos formando assim multicamadas em sua sorção máxima [84].

Apesar de ser um dos modelos cinéticos mais utilizados, o modelo de pseudo-primeira ordem não obtém bons ajustes para materiais híbridos semelhantes aos estudados no presente trabalho utilizados em estudos de sorção de corantes [22, 110], metais pesados [53, 112] e fenóis [113], sugerindo assim que o modelo não se ajusta a todo período da sorção, no qual pode ser aplicável na fase inicial de sorção desses materiais [54].

5.3.2 Modelo Cinético de Pseudo-segunda Ordem

As curvas linearizadas do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (t / Q_t (min/ mg g⁻¹) *versus* t (min)) para sorção do corante azul de metileno nos materiais híbridos em temperaturas de 30, 40 e 50°C são mostradas no anexo 1 Figura 29. Os valores dos parâmetros calculados para o modelo de pseudo-segunda ordem, juntamente com os coeficientes de determinação correspondentes, R^2_{SO} para a sorção do AZM nos materiais híbridos adsorventes estão listados na Tabela 8.

Observa-se que os valores de R^2_{SO} , do modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentam-se em sua maioria 0,99, o qual foram maiores do que os valores de R^2_{PO} do modelo de pseudo-primeira ordem (Tabela 7) para todas as amostras em suas temperaturas estudadas. É notório também que o modelo de pseudo-segunda ordem obteve melhores ajustes de Q_t^{eq} calculado com os dados experimentais, o que pode ser evidenciado pela semelhança dos valores de Q_t^{eq} experimental e Q_t^{eq} calculado para todas as amostras híbridas estudadas nas respectivas temperaturas. Assim, esse modelo sugere que a etapa determinante pode envolver interações envolvendo troca compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato [109].

Tabela 8. Parâmetros calculados a partir do modelo de pseudo-segunda ordem para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-PHEMA nas temperaturas de 30, 40 e 50°C.

Adsorventes	T (°C)	Modelo de Pseudo-segunda Ordem			
		k_2	Q_t^{eq}	Q_t^{eq}	R^2_{so}
		(g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Experimental (mg g ⁻¹)	Calculado (mg g ⁻¹)	
Siloxano-pMMA	30	0,005	10,33	11,96	0,98
	40	0,01	11,23	12,15	0,99
	50	0,02	12,97	13,59	0,99
pMPTS	30	0,03	11,81	12,06	0,99
	40	0,02	12,84	13,12	0,99
	50	0,02	14,94	14,90	0,99
Siloxano-PHEMA	30	0,002	10,16	13,81	0,94
	40	0,003	11,42	13,66	0,98
	50	0,006	12,47	13,83	0,99

Observa-se que os valores de k_2 referente à constante da taxa de sorção aumentam a partir da elevação da temperatura indicando o aumento da proporção da taxa de velocidade para a sorção do AZM para os híbridos Siloxano-pMMA e siloxano-PHEMA. Portanto, o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser aplicado de forma satisfatória em toda faixa de tempo para o conjunto de dados obtidos para a sorção do azul de metileno nos materiais híbridos adsorventes. Também é observado o melhor ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem em materiais híbridos semelhantes, como citado anteriormente [22, 53, 110, 112, 113].

5.3.3 Modelo Cinético de Elovich

As curvas linearizadas do modelo cinético de Elovich (Q_t (mg g⁻¹) versus $\ln t$) para sorção do corante azul de metileno nos materiais híbridos em temperaturas de 30, 40 e 50°C são mostradas no anexo 1, Figura 30. Os valores dos parâmetros calculados para o modelo de Elovich, juntamente com

os coeficientes de determinação correspondentes, R^2_{EL} , para a sorção do AZM nos materiais híbridos adsorventes estão listados na Tabela 9.

Os processos de sorção e a dessorção da azul de metileno nos materiais híbridos adsorventes foram determinadas aplicando o modelo de Elovich no qual α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β (g mg^{-1}) são a taxa de sorção inicial da equação e a constante de dessorção, respectivamente (Tabela 9). Para o híbrido pMPTS o aumento da temperatura proporcionou a redução da constante dessorção (β) e o aumento da taxa inicial de sorção (α) se compararmos a sorção do AZM nas temperatura de 30 e 50°C, sugerindo que o aumento da temperatura pode propiciar o aumento da taxa de difusão, como também, pode diminuir a viscosidade da solução [67].

Já para os híbridos siloxano-pMMA e siloxano-pHEMA, o aumento da temperatura proporcionou a elevação das constantes dessorção (β) e o aumento da taxa inicial de sorção do azul de metileno (α), o que pode implicar ou sugerir que as características texturais do pMPTS pode estar relacionadas à obtenção das elevadas taxas de sorção inicial nas suas respectivas temperaturas.

Tabela 9. Parâmetros calculados a partir do modelo de Elovich para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

Adsorventes	T (°C)	Modelo de Elovich		
		β (g mg^{-1})	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2_{EL}
Siloxano- pMMA	30	0,42	1,90	0,96
	40	0,49	5,78	0,97
	50	0,50	12,18	0,97
pMPTS	30	0,93	720,50	0,97
	40	0,81	459,44	0,99
	50	0,77	1.199,91	0,97
Siloxano- pHEMA	30	0,34	0,83	0,92
	40	0,35	1,42	0,95
	50	0,36	2,91	0,96

Observa-se que os valores do coeficiente de correlação R^2_{EL} na Tabela 9 encontram-se próximo da unidade, implicando que os dados experimentais em sua maioria são ligeiramente ajustados ao modelo cinético de Elovich. No entanto, se comparar-se com os coeficientes de correlação do modelo de pseudo-segunda ordem e pseudo-primeira ordem no qual $R^2_{SO} > R^2_{EL} > R^2_{PO}$, o que sugere melhor ajuste e do modelo de pseudo-segunda ordem para o mecanismo de sorção do azul de metileno nos materiais híbridos.

Portanto, o modelo de Elovich é geralmente usado para descrever o processo de sorção com uma rápida taxa de sorção no estágio inicial até o equilíbrio, assim sendo amplamente utilizado na cinética de sorção descrevendo processos de interações químicas como o modelo de pseudo-segunda ordem [114].

5.3.4 Modelo Cinético de Constantes Variáveis

As curvas linearizadas do modelo cinético de constantes variáveis $\ln(\ln(Q_t^{eq} / (Q_t^{eq} - Q_t)) \text{ versus } \ln t))$ para sorção do corante azul de metileno nos materiais híbridos em temperaturas de 30, 40 e 50°C em toda faixa de tempo de sorção (0 - 120 min) e na faixa inicial de tempo (0 – 45 min) (k_i e n_i) e final (45 – 120 min) (k_{i2} e n_{i2}) são mostradas no anexo 1, Figuras 31 e 32, respectivamente.

Os valores dos parâmetros calculados para o modelo de constantes variáveis na faixa inicial de tempo ($i=1$: k_i e n_i), juntamente com os coeficientes de determinação correspondentes, R^2_{CV} para a sorção do AZM nos materiais híbridos adsorventes estão listados na Tabela 10. Os valores dos parâmetros calculados na faixa final ($i=2$: k_{i2} e n_{i2}) não são mostrados na tabela, pois é a faixa que a sorção do corante azul de metileno se encontra em equilíbrio.

Tabela 10. Parâmetros calculados a partir do modelo de constantes variáveis na faixa inicial de tempo de sorção (0 – 45 min) para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA nas temperaturas de 30, 40 e 50°C (FI: Faixa inicial de sorção que vai de 0 à 45 minutos).

Adsorventes	T (°C)	Modelo de Constantes Variáveis			
			k_i (min ⁻¹)	n_i	R^2_{cv}
Siloxano- pMMA	30	FI	0,04	0,62	0,95
	40	FI	0,08	0,45	0,97
	50	FI	0,09	0,38	0,96
pMPTS	30	FI	0,19	0,31	0,90
	40	FI	0,25	0,31	0,98
	50	FI	0,33	0,34	0,95
Siloxano- pHEMA	30	FI	0,02	0,75	0,89
	40	FI	0,04	0,78	0,98
	50	FI	0,05	0,70	0,99

Observa-se na Tabela 10 que os valores do coeficiente de correlação R^2_{cv} encontram-se abaixo de 0,95 para a temperatura de 30°C, com o aumento da temperatura até 50°C os valores de R^2_{cv} se eleva com destaque para o híbrido siloxano-pHEMA que obteve os coeficientes de correlações nas temperaturas de 40 e 50°C próximos de 1. Tal comportamento implicando que os dados experimentais em sua maioria são ligeiramente ajustados ao modelo cinético de constantes variáveis. No entanto, ao compararmos com os coeficientes de correlação dos modelos de pseudo-segunda ordem, pseudo-primeira ordem e Elovich, no qual $R^2_{SO} > R^2_{EL}$ e $R^2_{cv} > R^2_{PO}$, o que ainda sugere melhor ajuste e do modelo de pseudo-segunda ordem para o mecanismo de sorção do azul de metileno nos materiais híbridos.

Comparando-se os valores de n_i na Tabela 10 para os materiais híbridos, nota-se que para as temperaturas de 30, 40 e 50°C os valores de n_1 são menores que 1, sugerindo que os processos de difusão interna para estas temperaturas ocorrem em grande extensão. Entretanto, alguns trabalhos apontam valores de n_i superiores a 1 no qual sugerem interações superficiais majoritárias [80, 88].

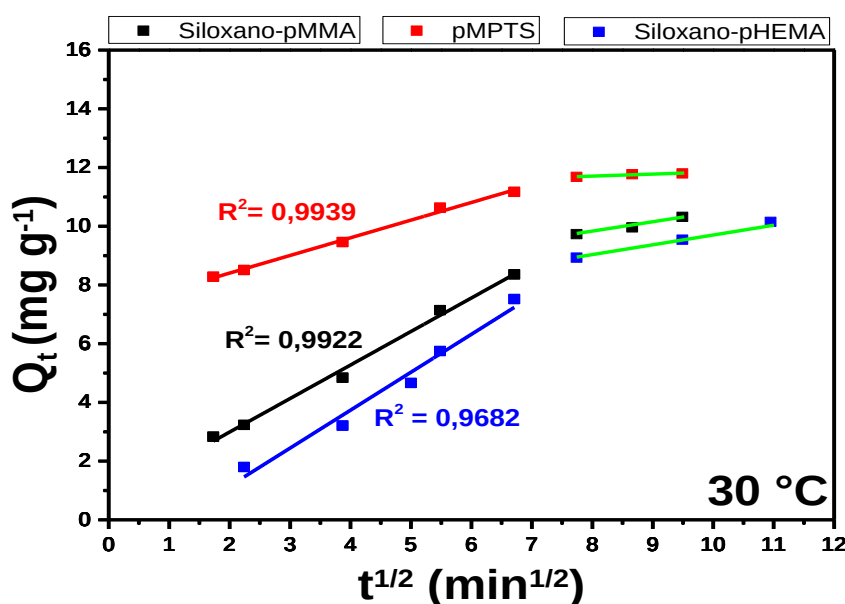
Nota-se que os valores de k_i referente à constante da taxa de sorção aumentam a partir da elevação da temperatura indicando o aumento da proporção da taxa de velocidade para a sorção do AZM para os híbridos Siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA. Para esse modelo cinético, quando os valores de n_i são maiores ou iguais a 1, sugere a predominância de processos de sorção ocorrendo majoritariamente na superfície do adsorvente. No entanto, quando os valores de n_i são menores do que a unidade, os processos de difusão do adsorbato para o interior do adsorvente ocorrem em maior escala [88, 89, 90].

5.3.5 Modelo Cinético de Morris-Weber ou Difusão Intrapartícula

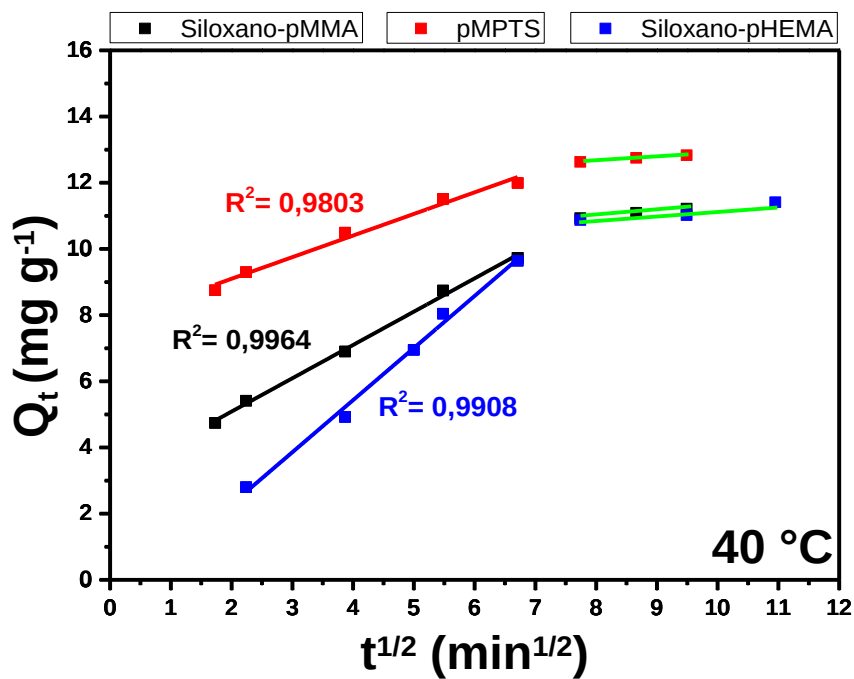
As curvas linearizadas do modelo cinético de Morris-Weber Q_t (mg g⁻¹) versus $t^{1/2}$ (min^{1/2}) para sorção do corante AZM nos híbridos em temperaturas de 30, 40 e 50 °C na faixa inicial de tempo de sorção (0 – 45 min) (Figura 24). O modelo de Morris-Weber ou modelo de difusão intrapartícula pode ser usado para discutir o mecanismo de sorção do azul de metileno nos materiais híbridos.

Figura 24. Gráficos referentes às linearizações do modelo de Morris-weber obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno em toda faixa de tempo inicial de sorção (0 – 45 min), (C_0 : 100 mg L⁻¹ a pH 9) utilizando híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis) como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30 °C [I], 40 °C [II] e 50 °C [III] (linhas verde sinaliza a região do equilíbrio).

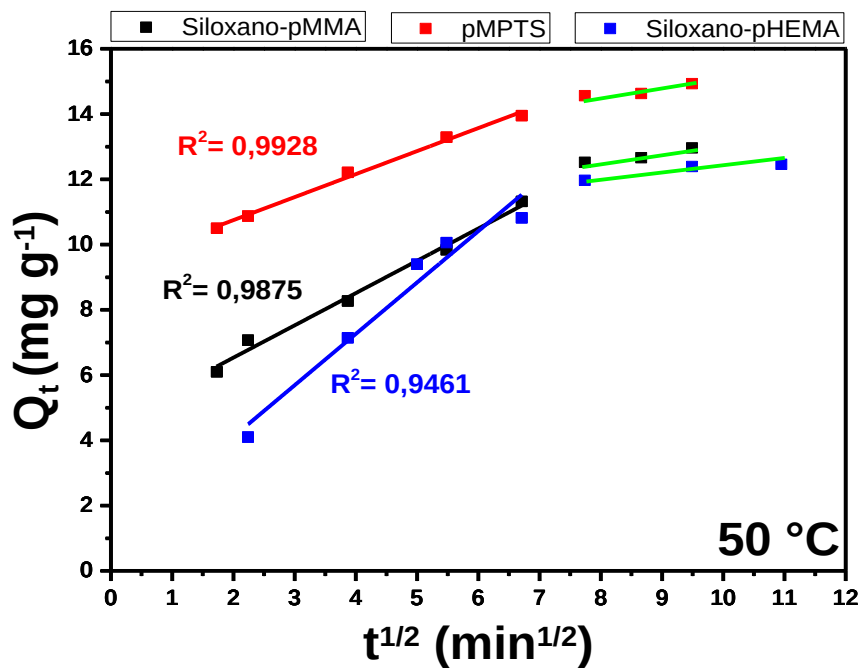
[I]



[II]



[III]



Observa-se na Figura 24 que existem dois estágios que representam os processos de sorção das amostras híbridas em suas respectivas temperaturas. O primeiro estágio sugere a rápida sorção causada por fortes atrações eletrostáticas entre as moléculas de adsorbato e a superfície do adsorvente,

enquanto o segundo sugere a sorção mais gradual causada pela difusão de partículas de soluto nos poros dos adsorventes até que a maioria ou todos os sítios ativos estejam ocupados [115].

O modelo de Morris-Weber ou difusão intrapartícula sugere que se o primeiro segmento de reta, o qual é o estágio inicial da sorção, possuir coeficiente linear ($C \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$) igual a zero implicará que a difusão intraporos controlará o processo de sorção. No entanto, se o coeficiente linear for diferente de zero, o processo que controla a sorção pode ser uma difusão intrafilme, cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear C em mg g^{-1} [66, 67, 115]. Os valores dos parâmetros calculados para o modelo de Morris-Weber, juntamente com os coeficientes de determinação correspondentes, R^2_{MW} para a sorção do AZM nos materiais híbridos adsorventes estão listados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros calculados a partir do modelo de Morris-Weber para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

Adsorventes	T (°C)	Modelo de Morris-Weber		
		k_{dif} ($\text{mg (g min}^{1/2}\text{)}^{-1}$)	C (mg g^{-1})	R^2_{MW}
Siloxano-pMMA	30	1,14	0,70	0,99
	40	1,01	3,07	0,99
	50	0,99	4,55	0,99
pMPTS	30	0,60	7,20	0,99
	40	0,65	7,79	0,98
	50	0,70	9,34	0,99
Siloxano-pHEMA	30	1,29	-1,43	0,97
	40	1,57	-0,86	0,99
	50	1,60	0,96	0,95

Observa-se que os valores do coeficiente de correlação, R^2_{MW} , na Tabela 11 encontram-se próximos da unidade, implicando que os dados experimentais obteve um ótimo ajuste frente ao modelo de difusão. Os valores de C das amostras híbridas foram diferentes de zero, sugerindo assim, que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e, nos

processos de sorção do azul de metileno nos híbridos, outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo [115, 116].

Nota-se também, ao observar o coeficiente angular no segundo estágio, o de equilíbrio, é notório que os valores de k_{dif} dos primeiros estágios foram muito mais alto que os do segundo, revelando que as transferências de massas nas primeiras etapas da sorção desempenhou o papel mais importante nos processos de sorção do AZM nos híbridos, principalmente nos siloxano-pMMA e siloxano-pHEMA que obtiveram valores mais expressivos [116].

5.3.6 Avaliações Estatísticas dos Ajustes dos Modelos Cinéticos

Para avaliar os ajustes numéricos dos valores de Q_t (mg g^{-1}) calculados pelos modelos cinéticos utilizados, foram utilizadas equações estatísticas do desvio padrão adaptado (S.D.) e Chi-quadrado (X^2), conforme as equações 13 e 14 respectivamente a qual foram mostradas no tópico 2.6.6. do presente trabalho. Portanto, quanto menores forem os valores dos S.D. e X^2 , melhores os ajustes dos valores experimentais aos dos modelos cinéticos aplicados.

A Tabela 12 mostra os valores de S.D. e X^2 calculados para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes variáveis e Elovich, para a sorção do azul de metileno nos materiais híbridos, nas temperaturas estudadas.

Verificando-se os valores de desvio padrão e chi-quadrado na Tabela 12, os baixos valores de desvio padrão e chi-quadrado apresentados pelos modelos de pseudo-segunda ordem, constantes variáveis e Elovich sugerem uma boa correlação entre os dados experimentais e calculados por esses modelos cinéticos. No entanto, o modelo que apresenta menores valores de desvio padrão (S.D.) e chi-calculado (X^2) para todos os materiais estudados nas temperaturas de 30, 40 e 50°C, é o modelo de constantes variáveis, sugerindo o melhor o ajuste do Q_t (mg g^{-1}) calculado e experimentais.

Tabela 12. Valores de S.D. e χ^2 calculados para os modelo cinéticos estudados no presente trabalho para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C (## - Valores que saíram dos parâmetros teoricamente aceitáveis).

Modelos Cinéticos	Siloxano-pMMA					
	S.D.			X²		
	Temperaturas (°C)					
	30	40	50	30	40	50
Pseudo-primeira Ordem	0,59	0,30	0,33	10,94	6,01	12,58
Pseudo-segunda Ordem	0,16	0,15	0,17	0,78	1,07	1,90
Constantes Variáveis	0,10	0,03	0,04	0,40	0,05	0,11
Elovich	0,14	0,05	0,05	0,50	0,14	0,14

Modelos Cinéticos	pMPTS					
	S.D.			χ²		
	Temperaturas (°C)					
	30	40	50	30	40	50
Pseudo-primeira Ordem	0,66	0,65	0,71	##	##	##
Pseudo-segunda Ordem	0,11	0,15	0,14	0,91	2,00	2,08
Constantes Variáveis	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,10
Elovich	0,02	0,01	0,02	0,04	0,01	0,04

Modelos Cinéticos	Siloxano-pHEMA					
	S.D.			X ²		
	Temperaturas (°C)					
	30	40	50	30	40	50
Pseudo-primeira Ordem	1,76	0,65	0,20	42,95	14,17	2,50
Pseudo-segunda Ordem	0,19	0,11	0,04	0,75	0,44	0,08
Constantes Variáveis	0,06	0,04	0,04	0,12	0,08	0,11
Elovich	0,27	0,14	0,11	1,23	0,57	0,39

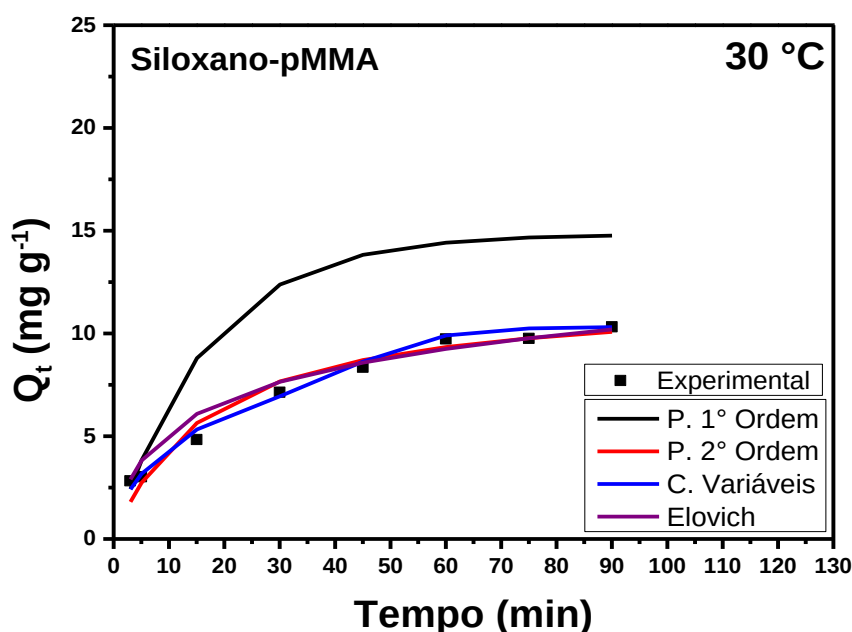
5.3.7 Confrontações Gráficas dos Valores de Q_t Experimentais e Q_t Calculados pelos Modelos Cinéticos

Para cada modelo cinético avaliado, utilizou-se os respectivos valores das constantes cinéticas e demais parâmetros, para determinar as quantidades teóricas sorvidas do corante azul de metileno nos materiais híbridos. Dessa maneira, podem-se construir curvas de isothermas cinéticas teóricas dos processos de sorção proveniente dos modelos e compará-las com as curvas cinéticas experimentais.

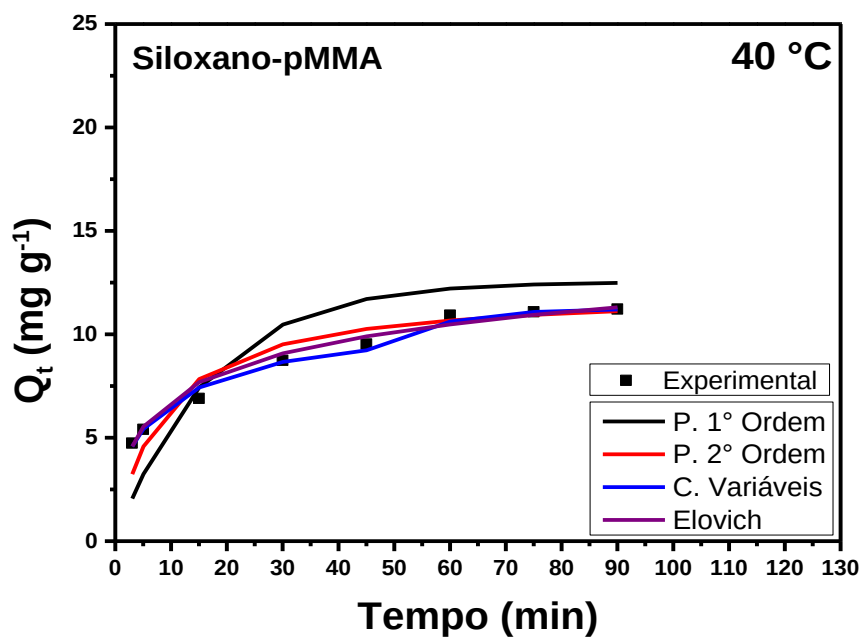
Quanto maior a proximidade das curvas entre si, melhor será o ajuste dos dados experimentais a um dado modelo cinético testado. Assim, os gráficos das confrontações dos valores de Q_t (mg g^{-1}) experimentais e calculados para os modelos utilizados neste trabalho podem ajudar na identificação dos mecanismos determinantes de sorção do azul de metileno nos materiais híbridos em suas respectivas temperaturas como pode-se observar nas Figuras 25 referente ao híbrido siloxano-pMMA e 33 e 34 em anexo, pois todas as amostras tiveram comportamentos semelhantes nas temperaturas estudadas.

Figura 25. Apresentação do gráfico Q_t (mg g^{-1}) versus t (min) dos valores Experimentais de, Q_t (mg g^{-1}) (pontos quadrados pretos) e Q_t (mg g^{-1}) calculados utilizando os modelos cinéticos Pseudo-primeira Ordem (linha preta), Pseudo-segunda Ordem (linha vermelha), Constantes de Ordem Variável (linha azul) e Elovish (linha lilás) obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido (Siloxano-pMMA) realizados á 30 °C [I], 40 °C [II] e 50 °C [III].

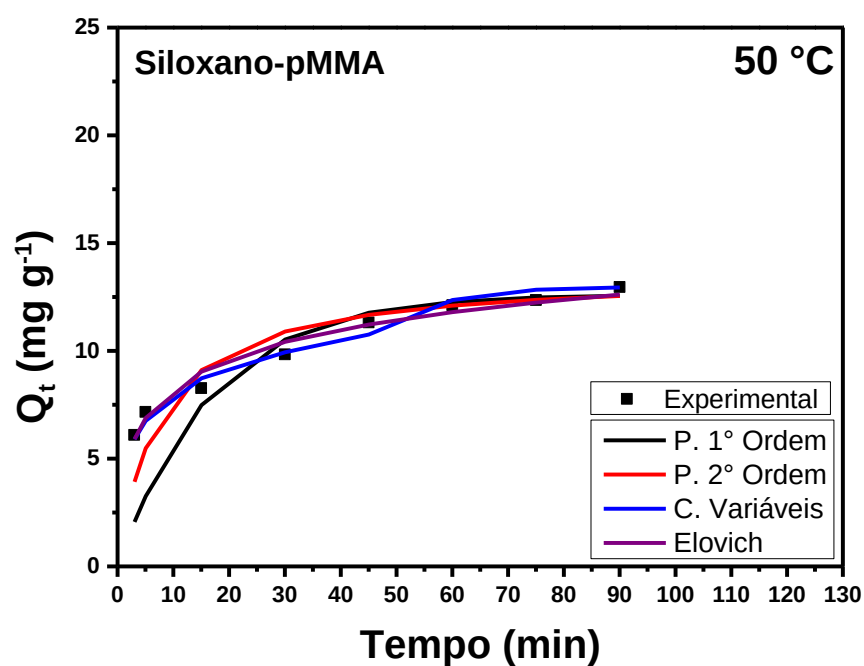
[I]



[II]



[III]



A partir das confrontações dos modelos com os dados experimentais, observa-se que, para todos os híbridos (siloxano-pMMA: Figura 25, pMPTS: Figura 32 em anexo e siloxano-pHEMA: Figura 33 em anexo), os valores de Q_t (mg g⁻¹) calculados pelos modelos de pseudo-segunda ordem, constantes

variáveis e Elovich mostraram-se bem próximos aos valores de Q_t (mg g^{-1}) experimentais, o qual também podem ser observados nas Tabelas 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 e 29 presentes em anexo. No entanto, estes resultados sugerem restrições de uso para estes modelos, pois os modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich implicam que a sorção do adsorvente e adsorbato ocorra com predominância de um único tipo de interação, podendo ser por uma difusão intrapartícula ou sorção na superfície do material, em todo tempo de interação [67, 84], ou seja, de 0 a 120 minutos.

O modelo de constantes variáveis possuem bases nas determinações de parâmetros em função das quantidades de processos cinéticos detectáveis ($i = 1, 2, 3, \dots$), considerando que os processos de sorção podem ocorrer com predominância de vários tipos de interações preponderantes. Assim, a sorção do adsorbato pode ocorrer durante uma faixa de tempo inicial na superfície do material e após a saturação dos sítios ativos a sorção pode ocorrer majoritariamente nos sítios de sorção por difusão no interior dos poros dos materiais adsorvente [81, 90].

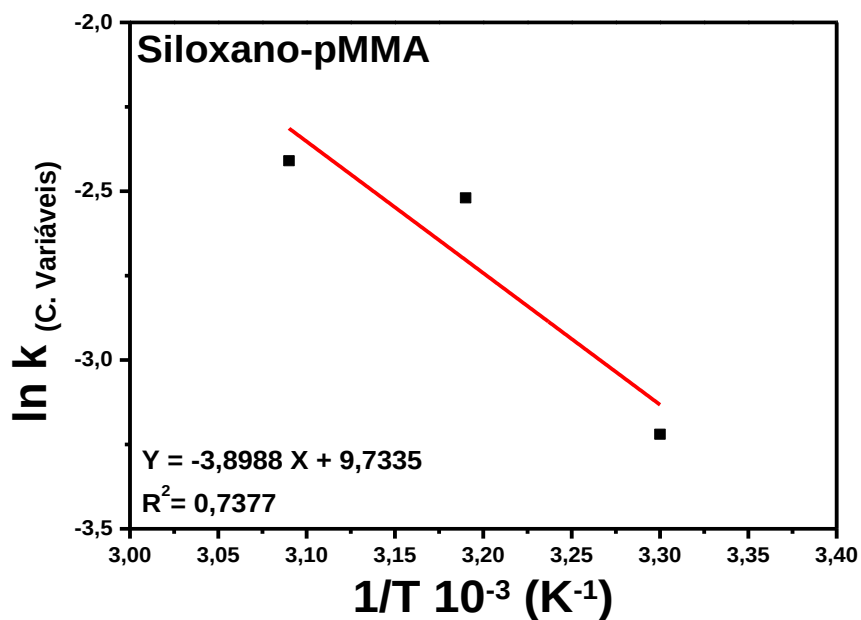
Avaliando-se às confrontações dos modelos cinéticos estudados com os dados experimentais dos materiais híbridos nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C (Figuras 25, (33 e 34 em anexo)), pode-se observar que o modelo que se melhor se ajusta aos dados experimentais para todos os sistemas híbridos/AZM propostos, é o modelo de constantes variáveis, corroborando com os resultados dos menores valores de desvio padrão (S.D.) e chi-calculado (χ^2), avaliados mediante os resultados discutidos no Tópico 5.3.6, Tabela 12.

5.3.8 Energia de Ativação dos Processos de Sorção dos Híbridos-Metacrilato

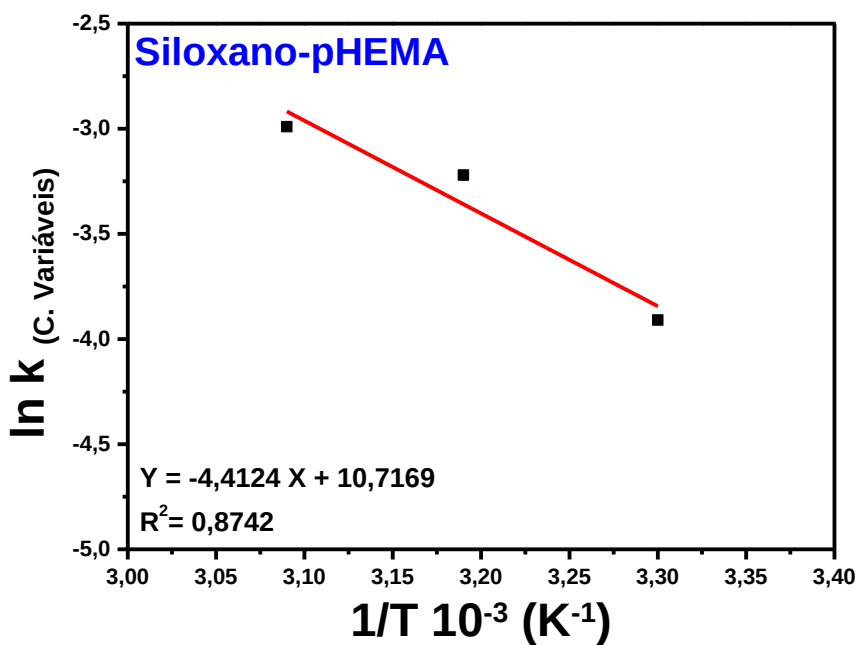
As curvas linearizadas do modelo que determina a energia de ativação e o fator pré-exponencial de acordo com a expressão de Arrhenius $\ln k_i$ (k_i : constante do modelo cinético de constantes variáveis) versus $1/T \cdot 10^{-3}$ (K^{-1}) para sorção do corante azul de metileno nos materiais híbridos são mostradas na Figura 26. Como o modelo das constantes variáveis foi o modelo que melhor se ajustou ao conjunto de dados, este modelo foi utilizado para fornecer os valores das constantes cinéticas k .

Figura 26. Apresentação do gráfico $\ln k$ (C. Variáveis) versus $1/T \cdot 10^{-3} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ dos valores calculados, bem como a equação da reta e seus respectivos coeficientes de correlação obtidos de acordo com a expressão de Arrhenius para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA [I], pMPTS [II] e siloxano-pHEMA [III].

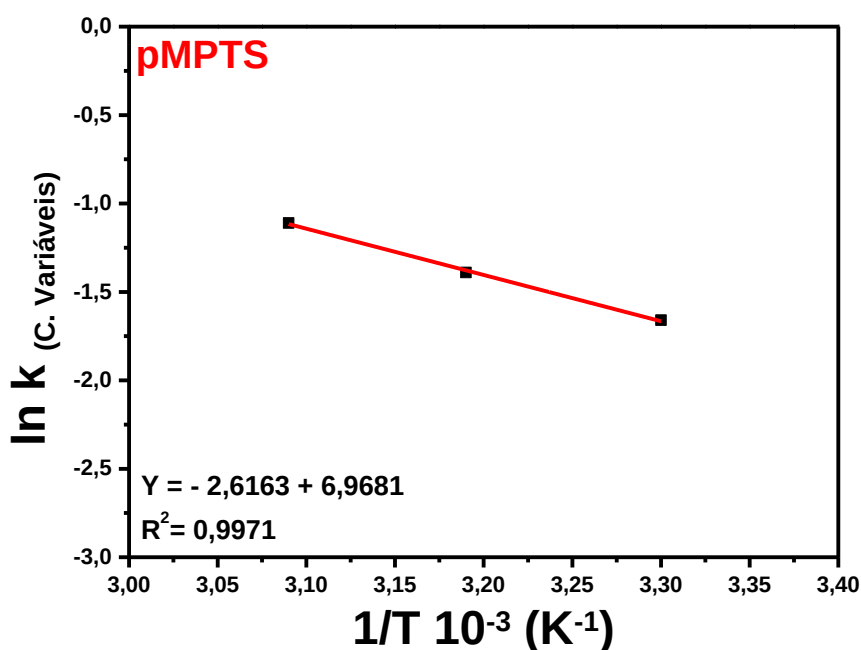
[I]



[II]



[III]



Os valores dos parâmetros calculados, energia de ativação, fator pré-exponencial e R^2_{EA} obtidos a partir da equação de Arrhenius, para a sorção do AZM nos materiais híbridos adsorventes estão listados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores da Energia de ativação e do fator pré-exponencial calculados de acordo com a expressão de Arrhenius para a sorção do corante AZM nos materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-PHEMA.

Adsorventes	Equação de Arrhenius		
	E_a (kJ mol^{-1})	A (min^{-1})	R^2_{Ea}
Siloxano-pMMA	32,42	$16,87 \times 10^3$	0,74
pMPTS	21,75	$1,06 \times 10^3$	0,99
Siloxano-pHEMA	36,69	$45,11 \times 10^3$	0,87

Os processos de sorção em solução que ocorre mediante a interação do adsorbato no adsorvente podem envolver quebras e formações de ligações, sendo necessário o estudo da magnitude dessas energias envolvidas nesses processos. Os valores das energias de ativação de sorção observadas na Tabela 13 estão relacionados com a interação entre o corante azul de metileno em solução e os sítios ativos dos materiais híbridos. Os valores de (E_a)

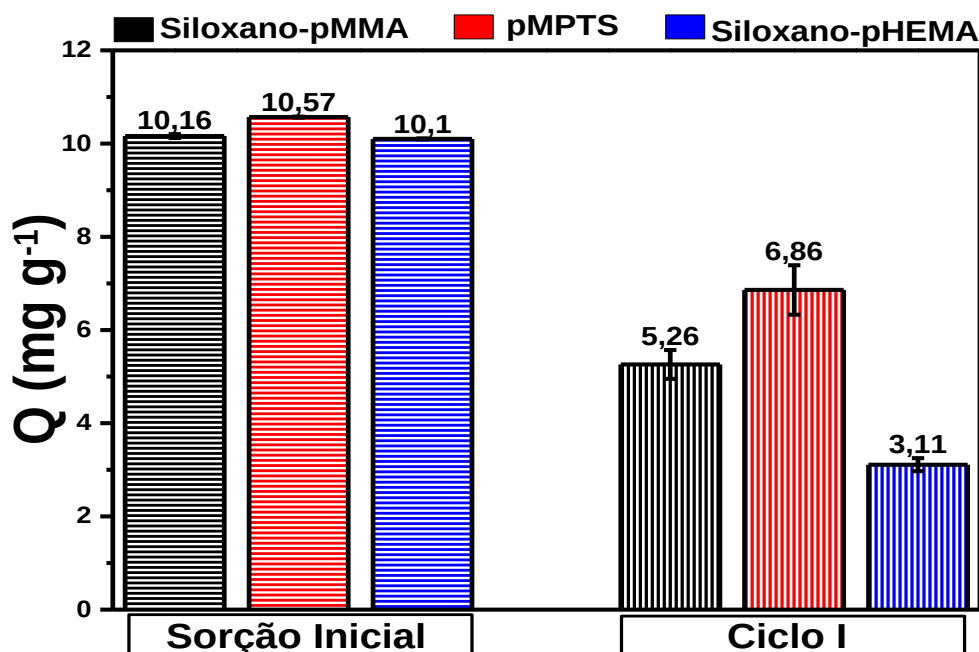
observados na Tabela 13 são menores que 40 kJ mol^{-1} , resultados que sugerem que as interações físicas são predominantes nestes casos, pois estas requerem menos energias, atingindo o equilíbrio rapidamente [80].

Observa-se que o híbrido pMPTS possui energia de ativação menor se compararmos com os siloxanos-pMMA e pHEMA, o que sugere processos de sorções mais rápidos, o que se encontra de acordo com os resultados, já que o pMPTS obteve maiores eficiências de sorção do AZM nos tempos iniciais, em todas as temperaturas estudadas. Tais interações físicas entre o azul de metileno e as superfícies dos materiais, podem envolver as ligações de hidrogênio entre os grupos amina carregados positivamente do AZM e os grupos hidroxila nas superfícies dos materiais.

5.3.9. Testes de Reuso dos Materiais Híbridos para a Sorção do AZM

A Figura 27 mostra os testes de sorção utilizando os materiais híbridos como adsorventes do corante azul de metileno. Avaliou-se a eficiência da sorção do corante azul de metileno nos materiais, mediante a reutilização dos mesmos como adsorventes, bem como a determinação da capacidade total de remoção para a comparação com outros adsorventes do corante AZM.

Figura 27: Quantidade de sorção (mg g^{-1}) da solução do corante azul de metileno ($C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$) a pH 9 a temperatura ambiente de 25°C nos testes de reuso utilizando as amostras siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e siloxano-pHEMA (linhas azuis) (Sorção Inicial (linhas horizontais) e Ciclo I (linhas Verticais)).



Observa-se que os materiais híbridos mostraram-se eficientes na sorção inicial do corante AZM, com destaque para o material pMPTS que obteve melhor taxa de sorção, aproximadamente 11 mg g^{-1} . Ao compararmos com o primeiro ciclo (Ciclo I), nota-se que o pMPTS possui uma pequena redução da sorção, já o siloxano-pHEMA obteve a maior variação de taxa de sorção. As capacidades de sorção do AZM utilizando os híbridos, encontrados no presente trabalho foram de $17,43 \text{ mg g}^{-1}$ para o pMPTS, $15,42 \text{ mg g}^{-1}$ para o siloxano-pMMA e $13,21 \text{ mg g}^{-1}$ para o siloxano-pHEMA, o quais podem ser comparados a outros materiais como pode-se ver na Tabela 14.

Tabela 14. Valores comparativos de eficiência $Q(\text{mg g}^{-1})$ para a sorção do corante AZM em materiais que possuem em sua composição os precursores MMA, HEMA e MPTS e os materiais híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA analisados no presente trabalho à 50°C (V: volume, C_i : Concentração inicial da solução, m: massa do adsorvente).

Materiais	Q (mg g^{-1})	V (mL)/$C_i(\text{mg L}^{-1})$/m (mg)	Referências
p(HEMA-co-DMAa) [#]	80,27	100 / 60 / 100	[99]
(MMA-co-MMA)/SiO ₂	85,33	50 / 10 / 50	[22]
pHEMA	0,60	2 / 4,8 / 5	[48]
pHEMA-OG [#]	1,00		
ZnO/pHEMA [#]	0,75		
ZnO/pHEMA-OG [#]	0,95		
pKaolinita-MPTS	9,00	5 / 50 / 50	[47]
pKaolinita-HEMA	8,00		
Siloxano-pMMA	12,96	25 / 100 / 200	Presente
pMPTS	14,93		Trabalho
Siloxano-pHEMA	12,46		

[#] - **DMAa**: N,N-dimetilacrilamida, **ZnO**: Óxido de zinco, **OG**: óxido de grafeno.

A Tabela 14 mostra diversos tipos de materiais utilizados para a remoção do azul de metileno abordados no presente trabalho, demonstrando que os materiais híbridos pMPTS, siloxano-pMMA e siloxano-pHEMA exibem ótimas capacidades e eficiências de sorção, podendo ser considerados promissores adsorventes na remoção do corante têxtil azul de metileno em meio aquoso

6. CONCLUSÕES

Matérias híbridos orgânico-inorgânicos siloxano-pMMA, siloxano-pHEMA e pMPTS foram sintetizados pelo processo sol gel e a formação estrutural foi evidenciada por meio das análises de FTIR, na qual verificam-se as presenças dos grupos Si-O-Si característicos da fase inorgânica obtidos a partir das reações de hidrólise e condensação de grupos alcóxi (MPTS) e a presença dentre outros grupos, de C=O proveniente de grupos ésteres presente nas moléculas do MPTS, MMA e HEMA da fase orgânica. Os elementos Silício/Oxigênio compoñham aproximadamente 50% do percentual de elementos que fazem parte da estrutura química das três amostras híbridas, o que demonstra uma predominância das cadeias oriundas da fase inorgânica interconectadas pelas ligações Si-O-Si, formadas a partir das reações de condensação característico do processo Sol-Gel de síntese.

Os híbridos siloxano-pMMA e pMPTS apresentaram isotermas que se assemelham a do tipo IV e o siloxano-pHEMA possui isotermas que se assemelha a do tipo II, possuindo histereses do tipo H4 o que caracterizam os materiais como mesoporosos e microporosos respectivamente, possuindo poros estreitos que se assemelha a fendas. O híbrido pMPTS obteve melhores valores de área superficial, diâmetro médio de poros e volume de poros sendo $282 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, 4,12 nm e $0,18 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ respectivamente. Os híbridos siloxano-pMMA, siloxano-pHEMA e pMPTS apresentaram pH do ponto de carga zero 5,0, 4,3 e 4,5 logo, apresentam superfícies negativamente carregadas acima desse pH, sugerindo uma maior eficiência na sorção de compostos catiônicos, como o corante azul de metileno.

A sorção do corante azul de metileno pelos híbridos siloxano-pMMA, pMPTS e siloxano-pHEMA sofreu influência do pH do meio. O estudo do efeito do pH indicou que a sorção é favorecida em meio básico, isto devido ao caráter catiônico do azul de metileno sendo que, a maior sorção do corante nas amostras analisadas ocorrem em pH 9. As amostras siloxano-pHEMA e pMPTS foram mais eficientes na sorção do corante catiônico $13,0 \text{ mg/g}$ e com percentual de remoção de 98%.

O comportamento de sorção do corante azul de metileno em todos os materiais híbridos seguiu os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem,

Elovich e constantes variáveis. No entanto, o modelo de constantes variáveis obteve os melhores ajustes, por apresentar menores valores de desvio padrão e chi-quadrado. Corroborando com os resultados das confrontações dos modelos cinéticos para os valores de Q_t (mg g^{-1}) experimentais.

Os mecanismos de sorção do AZM nos híbridos foram bem descritos pelo modelo de difusão intrapartícula. As taxas de sorção são controladas pelo primeiro estágio, o qual sugere a rápida sorção causada por fortes atrações, que pode ser eletrostáticas, seguindo de uma sorção mais gradual causada pela difusão de partículas do AZM nos poros dos híbridos. A energia de ativação variou entre 21,00 e 37,00 kJ mol^{-1} para a sorção do corante nos materiais híbridos estudados, sugerindo que a sorção do azul de metileno nos híbridos ocorreram por interações físicas (fisissorção) entre os híbridos e o corante AZM.

Os materiais híbridos mostraram-se eficientes no primeiro teste inicial de sorção do corante AZM, e razoavelmente no primeiro ciclo (Ciclo I), no qual o pMPTS obteve a melhor taxa de sorção do AZM. Os híbridos foram comparados a outros materiais utilizados para a remoção do azul de metileno, demonstrando ótimas capacidades de eficiências de sorção, podendo ser considerados materiais promissores na remoção do corante têxtil em meio aquoso.

7. PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS

Os trabalhos derivados do conteúdo desta dissertação foram apresentados de forma oral no VIII SBQ Regional Nordeste e X Encontro Estadual de Química (ENESQUIM). Também foi submetido o resumo para o 10º Encontro de Pós-Graduação (EPG) da Universidade Federal de Sergipe.

Pretende-se, na continuidade do presente trabalho:

- Realizar caracterizações das amostras híbridas após a sorção do corante azul de metileno;
- Realizar os testes de sorção para construção das isotermas no equilíbrio químico e aplicar modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson, Sips e Dubinin-Radushkevich.
- Utilizar modelos estatísticos do Desvio Padrão adaptados (S.D.), qui-quadrado (χ^2) e Coeficiente Linear adaptado (R^2) para que os possa validar a confiabilidade dos ajustes obtidos mediante a utilização dos modelos de equilíbrio.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROCHA, O. R. S; NASCIMENTO, G. E; CAMPOS, N. F; SILVA, V. L; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2F. **Química nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.
- [2] SILVIA, L. A. S; OLIVEIRA, J. M; DUARTE, E. A. A; BARRETO, N. S. E; CAZETTA, M. L. Descoloração do corante Azul Brilhante de Remazol R por leveduras isoladas de moluscos do Rio Subaé, no estado da Bahia, Brasil. **Eng Sanit Ambient**, v. 22, n. 6, p. 1065-1074, 2017.
- [3] OLIVEIRA, S. P; SILVA, W. L. L; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, p. 338-344, 2013.
- [4] CHATHA, C. H. S; ASGHER, M; IQBAL, H. M. N; Enzyme-based solutions for textile processing and dye contaminant biodegradation—a review. **Environ Sci Pollut Res**, v. 24, p. 14005–14018, 2017.
- [5] DEBRASSI, A; LARGURA, M. C. T; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-cabormetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.
- [6] BRUNELLI, T. F. T; GUARALDO, T. T; PASCHOAL, F. M. M; ZANONI, M. V. B. Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluentes têxteis utilizando fotoanodos de Ti/TiO₂. **Química nova**, v. 32, n. 1, p. 67-71, 2009.
- [7] SILVA, F. M; SANTANA, S. A. A; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). **Cad. Pesq.**, São Luís, v. 17, n. 3, 2010.
- [8] AFROZE, S; SEN, T. K. A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents. **Water Air Soil Pollut**, v. 229, n. 225, 2018.
- [9] BURAKOV, A. E; GALUNIN, E. V; BURAKOVA, I. V; KUTHEROVA, A. E; AGARWAL, S; TKACHEV, A. G; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 702–712, 2018.
- [10] PEREYRA, C. M; GIL, S; CRISTOFOLINI, A; BONCI, M; MAKITA, M; MONGE, M. P; MONTENEGRO, M. A; CAVAGLIERI, L. R. The production of yeast cell wall using an agroindustrial waste influences the wall thickness and is implicated on the aflatoxin B1 adsorption process. **Food Research International**. v. 111, p. 306–313, 2018.

- [11] NGULUBE, T; GUMBO, J. R; MASINDI, V; MAYTI, A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review, **Journal of Environmental Management**, v.191, p. 35 – 57, 2017.
- [12] EL-ZAWAHHR, M. M; ABDELGHAFAR, F; ABDELGHAFAR, R. A; HASSABO, A. G. Equilibrium and kinetic models on the adsorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using *Eichhornia crassipes*/chitosan composite. **Carbohydrate polymers**, v. 136, p. 507-515, 2016.
- [13] OLIVEIRA, F. M; COELHO, L. M; MELO, E. I. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018.
- [14] SANTOS, D. O; SANTOS, M. L. N; COSTA, J. A. S; JESUS, R. A; NAVICKIENE, S; SUSSUCHI, E. M; MESQUITA, M. E. Investigating the potential of functionalized MCM-41 on adsorption of Remazol Red dye. **Environ Sci Pollut Res**, v. 20, p. 5028-5035, 2013.
- [15] NAGAPPAN, S; PARK, S. S; KIM, B. K; YOU, D. G; JO, N. J; LEE, W. K; HA, C. S; Synthesis and functionalisation of mesoporous materials for transparent coatings and organic dye adsorption. **New J. Chem.** v. 42, p. 10254—10262, 2018.
- [16] MENEZES, E. W; EDER, C. L; ROYER, B; SOUZA, F. E; SANTOS, B. D; GREGÓRIO, J. R; COSTA, T. M. H; GUSHIKEM, Y; BENVENUTTI, E. V. Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 378, p. 10-20, 2012.
- [17] FAUSTINI, M; NICOLE, L; RUIZ-HITZKY, E; SANCHEZ, C. History of organic–inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications. **Adv. Funct. Mater.** v, 28, 2018.
- [18] LAZAR, M. M; VARGANICI, C. D; CAZACU, M; DRAGAN, E. S; Cationic hybrids from poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) covalently crosslinked with chloroalkyl silicone derivatives effective in binding anionic dyes. **J. APPL. POLYM. SCI.** 2016.
- [19] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.
- [20] ESLAMI, P. A; KAMBOH, M. A; NODEH, H. R; IBRAHIM, W. A. W. Equilibrium and kinetic study of novel methyltrimethoxysilane magnetic titanium dioxide nanocomposite for methylene blue adsorption from aqueous media. **Appl Organometal Chem.** v. 32, p. 1 – 13, 2018.
- [21] LIU, Y. Y; LIU, T. Y; CHEN, S. Y; LIU, D. M. Synthesis and characterization of nanoporous SiO₂/pHEMA biocomposites. **J Mater Sci: Mater Med**, v. 19, p. 2903-2911, 2008.

- [22] JAMWAL, H. S; KUMARI, S; CHAUHAN, G. S; REDDY, N. S; AHN, J. H. Silica-polymer hybrid materials as methylene blue adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 103-113, 2017.
- [23] ZHAO, L; LIU, H; LAI ZENG, F. W. Design of yolk-shell Fe_3O_4 @PMAA composite microspheres for adsorption of metal ions and pH-controlled drug delivery. **J. Mater. Chem. A**, v, 2, p. 7065–7074, 2014.
- [24] SUN, Q; QIAO, X; ZHAO, Y; XU, Z. Synthesis of an organic–inorganic hybrid polymeric material and its adsorption performance characterization toward acrylamide. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 53, p. 486–495, 2014.
- [25] BALDIN, E. K. K; KUNST, S. R; BELTRAMI, L. V. R; LEMOS, T. M; QUEVEDO, M. C; BASTOS, A. C; FERREIRA, M. G. S; SANTOS, P. R. R; SARMENTO, V. H. V; MALFATI, C. F. Ammonium molybdate added in hybrid films applied on tinplate: effect of the concentration in the corrosion inhibition action. **Thin Solid Films**, v. 600, p. 146–156, 2016.
- [26] HARB, S. C; SANTOS, F. C; CAETANO, B. L; PULCINELLE, S. H; SANTILLI, C. V; HAMMER, P. Structural properties of cerium doped siloxane–PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance. **The Royal Society of Chemistry Adv**, v. 5, p. 15414–15424, 2015.
- [27] BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo processo sol-gel. **Química nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.
- [28] KICKELBICK, G. Introduction to Hybrid Materials. In: KICKELBICK, G. **Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications**. Weinhein: Wiley, Cap. 1, p. 1-48, 2007.
- [29] ESTEVES, A. C. C; BARROS-TIMMONS, A; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798 - 806, 2004.
- [30] ALFAYA, A. A. S; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835 - 841, 2002.
- [31] DABROWSKI, A; BAREZAK, M. Bridged polysilsesquioxanes as a promising class of adsorbents. A concise review. **Croat. Chem. Acta**, v. 80, p. 367 – 380, 2007.
- [32] CRIADO, M; SOBRADOS, I; SANZ, J. Polymerization of hybrid organic–inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 880–891, 2014.
- [33] SCHRODEN, S. C; AL-DAOUS, M; SOKOLOV, S; MELDE, B. J; LYTLE, J. C; STEIN, A; CARBAJO, M. C; FERNÁNDEZ, J. T; RODRÍGUEZ, E. E. Hybrid

macroporous materials for heavy metal ion adsorption. **J. Mater. Chem**, v. 12, p. 3261–3267, 2002.

[34] CHO, S; KIN, N; LEE, S; LEE, H; LEE, S. H; KIM, J; CHOI, J. W. Use of hybrid composite particles prepared using alkoxysilane functionalized amphiphilic polymer precursors for simultaneous removal of various pollutants from water. **Chemosphere**, v. 156, p. 302-311, 2016.

[35] COPELLO, G. J; MEBERT, A. M; RAINERI, M; PESENTI, M. P; DIAS, L. E. Removal of dyes from water using chitosan hydrogel/SiO₂ and chitin hydrogel/SiO₂ hybrid materials obtained by the sol–gel method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 932-939, 2011.

[36] WAWRZKIEWICZ, M; BARTCZAK, P; JESIONOWSKI, T. Enhanced removal of hazardous dye from aqueous solutions and real textile wastewater using bifunctional chitin/lignin biosorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 99, p. 754–764, 2017.

[37] ARPA, C; BARELI, N; OZDIL, E; BEKTAS, S; DENIZLI, A. Reactive green HE-4BD functionalized supermacroporous poly(hydroxyethyl methacrylate) cryogel for heavy metal removal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 2208–2215, 2010.

[38] JANSEN, B. J. P; RASTOGI, S; MEIJER, H. E. H; LEMSTRA, P. J. Rubber-modified glassy amorphous polymers prepared via chemically induced phase separation. 1. Morphology development and mechanical properties. **Macromolecules**, v. 34, p. 3998-4006, 2001.

[39] AL-MUHTASEB, A. H; IBRAHIM, K. A; ALBADARIN, A. B; AL-KHASHMAN, O; WALKER, G. M; AHMAD, M. N. M. Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using poly(methyl methacrylate) (PMMA). **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 691–699, 2011.

[40] SINGH, V; SHARMA, A. K; TRIPATHI, D. N; SANGHI, R. Poly(methylmethacrylate) grafted chitosan: an efficient adsorbent for anionic azo dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 955–966, 2009.

[41] PASSOS, M. F; DIAS, D. R. C; BASTOS, G. N. T; JARDINI, A. L; BENATTI, A. C. B; DIAS, C. G. B. T; FILHO, R. M. PHEMA hydrogels Synthesis, kinetics and in vitro tests. **J Therm Anal Calorim**, v. 1, p. 1 – 8, 2016.

[42] JESUS F. A; **Estrutura e propriedades luminescentes de nanocompósitos híbridos siloxano-metacrilato preparados pelo processo sol-gel e dopados com íons Eu³⁺**; Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe; UFS; São Cristóvão/SE; 2015.

[43] MORADI, O; AGHAIE, M; ZARE, K; MONAJJEMI, M; AGHAIE, H. The study of adsorption characteristics Cu²⁺ and Pb²⁺ ions onto PHEMA and

P(MMA-HEMA) surfaces from aqueous single solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 673–679, 2009.

[44] OZER, E. T; SARIKAYA, A. G; OSMAN, B. Adsorption and removal of diethyl phthalate from aqueous media with poly (hydroxyethyl methacrylate) nanobeads. **Desalination and Water Treatment**, v. 1, p. 1 - 11, 2016.

[45] SADEGH, H; SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, R; TYAGI, I; AGARWAL, S; GUPTA, V. K. Kinetic and thermodynamic studies for alizarin removal from liquid phase using poly-2-hydroxyethyl methacrylate (PHEMA). **Journal of Molecular Liquids**, v. 207, p. 21–27, 2015.

[46] MANDAL, B; RAY, K. R. Synthesis, characterization, swelling and dye adsorption properties of starch incorporated acrylic gels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 847–857, 2015.

[47] FERREIRA, B. F; CIUFFI, K. J; NASSAR, E. J; VICENTE, M. A; TRUJILLANO, R; RIVES, V; FARIA, E. H. Kaolinite-polymer compounds by grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate and 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 526–534, 2017.

[48] USSIA, M; MAURO, A. D; MECCA, T; CUNSOLO, F; NICOTRA, G; SPINELLA, C; CERRUTI, P; IMPELLIZZERRI, G; PRIVITERA, V. ZnO-pHEMA nanocomposites: An ecofriendly and reusable material for water remediation. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 10, p. 40100–40110, 2018.

[49] JESUS, F. A; SANTOS, S. T. S; CAIUT, J. M. A; SARMENTO, V. H. V. Effects of thermal treatment on the structure and luminescent properties of Eu^{3+} doped SiO_2 -PMMA hybrid nanocomposites prepared by a sol-gel process. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 588–593, 2016.

[50] ZAIONCZ, S; DAHMOUCHE, K; SOARES, B. G. SAXS Characterization of new nanocomposites based on epoxy resin/siloxane/mma/acrylic acid hybrid materials. **Macromol. Mater. Eng.** V, 295. P, 243–255, 2010.

[51] SASSI, Z; BUREAL, J. C; BAKKALI, A. Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS-TMSM-MMA). **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, p. 251 – 262, 2002.

[52] JAMWAL, H. S; KUMARI, S; CHAUHAN, G. S; REDDY, N. S; AHN, J. H. New silica-titania based polymeric hybrid materials for the removal of Cu(II) ions from their aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2518–2528, 2016.

[53] MORADI, O; MIRZA, B; NOROUZE, M; FAKHRI, A. Removal of Co(II) , Cu(II) and Pb(II) ions by polymer based 2-hydroxyethyl methacrylate: thermodynamics and desorption studies. **Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering**, v. 9, n. 31, p. 1-9, 2012.

- [54] BAYRAMOGLU, G; ALTINTAS, B; ARICA, M. Y. Synthesis and characterization of magnetic beads containing aminated fibrous surfaces for removal of Reactive Green 19 dye: kinetics and thermodynamic parameters. **J Chem Technol Biotechnol**, v. 87, p. 705-713, 2012.
- [55] MAFRA, M. R; IGARASHI-MAFRA; ZUIM, D. R; VASQUE, E. C; FERREIRA, M. A. Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 657 - 665, 2013.
- [56] YAGUB, M. T; SEM, T. K; AFROZE, S; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.
- [57] BRASIL, Resolução CONAMA nº 430/11. **Ministério do Meio Ambiente**. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> (acessado em 24 de novembro de 2018).
- [58] SALLEH, M. A. M; MAHMOUD, D. K; RARIM, W. A. W. A; IDRIZ, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1-13, 2011.
- [59] MOGHADDAM, R. H; SHABANI, A. M. H; DADFARNIA, S. Synthesis of new hydrogels based on pectin by electron beam irradiation with and without surface modification for methylene blue removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.
- [60] RAFATULLH, M; SULAIMAN, O; HASHIM, R; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70-80, 2010.
- [61] YANG, Y; YU, W; HE, S; YU, S; CHEN, Y; LU, L; SHU, Z; CUI, H; ZHANG, Y; JIM, H. Rapid adsorption of cationic dye-methylene blue on the modified montmorillonite/graphene oxide composites. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 304–311, 2019.
- [62] RICHARD, J. H; HENRY, M. D. The effect of penicillin on methylene blue adsorption onto activated charcoal. **The Journal of General Physiology**, 1945.
- [63] AHMAD, M. A; AHMAD, N; BELLO, O. S. Removal of remazol brilliant blue reactive dye from aqueous solutions using watermelon rinds as adsorbent. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 36, p. 845–858, 2015.
- [64] KAMIDA, H. M; DURRANTI, L. R. Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. **Química Nova**, v.28, n. 4, p. 629-632, 2005.
- [65] CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061–1085, 2006.

- [66] NASCIMENTO, R. F; LIMA, A. C. A; VIDAL, C. B; MELO, D. Q; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- [67] TRAN, H. N; YOU, S. J; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A; CHAO, H. P; Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.
- [68] GUPTA, V. K; SUNHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.
- [69] TEIXEIRA, V. G; COUTINHO, F. M. B; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno; **Química Nova**, Vol. 24, No. 6, p.808-818, 2001.
- [70] MEKSI, N; MOUSSA, A. A review of progress in the ecological application of ionic liquids in textile processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 105 -126, 2017.
- [71] PINTO, R. L. S; SILVA, K. C. S; CARDOSO, D. N. P; MACEDO, E. N; FELIPE, A. M. P. F. Determinação do ponto de carga zero da bauxita da região nordeste do Pará. **Cerâmica**, v. 58, p. 465 – 467, 2012.
- [72] INGLEZAKIS, V. J; POULOPOULOS, S. G; KAZEMIAN, H. Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 272, p. 166–176, 2018.
- [73] REIS, D. C. N. S. P. **Importância da área superficial específica e porosidade do estrato de magnésio para o setor farmacêutico**. Monografia apresentada ao curso de pós-graduação como requisito para obtenção do título de especialista em tecnologias industriais farmacêuticas da FIOCRUZ, Rio de Janeiro, 2013.
- [74] SING, K. E. W; EVERETT, D. H; HAUL, R. A. W; MOSCOU, L; PIEROTTI, R. A; ROUQUEROL, J; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603—619, 1985.
- [75] DONOHUE, M. D; ARANOVICH, G. L. A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158, n. 160, p. 557-563, 1999.
- [76] MOUSSOUT, H; AHLAFI, H; AAZZA, M; MAGHAT, H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, p. 244-254, 2018.

[77] RUSSO, V; TRIFUOGGI, M; DI SERIO, M; TASSER, R. Fluid-Solid Adsorption in Batch and Continuous Processing: A Review and Insights into Modeling. **Chem. Eng. Technol**, v. 40, N. 5, p. 799–820, 2017.

[78] SYAFIUDDIN, A; SALMIATI, S; JONBI, J; FULAZZAKY, M. A. Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents. *Journal of Environmental Management*, v. 218, p. 59-70, 2018.

[79] SANTOS, R. H. T; OLIVEIRA, I. M; VIEIRA, E. F, S; CESTARI, A. R. The interaction of a naturally occurring membranous collagen with high-saline dye solutions – mechanistic features from unusual multi-step biosorption. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018.

[80] KUROKI, V; BOSCO, G. E; FADINÍ, P. S; MOZETO, A. A; CESTARI, A. R; CARVALHO, W. A. Use of a La(III)-modified bentonite for effective phosphate removal from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 274, p. 124-131, 2014.

[81] MOURA, K. O; VIEIRA, E. F. S; CESTARI, A. R. Poly(glutaraldehyde)-stabilized fish scale fibrillar collagen—some features of a new material for heavy metal sorption. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 3208–3221 2012.

[82] LAGERGREN, S. Zur theorie Der Sogenannten adsorção geloster stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

[83] BRITO, S. M. O; ANDRADE, H. M. C; SOARES, L. F; AZEVEDO, R. P. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 84–92, 2010.

[84] LARGITTE, L; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

[85] HO, Y. S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes, **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.

[86] SAHIN, S; EMIK, S. Fast and highly efficient removal of 2,4-D using amino-functionalized poly (glycidyl methacrylate) adsorbent: Optimization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 260, p. 195–202, 2018.

[87] SANTOS, R. H. T; **Síntese de materiais adsorventes à base de quitosana, escamas de peixe e amido de milho – aplicação em remoção de fármacos em meios aquosos.** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe; UFS; São Cristóvão/SE; 2019.

- [88] CESTARI, A. R; VIEIRA, E. F. S; PINTO, A. A; LOPES, E. C. N. Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid 1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 363–372, 2005.
- [89] HARRACHE, Z; ABBAS, M; AKSIL, T; TRARI, M. Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbono. **Microchemical Journal**, v. 144, p. 180–189, 2019.
- [90] DOUFENE, N; BERRAMA, T; NEKAA, C; DADOU, S. Determination of adsorption operating conditions in dynamic mode on basis of batch study: Application for Dimethylphthalate elimination on activated carbon prepared from *Arundo donax*. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 8, p. 1015-1034, 2019.
- [91] CHEN, F; ZHOU, C; LI, G; PENG, F. Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. 1665-1669, 2016.
- [92] KHAN, A. A; BAIG, U. Preparation of new polymethylmethacrylate–silica gel anion exchange composite fibers and its application in making membrane electrode for the determination of As(V). **Desalination**, v. 319, p. 10–17, 2013.
- [93] CRINI, G. BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Prog. Polym. Sci.** v. 33, p. 399–447, 2008.
- [94] KHASRI, A; AHMAD, M. A. Adsorption of basic and reactive dyes from aqueous solution onto *Intsia bijuga* sawdust-based activated carbon: batch and column study. **Environ Sci Pollut Res**, v. 25, p. 31508–31519, 2018.
- [95] AYAD, M. M; AMER, W. A; ZAGHLOL, S; MINISY, I. M; BOBER, P; STEJSKAL, J. Polypyrrole-coated cotton textile as adsorbent of methylene blue dye. **Chemical Papers**, v. 72, p. 1605–1618, 2018.
- [96] KUNST, S. R; BELTRAMI, L. V. R; CARDOSO, H. R. P; SANTANA, J. A; SARMENTO, V. H. V; MÜLLER, I. L; Malfatti, C. F. Characterization of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films obtained on a tinplate substrate modified by the addition of organic and inorganic acids. **Materials Research**. v. 18, p. 151-163, 2015.
- [97] HUANG, X; YUAN, Y; LIU, S; WANG, W; HONG, R. One-step sol-gel preparation of hydrophobic antireflective SiO₂ coating on poly(methyl methacrylate) substrate. **Materials Letters**, v. 208, p 62–64, 2017.
- [98] KUNST, S. R; CARDOSO, H. R. P; OLIVEIRA, C. T; FILHO, C. I. S; SARMENTO, V. H. V; MENEZES, T. L; MÜLLER, I. L; Malfatti, C. F.

Influence of Tetraethoxysilane Addition in Siloxane-Poly(Methyl Methacrylate) Hybrid Films Applied on Galvanized Steel. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 8, p. 11984 – 12004, 2013.

[99] HERNADEZ-MARTINEZ, A. R; LUJAN-MONTELONGO, J. A; SILVA-CUEVAS, C; MORTA-MORALES, J. D; CORTEZ-VALADARES, M; RUIZ-BALTAZAR, A. J; CRUZ, M; HERRERA-ORDONEZ, J. Swelling and methylene blue adsorption of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel. **Reactive and Functional Polymers**, v. 122, p. 75–84, 2018.

[100] AMBROZ, F; MACDONALD, T. J; MARTINS, V; PARKIM, I. P. Evaluation of the BET theory for the characterization of meso and microporous MOFs. **Small Methods**, v. 2, 2018.

[101] CHEN, T; DU, B; FAN, Z. Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Polymers Fabricated by Using $(\text{CTA})_2\text{S}_2\text{O}_8$ as Self-Decomposed Soft Templates. **Langmuir**, v. 28, p. 15024–15032, 2012.

[102] ZBAIR, M; ANFAR, Z; KHALLOK, H; AHSAINI, H. A; EZAHRI, M. Adsorption kinetics and surface modeling of aqueous methylene blue onto activated carbonaceous wood sawdust. **Fullerenes, Nanotubes And Carbon Nanostructures**, v. 26, n. 7, p. 433-442, 2018.

[103] LOPES, J. S; RODRIGUES, W. V; OLIVEIRA, V. V; BRAGA, A. N. S; SILVA, R. T; FRANÇA, A. A. C; PAZ, E. C; OSAJIMA, J. A; FILHO, E. C. S. Modification of kaolinite from Pará/Brazil region applied in the anionic dye photocatalytic discoloration. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 295–303, 2019.

[104] KIM, K. C; YOON, T. U; BAE, Y. S. Applicability of using CO_2 adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 294-301, 2016.

[105] FIOL, N; VILLAESCURA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environ Chem Lett**, v. 7, p. 79-84, 2009.

[106] LIU, L; MIN, F; LU, F; ZHANG, M; SONG, S. A novel method for the determination of the point of zero net proton charge of colloidal kaolinite in aqueous solutions. **Surface Review and Letters**, v. 23, n. 4, 2016.

[107] UMH, H. N; KIM, Y. Sensitivity of nanoparticles' stability at the point of zero charge (PZC). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 3175–3178, 2014.

[108] AYAD, M. M; EL-NASR, A. A; STEJSKAL, J. Kinetics and isotherm studies of methylene blue adsorption onto polyaniline nanotubes base/silica composite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 1964–1969, 2012.

- [109] ATTA, A. M; GAFER, A. K; AL-HOLEDAN, H. A; ABDULLAH, M. M. S; EZZAT, A. O. Preparation of magnetite and silver poly(2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid-co-acrylamide) nanocomposites for adsorption and catalytic degradation of methylene blue water pollutant. **Polym Int.** v. 68, p. 1164–1177, 2019.
- [110] YI, F; ZHU, W; DANG, S; LI, J; WU, D; LI, Y; SUN, Z. Polyoxometalates-based heterometallic organic– inorganic hybrid materials for rapid adsorption and selective separation of methylene blue from aqueous solutions. **Chem. Commun.** v. 51, p. 3336–3339, 2015.
- [111] LI, C; XIA, H; ZHANG, L; PENG, J; CHENG, S; SHU, J; ZHANG, S. Kinetics, thermodynamics, and isotherm study on the removal of methylene blue dye by adsorption via copper modified activated carbon. **Res Chem Intermed.** v. 44, p. 2231–2250, 2018.
- [112] JIANXIAN, Z, ZHE, Z; ZHIHUI, Z; PANFENG, R; YUAN, L; XIAO, L. Fabrication and characterization of an ion-imprinted membrane via blending poly(methyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate) with polyvinylidene fluoride for selective adsorption of Ru(III). **Reactive and Functional Polymers**, v. 115, p. 1–9, 2017.
- [113] USTA, H; BILDIK, F; YAVUZ, E; TURAN, G. T; SENKAL, B. F. Preparation of Poly(acrylamide) grafted onto crosslinked poly (HEMA-MMA-EGDMA) beads for removal of phenol. **Separation Science and Technology.** V. 53, n. 8, p. 1156-1162, 2018.
- [114] ALI, S. A; YAAGOOB, I. Y; MAZUMDER, M. A. J; AL-MUALLEM, H. A. Fast removal of methylene blue and Hg(II) from aqueous solution using a novel super-adsorbent containing residues of glycine and maleic acid. **Journal of Hazardous Materials.** v. 369, p. 642–654, 2019.
- [115] DE CASTRO , M. F. L. A; ABAD, M. L. B; SUMALINOG, D. A. G; ABARCA, R. R. M; PAOPRASERT, P; LUNA, M. D. G. Adsorption of Methylene Blue dye and Cu(II) ions on EDTA-modified bentonite: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Sustainable Environment Research.** v. 28, p. 197-205, 2018.
- [116] XU, Y; BAO, J; ZHANG, X; LI, W, XIE, Y; SUN, S; ZHAO, W; ZHAO, C. Functionalized polyethersulfone nanofibrous membranes with ultra-high adsorption capacity for organic dyes by one-step electrospinning. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 533, p. 526–538, 2019.

9. ANEXOS

Tabela 15. Apresentação dos valores experimentais de Q_t (mg g^{-1}) obtidos nos testes de sorção do corante Azul de Metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pMMA) variando o tempo em minutos (min) em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C.

Tempo (min)	Q_t / 30 °C (mg.g^{-1})	Q_t / 40 °C (mg.g^{-1})	Q_t / 50 °C (mg.g^{-1})
3	2,83 $\pm$ 0,10	4,74 $\pm$ 0,04	6,10 $\pm$ 0,06
5	3,03 $\pm$ 0,10	5,41 $\pm$ 0,04	7,17 $\pm$ 0,20
15	4,84 $\pm$ 0,07	6,90 $\pm$ 0,02	8,27 $\pm$ 0,01
30	7,14 $\pm$ 0,09	8,74 $\pm$ 0,03	9,84 $\pm$ 0,04
45	8,36 $\pm$ 0,09	9,53 $\pm$ 0,07	11,32 $\pm$ 0,06
60	9,73 $\pm$ 0,04	10,93 $\pm$ 0,04	12,12 $\pm$ 0,08
75	9,76 $\pm$ 0,09	11,09 $\pm$ 0,04	12,36 $\pm$ 0,02
90	10,32 $\pm$ 0,05	11,22 $\pm$ 0,02	12,96 $\pm$ 0,10

Tabela 16. Apresentação dos valores percentuais de remoção R (%) obtida nos testes de sorção do corante Azul de Metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pMMA) variando o tempo em minutos em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C.

Tempo (min)	R / 30 °C (%)	R / 40 °C (%)	R / 50 °C (%)
3	21,72 $\pm$ 0,72	35,43 $\pm$ 0,27	47,08 $\pm$ 0,52
5	22,70 $\pm$ 0,69	40,10 $\pm$ 0,30	53,45 $\pm$ 1,56
15	28,18 $\pm$ 0,55	51,16 $\pm$ 0,10	63,74 $\pm$ 0,08
30	37,28 $\pm$ 0,68	65,36 $\pm$ 0,22	75,82 $\pm$ 0,06
45	53,72 $\pm$ 0,63	78,56 $\pm$ 0,52	81,36 $\pm$ 0,02
60	70,77 $\pm$ 0,35	80,45 $\pm$ 0,05	85,72 $\pm$ 0,12
75	73,04 $\pm$ 0,64	84,81 $\pm$ 0,22	89,94 $\pm$ 0,40
90	74,32 $\pm$ 0,44	86,14 $\pm$ 0,23	92,17 $\pm$ 0,89

Tabela 17. Apresentação dos valores experimentais de Q_t (mg g^{-1}) obtidos nos testes de sorção do corante Azul de Metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (pMPTS) variando o tempo em minutos (min) em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C.

Tempo (min)	Q_t / 30 °C (mg g^{-1})	Q_t / 40 °C (mg g^{-1})	Q_t / 50 °C (mg g^{-1})
3	8,48 $\pm$ 0,03	8,75 $\pm$ 0,06	10,50 $\pm$ 0,05
5	8,51 $\pm$ 0,03	9,30 $\pm$ 0,06	10,67 $\pm$ 0,06
15	9,46 $\pm$ 0,05	10,49 $\pm$ 0,02	12,21 $\pm$ 0,10
30	10,73 $\pm$ 0,06	11,51 $\pm$ 0,12	13,59 $\pm$ 0,07
45	11,17 $\pm$ 0,09	11,91 $\pm$ 0,09	13,95 $\pm$ 0,01
60	11,28 $\pm$ 0,01	12,43 $\pm$ 0,03	13,96 $\pm$ 0,01
75	11,77 $\pm$ 0,04	12,75 $\pm$ 0,04	14,10 $\pm$ 0,06
90	11,80 $\pm$ 0,06	12,83 $\pm$ 0,05	14,93 $\pm$ 0,04

Tabela 18. Apresentação dos valores percentuais de remoção R (%) obtida nos testes de sorção do corante Azul de Metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (pMPTS) variando o tempo em minutos em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C.

Tempo (min)	R / 30 °C (%)	R / 40 °C (%)	R / 50 °C (%)
3	61,24 ± 0,23	64,86 ± 0,47	72,92 ± 0,58
5	61,92 ± 0,25	73,51 ± 0,40	72,89 ± 0,10
15	76,44 ± 0,37	84,60 ± 0,46	86,60 ± 0,37
30	84,61 ± 0,45	90,27 ± 0,75	92,61 ± 0,23
45	89,36 ± 0,63	91,26 ± 0,81	93,19 ± 0,18
60	93,84 ± 0,10	92,94 ± 0,23	95,84 ± 0,53
75	94,13 ± 0,30	92,82 ± 0,32	96,08 ± 0,38
90	94,25 ± 0,42	96,85 ± 0,40	98,49 ± 0,12

Tabela 19. Apresentação dos valores experimentais de Q_t (mg g⁻¹) obtidos nos testes de sorção do corante Azul de Metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pHEMA) variando o tempo em minutos (min) em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C.

Tempo (min)	Q_t / 30 °C (mg g ⁻¹)	Q_t / 40 °C (mg g ⁻¹)	Q_t / 50 °C (mg g ⁻¹)
5	2,20 ± 0,04	3,04 ± 0,01	4,10 ± 0,27
15	3,01 ± 0,05	4,72 ± 0,03	7,14 ± 0,34
25	4,46 ± 0,04	6,95 ± 0,01	9,60 ± 0,19
30	5,75 ± 0,04	8,04 ± 0,15	10,26 ± 0,28
45	7,52 ± 0,08	9,44 ± 0,27	10,52 ± 0,10
60	8,63 ± 0,09	10,67 ± 0,05	11,67 ± 0,10
90	9,54 ± 0,05	11,02 ± 0,12	12,39 ± 0,01
120	10,15 ± 0,06	11,41 ± 0,10	12,46 ± 0,06

Tabela 20. Apresentação dos valores percentuais de remoção R (%) obtida nos testes de sorção do corante Azul de Metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pHEMA) variando o tempo em minutos em temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C.

Tempo (min)	R / 30 °C (%)	R / 40 °C (%)	R / 50 °C (%)
5	16,31 ± 0,31	22,46 ± 0,10	34,25 ± 2,17
15	22,00 ± 0,38	34,51 ± 0,20	50,34 ± 2,69
25	32,62 ± 0,42	51,36 ± 0,26	74,29 ± 1,19
30	34,37 ± 0,26	61,06 ± 0,47	79,68 ± 2,84
45	47,64 ± 0,55	67,83 ± 0,64	81,91 ± 0,78
60	59,02 ± 0,10	74,20 ± 0,36	87,85 ± 0,10
90	68,89 ± 0,30	81,01 ± 0,11	92,67 ± 0,15
120	73,15 ± 0,40	91,12 ± 0,06	93,90 ± 0,97

Tabela 21: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pMMA) realizados á 30 °C.

Tempo (min)	Q_t Exp (mg g^{-1})	Q_t P. 1° Ordem (mg g^{-1})	Q_t P. 2° Ordem (mg g^{-1})	Q_t Constante Variável (mg g^{-1})	Q_t Elovish (mg g^{-1})
3	2,83	2,44	1,82	2,43	2,91
5	3,03	3,85	2,75	3,19	3,83
15	4,84	8,81	5,66	5,34	6,10
30	7,14	12,39	7,68	6,96	7,66
45	8,36	13,84	8,72	8,64	8,59
60	9,73	14,43	9,35	9,91	9,26
75	9,76	14,68	9,78	10,26	9,78
90	10,32	14,77	10,09	10,32	10,21

Tabela 22: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pMMA) realizados á 40 °C.

Tempo (min)	Q_t Exp (mg g^{-1})	Q_t P. 1° Ordem (mg g^{-1})	Q_t P. 2° Ordem (mg g^{-1})	Q_t Constante Variável (mg g^{-1})	Q_t Elovish (mg g^{-1})
3	4,74	2,07	3,25	4,59	4,59
5	5,41	3,26	4,59	5,44	5,55
15	6,90	7,45	7,85	7,44	7,70
30	8,74	10,48	9,53	8,68	9,09
45	9,53	11,72	10,27	9,24	9,91
60	10,93	12,22	10,68	10,63	10,49
75	11,09	12,42	10,95	11,09	10,95
90	11,22	12,50	11,13	11,21	11,32

Tabela 23: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pMMA) realizados á 50 °C.

Tempo (min)	Q_t Exp (mg g^{-1})	Q_t P. 1° Ordem (mg g^{-1})	Q_t P. 2° Ordem (mg g^{-1})	Q_t Constante Variável (mg g^{-1})	Q_t Elovish (mg g^{-1})
3	6,10	2,08	3,94	5,91	5,92
5	7,17	3,27	5,50	6,77	6,90
15	8,27	7,50	9,12	8,74	9,05
30	9,84	10,54	10,91	9,95	10,43
45	11,32	11,78	11,68	10,77	11,23
60	12,12	12,28	12,11	12,37	11,81
75	12,36	12,49	12,38	12,85	12,25
90	12,96	12,57	12,56	12,95	12,62

Tabela 24: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (pMPTS) realizados á 30 °C.

Tempo (min)	Q_t Exp (mg g^{-1})	Q_t P. 1° Ordem (mg g^{-1})	Q_t P. 2° Ordem (mg g^{-1})	Q_t Constante Variável (mg g^{-1})	Q_t Elovish (mg g^{-1})
3	8,48	1,01	6,28	8,04	8,18
5	8,51	1,59	7,77	8,71	8,73
15	9,46	3,64	10,18	10,01	9,91
30	10,73	5,12	11,04	10,66	10,65
45	11,17	5,72	11,36	11,19	11,09
60	11,28	5,96	11,53	11,65	11,40
75	11,77	6,06	11,63	11,77	11,64
90	11,80	6,10	11,70	11,80	11,84

Tabela 25: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (pMPTS) realizados á 40 °C.

Tempo (min)	Q_t Exp (mg g^{-1})	Q_t P. 1° Ordem (mg g^{-1})	Q_t P. 2° Ordem (mg g^{-1})	Q_t Constante Variável (mg g^{-1})	Q_t Elovish (mg g^{-1})
3	8,75	1,13	5,78	8,75	8,67
5	9,30	1,77	7,45	9,34	9,30
15	10,49	4,05	10,46	10,52	10,65
30	11,51	5,70	11,64	11,47	11,51
45	11,91	6,37	12,10	11,92	12,01
60	12,43	6,64	12,34	12,46	12,36
75	12,75	6,75	12,49	12,74	12,64
90	12,83	6,80	12,59	12,82	12,86

Tabela 26: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (pMPTS) realizados á 50 °C.

Tempo (min)	Q_t Exp (mg g^{-1})	Q_t P. 1° Ordem (mg g^{-1})	Q_t P. 2° Ordem (mg g^{-1})	Q_t Constante Variável (mg g^{-1})	Q_t Elovish (mg g^{-1})
3	10,50	0,96	7,03	10,00	10,30
5	10,67	1,53	8,92	10,94	10,96
15	12,21	3,65	12,18	12,74	12,39
30	13,59	5,37	13,40	13,62	13,29
45	13,95	6,18	13,87	13,91	13,81
60	13,96	6,57	14,11	14,25	14,19
75	14,10	6,75	14,26	14,80	14,48
90	14,93	6,83	14,36	14,92	14,71

Tabela 27: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pHEMA) realizados á 30 °C.

Tempo (min)	Q_t Exp (mg g^{-1})	Q_t P. 1° Ordem (mg g^{-1})	Q_t P. 2° Ordem (mg g^{-1})	Q_t Constante Variável (mg g^{-1})	Q_t Elovish (mg g^{-1})
5	2,20	4,50	1,68	1,66	2,56
15	3,01	10,74	4,05	3,39	4,80
25	4,46	14,52	5,64	4,95	6,03
30	5,75	15,81	6,26	6,02	6,50
45	7,52	18,21	7,65	7,78	7,55
60	8,63	19,34	8,61	8,52	8,33
90	9,54	20,12	9,85	9,41	9,43
120	10,15	20,30	10,61	10,01	10,23

Tabela 28: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pHEMA) realizados á 40 °C.

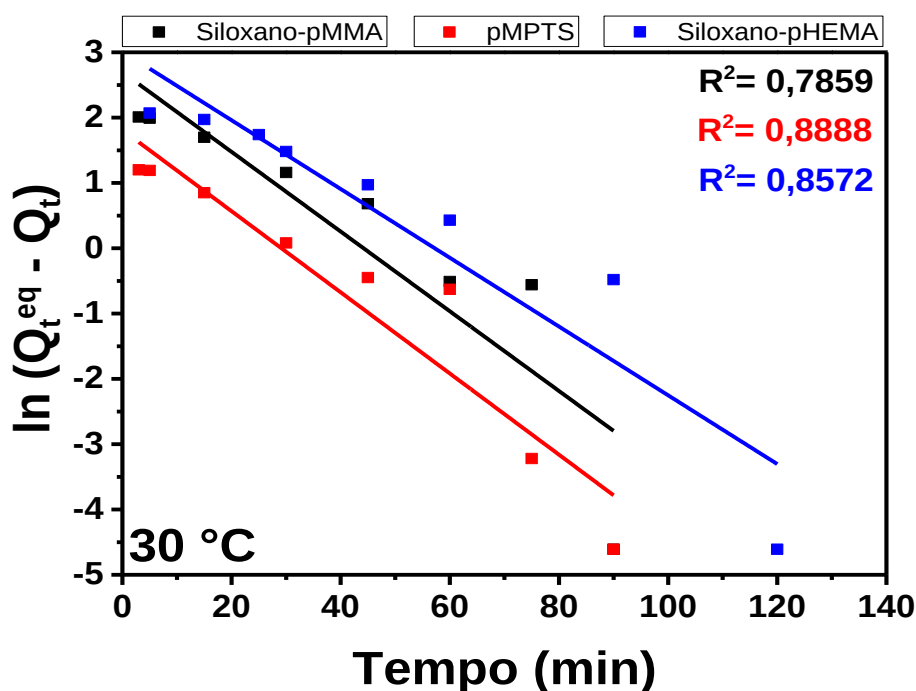
Tempo (min)	Q_t Exp (mg g^{-1})	Q_t P. 1° Ordem (mg g^{-1})	Q_t P. 2° Ordem (mg g^{-1})	Q_t Constante Variável (mg g^{-1})	Q_t Elovish (mg g^{-1})
5	3,04	3,76	2,32	2,83	3,61
15	4,72	8,96	5,20	5,58	6,20
25	6,95	12,12	6,91	7,22	7,56
30	8,04	13,19	7,53	7,81	8,06
45	9,44	15,19	8,86	8,88	9,19
60	10,67	16,13	9,71	10,18	10,00
90	11,02	16,79	10,75	11,18	11,16
120	11,41	16,94	11,35	11,38	11,99

Tabela 29: Apresentação dos valores experimentais do tempo (min), Q_t (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) calculados utilizando os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, constantes de ordem variável e Elovish obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (Siloxano-pHEMA) realizados á 50 °C.

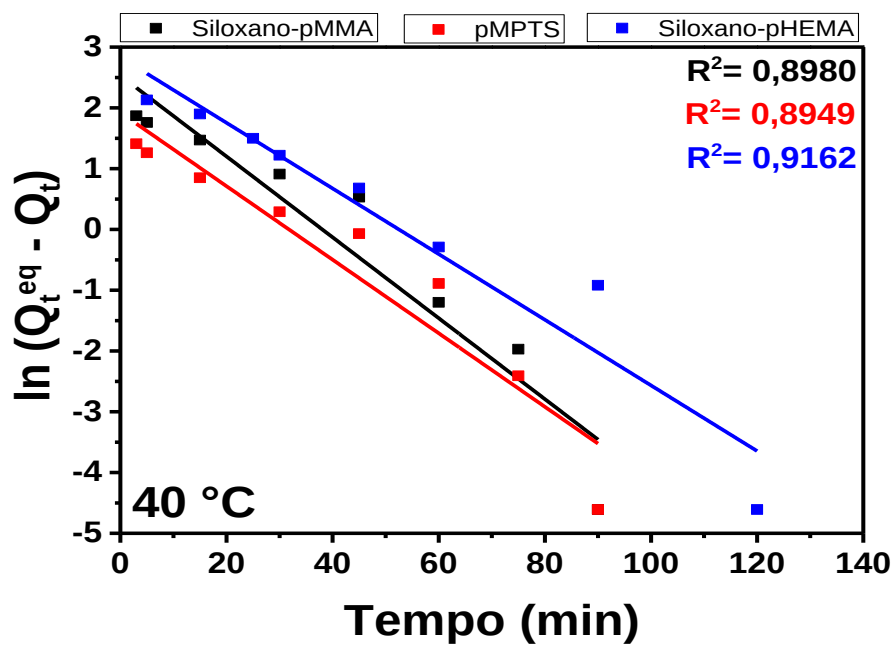
Tempo (min)	Q_t Exp (mg g^{-1})	Q_t P. 1° Ordem (mg g^{-1})	Q_t P. 2° Ordem (mg g^{-1})	Q_t Constante Variável (mg g^{-1})	Q_t Elovish (mg g^{-1})
5	4,10	3,76	4,06	3,93	5,09
15	7,14	8,62	7,67	6,96	7,82
25	9,60	11,28	9,33	8,60	9,17
30	10,26	12,12	9,87	9,17	9,66
45	10,52	13,54	10,91	9,72	10,76
60	11,67	14,12	11,52	11,16	11,55
90	12,39	14,45	12,20	12,23	12,66
120	12,46	14,51	12,57	12,43	13,45

Figura 28: Gráficos referentes às linearizações do modelo de pseudo-primeira ordem obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (C_0 : 100 mg L^{-1} a pH 9) utilizando híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III]).

[I]



[II]



[III]

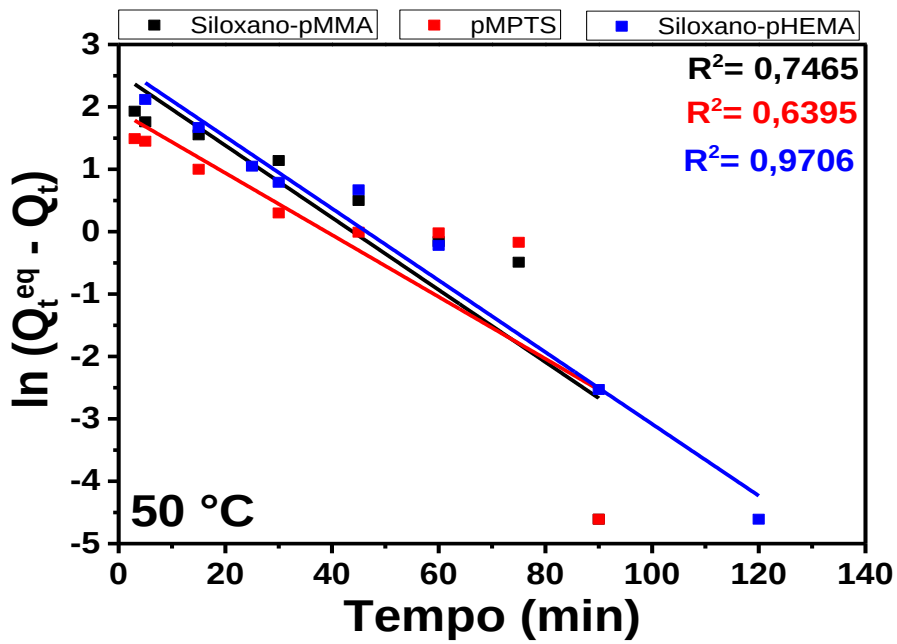
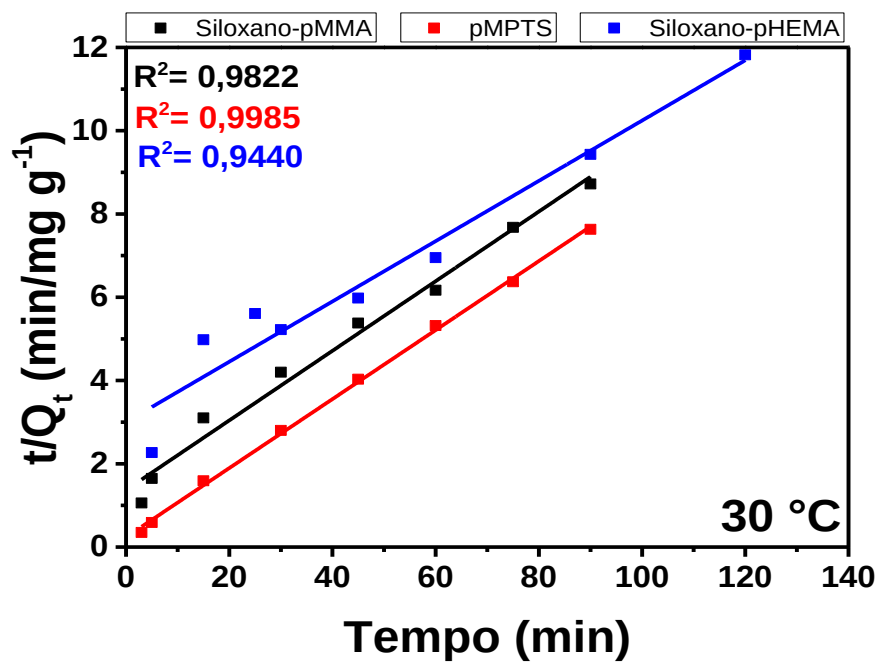
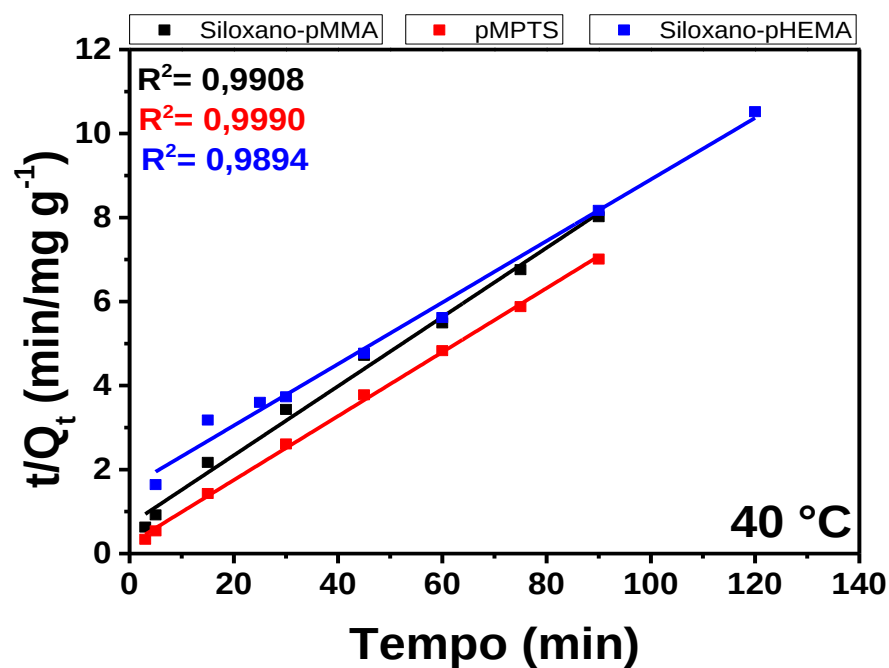


Figura 29: Gráficos referentes às linearizações do modelo de pseudo-segunda ordem obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (C_0 : 100 mg L⁻¹ a pH 9) utilizando híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III]).

[I]



[II]



[III]

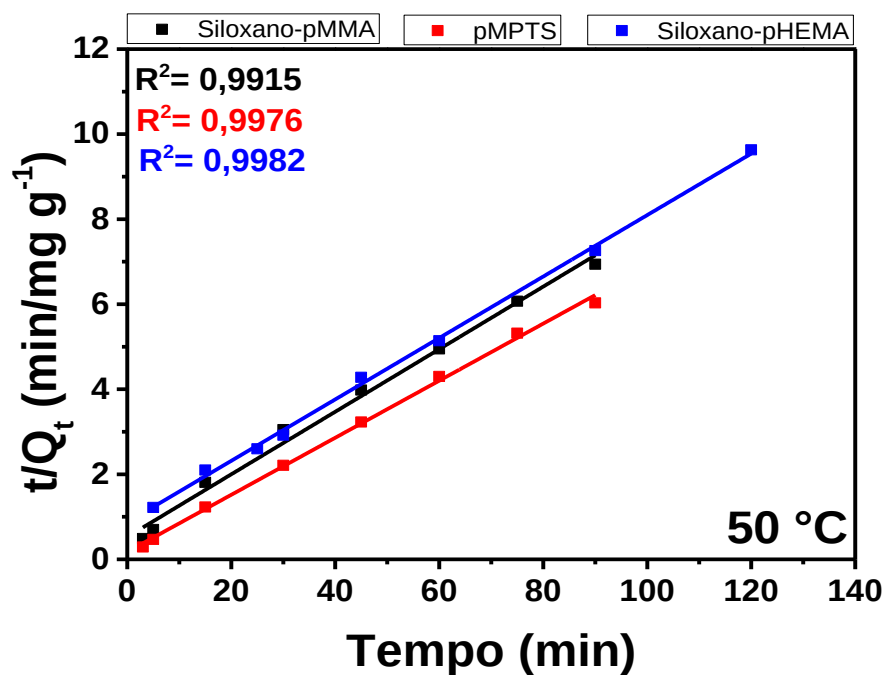
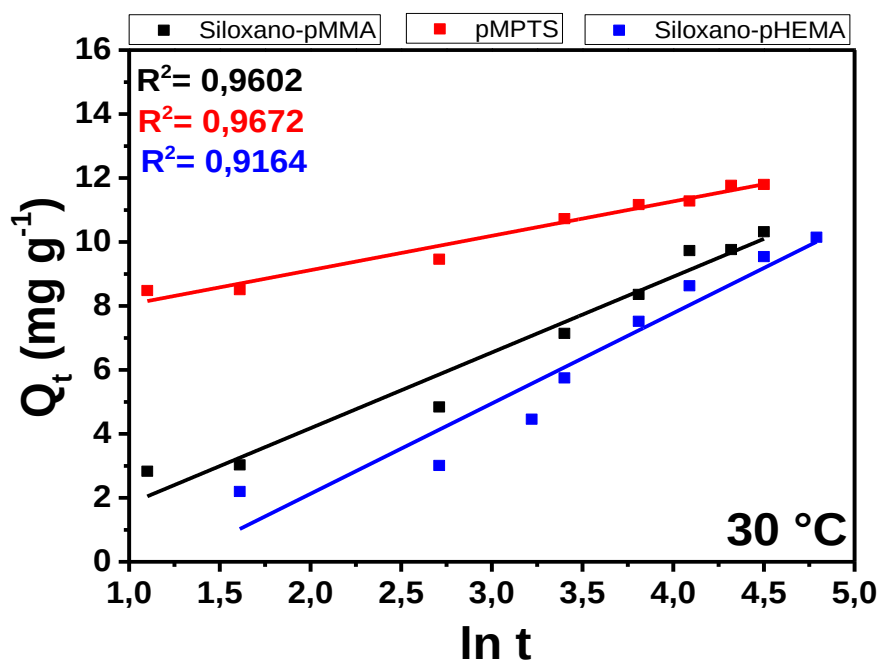
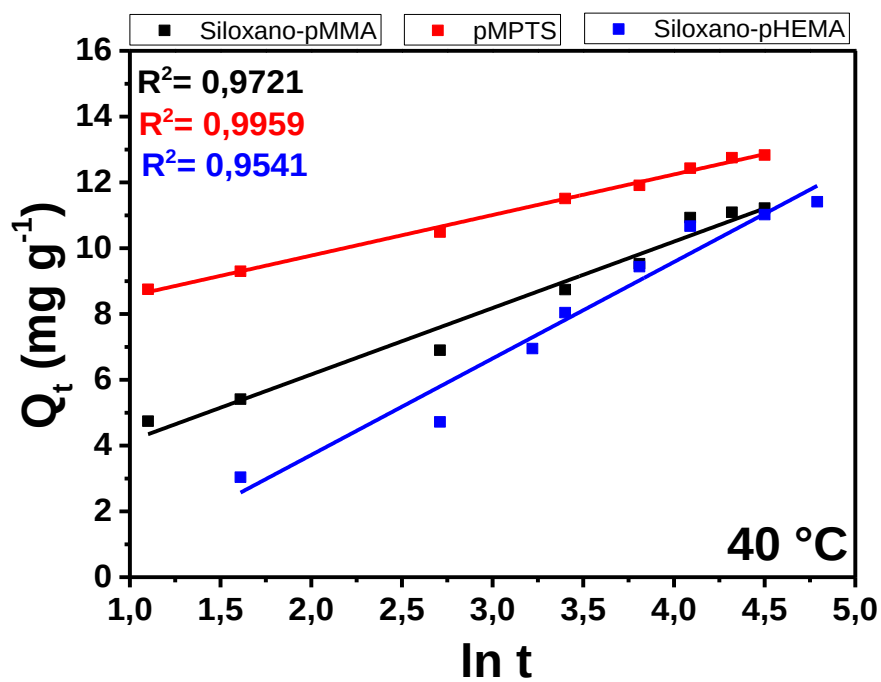


Figura 30: Gráficos referentes às linearizações do modelo de Elovich obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (C_0 : 100 mg L⁻¹ a pH 9) utilizando híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30 °C [I], 40 °C [II] e 50 °C [III].

[I]



[II]



[III]

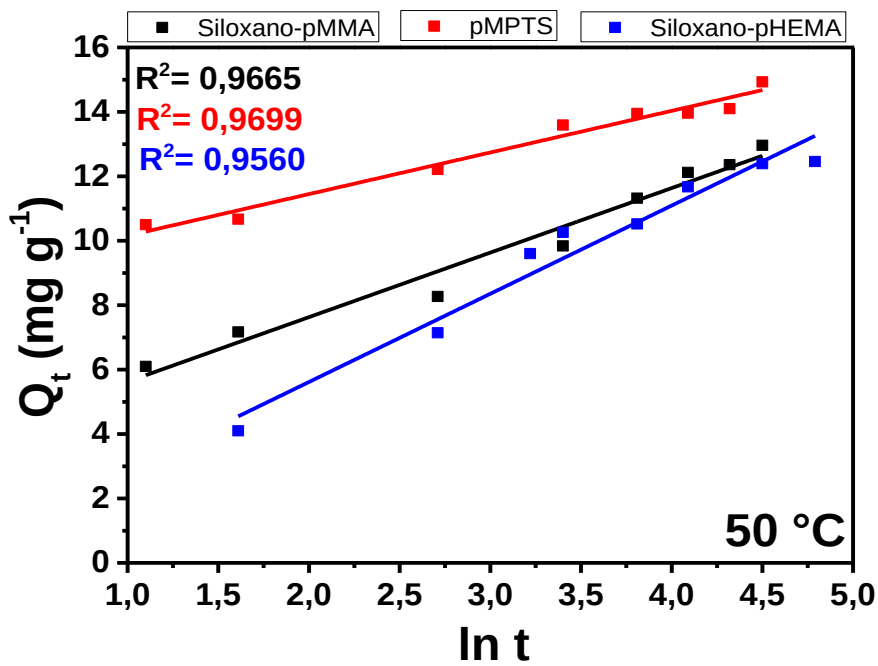
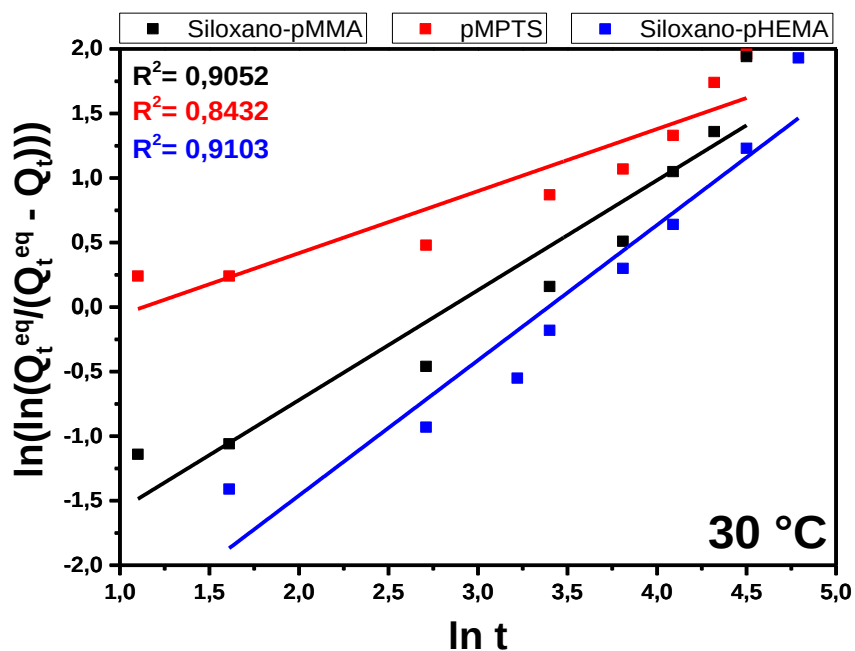
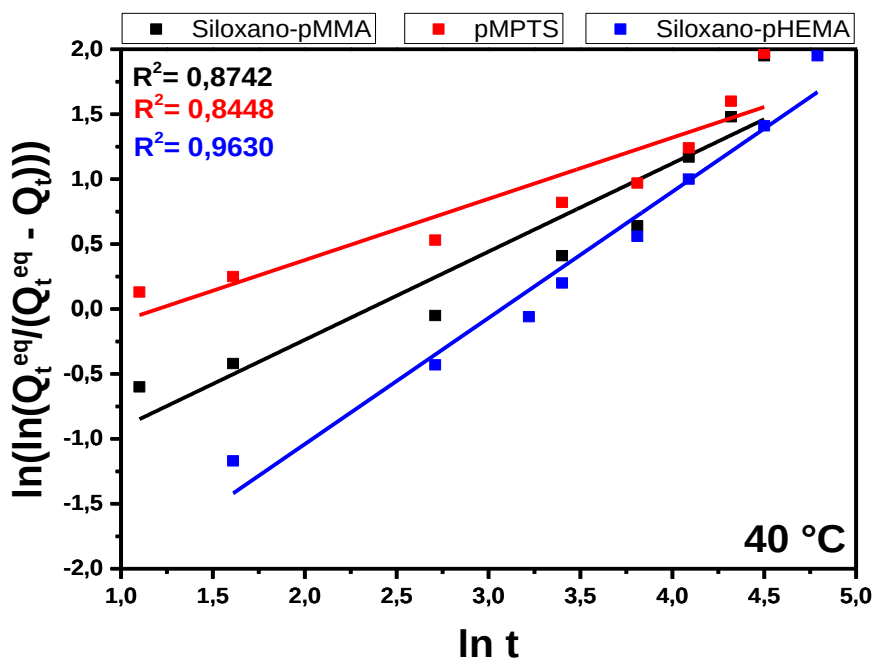


Figura 31: Gráficos referentes às linearizações do modelo de constantes variáveis obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno em toda faixa de tempo de sorção (0 – 120 min), (C_0 : 100 mg L⁻¹ a pH 9) utilizando híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30 °C [I], 40 °C [II] e 50 °C [III].

[I]



[II]



[III]

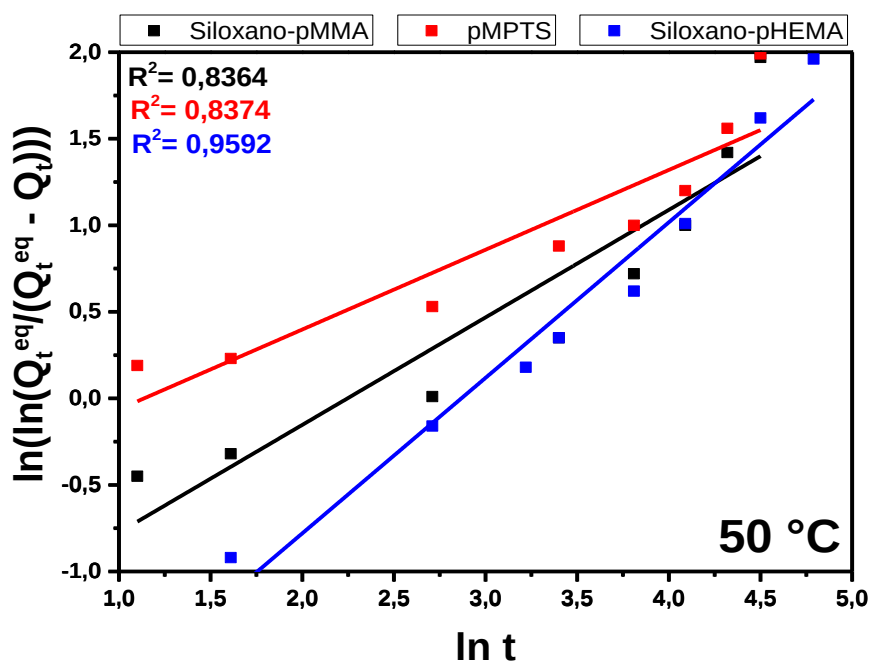
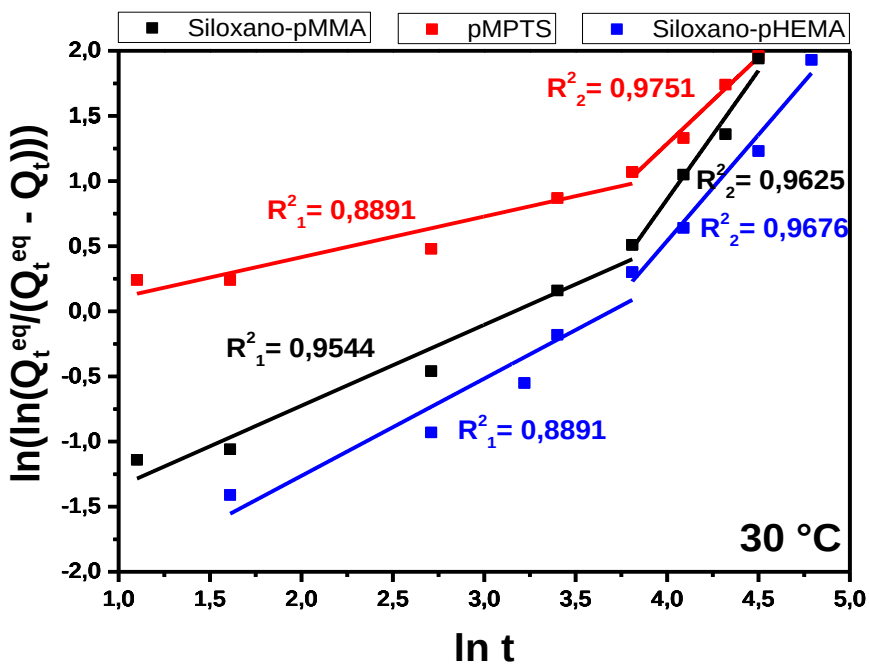
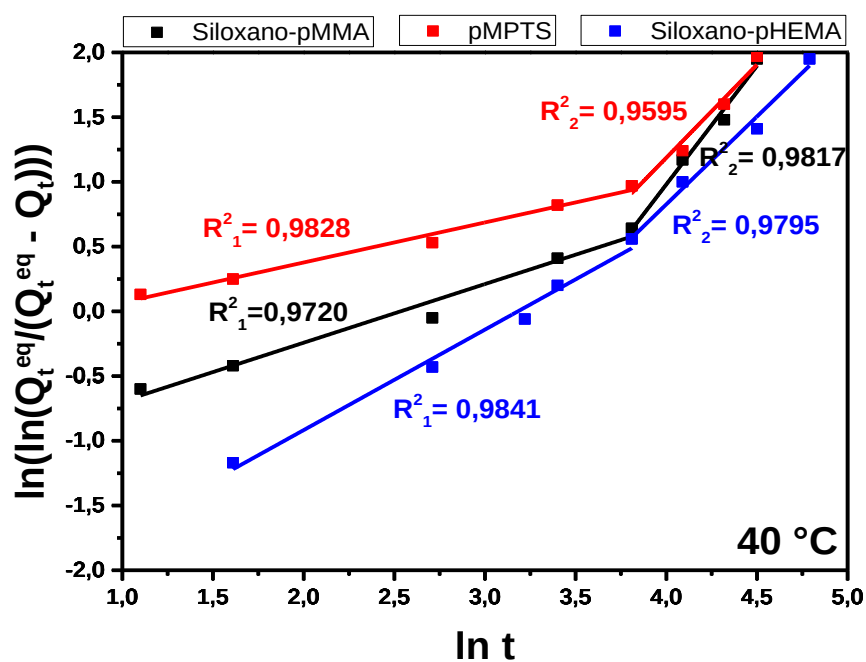


Figura 32: Gráficos referentes às linearizações do modelo de constantes variáveis obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno em toda faixa de tempo de sorção (0 – 45 min), (C_0 : 100 mg L⁻¹ a pH 9) utilizando híbridos siloxano-pMMA (linhas pretas), pMPTS (linhas vermelhas) e Siloxano-pHEMA (linhas azuis como material adsorvente variando a temperatura dos testes em 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III]).

[I]



[II]



[III]

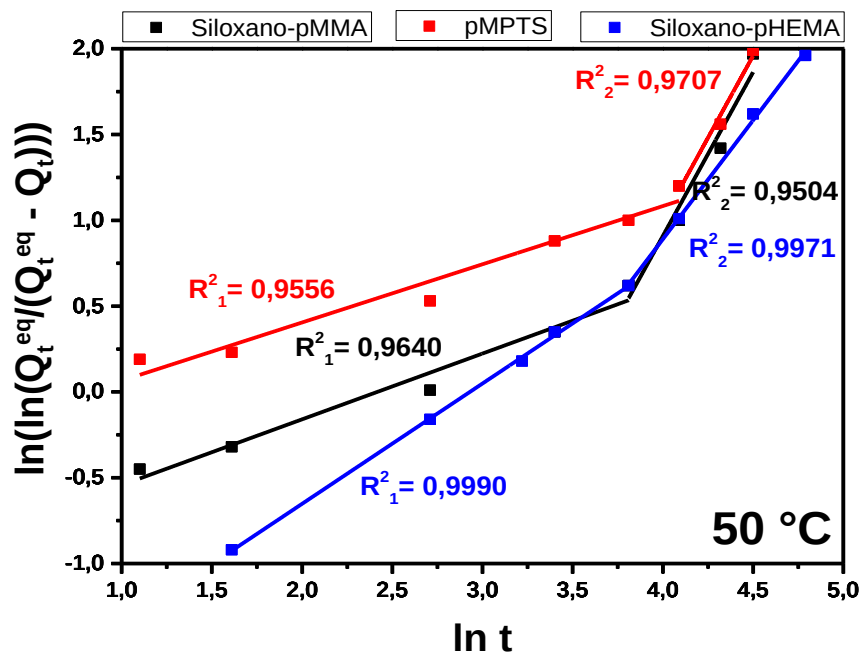
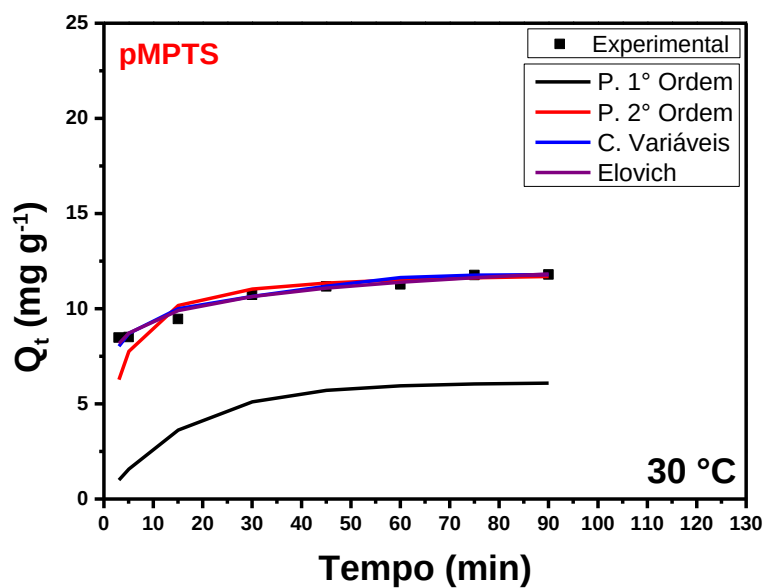
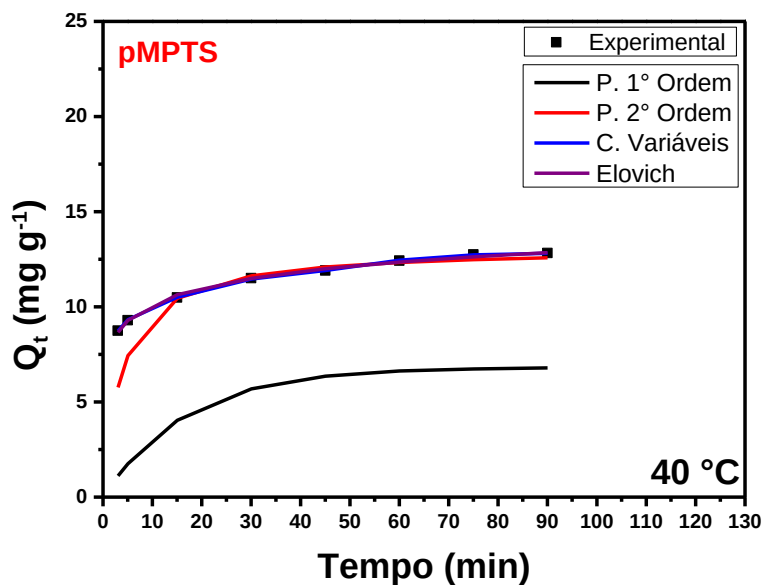


Figura 33. Apresentação do gráfico Q_t (mg g^{-1}) versus t (min) dos valores Experimentais de, Q_t (mg g^{-1})(pontos quadrados pretos) e Q_t (mg g^{-1}) calculados utilizando os modelos cinéticos Pseudo-primeira Ordem (linha preta), Pseudo-segunda Ordem (linha vermelha), Constantes de Ordem Variável (linha azul) e Elovich (linha lilás) obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (pMPTS) realizados á 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III].

[I]



[II]



[III]

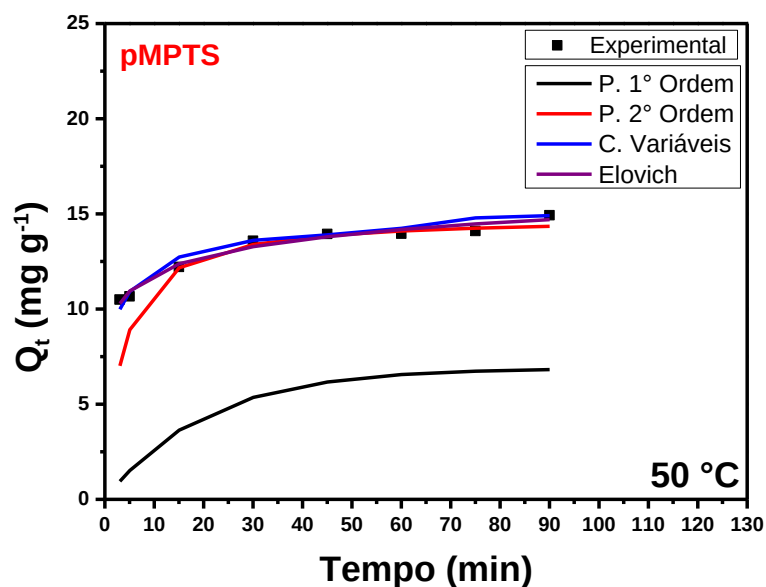
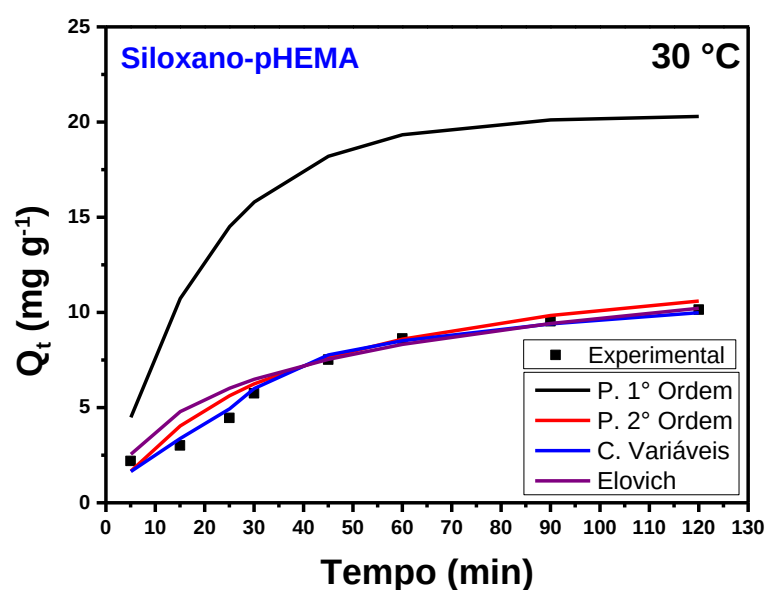
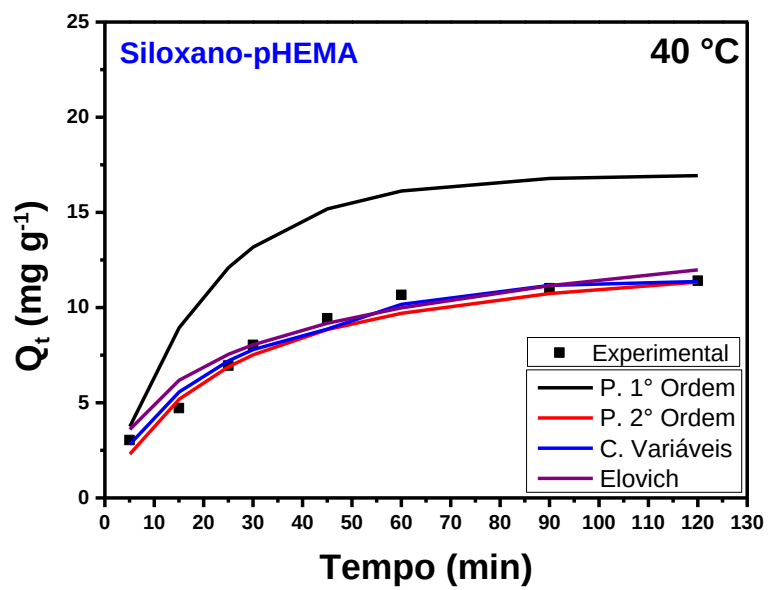


Figura 34. Apresentação do gráfico Q_t (mg g⁻¹) versus t (min) dos valores Experimentais de, Q_t (mg g⁻¹) (pontos quadrados pretos) e Q_t (mg g⁻¹) calculados utilizando os modelos cinéticos Pseudo-primeira Ordem (linha preta), Pseudo-segunda Ordem (linha vermelha), Constantes de Ordem Variável (linha azul) e Elovich (linha lilás) obtidos nos testes de sorção do corante azul de metileno (AZM) utilizando o material híbrido siloxano-metacrilato (siloxano-pHEMA) realizados á 30 °C [I] , 40 °C [II] e 50 °C [III].

[I]



[II]



[III]

