

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Exploração de novas aplicações para o material híbrido catiônico
cloreto de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabicyclo [2.2.2] octano
silsesquioxano**

Débora Simone Figueredo Gay

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Edilson V. Benvenutti

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tania M. H. Costa

Novembro de 2010

Porto Alegre-RS

A presente tese foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Julho/2006 e Novembro/2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Edilson Valmir Benvenuti e co-orientação da Professora Doutora Tania Maria Haas Costa. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira – IF/UFRGS

Prof^a. Dr^a. Rosângela Assis Jacques – IQ/UFRGS

Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon – IQ/UFRGS

Prof^a. Dr^a. Leliz Ticona Arenas – IQ/UFRGS

Débora Simone Figueredo Gay

“Senhor, nos momentos de saudade da minha mãe ... ah Pai, esteja comigo... me consola.. me abraça. Que neste momento eu possa sentir que apesar da distância, ela está ao meu lado. Quando minhas lágrimas caírem, transforma este momento em mais amor e aprendizado. Que eu saiba, que estamos apenas sem nos ver, porém, jamais afastadas”.

*Dedico este trabalho as pessoas mais importantes em minha vida,
minha mãe Elvira Figueredo e meu pai Leliz Justino Diniz
(in memorium), à minha família e meu filho Lucas Figueredo Reis.*

Meu amor por vocês é infinito.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Edilson V. Benvenuti pela sua imensa sabedoria, por sua incansável dedicação para que eu pudesse terminar essa tese, pelos momentos em que soube compreender as minhas necessidades e por todo carinho e atenção.

À minha querida Co-orientadora, Prof^a. Dr^a. Tania M. H. Costa, que sempre esteve ao meu lado com seu jeito doce e materno. Obrigada pela sua orientação e grande ajuda.

Às Professoras Doutoras Elina Caramão, Maria Regina Rodrigues e Laiza Krause. Devo muito a elas, pois foram responsáveis pelo meu crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. Éder Lima e a Prof^a. Dr^a. Denise Azambuja pela imensa ajuda e dedicação.

A todos meus colegas de laboratório que dedicaram momentos de amizade, companheirismo e trocas de experiências.

Ao meu grande amigo Geraldo Machado. Responsável por me fazer acordar para a vida e despertar para a necessidade de mudança. Você é um grande homem, capaz de iluminar todos que estão ao seu lado, doa-se sem perceber, ser sua amiga e companheira de trabalho foi a melhor experiência que eu poderia ter. Às alunas de iniciação científica que trabalharam comigo, Michely Zat, Jordana Rodrigues, Adriana Pinheiro e Priscila Dick, desde o meu mestrado. Muito obrigada pela imensa ajuda e amizade.

Aos meus grandes e maravilhosos amigos, Felipe Kessler, Michael Nunes, Nathali Cardoso, Tatiana Calvete, Silvia Grando, Graciane Fabiela, Silvana Aranda, Andréa Hoffmann, Leliz Arenas, Sandra de Moraes, Jaqueline Rodrigues, Liliane Gruber, Marina Laranjo e Carolina Trindade, vocês são encantadores, têm o coração repleto de sabedoria e amor. Quero dizer a todos, que vocês fazem parte da minha

vida, do meu coração e se hoje eu sou feliz, devo a amizade de vocês, a dedicação, o carinho e a todos os momentos que compartilhamos juntos.

Aos meus amigos, faltam palavras para descrever o quanto são importantes em minha vida. São na verdade anjos que Deus enviou para iluminar meu caminho, para me dar forças nas horas que mais preciso e me amparar quando minhas lágrimas caem. Este período de tese foi sem dúvida a maior provação em minha vida, e em todos os momentos, esses anjos abençoados carregaram-me no peito, estiveram ao meu lado, dedicaram amor e acima de tudo uma imensa amizade.

À minha família (Herondina, Delfor, Valdair, David e minha amada prima Lori Glass) por acreditar sempre em mim e incentivar essa minha caminhada. Agradeço todos os dias por tê-los em minha família. Obrigada a Deus por existirem.

Ao meu filho Lucas, por iluminar a minha vida e dar sentido a ela. Por dizer todos os dias que me ama muito muito muito e me dar um forte abraço. Pelo seu sorriso que me enche de gratidão pela vida.

À minha mãe, que sempre sonhou com este momento. Que me incentivou todos os dias a continuar, que me ensinou que a vida é feita de superação, amor, fé e acima de tudo coragem. Que nunca desistiu de seus sonhos. Você foi e sempre será a melhor mãe do mundo e um dia quando a encontrar novamente, quero simplesmente lhe dizer que te amo muito muito muito.

Agradeço a Deus por me guiar todos os dias, pelo filho abençoado que tenho, pelos amigos maravilhosos, pela família que me ama, por carregar-me em seus braços nas horas que mais preciso, pela vida que tenho.

Ao meu amor, por todo carinho e dedicação.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo ensino de excelente qualidade, a todos seus funcionários e à Capes, pela bolsa de doutorado. Aos colégios Santa Rosa de Lima e Unificado pelo período de grande aprendizagem.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA PRESENTE TESE

DSF Gay, THM Fernandes, CV Amavisca, NF Cardoso, EV Benvenutti, TMH Costa, EC Lima, **Silica grafted with a silsesquioxane containing the positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane group used as adsorbent for anionic dye removal.** *Desalination* 2010, 258, 128-135.

MB Pereira, AF Michels, DSF Gay, EV Benvenutti, TMH Costa, F Horowitz **Silica-based hybrid films with double-charged diazoniabicyclo[2.2.2]octane chloride group: Preparation and optical properties related to transition layer structure.** *Opt. Mater.* 2010, 32, 1170-1176.

GAY, D.S.F, Machado, G. G.; Tamborim, S.; Azambuja, D.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V. **Aplicação do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano como revestimento anticorrosivo em superfícies metálicas de cobre** (submetido)

CONGRESSOS E EVENTOS

GAY, Débora Simone Figueredo, BENVENUTTI, Edilson V, DICK, P. F., COSTA, Tania Maria Haas. **Síntese e caracterização de híbridos do tipo ponte usando tensoativos como direcionadores de estrutura.**

XIX Salão de Iniciação Científica, 2007, Porto Alegre.

GAY, Débora Simone Figueredo, MACHADO, G. B., MORO, Celso Camilo, COSTA, Tania Maria Haas, BENVENUTTI, Edilson V. **Efeito da adição do surfactante CTAB na estrutura do xerogel híbrido contendo o grupo orgânico 1,4-bis(propil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano.**

XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau.

GAY, Débora Simone Figueredo, MACHADO, G. B., TAMBORIM, S., GRANDO, S. R., AZAMBUJA, D., COSTA, Tania Maria Haas, BENVENUTTI, Edilson V. ***Novel anti-corrosion hybrid coating for copper.***

XV International Sol-Gel Conference, 2009, Porto de Galinhas - Brasil.

MARCELO, M. C. A., GAY, Débora Simone Figueredo, COSTA, Tania M H, BENVENUTTI, Edilson Valmir, RUSSOWSKY, D. ***Osmato-Dabco/SiO₂: Um novo material híbrido como catalisador heterogêneo reciclável para dihidroxilações de olefinas.***

XVII Encontro de Química da Região Sul, 2009, Rio Grande.

ABREVIATURAS E NOMENCLATURAS

HF- Ácido fluorídrico.

NaF- Fluoreto de sódio.

NaCl – Cloreto de sódio.

BTA- Benzotriazol.

CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio.

SDS – Dodecilsulfato de sódio.

CMC – Concentração micelar crítica.

DABCO – 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano.

DMF – Dimetilformamida.

CPTMS – 3-Cloropropiltrimetoxisilano.

(R₂dabco)Cl₂ – Cloreto de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo.

DABCOSIL - cloreto de 1,4-bis-(propil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano.

D100 - Cloreto de 1,4-bis-(propil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano.

TEOS – Tetraetilortosilicato.

D15 – Xerogel híbrido contendo 15% de precursor orgânico e 85% de precursor inorgânico.

D25 – Xerogel híbrido contendo 25% de precursor orgânico e 75% de precursor inorgânico.

D40 – Xerogel híbrido contendo 40% de precursor orgânico e 60% de precursor inorgânico.

D15-CTAB – Xerogel híbrido contendo 15% de precursor orgânico e 75% de precursor inorgânico, sintetizado com 2 mmol de CTAB.

D40-CTAB – Xerogel híbrido contendo 40% de precursor orgânico e 60% de precursor inorgânico, sintetizado com 2 mmol de CTAB.

D25-1 – Xerogel híbrido contendo 25% de precursor orgânico e 75% de precursor inorgânico, sintetizado com 1 mmol de CTAB.

D40-4 – Xerogel híbrido contendo 40% de precursor orgânico e 60% de precursor inorgânico, sintetizado com 4 mmol de CTAB.

Al-SiO₂ – Sílica comercial recoberta com alumínio pelo método enxerto.

DABCOSIL-Al-SiO₂ – Dabcosil imobilizado na superfície de sílica comercial recoberta com alumínio.

BET – Método criado por Brunauer, Emmett e Teller que calcula a área superficial total de um sólido por unidade de massa.

BJH – Método criado por Barrett, Joyner e Halenda que calcula a distribuição dos tamanhos de poros.

CHN – Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.

AgNO₃ – Nitrato de prata.

EDS – Espectroscopia de dispersão de energia.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica.

R_p – Resistência à polarização.

RPM – Rotações por minuto.

HCl – Ácido clorídrico.

NaOH – Hidróxido de sódio.

Na₂SO₄ – Sulfato de sódio.

TGA – Análise termogravimétrica.

C₀ – Concentração inicial.

C_e – Concentração no equilíbrio.

q – Quantidade de corante adsorvido.

R² – Coeficiente de determinação.

F_{error} - Função erro.

SUMÁRIO

RESUMO.....	XVI
1.INTRODUÇÃO.....	2
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1 Materiais híbridos	8
3.1.1 Tipos de materiais híbridos	9
3.2 Silsesquioxanos	9
3.3 Aplicações de organosilanos como revestimentos anticorrosivos de materiais metálicos	10
3.3.1 Técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica	12
3.4 Remoção de corantes em efluentes aquosos	14
3.4.1 Tratamentos dos modelos cinéticos e de equilíbrio de adsorção	16
3.4.2 Modelos cinéticos de adsorção	17
3.4.3 Modelos de isoterma de adsorção.....	22
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1 Sínteses	27
4.1.1 Síntese do precursor orgânico cloreto de 1,4-bis-(3-propiltrimetoxisilil)diazoniabicyclo [2.2.2]octano.....	27
4.1.2 Síntese do silsesquioxano cloreto de 1,4-bis-(propil)diazoniabicyclo [2.2.2]octano.....	27
4.1.3 Síntese dos xerogéis híbridos em ponte.....	28
4.1.4 Sínteses dos xerogéis híbridos em ponte contendo o tensoativo CTAB	29

4.2	Imobilização do Dabcosil na superfície de sílica comercial recoberta com alumínio	32
4.2.1	Recobrimento da matriz de sílica com alumínio pelo método enxerto	32
4.3	Técnicas de caracterização	35
4.3.1	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio	35
4.3.2	Análise elementar	35
4.3.3	Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)	36
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.3.5	Análise termogravimétrica	36
4.4	Aplicações	39
4.4.1	Aplicação do filme do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano como revestimento anticorrosivo em superfícies metálicas de cobre	39
4.4.1.1	Medidas eletroquímicas	39
4.4.1.2	Preparação das superfícies metálicas de cobre	39
4.4.1.3	Método de deposição dos filmes dos xerogéis híbridos nas superfícies metálicas de cobre	40
4.4.2	Aplicação do silsesquioxano duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano, como um adsorvente alternativo para remover o corante amarelo brilhante presente em soluções aquosas	40
4.4.2.1	Adsorção de corante pelo Dabcosil-Al-SiO ₂	40
4.4.3	Aplicação do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano sintetizado com o tensoativo CTAB como um adsorvente alternativo para remover o corante laranja reativo 16 presente em soluções aquosas	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50

5.1	Caracterização dos xerogéis híbridos obtidos com e sem o tensoativo CTAB	50
5.2	Aplicação do filme do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano como revestimento anticorrosivo em superfícies metálicas de cobre	56
5.2.1	Comparação entre os revestimentos dos xerogéis híbridos D25 e D25-1	58
5.2.2	Influência dos contra-íons cloreto e nitrato no filme do xerogel híbrido D25-1	59
5.2.3	Comparação entre os revestimentos dos filmes dos xerogéis híbridos: D25-1, D40-4 com o cobre branco (liga nua) após 1, 24 e 72 h de imersão em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹	61
5.2.4	Comparação entre o número de deposições do revestimento D25-1 após 1 e 24h de imersão em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹	65
5.2.5	Comparação entre o número de deposições do revestimento D25-1 (uma e três imersões) com o cobre branco, após 1 a 310 h de imersão em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹	67
5.2.6	Avaliação do revestimento D25-1 com diferentes tempos de imersão 1, 24, 120 e 310 h em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹	70
5.3	Aplicação do silsesquioxano duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano, como um adsorvente alternativo para remover o corante amarelo brilhante presente em soluções aquosas	72
5.4	Aplicação do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano sintetizado com o tensoativo CTAB como um adsorvente alternativo para remover o corante laranja reativo 16 presente em soluções aquosas.....	86
6.	CONCLUSÃO	90
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura1. Estrutura do precursor organosilano cloreto de 1,4-bis-(3-propiltrimetoxisili)diazoniabicyclo[2.2.2]octano.....	3
Figura 2. Esquema reacional da obtenção dos xerogéis híbridos em ponte, contendo o tensoativo CTAB, síntese 1	30
Figura 3. Esquema reacional da obtenção dos xerogéis híbridos em ponte, contendo o tensoativo CTAB, síntese 2.....	31
Figura 4. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (A) obtidas pelo método BET, e curvas de distribuição de tamanho de poros (B) obtidas pelo método BJH, das amostras dos xerogéis híbridos D15 com e sem CTAB	51
Figura 5. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (A1) obtidas pelo método BET, e curvas de distribuição de tamanho de poros (B1) obtidas pelo método BJH, das amostras dos xerogéis híbridos D40 com e sem CTAB	52
Figura 6. Micrografia obtida por MEV para o xerogel híbrido D15 (A) e D15-CTAB (B), obtidos a partir do método de síntese 1	54
Figura 7. Micrografias obtidas por MEV para os xerogéis híbridos D25-1 (A) e D40-4 (B), obtidos a partir do método de síntese 2.....	55
Figura 8. Micrografias obtidas por MEV da superfície de cobre (A) e do filme do xerogel híbrido D25-1 (B e C).....	57
Figura 9. Diagramas de Bode (A e B) das placas de cobre, revestidas com o filme dos xerogéis híbridos: D25 (sem surfactante) e D25-1 (com surfactante CTAB) imersas em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	59
Figura 10. Diagramas de Bode das placas de cobre, revestidas com o filme do xerogel híbrido D25-1, com diferentes contra-íons, quando imersas em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ por 1h (A) e 24h (B).....	60
Figura 11. Diagramas de Bode das placas de cobre, revestidas com os filmes dos xerogéis híbridos: D25-1 e D40-4, em comparação com o branco, quando imersas por 1h em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	62

Figura 12. Diagramas de Bode das placas de cobre, revestidas com os filmes dos xerogéis híbridos: D25-1 e D40-4, em comparação com o branco, quando imersas por 24 h em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	63
Figura 13. Diagramas de Bode das placas de cobre, revestidas com os filmes dos xerogéis híbridos: D25-1 e D40-4, em comparação com o branco, quando imersas por 72 h em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	64
Figura 14. Diagramas de Bode das placas de cobre, com uma, duas e três imersões do filme do xerogel híbrido D25-1, após 1 h (A) e 24 h (B) de imersão em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	66
Figura 15. Diagramas de Bode das placas de cobre com uma e três imersões do xerogel híbrido D25-1 e do cobre branco, após 1 h e 24 h de imersão em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	68
Figura 16. Diagramas de Bode das placas de cobre com uma e três imersões do xerogel híbrido D25-1 e do cobre branco, após 120 h e 310 h de imersão em 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	69
Figura 17. Diagramas de Bode das placas de cobre, revestidas com o filme do xerogel híbrido D25-1, com diferentes tempos de imersão (1 a 310 h) em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	71
Figura 18. Representação esquemática do material Dabcosil-Al-SiO ₂	72
Figura 19. Curvas de distribuição de tamanho de poros, obtidas pelo método BJH	74
Figura 20. (A) Efeito do pH na adsorção do corante amarelo brilhante (Co: 100 mg L ⁻¹ , 30 mg de massa de adsorvente); (B) Efeito da massa de adsorvente na porcentagem de remoção do corante amarelo brilhante (CO: 100 mg L ⁻¹ , pH 2) em soluções aquosas; (C) Quantidade de corante adsorvido (massa de adsorvente: 20 a 200 mg), com tempo de agitação fixado em 240 minutos	75
Figura 21. Modelos cinéticos de adsorção	77
Figura 22. Modelos de isotermas de adsorção para soluções aquosas de amarelo brilhante com o adsorvente Dabcosil-Al-SiO ₂ , massa de adsorvente: 50 mg, pH 5,0 e tempo de contato de 300 minutos.....	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Soluções usadas nas sínteses dos xerogéis híbridos em ponte	28
Tabela II. Quantidade de precursor orgânico (R ₂ dabco)Cl ₂ e CTAB, adicionados às sínteses dos xerogéis híbridos em ponte, contendo o tensoativo CTAB, síntese 1 ...	29
Tabela III. Quantidade de precursor orgânico (R ₂ dabco)Cl ₂ e CTAB, adicionados às sínteses dos xerogéis híbridos em ponte, contendo o tensoativo CTAB, síntese 2 ...	31
Tabela IV. Parâmetros experimentais para adsorção do corante laranja reativo 16, utilizando o xerogel híbrido D40-4 como adsorvente. Condições: temperatura 25 °C, tempo de contato variou de 5min a 6h; pH foi fixado em 3,5; massa do adsorvente foi fixada em 40,0 mg; a concentração da solução contendo o corante foi 60 mg L ⁻¹ e a absorvância inicial foi de 0,714 (5/10).....	43
Tabela V. Parâmetros experimentais para o efeito da acidez do meio. Condições: temperatura 25 °C; tempo de contato 4h; pH variou de 3,0 a 8,0; massa do adsorvente 40,0 mg e a concentração da solução contendo o corante laranja reativo 16 foi fixada em 20 mg L ⁻¹	45
Tabela VI. Efeito da dosagem de adsorvente na capacidade de adsorção do corante laranja reativo 16 presente em soluções aquosas, utilizando como adsorvente o xerogel híbrido D40-4.....	46
Tabela VII. Efeito da concentração da solução inicial do corante laranja reativo 16 presente em soluções aquosas, utilizando como adsorvente o xerogel híbrido D40-4.....	47
Tabela VIII. Propriedades morfológicas, área específica (BET), volume de poro e raio de poro (BJH) dos xerogéis híbridos D15 e D40, sintetizados com e sem CTAB	53
Tabela IX. Concentração obtida por EDS dos elementos presentes no filme do xerogel híbrido D25-1	59
Tabela X. Número de imersões, ângulo de fase e valores das resistências para o filme do revestimento D25-1, com 1 e 24 h de imersão em solução aquosa de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹	65

Tabela XI. Número de imersões, ângulo de fase e valores das resistências para o filme do revestimento D25-1 e para o cobre branco com imersão de 1 a 310 h em solução aquosa de sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹	67
Tabela XII. Resultados da análise elementar, TGA e área específica	73
Tabela XIII. Parâmetros cinéticos para remoção do corante amarelo brilhante, usando como adsorvente Dabcosil-Al-SiO ₂ . Condições: 25 °C, pH 5,0 e dosagem de adsorvente: 50,0 mg.....	78
Tabela XIV. Parâmetros de isotermas de adsorção para o corante amarelo brilhante usando Dabcosil-Al-SiO ₂ como adsorvente. Condições: 300 min de tempo de contato, pH 5,0 e 50,0 mg de massa de adsorvente	82
Tabela XV. Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante amarelo brilhante com o adsorvente Dabcosil-Al-SiO ₂ . Condições: tempo de contato: 300 min, pH 5,0 e massa do adsorvente: 50,0 mg	85
Tabela XVI. Efeito da concentração da solução inicial do corante laranja reativo 16 e a quantidade de corante adsorvido no processo de adsorção	87
Tabela XVII. Efeito da dosagem de adsorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção do corante laranja reativo 16 presente em soluções aquosas, utilizando como adsorvente o xerogel híbrido D40-4	88

RESUMO

O Laboratório de Sólidos e Superfícies da UFRGS tem dedicado atenção especial ao desenvolvimento de novos materiais híbridos e aplicações inovadoras. Um dos novos materiais desenvolvidos foi o material híbrido à base de sílica contendo o grupo 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano. Na presente tese, foram estudadas variações na síntese, visando obter materiais com novas propriedades e aplicações. Explorou-se a viabilidade da utilização desses materiais híbridos como revestimentos anticorrosivos para metais e como adsorventes de corantes orgânicos de interesse ambiental. Através dos resultados obtidos, foi observado que a escolha do método de síntese é fundamental. Em busca de novos revestimentos contra corrosão para superfícies metálicas de cobre, foram sintetizados três diferentes xerogéis híbridos variando-se as proporções molares entre os precursores orgânico e inorgânico, bem como a adição do tensoativo brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Observou-se que o melhor revestimento foi obtido quando se sintetizou um xerogel na proporção de 25% de precursor orgânico em presença de CTAB. Na aplicação em química ambiental o material híbrido foi enxertado em uma sílica comercial revestida com alumínio. Observou-se que esse material representa uma boa alternativa de adsorvente para a remoção do corante amarelo brilhante em soluções aquosas.

ABSTRACT

The Laboratory of Solids and Surfaces of UFRGS have devoted special attention to development of new hybrid materials and innovative applications. One of the new hybrid materials developed was a silica based material containing the 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane group. In the present thesis were studied changes in the synthesis conditions, aiming to obtain materials with new properties and applications. It was explored the viability to use these hybrid materials as anticorrosion coating for metals and also as adsorbent for organic dyes with environmental interest. From the obtained results, it was observed that the choice of synthesis method is fundamental. Searching for new anticorrosion coatings for copper metal surfaces, three different hybrid xerogels were prepared varying the molar proportions of the organic and inorganic precursors, as well as the addition of surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). It was observed that the best coating was attained for xerogel with 25% organic precursor in the presence of CTAB. For environmental application, the hybrid material was grafted on commercial silica previously covered with aluminum. This material is an alternative for adsorption and removal of brilliant yellow in aqueous solutions.

Introdução

1. Introdução

Nos últimos anos, a possibilidade de produzir novos compostos que combinam materiais orgânicos e inorgânicos para melhorar as propriedades ou mesmo para a obtenção de propriedades diferenciadas e únicas, tornou-se cada vez mais atraente para a pesquisa da ciência dos materiais¹⁻⁵.

O Grupo de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS desde sua criação em 1999 tem dedicado atenção especial aos materiais híbridos orgânico-inorgânicos obtidos pelo método sol-gel de síntese, sendo que podem ser destacadas algumas contribuições científicas importantes nesse período. Foi desenvolvido um método de síntese para precursores moleculares organosilanos não disponíveis comercialmente⁶, o que possibilitou a síntese de novos materiais híbridos com variados grupos orgânicos⁷⁻¹¹. Houve uma grande contribuição para a elucidação da influência dos parâmetros experimentais de síntese de materiais híbridos nanoestruturados, como temperatura de gelificação, tipo de catalisador, quantidade de água, etc^{9,12,13}. Em decorrência da experiência que foi sendo adquirida na área, foram desenvolvidos vários materiais híbridos com diferentes configurações e texturas que possibilitaram sua aplicação, em: materiais adsorventes¹⁴⁻¹⁸, catalisadores^{19,20}, carreadores de fármacos^{21,22}, dispositivos ópticos²³⁻²⁵ e eletroquímicos²⁶.

Do mesmo modo, a caracterização das propriedades físicas e químicas destes materiais híbridos tem assumido um papel relevante para determinar possíveis aplicações. Neste contexto, a preparação e caracterização de um xerogel híbrido à base de sílica que contém o grupo [cloreto de 1-azônia-4-azabicyclo [2.2.2] octano foram previamente relatadas²⁷. Características importantes deste xerogel são: a sua alta solubilidade em água e capacidade de aderir em várias superfícies contendo grupos Si-OH ou Al-OH. Quando o conteúdo inorgânico em matrizes foi aumentado, uma diminuição da solubilidade foi observada.

Mais recentemente, com o desenvolvimento de um novo precursor organosilano, o cloreto de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano²⁸ representado na

Figura 1, foi possível sintetizar híbridos derivados desse organosilano que apresentam propriedades interessantes, tais como estabilidade térmica e uma auto-organização anisotrópica que induz birrefringência óptica quando o conteúdo orgânico adicionado no processo de síntese foi acima de 60%. Além disso, o material pode agir como um trocador de ânions, o que permitiu a sua utilização como adsorvente e dispositivos eletroquímicos¹⁵. Esse material foi também aplicado como revestimento protetor de corrosão de metais em solução em meio aquoso contendo íons cloreto²⁹.

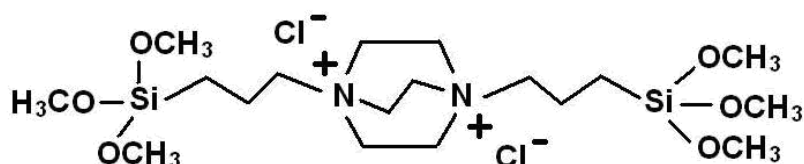


Figura 1. Estrutura do precursor organosilano cloreto de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano

É importante destacar que o Grupo de Pesquisa também foi pioneiro no desenvolvimento de materiais híbridos do tipo ponte, com organização nanoestrutural bidimensional, onde a auto-organização³⁰⁻³³ é imposta pela presença de grupos orgânicos carregados. Os relatos que havia na literatura sobre híbridos auto-organizados relacionavam sempre a organização à presença de grupos orgânicos neutros com cadeias rígidas³⁴⁻³⁶. Além disso, atualmente estão sendo desenvolvidas pesquisas visando a utilização do silsesquioxano duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano na estabilização de nanopartículas metálicas.

Tendo em vista as características dos materiais híbridos obtidos a partir desse organosilano e considerando que até o momento somente nosso laboratório tem estudado esse sistema, considera-se importante a ampliação das aplicações desse material. Portanto, é nesse contexto que esse trabalho se insere, na busca de novas aplicações bem como no desenvolvimento desse material híbrido com características melhoradas, a partir da adição de novos componentes, tais como agentes tensoativos.

Objetivos

2. Objetivos

- Desenvolver materiais híbridos à base de sílica contendo o grupo 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano que apresente características inovadoras, químicas ou microestruturais, através da adição de novos componentes no processo de síntese sol-gel, tais como, agentes tensoativos.

- Explorar a viabilidade da utilização desses materiais híbridos, em revestimentos anticorrosivos para metais e como adsorventes de corantes orgânicos de interesse ambiental.

Revisão Bibliográfica

3.1 – Materiais híbridos

3.1.1 – Tipos de materiais híbridos

3.2 – Silsesquioxanos

3.3 – Aplicações de organosilanos como revestimentos anticorrosivos de materiais metálicos

3.3.1 – Técnica de Espectroscopia de impedância eletroquímica

3.4 – Remoção de corantes em efluentes aquosos

3.4.1 – Tratamentos dos modelos cinéticos e de equilíbrio de adsorção

3.4.2 – Modelos cinéticos de adsorção

3.4.3 – Modelos de isotermas de adsorção

3. Revisão Bibliográfica

3.1 – Materiais híbridos

Os materiais híbridos que combinam, a nível molecular ou nanométrico, os componentes orgânicos e inorgânicos são chamados de materiais híbridos orgâno-inorgânicos³⁷ ou xerogéis híbridos, quando esses são sintetizados pelo método sol-gel, em condições normais de temperatura e pressão. Esses materiais além de combinarem de forma sinérgica suas propriedades físico-químicas, ainda apresentam a grande vantagem de oferecer a possibilidade de se obter novas propriedades, propiciando assim, aplicações inovadoras³⁸⁻⁴¹.

Quando esses materiais apresentam como componente inorgânico a sílica, são chamados de híbridos à base de sílica, que são muito importantes. Isto porque, se tem um maior controle dos processos químicos envolvidos durante as reações de gelificação (reações de hidrólise e condensação do método sol-gel), pois os precursores alcóxidos de silício apresentam cinética lenta nas suas reações, o que possibilita interferir no sistema de forma a modificar as propriedades finais dos materiais.

Em virtude das reações de gelificação desses alcóxidos serem bastante lentas, também é comum o uso de catalisadores nesses processos. Esses catalisadores são geralmente classificados em dois tipos: ácidos e básicos. Quando é utilizado um catalisador ácido, para valores muito baixos de pH, os materiais resultantes geralmente apresentam estrutura microporosa, apresentando uma matriz compacta com baixo volume de poros e com tamanho de poros menor que 2 nm de diâmetro⁴²⁻⁴⁴. Utilizando-se a catálise básica, observa-se a formação de partículas primárias esféricas, resultando em uma matriz com maior porosidade, apresentando geralmente poros de 2 a 50 nm, caracterizando assim, um material mesoporoso.

Nos híbridos à base de sílica, outro catalisador que tem sido muito utilizado e tem

se mostrado muito eficiente para o processo de gelificação, é o ânion fluoreto, que pode ser utilizado como ácido fluorídrico (HF) ou fluoreto de sódio (NaF). E nesse caso, a catálise será nucleofílica. Embora seu mecanismo de atuação não seja completamente compreendido, sabe-se que o fluoreto, por ser um ânion muito pequeno, difunde-se facilmente no sistema, iniciando assim o processo, através de um ataque nucleófilo ao silício¹³.

3.1.1 – Tipos de materiais híbridos

Os materiais híbridos classificam-se em duas classes: materiais híbridos I e II. Os híbridos da classe I apresentam o componente orgânico adsorvido à rede inorgânica por forças intermoleculares do tipo Van der Waals ou ligações de hidrogênio. Nos híbridos da classe II são utilizados no processo precursores do componente orgânico, que são organossilanos polimerizáveis que apresentam grupo orgânico ligado diretamente ao silício, em ligação Si-C não hidrolisável⁴⁵⁻⁴⁶. Esses híbridos podem ser divididos em dois tipos, materiais híbridos em forma pendente ou em ponte.

Os materiais híbridos da classe II, além de adsorventes de metais⁴⁷, também têm sido usados na adsorção de compostos orgânicos de interesse ambiental⁴⁸⁻⁵⁰, em processos de microextração em fase sólida⁵¹⁻⁵⁶, revestimentos protetores^{57,58}, trocadores iônicos⁵⁹⁻⁶² e filmes^{63,64}.

3.2 – Silsesquioxanos

São chamados de silsesquioxanos os materiais obtidos quando no processo de gelificação não são adicionados precursores do componente inorgânico, um ortossilicato de tetra-alkila, mas somente adicionado organossilanos como precursores do componente orgânico.

Os silsesquioxanos apresentam fórmula geral ($\text{RSiO}_{1,5+n}\text{H}_{2n}$), onde n está inversamente relacionado com o grau de reticulação. Quando esses materiais têm uma razão de 1:5 para oxigênio e silício^{35,65,66}, a reticulação é completa e são chamados de polisilsesquioxanos. Porém, os silsesquioxanos são estruturas oligoméricas, que nem sempre estarão completamente reticuladas, e o grau dessa reticulação dependerá do tamanho da cadeia orgânica do grupo R dos precursores, bem como, da flexibilidade dessa cadeia e de seus efeitos eletrônicos. Assim como os materiais híbridos, os silsesquioxanos também podem ser do tipo pendente ou ponte. Quando são do tipo pendente apresentam um grupo orgânico para cada átomo de silício, enquanto que, para os do tipo ponte essa relação é menor que 1 e será tanto menor quanto maior o número de átomos de silício ligados ao grupo orgânico⁶⁶.

Os silsesquioxanos são materiais híbridos orgânico-inorgânico e a possibilidade de desenvolver novas propriedades a partir desta combinação atrai o interesse de diversas áreas. Suas aplicações podem ser encontradas em áreas como ciência dos materiais, química de coordenação, catálise, eletroquímica, biomedicina, entre outras. Zeng e colaboradores⁶⁷ estudaram ftalatos modificados com silsesquioxanos e observaram que esses materiais apresentaram uma melhoria nas suas propriedades térmicas e mecânicas. Fong e colaboradores⁶⁸ avaliaram a incorporação dos silsesquioxanos em resinas utilizadas em restaurações dentárias, e os mesmos mostraram que a adição de uma pequena quantidade de silsesquioxano contendo ligantes metacrilato melhora significativamente as propriedades mecânicas dessas resinas.

3.3 – Aplicações de organosilanos como revestimentos anticorrosivos de materiais metálicos

Filmes de organosilanos obtidos pelo método sol-gel de síntese têm sido muito investigados durante a última década como alternativas promissoras para a prevenção e o combate à corrosão de materiais, tais como, ligas metálicas e metais, especialmente alumínio, magnésio, ferro e cobre⁶⁹⁻⁷⁶. O cobre pode sofrer corrosão

facilmente em ambientes agressivos contendo ânions sulfato, cloreto e nitrato e também em soluções aeradas.

Recentemente foi verificado^{77,78} que o desempenho anticorrosivo de filmes formados por organosilanos em ponte é superior em comparação a filmes formados por organosilanos na forma pendente. Van Ooij e colaboradores⁷⁹ estudaram as propriedades relacionadas à proteção contra corrosão que os filmes de organosilanos pendentes e organosilanos em ponte proporcionam quando depositados sobre a superfície de aço e alumínio. Os autores observaram que os organosilanos em ponte, tais como o bis[3-(trietoxisililpropil)]etano e o bis-[3-(trietoxisililpropil)]tetrasulfeto, aumentam a resistência à corrosão quando comparados com organosilanos pendentes⁸⁰. Em aços galvanizados, a velocidade de corrosão em meio de cloreto de sódio (NaCl) também foi estudada, sendo observada uma considerável redução no processo de corrosão quando foi utilizado o organosilano em ponte^{73,74,81}.

Além disso, a presença de alguns aditivos nesses filmes pode aumentar a inibição do processo de corrosão por pites^{75,82,83}. Dentre esses compostos, o benzotriazol (BTA) e seus derivados são considerados inibidores muito eficazes para prevenir a corrosão do cobre e suas ligas em condições rigorosas⁸⁴.

Além desses inibidores tradicionais, as aplicações de efeito sinérgico na área de corrosão foram observadas quando os surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), dodecilsulfato de sódio (SDS) e Tween 80 foram adicionados nos filmes de organosilanos⁸⁵. A presença desses surfactantes pode causar um aumento na resistência à corrosão do cobre e promover a formação de filmes não ordenados⁸².

Os surfactantes são agentes ativos de superfície, também chamados de espécies anfifílicas ou detergentes. Eles são capazes de diminuir a tensão superficial do meio e/ou a tensão interfacial com outras fases. A cadeia dos surfactantes é constituída de duas partes distintas, a parte liofílica (solúvel em fluido específico) e a parte liofóbica (insolúvel). Quando o fluido é a água, tais partes são denominadas de hidrofílica (cabeça) e hidrofóbica (cauda).

Dentre as suas características, a principal relaciona-se à tendência desses surfactantes em formar agregados em vários solventes. Esses agregados são denominados de micelas. Essas micelas formam-se a partir de uma determinada concentração do surfactante, denominada de concentração micelar crítica (CMC). Para medir a CMC dos surfactantes vários parâmetros podem ser usados, tais como, tensão superficial da água, condutividade, espalhamento de luz, pressão osmótica e absorção de corantes. A redução da área de contato entre as cadeias hidrofóbicas presentes no surfactante e a água é considerada a força-motriz para a formação das micelas. A maioria dos surfactantes é monovalente, e o contra-íon desempenha um papel fundamental em suas propriedades físico-químicas. Por sua vez, surfactantes catiônicos, como no caso do CTAB, geralmente apresentam um haleto ou um metil sulfato como contra-íon^{86,87}.

Considerando-se os filmes de organosilanos, outras melhorias na inibição da corrosão do cobre podem ser feitas alterando-se o pré-tratamento do substrato e as condições de deposição do filme, que desempenham um papel principal nas características do filme formado⁸⁸. Uma técnica bastante utilizada na caracterização eletroquímica nesses trabalhos é a espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.3.1 – Técnica de Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica envolve a aplicação de uma pequena perturbação de potencial e/ou de corrente a um sistema eletroquímico. É uma técnica que apresenta muitas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua. Dentre as principais vantagens destacam-se: a utilização de sinais de pequena amplitude, que não perturbam as propriedades do eletrodo; a resistência de polarização e a capacidade da dupla camada poder ser medidas em uma única vez e além disso, apresenta a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.

A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente senoidal, pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. Se uma onda senoidal de potencial dada por:

$$E = A \sin \omega t \quad 1)$$

é sobreposta à polarização de um sistema em um ponto dado pelas coordenadas (E,I), a corrente resultante também terá uma forma senoidal com valor dado por:

$$I = A (\sin \omega t + \Phi) \quad 2)$$

Onde:

A é a amplitude da onda

ω a frequência angular

Φ é o ângulo de diferença de fase entre as ondas de potencial e de corrente

Denomina-se impedância a relação entre o potencial aplicado e a corrente resultante, e é definida por:

$$Z = E/I \quad 3)$$

Medidas de impedância que apresentem diferenças de fase e de amplitude entre o sinal aplicado e o sinal de resposta permitem a análise de processos na superfície do eletrodo, que são relacionados a fenômenos de cinética da dupla camada, reações homogêneas acopladas e difusão.

3.4 – Remoção de corantes em efluentes aquosos

A atividade industrial gera grandes volumes de espécies perigosas em seus efluentes de águas residuais⁸⁹. Dentre estas espécies, os corantes representam uma classe de compostos indesejáveis que exigem tratamento especial, devido ao fato de que a presença destes compostos na água reduz a penetração da luz, impedindo ou prejudicando o processo de fotossíntese⁹⁰. Além disso, as águas coloridas são esteticamente desagradáveis para consumo e outros fins⁹¹. Outra característica dos corantes é que sua presença em águas pode afetar os seres humanos, causando alergias, dermatites, irritações na pele, câncer e mutagenicidade⁹²⁻⁹⁴. Portanto, o processo de purificação é necessário antes de lançar os efluentes industriais contendo vestígios de corantes para o ambiente^{90,91}.

Encontram-se na literatura vários trabalhos relacionados à utilização de corantes e os processos de remoção dos mesmos em efluentes aquosos. A maior parte dos corantes fabricados destina-se à indústria têxtil, mas as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, de tintas e plásticos também utilizam grandes quantidades⁹⁵. Os corantes são classificados em: diretos, dispersos, reativos, solventes, de enxofre, ácidos e catiônicos.

- Corantes diretos: são principalmente usados para tingir algodão, papel, couro e nylon. São insolúveis em água.

- Corantes dispersos: são usados principalmente para tingimento de nylon, celulose e fibras acrílicas. Também são insolúveis em água.

- Corantes reativos: são usados para colorir algodão e celulose.

- Corantes solventes: são corantes insolúveis em água e normalmente pouco polares ou apolares. São usados em plásticos, óleos, lubrificantes e ceras.

- Corantes de enxofre, são usados principalmente em algodão e são altamente insolúveis em água.

- Corantes ácidos: apresentam grupo aniônico. São usados para colorir papel,

couro, tintas para cartuchos de impressoras jato de tinta, seda, entre outros. Esses corantes são hidrossolúveis.

- Corantes catiônicos: apresentam grupo catiônico, ligam-se através de ligações iônicas com grupos de carga oposta. São usados para colorir papel, poliésteres modificados e coloração de células. São também hidrossolúveis⁹⁵⁻⁹⁷.

Diferentes adsorventes têm sido propostos para a remoção de corantes a partir de soluções aquosas^{98,99}. Um bom adsorvente é aquele que possui um grande número de sítios ativos disponíveis para a interação com a espécie de interesse. Com o objetivo de aumentar a quantidade de sítios ativos e com isto aumentar a capacidade de adsorção, alguns adsorventes podem ter suas superfícies modificadas quimicamente¹⁰⁰. Entre estes adsorventes, estão sendo empregadas com sucesso sílicas modificadas com grupos orgânicos para remoção de corantes^{101,102}.

Dentre os vários métodos de remoção de corantes em efluentes aquosos, podem-se destacar os tratamentos físicos, químicos e biológicos. Recentemente, no tratamento de águas residuais tem sido testadas novas tecnologias para a remoção de corantes, principalmente sintéticos, pois esses corantes normalmente são altamente resistentes à luz e a agentes oxidantes moderados.

Em decorrência da crescente preocupação com a contaminação desses efluentes, além dos métodos clássicos, tem-se utilizado também o processo de adsorção para a remoção de corantes. Este processo apresenta a grande vantagem de ser ativo em tipo de interface, tais como solução-sólido, gás-sólido, solução-solução e solução-gás^{103,104}. O processo de adsorção pode ser classificado em físico e químico. A adsorção física é reversível, rápida e não-específica. Também é conhecida como fisiossorção. Neste processo o tipo de força atuante é do tipo Van der Waals.

A adsorção química é um processo específico, as forças predominantes entre as moléculas de corante e a superfície do adsorvente são geralmente covalentes. Também é designada como quimissorção^{96,105}. A capacidade de adsorção depende tanto das características químicas e físicas do adsorvente como das propriedades do adsorvato¹⁰⁶. Sabe-se que a mesma é afetada por vários fatores, tais como: pH do meio, tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, massa do adsorvente e concentração inicial¹⁰⁷. Para a aplicação do processo de adsorção faz-se necessário além do conhecimento dos parâmetros já citados, o uso de modelos matemáticos do comportamento da cinética e do equilíbrio de adsorção.

No presente trabalho utilizou-se o corante amarelo brilhante que é um corante azo orgânico, utilizado principalmente em impressoras de cartuchos de tinta. Portanto, existe um interesse real na sua remoção de soluções aquosas. Vários métodos têm sido desenvolvidos para remoção de corantes sintéticos de águas e águas residuais, com o objetivo de diminuir o seu impacto na ambiente. O procedimento mais barato e eficiente baseia-se na adsorção, com a espécie de corante a ser transferido a partir do efluente líquido para uma fase sólida, diminuindo sua concentração no efluente a um montante mínimo^{108,109}. Em seguida, o adsorvente pode ser regenerado ou guardado em local seco, longe do ambiente.

3.4.1 - Tratamentos de modelos cinéticos e de equilíbrio de adsorção

No presente trabalho utilizou-se o programa Microcal Origin 7.0, para o modelo de ajuste não-linear, dos modelos de equilíbrio e cinética de adsorção. A fim de comparar os resultados obtidos na escolha de um modelo ($q_{i \text{ modelo}}$) para descrever o comportamento real de adsorção com os valores obtidos experimentalmente ($q_{i \text{ experimental}}$), utilizou-se a função erro^{102,110} (F_{error}).

A função erro apresentada na Equação 4, compara ponto a ponto os dados

experimentais com aqueles obtidos pelo modelo ajustado. Os modelos que possuírem menor valor de (F_{error}) são os mais adequados para descrever o comportamento experimental. Para avaliação da função erro foi utilizada a planilha Excel.

$$F_{\text{error}} = \sqrt{\sum_i^p \left(\frac{q_{i \text{ modelo}} - q_{i \text{ experimental}}}{q_{i \text{ experimental}}} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{p-1} \right)} \quad 4)$$

Onde:

$q_{i \text{ modelo}}$ é capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado;

$q_{i \text{ experimental}}$ é a capacidade de adsorção obtida experimentalmente;

p é o número de pontos experimentais realizados.

Além disso, utilizou-se também o valor do coeficiente de determinação (R^2), fornecido pelo mesmo software, para se avaliar a qualidade do ajuste do modelo obtido aos pontos experimentais.

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (q_{i, \text{experimental}} - \bar{q}_{\text{experimental}})^2 - \sum_i^n (q_{i, \text{experimental}} - q_{\text{modelo}})^2}{\sum_i^n (q_{i, \text{experimental}} - \bar{q}_{\text{experimental}})^2} \quad 5)$$

$\bar{q}_{\text{experimental}}$ é a media de todos os valores de $q_{\text{experimental}}$

3.4.2 - Modelos cinéticos de adsorção

Para a remoção de corantes no tratamento de efluentes aquosos, o estudo cinético de adsorção é um fator muito importante, pois através dele são fornecidas informações a respeito do mecanismo de adsorção¹¹¹.

As cinéticas de adsorção são descritas por expressões desenvolvidas por Langergren^{112,113}. Vários modelos foram desenvolvidos para encontrar as constantes intrínsecas das taxas cinéticas de adsorção, sendo que um dos modelos de maior simplicidade utilizado é o de pseudo-primeira ordem, representado pela Equação 6.

$$\frac{dq}{dt} = k_f \cdot (q_e - q_t) \quad 6)$$

Onde:

q_t é a quantidade de adsorvato removido no tempo t em (mg g^{-1})

q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})

k_f é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

t é o tempo de contato em minutos.

A integração da equação (6) com as condições iniciais $q_t = 0$ em $t = 0$, e $q_t = q_t$ em $t = t$ acarreta em:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad 7)$$

Após o rearranjo da equação assumindo uma forma não linear de cinética de pseudo-primeira ordem, temos:

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_f \cdot t)] \quad 8)$$

Para cinéticas que obedecem a comportamentos de pseudo-segunda ordem temos a forma da equação expressa por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s \cdot (q_e - q_t)^2 \quad 9)$$

Onde:

k_s representa a constante da taxa de pseudo-segunda ordem dada em $(g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$.

Integrando a equação (9) com condições iniciais $q_t = 0$ em $t = 0$, e $q_t = q_t$ em $t = t$ fornece a seguinte expressão¹¹⁴:

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_s \cdot t} \quad 10)$$

A taxa da adsorção inicial h_o (expressa em $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) pode ser obtida em valores de tempo próximos a zero.

$$h_o = k_s \cdot q_e^2 \quad 11)$$

Para a cinética de quimiossorção e processos de adsorção lenta¹¹⁵, a equação de Elovich¹¹⁶ tem sido muito aplicada, pois apresenta resultados satisfatórios nesses processos. Esta equação cinética é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorvente é heterogênea e é representada na equação 12:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad 12)$$

Integrando a equação (12) para condições, $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ para $t = t$, nos fornece a equação:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \cdot \text{Ln}(t_0) \quad 13)$$

Onde:

α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

β é o fator relacionado com a extensão de superfície coberta e a energia de ativação envolvida na quimiossorção (g mg^{-1})

t_0 é obtido pela expressão a seguir:

$$t_0 = 1/\alpha\beta \quad 14)$$

Para grandes valores de t a equação cinética pode ser simplificada como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t) \quad 15)$$

Segundo a literatura a maioria dos trabalhos de adsorção utilizam os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Porém, para a determinação dos parâmetros cinéticos em sistemas contendo modificações nas taxas de adsorção em função do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, concentração inicial do adsorvato, bem como determinações de cinéticas contendo ordens de adsorção fracionarias, são necessários maiores esclarecimentos na literatura. Dessa maneira, foi proposta uma equação alternativa (16) de ordem fracionaria^{111,117}. Onde é feita uma adaptação da função exponencial de Avrami.

$$\alpha = 1 - \exp[-(k_{AV} \cdot t)]^n \quad 16)$$

Onde:

α é a fração de adsorção (q_t/q_e) no tempo t

k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1})

n é a ordem fracionária de reação relacionada ao mecanismo de adsorção.

Substituindo o valor de α na equação 16, a equação de cinética de Avrami pode ser escrita como:

$$q_t = q_e \cdot \{1 - \exp[-(k_{AV} \cdot t)^n]\} \quad 17)$$

O modelo de difusão intra-partícula¹¹⁸ avalia a possibilidade da resistência da difusão intra-partícula afetar a cinética do processo de adsorção.

$$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad 18)$$

Onde:

k_{id} é a taxa de difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$)

C é a constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg g^{-1})

Quando se constrói um gráfico de q_t em função de \sqrt{t} espera-se um comportamento linear. Entretanto, às vezes o processo é regido por múltiplas retas, indicando que a cinética de adsorção apresenta múltiplas taxas de adsorção.

3.4.3 - Modelos de isotermas de adsorção

Neste trabalho, foram testados quatro modelos de isotermas de adsorção: Modelo de Langmuir¹¹⁹, Freundlich¹²⁰, Sips¹²¹ e Redlich-Peterson¹²². Sabe-se que uma das principais características de um adsorvente deve ser a quantidade de adsorvato que este pode adsorver, e esta determinada quantidade normalmente é calculada a partir das isotermas de adsorção⁹⁷.

A capacidade de adsorção no equilíbrio (dado por isotermas) é um parâmetro indispensável para comparações quantitativas do comportamento de adsorção para diferentes sistemas adsorvato-adsorvente ou para diferentes condições em qualquer sistema. Através do conhecimento dos parâmetros de isotermas de equilíbrio, podem-se obter informações sobre o mecanismo de adsorção e propriedades superficiais, bem como, afinidade do adsorvente.

O modelo de isoterma de Langmuir é baseado nas seguintes proposições¹²⁸.

Os adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo bem definido de sítios; um sítio ativo somente interage com uma espécie de adsorvato; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não ocorrem interações entre as espécies de adsorvatos.

A isoterma de Langmuir é dada pela equação:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad 19)$$

Onde:

C_e (mg L^{-1}) é a concentração do sobrenadante após o sistema ter entrado em equilíbrio

K_L é a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1})

Q_{max} é a capacidade de adsorção máxima do material (mg g^{-1}) assumindo uma monocamada de adsorvato sobre o adsorvente.

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com a concentração do adsorvato. Esse comportamento é amplamente aplicado a sistemas heterogêneos.

Esse modelo segue um comportamento exponencial dado pela equação:

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad 20)$$

Onde:

K_F é a constante relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$]

n é o expoente de Freundlich (adimensional).

O modelo de Sips, é uma combinação dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo de Sips segue a equação:

$$q = \frac{Q_{\text{max}} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n}} \quad 21)$$

Onde:

K_S é a constante de afinidade de Sips ($\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$

Q_{max} é a capacidade de adsorção máxima (mg g^{-1}).

Em baixas concentrações de adsorvato esse modelo assume a forma de Freundlich, enquanto que em altas concentrações a forma assumida é de adsorções em monocamadas, características do comportamento previsto para o modelo de Langmuir.

O modelo de isoterma de Redlich-Peterson é estabelecido pela equação empírica 22:

$$q = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g} \quad \text{na qual} \quad 0 < g \leq 1 \quad (22)$$

Onde:

K_{RP} e a_{RP} são as constantes de Redlich-Peterson, dadas em $(L \cdot g^{-1})$ e $(mg \cdot L^{-1})^{-g}$
 g é um número adimensional nomeado por expoente de Redlich-Peterson, cujo valor deve ser entre zero e 1.

Essa equação é reduzida para uma forma linear de isoterma caso ocorra baixa área de cobertura ($g = 0$), ou à equação da isoterma de Langmuir com $g = 1$.

Parte Experimental

4.1 – Sínteses

4.1.1 – Síntese do precursor orgânico cloreto de 1,4-bis-(3-propiltrimetoxisilil)diazoniabicyclo [2.2.2]octano

4.1.2 – síntese do silsesquioxano cloreto de 1,4-bis-(propil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano

4.1.3 – Sínteses dos xerogéis híbridos em ponte

4.1.4 – Sínteses dos xerogéis híbridos em ponte contendo o tensoativo CTAB

4.2 – Imobilização do Dabcosil na superfície de sílica comercial recoberta com alumínio

4.2.1 – Recobrimento da matriz de sílica com alumínio pelo método enxerto

4. Parte Experimental

4.1 – Sínteses

4.1.1 - Síntese do precursor orgânico cloreto de 1,4-bis-(3-propiltrimetoxisilil)diazoniabicyclo [2.2.2]octano

Inicialmente, dissolveu-se 10 mmols (1,1217 g) de 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (dabco) em 20 ml de dimetilformamida (DMF) e adicionou-se 16 mmols (3,71 ml) de 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS). Esta mistura foi deixada por 72 h em atmosfera de argônio e mantida a 75 °C. Após este período, foi obtido um sólido branco, que foi lavado com metanol e secado em estufa a 70 °C por 2 h. O sólido resultante é o precursor orgânico, o cloreto de 1,4-bis-(3-propiltrimetoxisilil)diazoniabicyclo [2.2.2] octano, que será daqui em diante designado como $(R_2\text{dabco})\text{Cl}_2$.

4.1.2 - Síntese do cloreto de 1,4-bis-(propil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano silsesquioxano

Sob agitação e aquecimento de 60 °C, dissolveu-se 3,06 g do precursor orgânico $(R_2\text{dabco})\text{Cl}_2$ em uma mistura contendo 25 ml de formamida, 0,65 ml de água e 0,1 ml de HF (48 %). Esta solução foi mantida em repouso por 30 dias em temperatura em torno de 40 °C, em recipiente tampado mas sem vedação, para gelificação e evaporação dos solventes. O sólido obtido foi lavado com etanol e seco a 90 °C por 2 h e designado como Dabcosil ou D100 (pois contém 100% de precursor orgânico).

4.1.3 - Sínteses dos xerogéis híbridos em ponte²⁸

Para obtenção dos xerogéis híbridos em ponte, três amostras foram sintetizadas a partir da obtenção do precursor orgânico $(R_2dabco)Cl_2$. Iniciou-se a síntese preparando-se soluções do precursor orgânico com diferentes quantidades de formamida e 0,1 mL de ácido fluorídrico (HF). Sob constante agitação, foi adicionada uma solução de tetraetilortossilicato (TEOS) pré-hidrolisado em etanol e água, ao precursor, e esta mistura foi deixada em repouso durante 30 dias a 40 °C, em recipientes tampados, porém não vedados, para gelificação e evaporação dos solventes. Após, o sólido formado foi moído, lavado com etanol e secado em estufa a 90 °C por 2 horas. Os xerogéis obtidos foram designados como: D15 (contendo 15 % de precursor orgânico e 85 % de precursor inorgânico), D25 (25 % de precursor orgânico e 75 % de inorgânico) e D40 (40 % de precursor orgânico e 60 % de inorgânico). As soluções usadas nas sínteses estão descritas na Tabela I.

Tabela I. Soluções usadas nas sínteses dos xerogéis híbridos em ponte

Amostra	% molar $(R_2dabco)Cl_2$			formamida ml	H ₂ O ml	TEOS		H ₂ O ml	etanol ml
	%	mmol	g			mmol	ml		
D15	15	2,25	1,15	25,00	0,90	12,75	2,90	0,30	7,00
D25	25	4,50	2,29	25,00	1,50	13,50	3,10	0,30	7,00
D40	40	4,80	2,45	25,00	0,75	7,20	1,60	0,30	7,00

4.1.4 - Sínteses dos xerogéis híbridos em ponte contendo o tensoativo (CTAB)

Para a obtenção dos xerogéis híbridos em ponte, em presença do tensoativo brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), foram propostos dois métodos diferentes para as sínteses desses materiais, conforme descrito a seguir.

- **Síntese 1:** Nesse método de síntese, a adição do tensoativo CTAB ocorreu na etapa de pré-hidrólise do TEOS, mediante o processo sol-gel.

Os xerogéis obtidos nesse processo de síntese (Figura 2) foram designados como D15-CTAB e D40-CTAB, respectivamente. Na Tabela II estão descritas as quantidades de CTAB que foram utilizadas e as demais quantidades de formamida, TEOS, água e etanol, são citadas na Tabela I.

Tabela II. Quantidade de precursor orgânico $(R_2dabco)Cl_2$ e CTAB, adicionados às sínteses dos xerogéis híbridos em ponte, contendo o tensoativo CTAB, síntese 1.

Amostra		% molar $(R_2dabco)Cl_2$		CTAB
		mmol	g	mmol
D15-CTAB	15	2,25	1,15	2,00
D40-CTAB	40	4,80	2,45	2,00

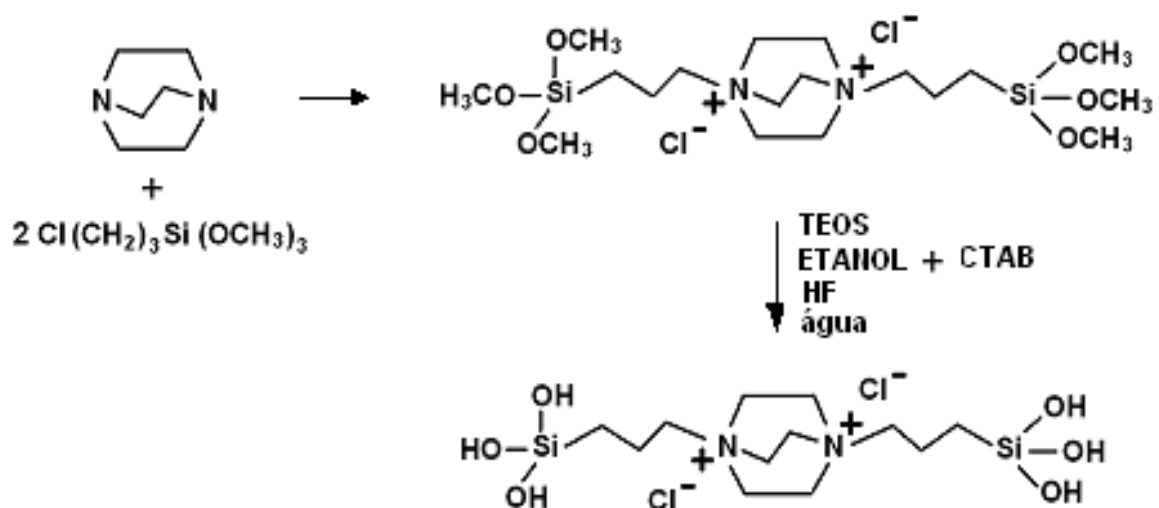


Figura 2. Esquema reacional para a obtenção dos xerogéis híbridos em ponte, contendo o tensoativo CTAB, síntese 1.

- **Síntese 2:** Promoveu-se, nesse método de síntese, uma modificação da síntese do precursor orgânico $(\text{R}_2\text{dabco})\text{Cl}_2$, adicionando-se ao balão reacional diferentes quantidades de CTAB.

Foram obtidos dois xerogéis híbridos, os quais foram designados como D25-1 e D40-4, para adições de 1 e 4 mmol de CTAB, respectivamente. Após esta modificação na síntese do precursor orgânico (Figura 3), seguiu-se o mesmo procedimento já descrito para obtenção dos xerogéis híbridos em ponte. Na Tabela III estão descritas as quantidades de CTAB que foram adicionadas sendo que as demais quantidades de formamida, TEOS, água e etanol, já foram descritas em 4.1.3.

Tabela III. Quantidade de precursor orgânico (R₂dabco)Cl₂ e CTAB, adicionados às sínteses dos xerogéis híbridos em ponte, contendo o tensoativo CTAB, síntese 2.

Amostra	% molar (R ₂ dabco)Cl ₂	% molar		CTAB
		mmol	g	
D25-1	25	4,50	2,29	1,00
D40-4	40	4,80	2,45	4,00

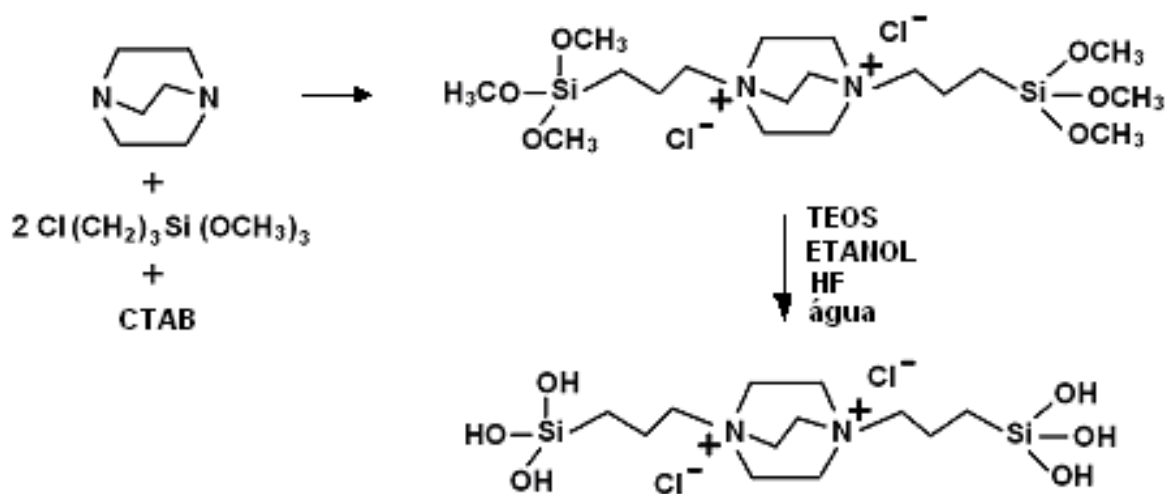


Figura 3. Esquema reacional da obtenção dos xerogéis híbridos em ponte, contendo o tensoativo CTAB, síntese 2.

4.2 – Imobilização do Dabcosil na superfície de sílica comercial recoberta com alumínio

4.2.1 - Recobrimento da matriz de sílica com alumínio pelo método enxerto

Dissolveu-se 4,37 g de isopropóxido de alumínio (Aldrich) em 50 mL de tolueno e adicionou-se 21,4 g de sílica gel (Merck), com partículas de 0.02 – 0.05 mm de diâmetro, previamente ativada a vácuo, por 8 h a 150 °C. Esta mistura foi mantida sob agitação mecânica em atmosfera de argônio por 24 h, à temperatura de refluxo do solvente. A sílica modificada foi filtrada sob atmosfera de argônio, usando um aparato tipo Schlenk, lavada com tolueno, etanol, água destilada e éter etílico. Este processo de lavagem foi feito exaustivamente. O produto resultante, designado como Al-SiO₂, foi secado sob vácuo por 4 h a 120 °C.

Para a imobilização do Dabcosil, promoveu-se a dissolução de 1,59 g do mesmo em 40 ml de água destilada a 60 °C, e em seguida adicionou-se 19 g de Al-SiO₂ à mistura obtida. Esta mistura foi mantida em repouso por 3 dias e finalmente a água foi secada sob vácuo à temperatura de 120 °C. Este material foi designado como Dabcosil-Al-SiO₂.

Técnicas de Caracterização

4.3.1 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

4.3.2 – Análise Elementar

4.3.3 – Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

4.3.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.3.5 – Análise termogravimétrica

4.3 - Técnicas de caracterização

4.3.1 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

A área específica do material foi determinada utilizando-se o método BET multipontos, e a distribuição do tamanho de poros foi obtida a partir do método BJH. As análises foram realizadas a partir de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, na temperatura de nitrogênio líquido. Para esta análise, as amostras foram previamente degaseificadas à 150 °C durante 2 horas. O instrumento utilizado para esta análise foi um aparato volumétrico, desenvolvido em nosso laboratório, que é constituído de uma linha de vácuo conectada a uma bomba de vácuo turbo molecular Edward. As medidas de pressões foram realizadas utilizando-se um barômetro capilar de mercúrio.

4.3.2 - Análise elementar

A análise elementar dos grupos orgânicos incorporados na matriz de Al-SiO₂ foi feita usando-se um Analisador CHN da Perkim Elmer modelo M CHNS/O 2400. As análises foram feitas em duplicata, e o material foi aquecido a 100 °C sob vácuo por 1 h.

A determinação da quantidade de cloreto, presente na amostra, foi realizada através do método potenciométrico, onde 0,100 g da amostra foram dispersos em 25 mL de uma solução de ácido nítrico (HNO₃) 0,1 mol L⁻¹. A quantidade de cloreto foi determinada por titulação com uma solução de nitrato de prata (AgNO₃) 0,01 mol L⁻¹, usando-se como eletrodo de prata como indicador e um eletrodo de calomelano saturado (Hg₂Cl₂) como referência.

4.3.3 – Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

Para a análise por EDS, o equipamento empregado foi o microscópio JEOL modelo JSM 5800 acoplado com um detector de energia dispersiva de raios X (EDS) da NORAN, com 20 KV de aceleração e 1200 vezes de ampliação. Inicialmente, a amostra foi dispersa num suporte de alumínio sobre uma fita condutora de dupla face, depois foi coberta com um filme de platina com o auxílio de um metalizador Baltec SCD 050.

4.3.4- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas em um equipamento JEOL modelo JSM 5800 a 20 KV, com um aumento que variou de 1000 a 2000 vezes, dependendo da amostra.

4.3.5 – Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada sob atmosfera de argônio e o equipamento utilizado foi da Shimadzu, modelo TA50. Os termogramas foram obtidos em uma velocidade de aquecimento de 20 °C min⁻¹ sob fluxo de nitrogênio, partindo da temperatura ambiente até 800 °C.

Aplicações

4.4.1 – Aplicação do filme do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano como revestimento anticorrosivo em superfícies metálicas de cobre

4.4.2 - Aplicação do silsesquioxano duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano, como um adsorvente alternativo para remover o corante amarelo brilhante presente em soluções aquosas

4.4.3 - Aplicação do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano sintetizado com o tensoativo CTAB como um adsorvente alternativo para remover o corante laranja reativo 16 presente em soluções aquosas

4.4 – Aplicações

4.4.1 – Aplicação do filme do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano como revestimento anticorrosivo em superfícies metálicas de cobre

4.4.1.1 - Medidas eletroquímicas

Para as medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos: o eletrodo de calomelano saturado, de referência um eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho. No eletrodo de trabalho foram utilizadas placas de cobre com 1 cm² de área exposta (revestidas com os três diferentes xerogéis híbridos sintetizados e placas sem revestimento, chamadas de cobre branco ou liga nua) e como eletrodo auxiliar usou-se uma fita de platina. Os ensaios eletroquímicos foram realizados com um equipamento AUTOLAB PGSTAT 30 FRA 2. As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram feitas sob controle potencioestático em uma faixa de frequência de 10 KHz até 10 mHz e com uma amplitude de voltagem senoidal de 10 mV. Todas as medidas de EIE foram feitas no potencial de circuito aberto do sistema.

4.4.1.2 - Preparação das superfícies metálicas de cobre

As placas de cobre utilizadas neste trabalho foram desengraxadas com álcool etílico e lavadas várias vezes com água destilada. Posteriormente, a superfície metálica foi polida com lixas de granulometria de 180, 400, 600 e 1200 µm e em seguida promoveu-se os processos de desengraxe com álcool etílico, lavagem com água destilada e secagem. Após as amostras foram submetidas a um pré-tratamento alcalino, onde ocorreu a imersão dos corpos de prova por 3 minutos em solução 0,5 mol L⁻¹ de NaOH, seguida de lavagem em água destilada e secagem sob ar quente.

4.4.1.3 - Método de deposição dos filmes dos xerogéis híbridos nas superfícies metálicas de cobre

Independentemente do filme do xerogel híbrido, o procedimento de deposição foi o mesmo para todos. As amostras, após o pré-tratamento alcalino, foram imersas em uma solução saturada do xerogel híbrido. Para o qual foram dissolvidos, sob constante agitação, 0,438 g em 20 mL de água destilada à temperatura de 40 °C durante 30 minutos. Seguiu-se então, o processo de cura do filme, sendo realizado em estufa a 60 °C durante 1 hora.

4.4.2 - Aplicação do silsesquioxano duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano, como um adsorvente alternativo para remover o corante amarelo brilhante presente em soluções aquosas.

4.4.2.1 – Adsorção de corante pelo Dabcosil-Al-SiO₂

Os estudos para avaliação do material Dabcosil-Al-SiO₂ como adsorvente, para remoção do corante amarelo brilhante em soluções aquosas, foram realizados em triplicata, usando-se o modo em batelada. Nestes experimentos, a quantidade de adsorvente variou de 20 a 200 mg. Foram adicionados em frascos de 50 mL, alíquotas de 20 mL de solução de diferentes concentrações (20 a 1000 mg L⁻¹) de corante. As suspensões obtidas foram agitadas por diferentes tempos, que variaram de 5 a 300 minutos, em temperaturas entre 25 e 50 °C. A faixa de pH foi ajustada entre 3 e 8, nos experimentos. Posteriormente, as misturas aquosas com o adsorvente foram centrifugadas a 3600 rpm por 10 minutos e depois foram retiradas alíquotas de 1 a 10 mL da solução sobrenadante. A concentração final do corante em cada solução foi determinada por espectrometria de absorção molecular na região do espectro visível.

As medições de absorvância foram realizadas 403 nm, onde a absorvância do corante é máxima. A quantidade e a remoção do corante, utilizando este material como adsorvente, foi calculada através da aplicação das equações 23 e 24, respectivamente:

$$q = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{m} \quad 23)$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{100 (C_o - C_e)}{C_o} \quad 24)$$

Onde:

q é a capacidade de adsorção de um adsorvente e é dada por mg g^{-1}

C_o é a concentração inicial do corante amarelo brilhante em contato com o adsorvente (mg L^{-1})

C_f é a concentração final, após o processo de adsorção (mg L^{-1})

C_e é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1})

V é o volume da solução do corante (L) em contato com o adsorvente

m é a massa do adsorvente (g)

4.4.3 - Aplicação do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano sintetizado com o tensoativo CTAB como um adsorvente alternativo para remover o corante laranja reativo 16 presente em soluções aquosas

Os estudos de adsorção para avaliação do xerogel híbrido sintetizado em presença do tensoativo CTAB (amostra D40-4), como adsorvente para remoção do corante laranja reativo 16 presente em amostras aquosas, foi realizado utilizando sistemas de adsorção em batelada. As adsorções foram realizadas em sistemas contendo soluções com o corante individualmente colocadas em contato com o adsorvente D40-4. Após, ocorrido o processo de adsorção, alíquotas do sobrenadante de cada sistema de adsorção foram recolhidas e analisadas por espectrofotometria de absorção molecular na região do espectro visível, utilizando um espectrofotômetro Fento 600S provido com cubetas de vidro. Foram realizadas medições de absorbância no comprimento de onda máximo do corante que foi 493 nm. A quantidade do corante adsorvido e a porcentagem de remoção de corante pelos adsorventes foram calculadas mediante a aplicação das equações 23 e 24.

Os experimentos de adsorção em batelada tiveram como objetivo investigar o comportamento deste xerogel híbrido sintetizado em presença do tensoativo CTAB para remover o corante presente em soluções aquosas, sob a influência de variações de parâmetros, tais como: tempo de contato, pH, massa de adsorvente e concentração inicial da solução do corante.

As soluções utilizadas nos procedimentos de adsorção foram obtidas através de diluições de soluções estoques contendo 5000 mg.L^{-1} do corante. O tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato foi efetivado em um agitador horizontal, TECNAL, operando na frequência de 150 rpm, e os tempos de agitação variando de 5 minutos a 6 horas. O objetivo deste experimento foi verificar o comportamento do xerogel híbrido como adsorvente, variando-se o tempo de agitação no qual ocorria o contato efetivo entre o adsorvente e o adsorvato. Para tal, foram colocados, conjuntos de misturas para agitar simultaneamente contendo condições idênticas de pH (3,5), massa de

adsorvente (40 mg), volume da solução contendo o corante (20 mL) e a concentração da solução do corante laranja reativo 16 (60 mg L^{-1}). Os dados desse experimento estão apresentados na Tabela IV.

Tabela IV. Parâmetros experimentais para adsorção do corante laranja reativo 16, utilizando o xerogel híbrido D40-4 como adsorvente. Condições: temperatura, $25 \text{ }^\circ\text{C}$; tempo de contato de 5 min a 6 h; pH fixado em 3,5; massa do adsorvente, fixada em 40,0 mg. A concentração da solução contendo o corante foi 60 mg L^{-1} e a absorvância inicial foi de 0,714 (5:10).

Experimento	Massa do adsovente (g)	Tempo	Absorvância final
1	0,0399	5 min	0,127
2	0,0399	10 min	0,092
3	0,0403	15 min	0,069
4	0,0402	17 min	0,061
5	0,0399	24 min	0,057
6	0,0398	30 min	0,047
7	0,0397	45 min	0,041
8	0,0401	1 h	0,030
9	0,0401	1,5 h	0,037
10	0,0401	2,0 h	0,055
11	0,0401	2,5 h	0,073
12	0,0397	3,0 h	0,074
13	0,0403	3,5 h	0,086
14	0,0402	4,0 h	0,102
15	0,0398	4,5 h	0,096
16	0,0401	5,0 h	0,112
17	0,0397	6,0 h	0,102

Também foi investigado o comportamento de adsorção sob variação do pH (Tabela V), pois este é um dos fatores mais importantes nos estudos de adsorção, sendo conhecido como efeito da acidez do meio. Diferentes espécies quando adsorvidas em diversos adsorventes apontam diferentes valores de pH adequados para adsorção. O efeito do pH inicial na capacidade de adsorção do corante foi avaliado na faixa de 3,0 a 8,0 (esses valores foram ajustados utilizando um pHmetro digital e soluções de HCl e NaOH 1 mol L⁻¹).

O estudo de dosagem do adsorvente para a remoção do corante a partir de solução aquosa foi realizado utilizando-se massas de adsorvente variando entre 20,0 e 200,0 mg e fixando a concentração inicial em 20 mg L⁻¹, o pH entre 3,5 e 4,0 e o volume das soluções de corante laranja reativo 16 foi 20 mL. Os parâmetros experimentais estão apresentados na Tabela VI.

Com o objetivo de determinar os modelos de equilíbrio de adsorção, realizou-se outro experimento onde o pH do meio foi de 3,5 - 4,0, a temperatura 25 °C, o tempo de contato foi 24 h, a massa de adsorvente 40 mg e a concentração da solução inicial contendo o corante laranja reativo 16 variou de 10 a 200 mg L⁻¹. Os experimentos 5 e 6 tiveram um fator de diluição da absorbância inicial de 5:10, os experimentos de 7 a 11 tiveram um fator de diluição da absorbância inicial de 2:10, enquanto que para os experimentos 12 e 13, o fator de diluição foi 1:10. (Tabela VII).

Tabela V. Parâmetros experimentais para o efeito da acidez do meio. Condições: temperatura de 25 °C; tempo de contato 4 h; pH de 3,0 a 8,0; massa do adsorvente 40,0 mg. A concentração da solução contendo o corante laranja reativo 16 foi fixada em 20 mg L⁻¹.

Experimento	Concentração do Corante inicial (mg L ⁻¹)	pH inicial	Massa de adsorvente (g)	pH final	Absorbância inicial	Absorbância final
1	20	3,00	0,0398	1,93	0,481	0,015
2	20	3,50	0,0400	3,36	0,463	0,013
3	20	4,00	0,0403	3,61	0,451	0,014
4	20	4,50	0,0399	4,36	0,456	0,015
5	20	5,00	0,0402	4,80	0,455	0,025
6	20	5,50	0,0398	5,36	0,466	0,223
7	20	6,00	0,0399	5,76	0,457	0,286
8	20	7,00	0,0402	6,18	0,457	0,299
9	20	8,00	0,0403	7,60	0,462	0,231

Tabela VI. Efeito da dosagem de adsorvente na capacidade de adsorção do corante laranja reativo 16 presente em soluções aquosas, utilizando como adsorvente o xerogel híbrido D40-4.

Experimento	Massa (g)	Absorbância inicial	Absorbância final	Concentração inicial (mg L ⁻¹)
1	0,0202	0,466	0,013	20
2	0,0298	0,466	0,010	20
3	0,0401	0,466	0,010	20
4	0,0498	0,466	0,011	20
5	0,0599	0,466	0,014	20
6	0,0697	0,466	0,021	20
7	0,0799	0,466	0,045	20
8	0,0899	0,466	0,074	20
9	0,0998	0,466	0,077	20
10	0,1200	0,466	0,099	20
11	0,1400	0,466	0,110	20
12	0,1601	0,466	0,111	20
13	0,1801	0,466	0,118	20
14	0,2000	0,466	0,122	20

Tabela VII. Efeito da concentração da solução inicial do corante laranja reativo 16 presente em soluções aquosas, utilizando como adsorvente o xerogel híbrido D40-4.

Experimento	Concentração	Massa	pH	Absorbância	Absorbância
	Inicial (mg L ⁻¹)	(g)	final	inicial	final
1	10,0	0,0398	3,79	0,249	0,106
2	20,0	0,0402	3,86	0,470	0,209
3	30,0	0,0397	3,75	0,693	0,188
4	40,0	0,0399	3,76	0,910	0,210
5	50,0	0,0397	3,77	0,564	0,243
6	60,0	0,0399	3,77	0,714	0,249
7	70,0	0,0402	3,78	0,322	0,252
8	80,0	0,0398	3,77	0,371	0,234
9	90,0	0,0397	3,80	0,413	0,280
10	100,0	0,0400	3,76	0,502	0,259
11	120,0	0,0403	3,75	0,556	0,220
12	150,0	0,0398	3,76	0,365	0,237
13	200,0	0,0398	3,77	0,475	0,252

Resultados e Discussão

5.1 – Caracterização dos xerogéis híbridos obtidos com e sem o tensoativo CTAB

5.2 – Aplicação do filme do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano como revestimento anticorrosivo em superfícies metálicas de cobre

5.3 – Aplicação do silsesquioxano duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano, como um adsorvente alternativo para remover o corante amarelo brilhante presente em soluções aquosas

5.4 - Aplicação do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano sintetizado com o tensoativo CTAB como um adsorvente alternativo para remover o corante laranja reativo 16 presente em soluções aquosas

5. Resultados e Discussão

5.1 – Caracterização dos xerogéis híbridos obtidos com e sem o tensoativo CTAB

As alterações nas propriedades texturais das amostras sintetizadas com 15 e 40% de conteúdo orgânico, contendo o surfactante CTAB, foram investigadas usando-se isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, EDS e MEV. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e as curvas de distribuição de tamanho de poros dos materiais sintetizados nesse trabalho com 2 mmol de CTAB, assim como as amostras D15 e D40 sintetizadas sem surfactantes (já investigadas em trabalhos anteriores pelo grupo de pesquisa²⁸), são mostradas nas Figuras 4 (A e B) e Figura 5 (A1 e B1).

Através dessas figuras, podemos observar que a adição deste surfactante no processo de síntese sol-gel (e sua posterior retirada, através de refluxo com etanol a 60 °C por 8 h) promoveu a formação de xerogéis com características bem diferenciadas, em comparação aos xerogéis sintetizados em sua ausência. Um aspecto importante foi a presença de poros com raios entre 2 e 6 nm, dentro da região de mesoporos, que vai de 2 a 50 nm de diâmetro.

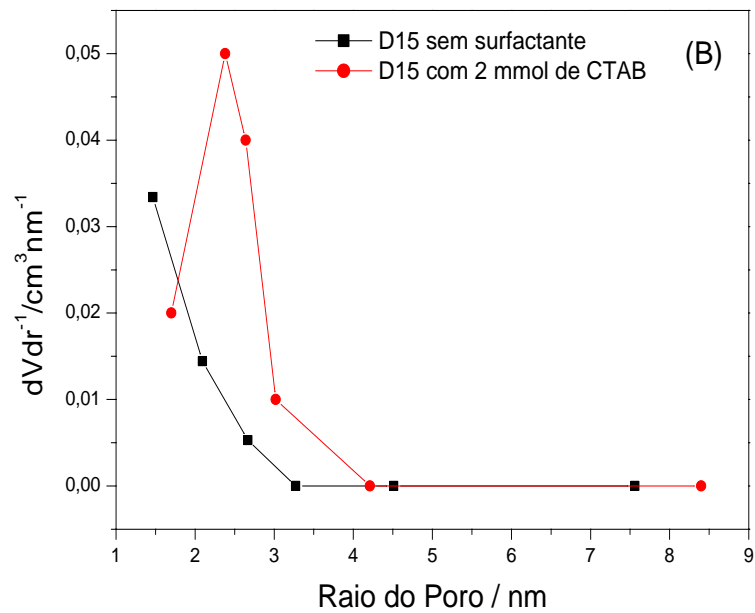
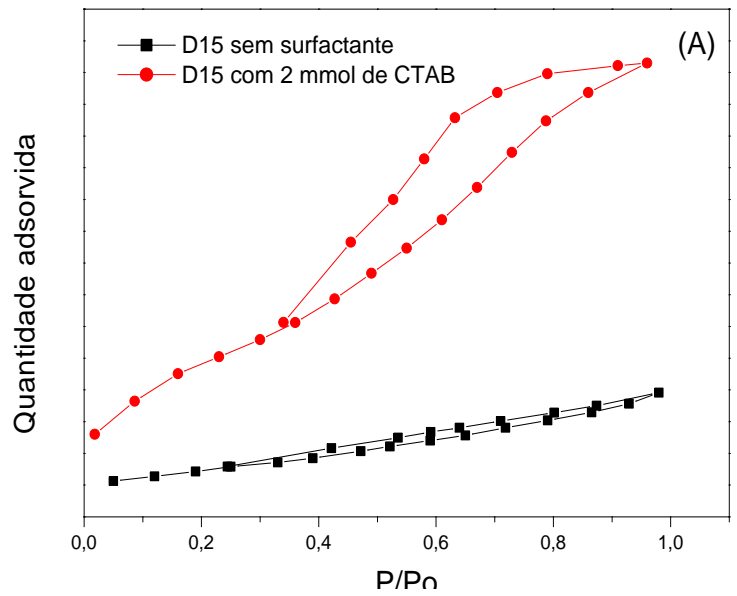


Figura 4. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (A) obtidas pelo método BET, e curvas de distribuição de tamanho de poros (B) obtidas pelo método BJH, das amostras dos xerogéis híbridos D15 com e sem CTAB.

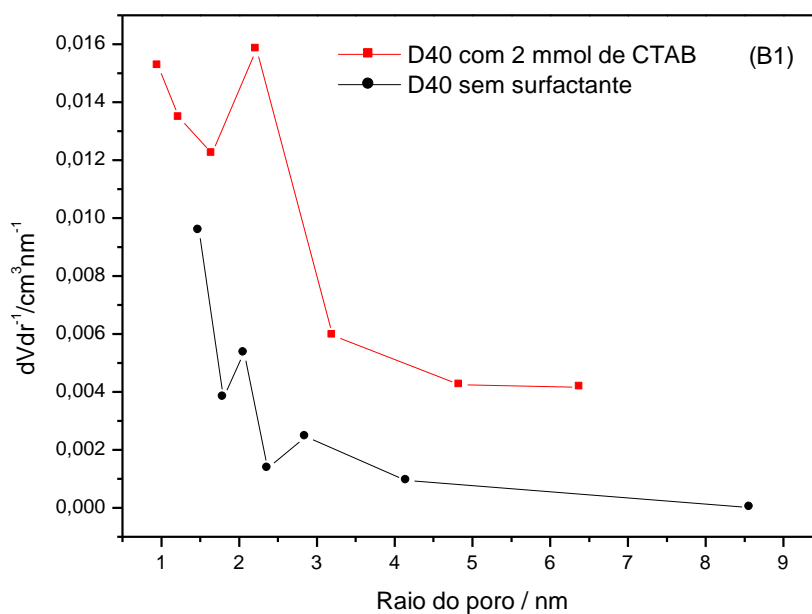
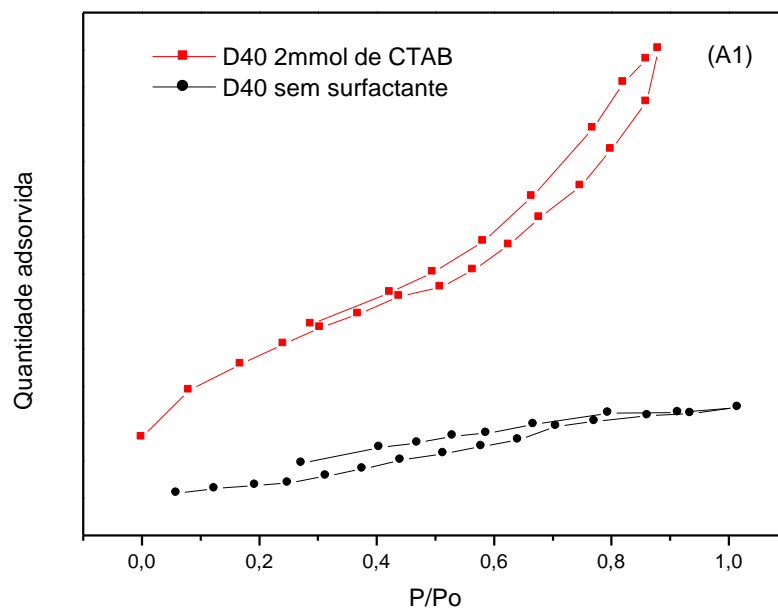


Figura 5. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (A1) obtidas pelo método BET, e curvas de distribuição de tamanho de poros (B1) obtidas pelo método BJH, das amostras dos xerogéis híbridos D40 com e sem CTAB.

Comparando-se as amostras sintetizadas, D15-CTAB e D40-CTAB, observou-se que o incremento de CTAB pode ser responsável pelo grande aumento da área específica, volume de poros e raio do poro, cujos resultados são apresentados na Tabela VIII. Observamos que a amostra D15, que foi sintetizada sem CTAB, apresentava uma área específica de $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e após a modificação da síntese, passou a apresentar uma área específica de $340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Um comportamento similar foi observado para a amostra D40.

Em trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa, foi verificado que há uma relação inversa entre o conteúdo orgânico e a área específica dos xerogéis híbridos organo-inorgânicos a base de sílica, e o mesmo foi observado neste trabalho (o xerogel que tem menor conteúdo orgânico apresentou maior área específica).

Tabela VIII. Propriedades morfológicas, área específica (BET), volume de poro e raio do poro (BJH) dos xerogéis híbridos D15 e D40, sintetizados com e sem CTAB.

Amostra	BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Raio médio dos poros (nm)
D15	60,00	0,05	Menor que 2
D15-CTAB	340,00	0,58	Maior que 2
D40	50,00	0,09	Menor que 2
D40-CTAB	240,00	0,44	Maior que 2

Na Figura 6 são mostradas as micrografias obtidas por MEV dos xerogéis híbridos D15 (A) e D15-CTAB (B), sintetizados pelo método de síntese 1. A Figura 7 mostra as micrografias dos xerogéis híbridos, sintetizados pelo método de síntese 2,

amostras D25-1 e D40-4, respectivamente. Pode-se verificar, através dessas micrografias, que os diferentes métodos de sínteses (1 e 2) desses xerogéis, promoveram diferenças significativas na textura dos materiais obtidos, assim como na sua morfologia.

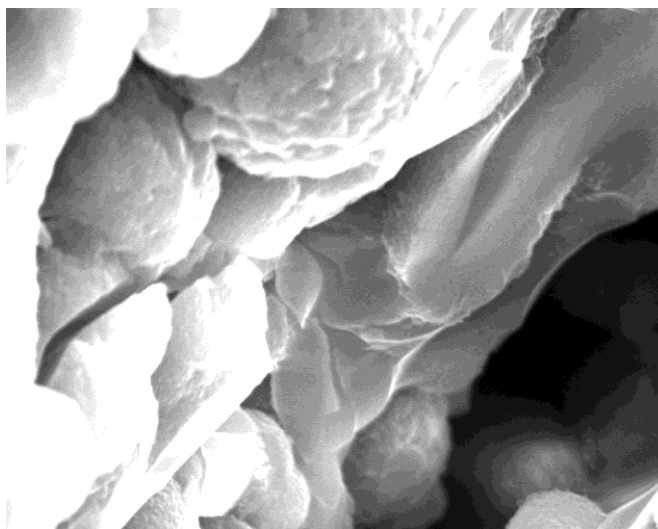
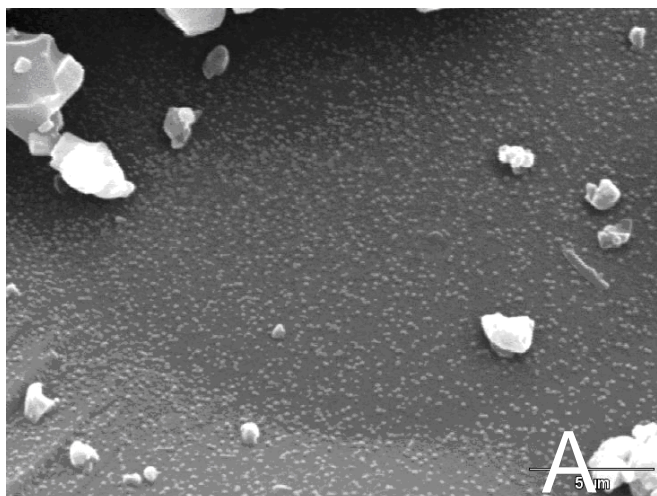


Figura 6. Micrografia obtida por MEV para o xerogel híbrido D15 (A) e D15-CTAB (B), obtidos a partir do método de síntese 1.

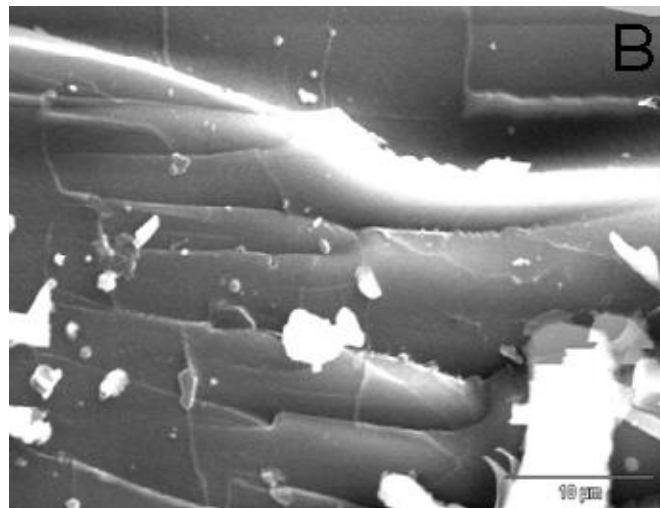
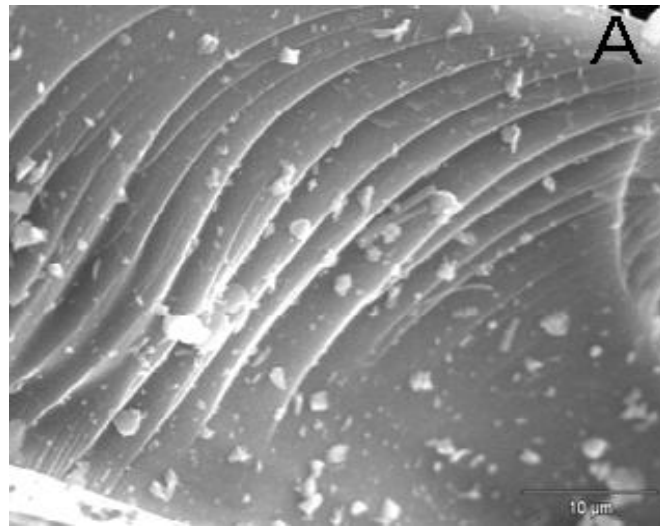


Figura 7. Micrografias obtidas por MEV para os xerogéis híbridos D25-1 (A) e D40-4 (B), obtidos a partir do método de síntese 2.

5.2 – Aplicação do filme do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano como revestimento anticorrosivo em superfícies metálicas de cobre

Nesse contexto, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, comparando-se várias amostras preparadas em diferentes condições. Primeiramente, foram comparadas a superfície metálica do cobre branco (liga nua) com o cobre revestido com o filme do xerogel híbrido e com o cobre revestido com filme do xerogel híbrido sintetizado em presença do surfactante CTAB, filmes dos xerogéis D25 e D25-1, respectivamente. Posteriormente, foram comparadas amostras de cobre branco com amostras de cobre revestidas com dois diferentes filmes dos xerogéis D25-1 e D40-4 ambos sintetizados em presença do CTAB. Após a comparação dos diferentes revestimentos, através dos resultados obtidos por EIE, optou-se em continuar a pesquisa utilizando-se o revestimento D25-1, o qual demonstrou ser o mais promissor como barreira anticorrosiva sobre a superfície metálica do cobre. Foram então estudados: o efeito do contra-íon (cloreto ou nitrato) o número de deposições do xerogel híbrido sobre a superfície metálica (1 a 3) e o tempo de durabilidade desse revestimento (1 a 310 h), quando imerso em solução de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Antes de depositar o filme do xerogel híbrido sobre a superfície de cobre, a mesma foi submetida a um pré-tratamento alcalino, com solução de hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, durante 3 minutos. Verificou-se que esse pré-tratamento propicia a obtenção de melhores resultados na proteção das placas metálicas de cobre, estando em acordo com dados da literatura. Pois, sabe-se que uma superfície recoberta por uma camada de hidróxido de sódio é mais eficiente para posterior deposição de silanos^{27,28}. As imagens do xerogel híbrido D25-1, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 2000 vezes, são apresentadas na Figura 8. Em (A) observa-se somente a superfície de cobre pré-tratada com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH (sem revestimento), apresentando ranhuras decorrentes do processo de polimento. Em (B) observa-se o filme híbrido depositado sobre a superfície metálica e em (C) é mostrado o xerogel híbrido entre as placas de cobre sendo possível observar a espessura do filme.

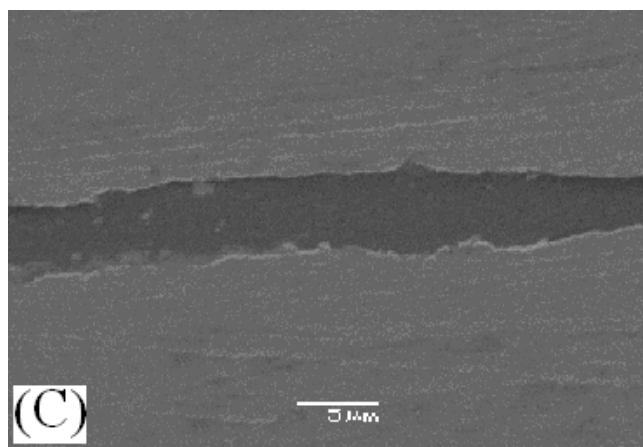
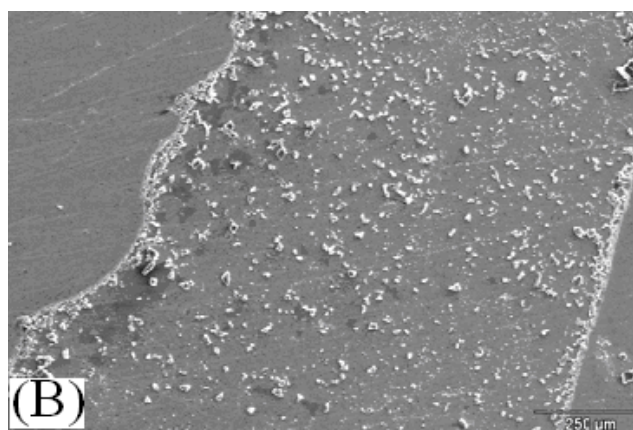
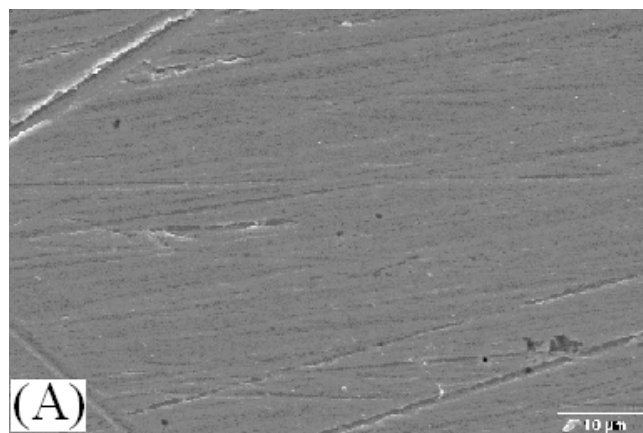


Figura 8. Micrografias obtidas por MEV da superfície de cobre (A) e do filme do xerogel híbrido D25-1 (B e C).

Através da análise de EDS foi possível verificar a composição do filme de xerogel híbrido D25-1 e os dados são mostrados na Tabela IX.

Tabela IX. Concentração obtida por EDS dos elementos presentes no filme do xerogel híbrido D25-1.

Revestimento	C (%)	N (%)	O (%)	Si (%)	Cl (%)	Cu (%)	Br (%)
<i>D25-1</i>	8,91	5,00	1,05	0,47	0,05	84,16	0,36

5.2.1 - Comparação entre os revestimentos dos xerogéis híbridos D25 e D25-1

As medidas de EIE foram realizadas em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ realizadas no momento da imersão da placa de cobre com 1 cm^2 de área. Para tal, foram testados os revestimentos feitos usando os xerogéis híbridos D25 e D25-1 (Figura 9). Pode-se verificar que o revestimento feito com o xerogel híbrido D25-1 contendo surfactante CTAB foi o mais efetivo, originando a formação de um filme de caráter mais capacitivo. Para comprovar este resultado, o estudo do revestimento D25 foi feito em duplicata e o mesmo demonstrou-se reprodutível.

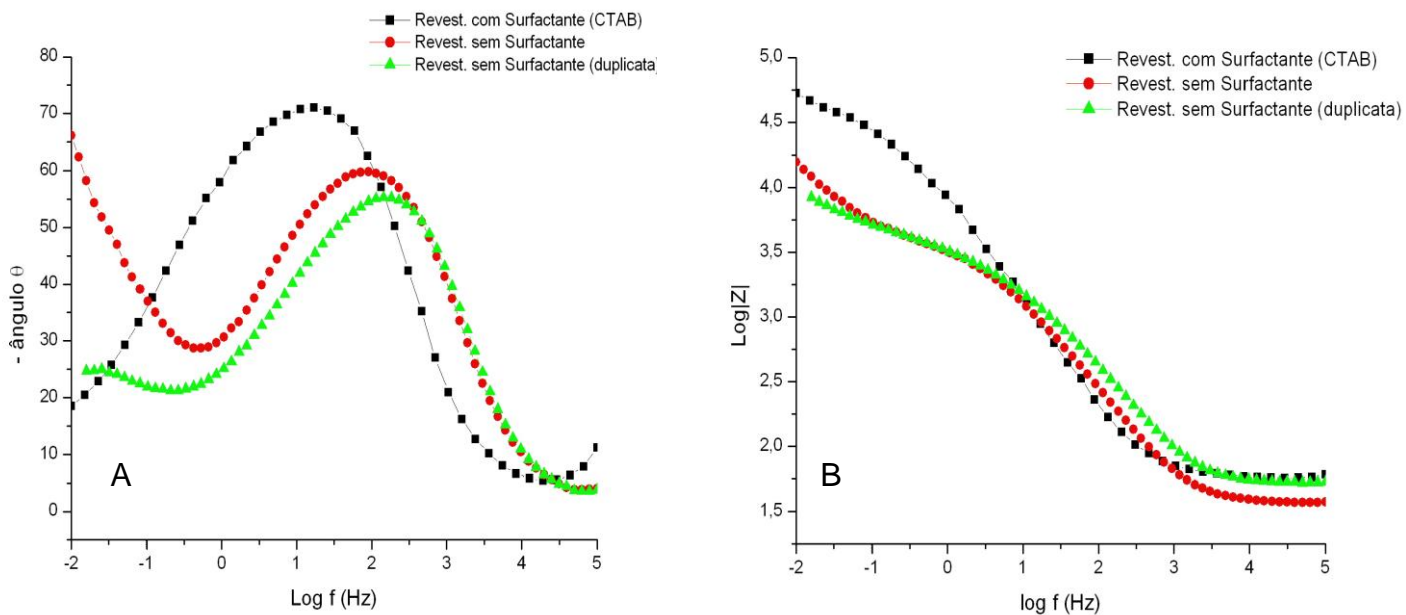


Figura 9. Diagramas de Bode (A e B) das placas de cobre, revestidas com o filme dos xerogéis híbridos: D25 (sem surfactante) e D25-1 (com surfactante CTAB), imersas em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

5.2.2 - Influência dos contra-íons cloreto e nitrato no filme do xerogel híbrido D25-1

Ao comparar a influência dos contra-íons presentes na estrutura do filme do xerogel híbrido D25-1, pode-se observar que os resultados mais satisfatórios foram obtidos quando o contra-íon cloreto foi usado, como pode ser verificado na Figura 10. Verificou-se que tanto para ambos os tempos de imersão de 1 ou 24 h, em solução de sulfato de sódio, a presença deste contra-íon levou a obtenção de um revestimento mais protetor com $\theta \sim 70^\circ$ (A) e $\theta \sim 55^\circ$ (B), além de maior impedância total.

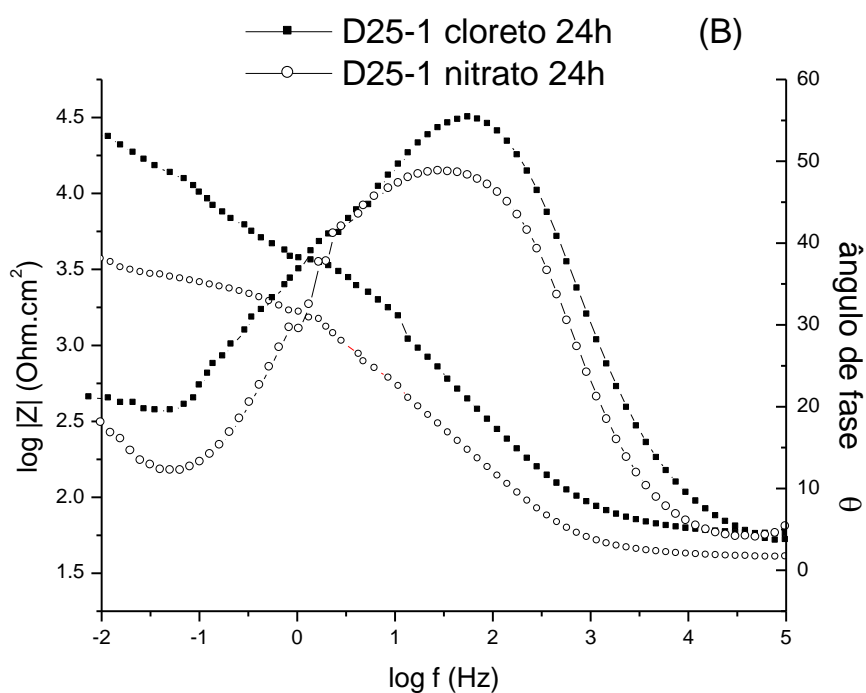
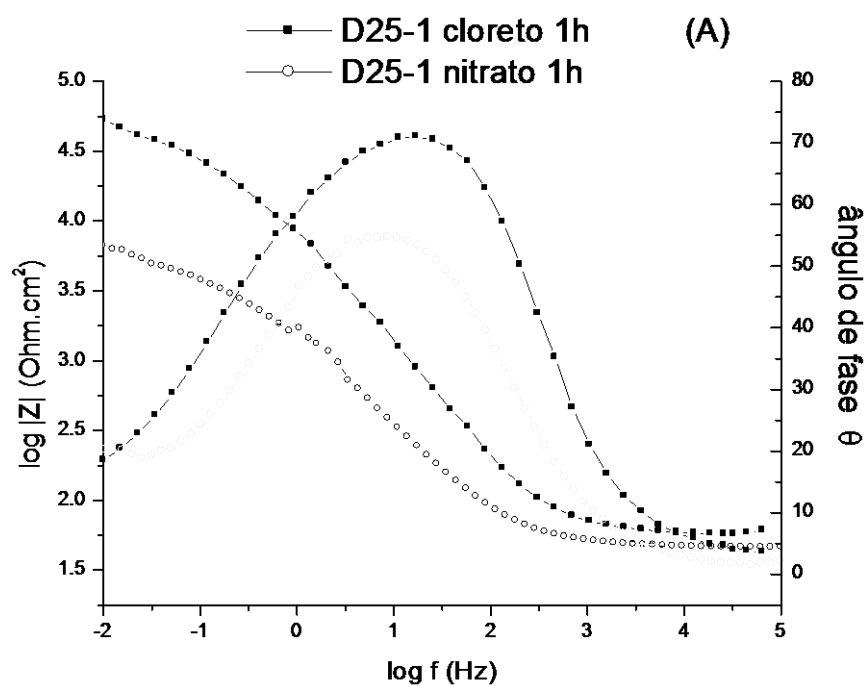


Figura 10. Diagramas de Bode das placas de cobre, revestidas com o filme do xerogel híbrido D25-1, com diferentes contra-íons, quando imersas em solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ por 1 h (A) e 24 h (B).

5.2.3 – Comparação entre os revestimentos dos filmes dos xerogéis híbridos: D25-1, D40-4 com o cobre branco (liga nua) após 1, 24 e 72h de imersão em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹

Os diagramas experimentais de EIE obtidos para os diferentes filmes dos xerogéis híbridos estão apresentados nas Figuras 11-13, através dos seus diagramas de bode. Pode-se observar que em todos os casos o revestimento que apresentou maior ângulo de fase e maior impedância total foi o revestimento D25-1. Neste experimento, ainda foi possível verificar seu desempenho anticorrosivo quando comparado com o cobre branco. No cobre branco (liga nua), foi possível observar uma nítida diminuição do ângulo de fase com o aumento do tempo de imersão, tornando-o ainda mais suscetível ao ataque do eletrólito, promovendo assim a corrosão do substrato metálico.

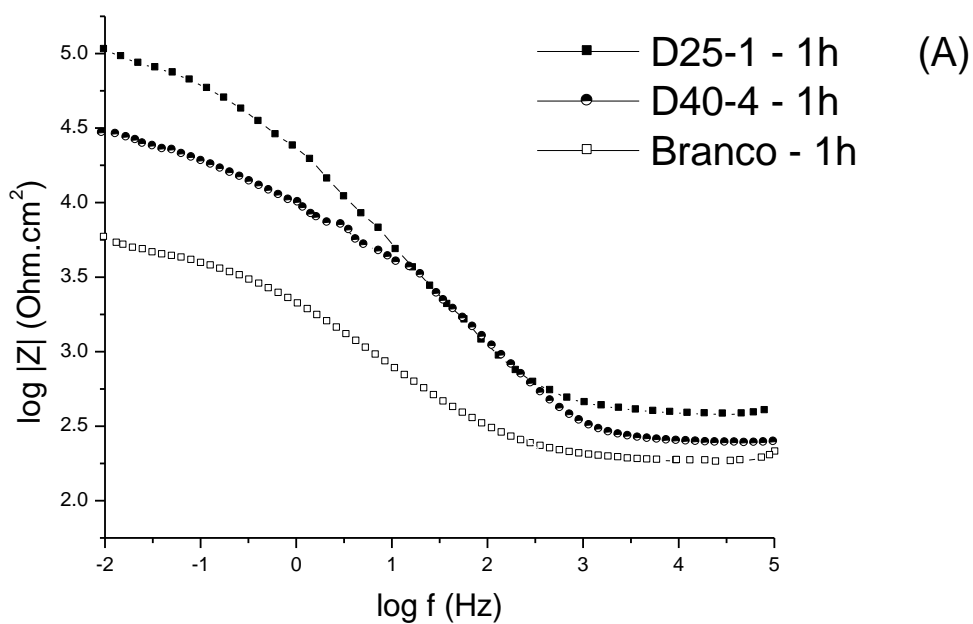
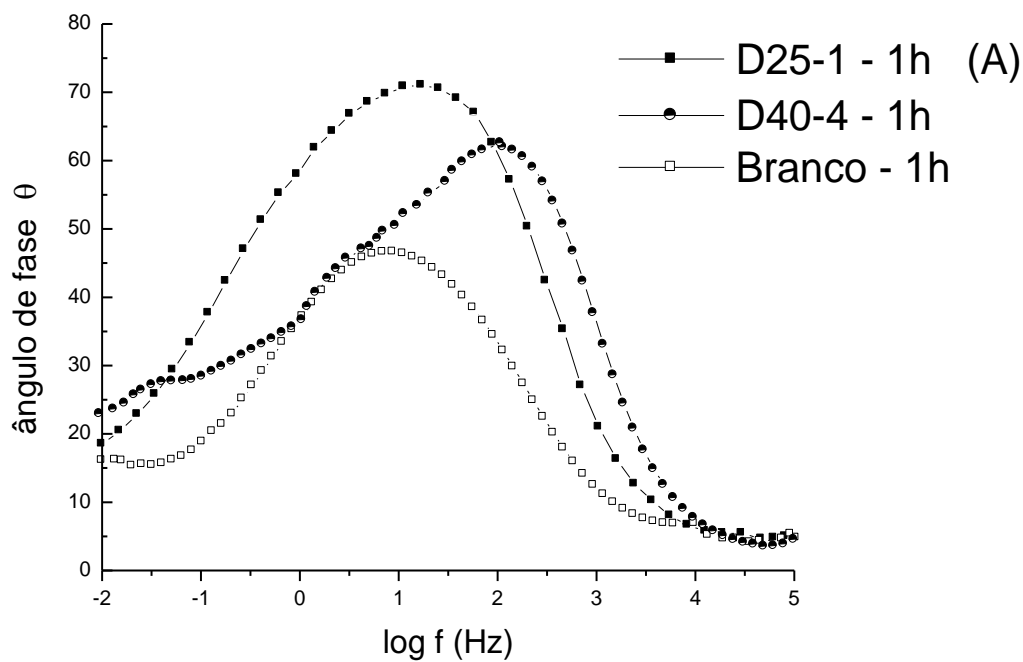


Figura 11. Diagramas de Bode das placas de cobre, revestidas com os filmes dos xerogéis híbridos: D25-1 e D40-4, em comparação com o branco, quando imersas por 1h em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

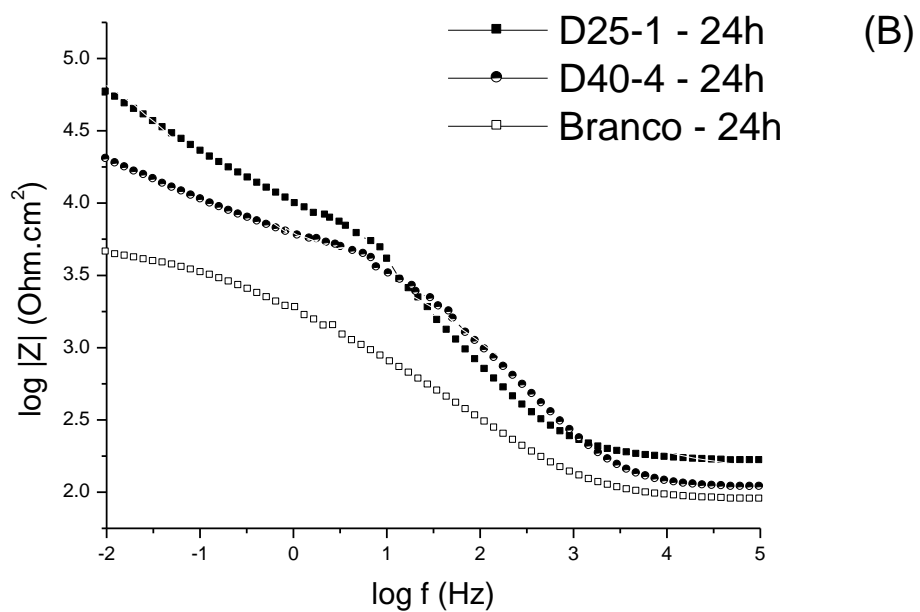
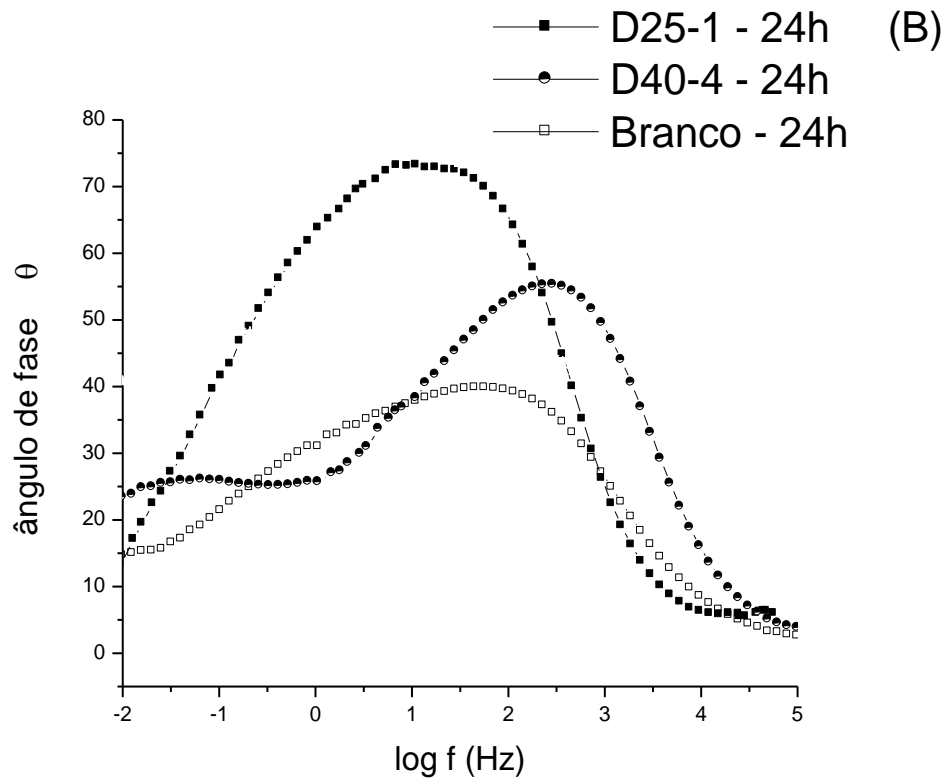


Figura 12. Diagramas de Bode das placas de cobre, revestidas com os filmes dos xerogéis híbridos: D25-1 e D40-4, em comparação com o branco, quando imersas por 24h em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

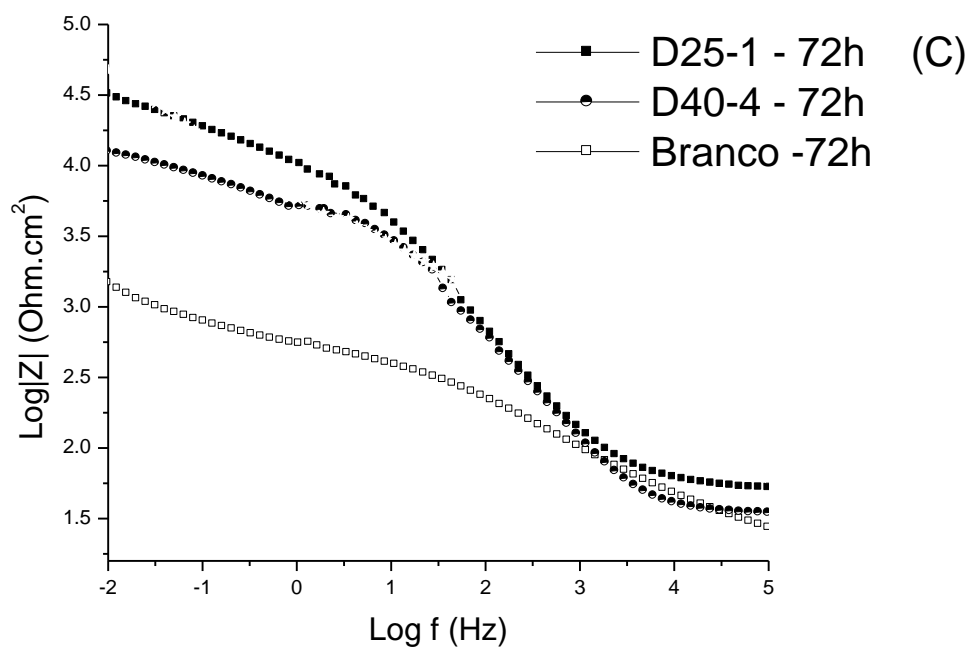
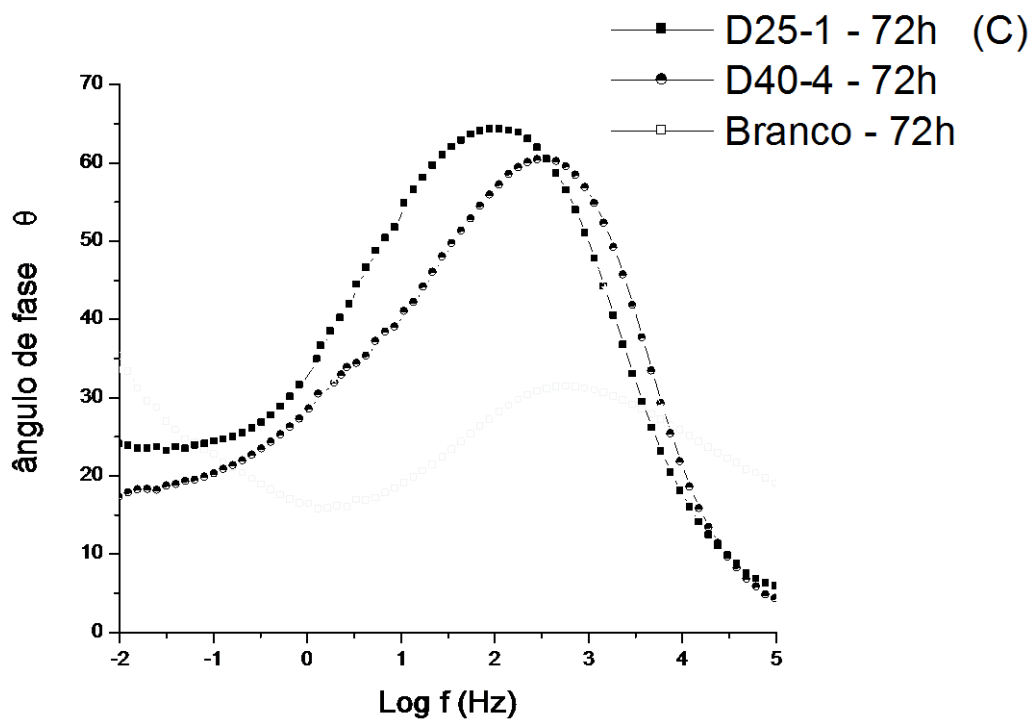


Figura 13. Diagramas de Bode das placas de cobre, revestidas com os filmes dos xerogéis híbridos: D25-1 e D40-4, em comparação com o branco, quando imersas por 72 h em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

5.2.4 – Comparação entre o número de deposições do revestimento D25-1 após 1 e 24 h de imersão em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹

Na Figura 14 estão apresentados os diagramas de bode para tempos de 1 e 24 h de imersão das placas de cobre, revestidas com o filme do xerogel híbrido D25-1, em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹. Verifica-se que com apenas uma imersão da placa de cobre na solução, obteve-se o maior ângulo de fase e maior Rp (calculado por extrapolação de análise de circuito). Comparando-se o tempo de imersão de 24 h, observa-se que com apenas uma imersão do revestimento D25-1, obteve-se os maiores valores para a impedância total e para o ângulo de fase. Novamente, os resultados obtidos para as duas imersões do revestimento foram os mais baixos e isto pode ser evidenciado com os valores apresentados na Tabela X.

Tabela X. Número de imersões, ângulo de fase e valores das resistências para o filme do revestimento D25-1, com 1 e 24 h de imersão em solução aquosa de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹.

Número de imersões	θ °	θ °	Rp	Rp
	(1 h)	(24 h)	KOhm cm ² (1 h)	KOhm cm ² (24 h)
Uma	70	72	50,12	50,12
Duas	47	50	3,16	3,98
Três	55	56	6,31	5,01

Comparando-se os tempos de imersão de 1 e 24 h verificou-se o mesmo comportamento para todas as curvas, independentemente do aumento do tempo de imersão em solução aquosa de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹, e à medida que se aumentou o número de imersões, observou-se que começara a ocorrer um processo de delaminação do filme na camada de revestimento já depositado.

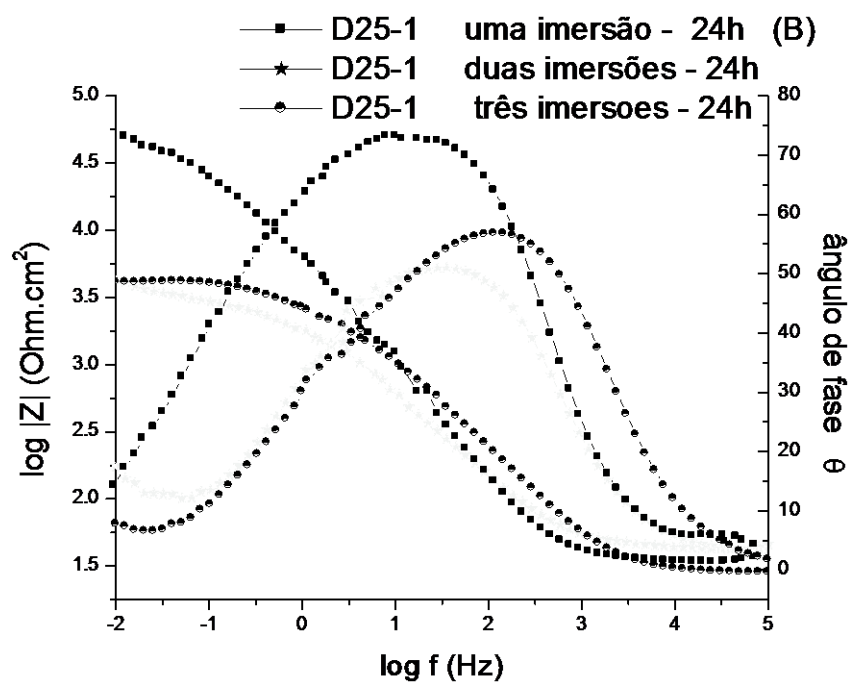
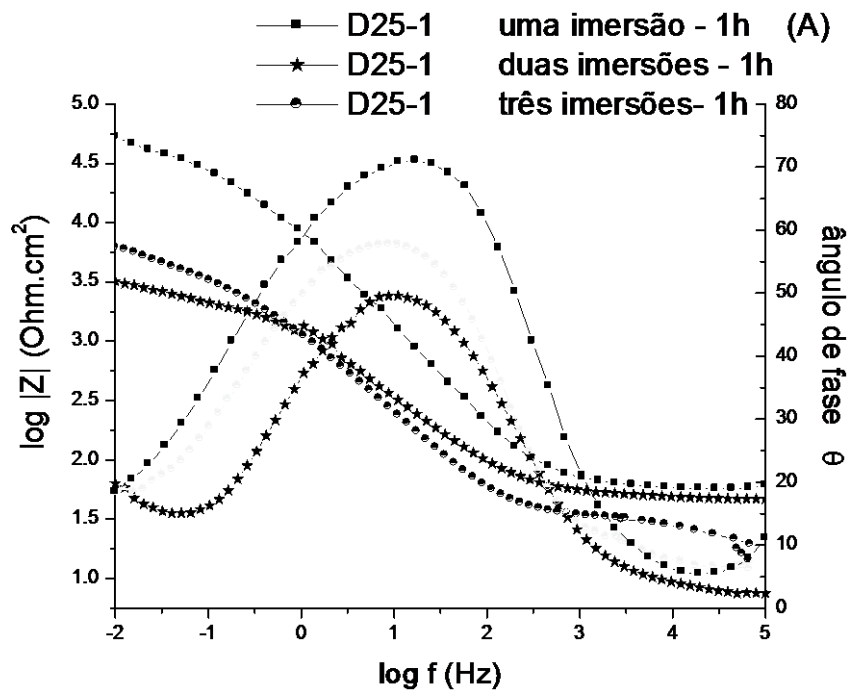


Figura 14. Diagramas de Bode das placas de cobre, com uma, duas e três imersões do filme do xerogel híbrido D25-1, após 1 h (A) e 24 h (B) de imersão em solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.

5.2.5 – Comparação entre o número de deposições do revestimento D25-1 (uma e três imersões) com o cobre branco, após 1 a 310 h de imersão em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹

Como já haviam sido estudados os revestimentos feitos com uma, duas e três imersões (para 1 e 24 h) e observado que para duas imersões os resultados foram os menos satisfatórios, foram então utilizados tempos maiores; 120 e 310 h para amostras de cobre branco e amostras feitas com uma e três imersões. Esse estudo visou avaliar se os resultados para os revestimentos feitos com uma imersão continuariam sendo superiores, mesmo para maiores tempos de contato. Esses resultados estão apresentados na Tabela XI e nas Figuras 15 e 16.

Tabela XI. Número de imersões, ângulo de fase e valores das resistências para o filme do revestimento D25-1 e para o cobre branco com tempo de imersão de 1 a 310 h em solução aquosa de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹

Número de imersões	θ°	θ°	θ°	θ°	Rp	Rp	Rp	Rp
	(1 h)	(24 h)	(120 h)	(310 h)	Ohm.cm ² (1 h)	Ohm.cm ² (24 h)	Ohm.cm ² (120 h)	Ohm.cm ² (310 h)
Uma	70	72	64	77	50,12	50,12	31,62	50,12
Três	55	56	45	55	6,31	5,01	2,51	3,98
Branco	45	38	30	30	1,58	1,99	1,26	3,98

De um modo geral, todas as curvas obtidas para os revestimentos feitos com uma imersão mostraram haver mais proteção à corrosão. Tanto o ângulo de fase quanto à impedância total foram maiores quando comparados aos valores obtidos para as curvas relativas a três imersões. Através destes resultados é possível observar claramente o efeito protetor do revestimento, comparando-se as curvas para cobre com e sem revestimento.

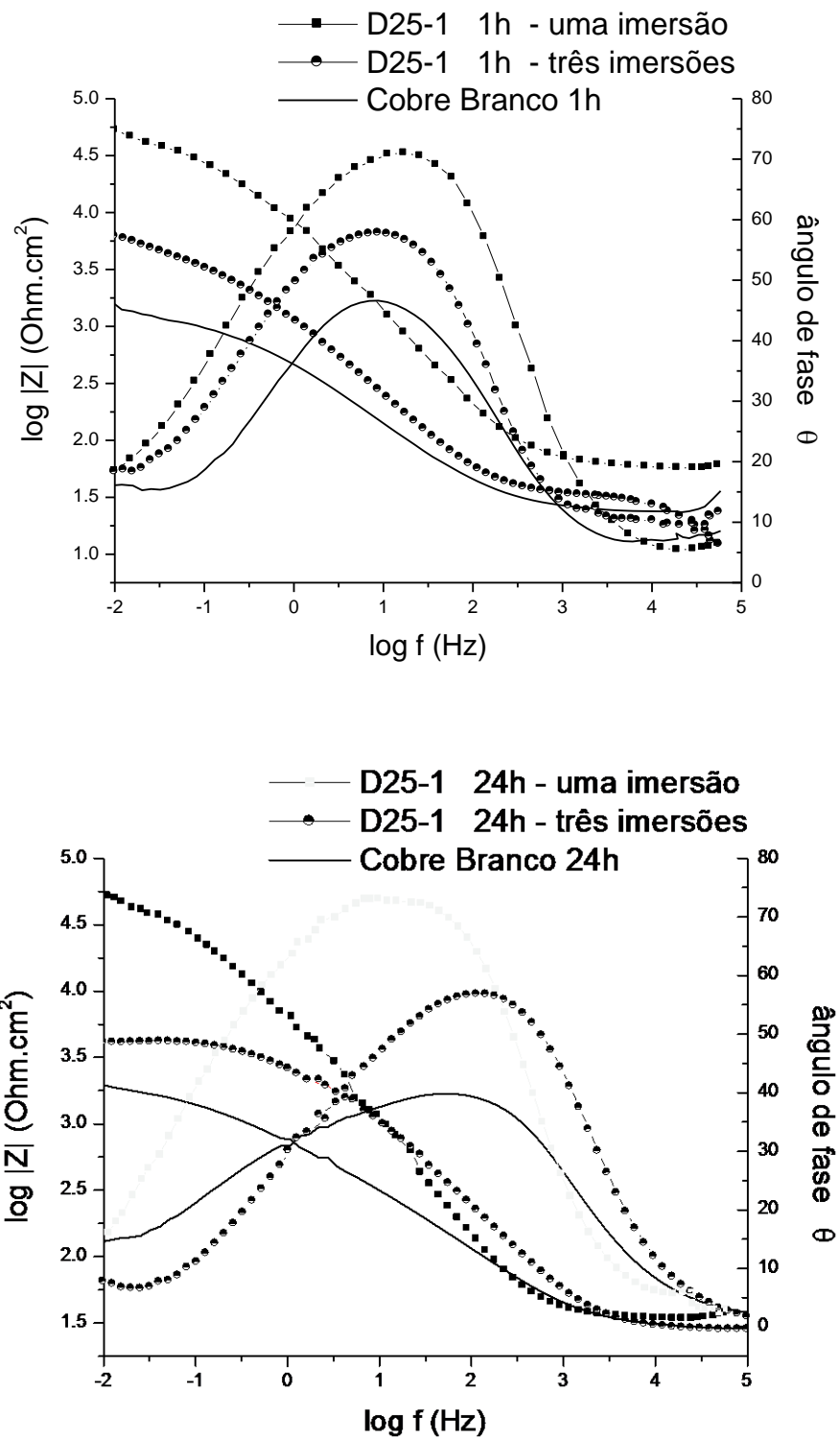


Figura 15. Diagramas de Bode das placas de cobre com uma e três imersões do xerogel híbrido D25-1 e do cobre branco, após 1 e 24h de imersão em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

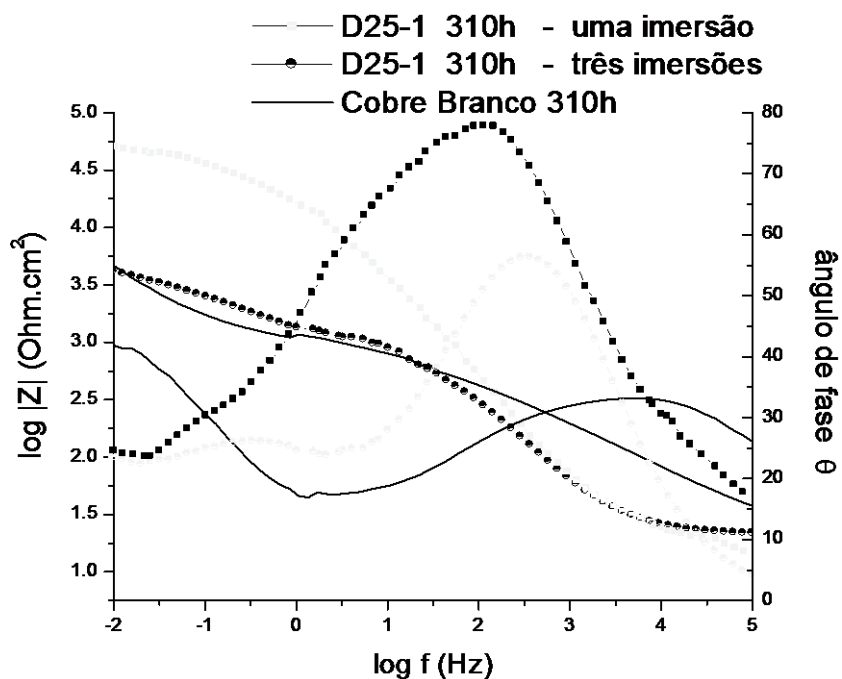
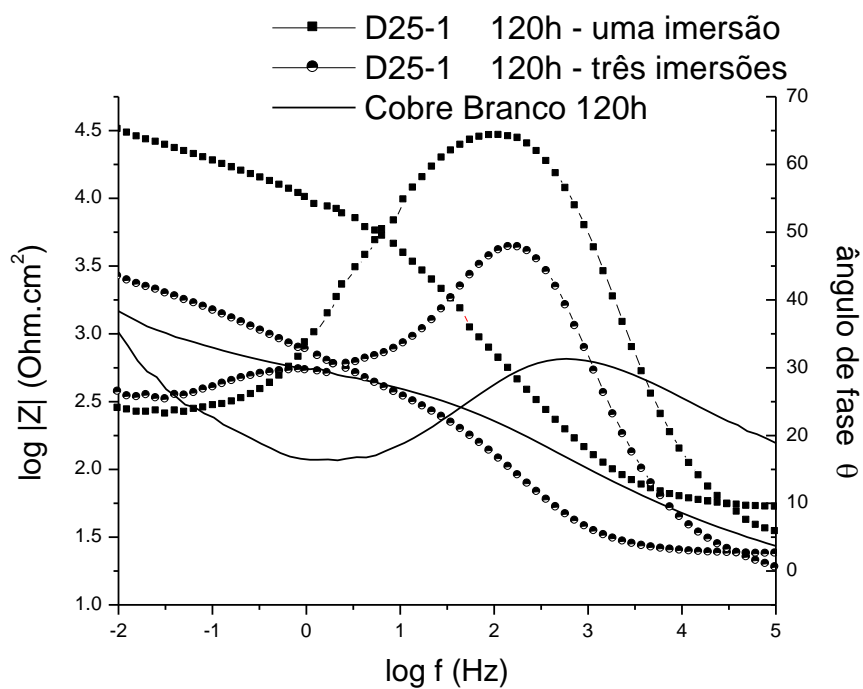


Figura 16. Diagramas de Bode das placas de cobre com uma e três imersões do xerogel híbrido D25-1 e do cobre branco, após 120 e 310h de imersão em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

5.2.6 - Avaliação do revestimento D25-1 com diferentes tempos de imersão 1, 24, 120 e 310 h em solução de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹

De acordo com a Figura 17 em 310 h de imersão obteve-se o maior valor para o ângulo de fase (em torno de 80°) e também para a impedância total. Pode-se supor, através desses resultados, que à medida que a superfície metálica de cobre, revestida com o filme do xerogel híbrido D25-1, fica por mais tempo imersa na solução de sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ começa a ocorrer um processo de troca iônica entre os contra-íons cloreto e sulfato, presentes na solução.

Esta troca iônica dos contra-íons pode ter ocasionado uma maior interação do xerogel híbrido, pois os íons sulfatos apresentam duas cargas negativas enquanto que os íons cloretos apresentam apenas uma, tornando assim o filme mais protetor, embora tenha-se percebido durante os experimentos que este filme mostrou-se ainda um pouco poroso.

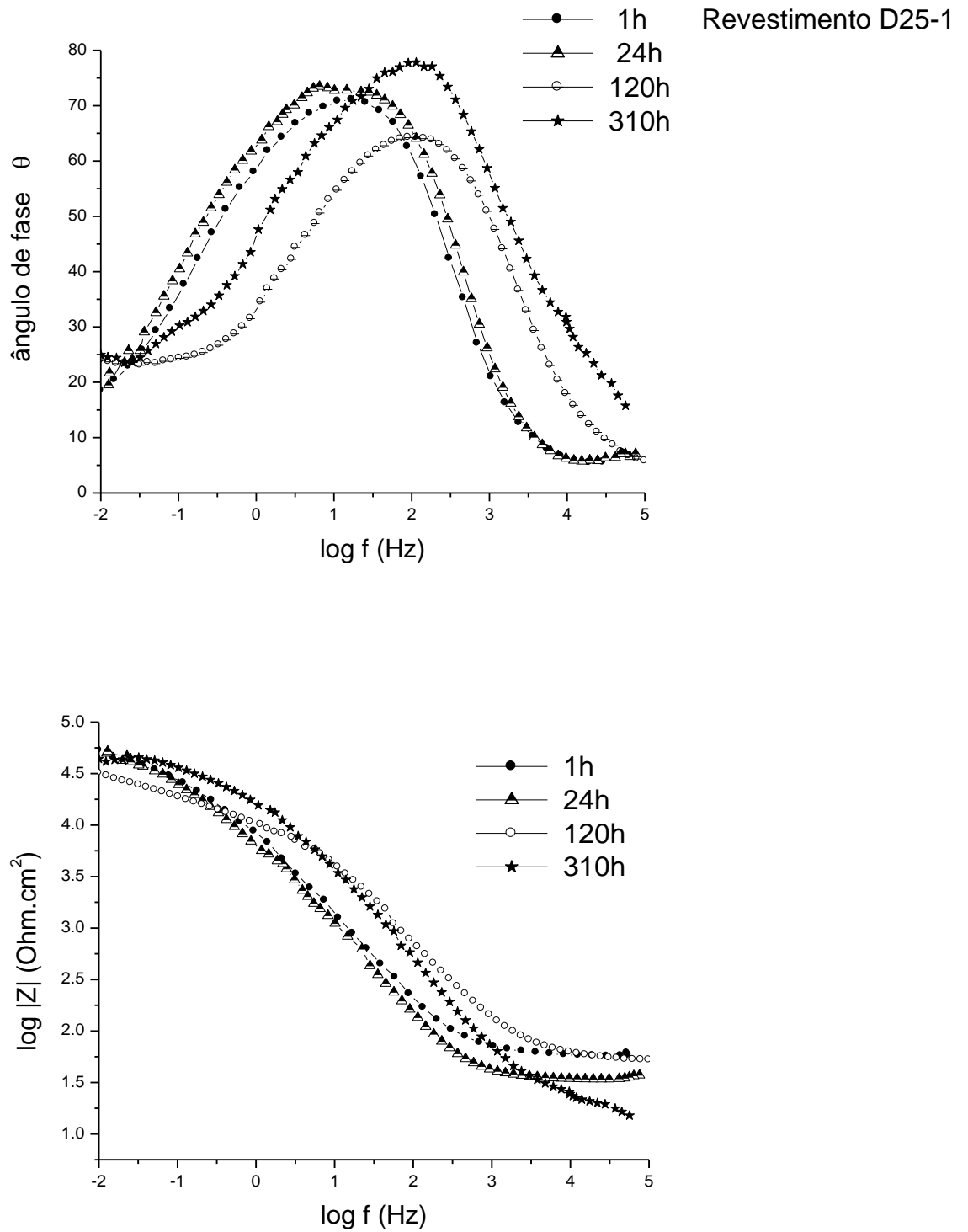


Figura 17. Diagramas de Bode das placas de cobre, revestidas com o filme do xerogel híbrido D25-1, com diferentes tempos de imersão (1 a 310 h) em solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.

5.3 – Aplicação do silsesquioxano duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano, como um adsorvente alternativo para remover o corante amarelo brilhante presente em soluções aquosas

Uma representação esquemática do material Dabcosil-Al-SiO₂ está ilustrada na Figura 18, mostrando a cobertura de óxido de alumínio sobre a superfície de sílica, como já foi reportado em sistemas similares^{123,124}. Na mesma figura, está representado o Dabcosil immobilizado na superfície de sílica, enfatizando o grupamento orgânico duplamente carregado, 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano e seu contra-íon cloreto.

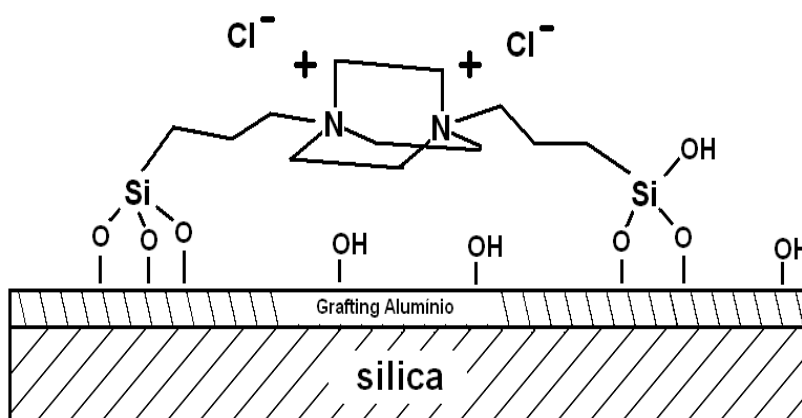


Figura 18. Representação esquemática do material Dabcosil-Al-SiO₂

A análise elementar de carbono e cloreto, assim como os resultados obtidos pelo TGA, são mostrados na Tabela XII. Verificou-se que os resultados obtidos, por essas técnicas de caracterização bem distintas, foram similares, revelando a presença do Dabcosil immobilizado na superfície do Al-SiO₂. A

quantidade de grupos orgânicos imobilizados foi satisfatória, considerando o grande tamanho desses grupos, estimados em 1,4 nm. Isto é muito importante do ponto de vista de que cada grupo presente apresenta dois sítios carregados, os quais permitem a adsorção específica pelo processo de troca iônica.

Os valores de área específica também estão apresentados na Tabela XII. Observa-se que a reação de enxerto com o alumínio produziu uma redução no valor da área específica, de 280 para 230 m²g⁻¹. Enquanto que a subsequente imobilização do silsesquioxano Dabcosil não produziu alterações nos valores de área específica.

Tabela XII. Resultados da análise elementar, TGA e área específica

Amostra	Carbono mmol g ⁻¹	Cloreto mmol g ⁻¹	TGA mmol g ⁻¹	BET area superficial m ² g ⁻¹
Sílica Pura	-	-		280 ±15
Al-SiO ₂	-	-		230 ±12
Dabcosil-Al-SiO ₂	0,16 ± 0.03	0,15 ± 0.01	0,19 ± 0.03	230 ± 12

Na Figura 19 são mostradas as curvas de distribuição de tamanho de poros. É possível observar que a matriz de sílica com Alumínio (Al-SiO₂) e o material final Dabcosil-Al-SiO₂ apresentam resultados similares, e que ambos mostram uma redução no diâmetro dos poros, quando comparados à curva da sílica pura. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por BET, para área específica, mostrando que a inserção do silsesquioxano Dabcosil não produz mudanças significativas na textura, diferente do que ocorre na reação de enxerto com o alumínio.

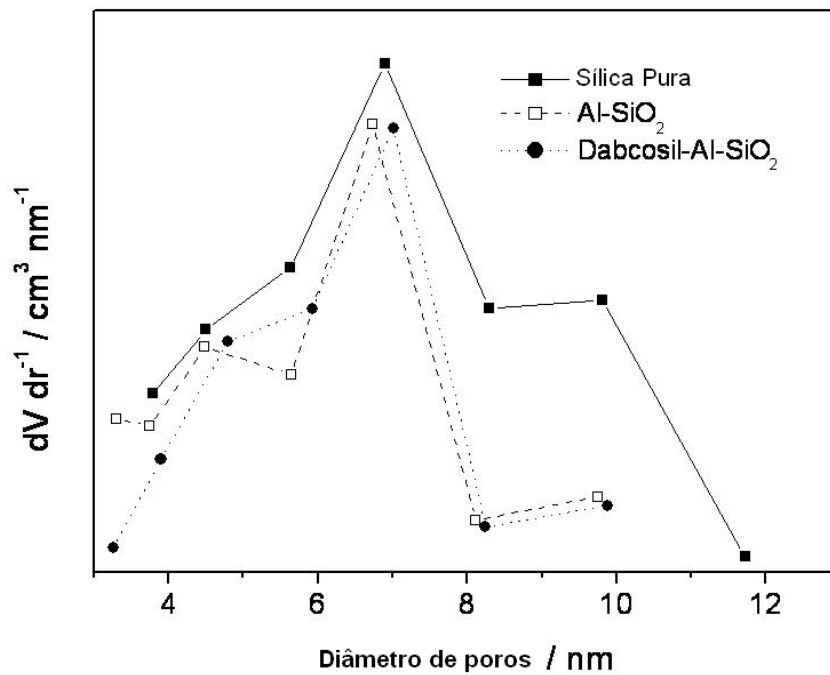


Figura 19. Curvas de distribuição de tamanho de poros, obtidas pelo método BJH

Através dos resultados mostrados pelas curvas da Figura 19, observa-se que a adição de óxido de alumínio sobre a superfície da sílica deslocou levemente o diâmetro de poros para valores menores, o que é um indicativo de o processo não se restringiu à monocamada e sim a multicamadas.

Na Figura 20 pode-se observar o efeito do pH (faixa de 2 a 10), na capacidade de adsorção do corante amarelo brilhante, usando-se o adsorvente Dabcosil-Al-SiO₂. Através dos resultados mostrados, percebe-se que para a faixa de pH de 2 a 5 a remoção do corante foi praticamente constante, enquanto que para pH acima de 5,5 houve um decréscimo nesta remoção.

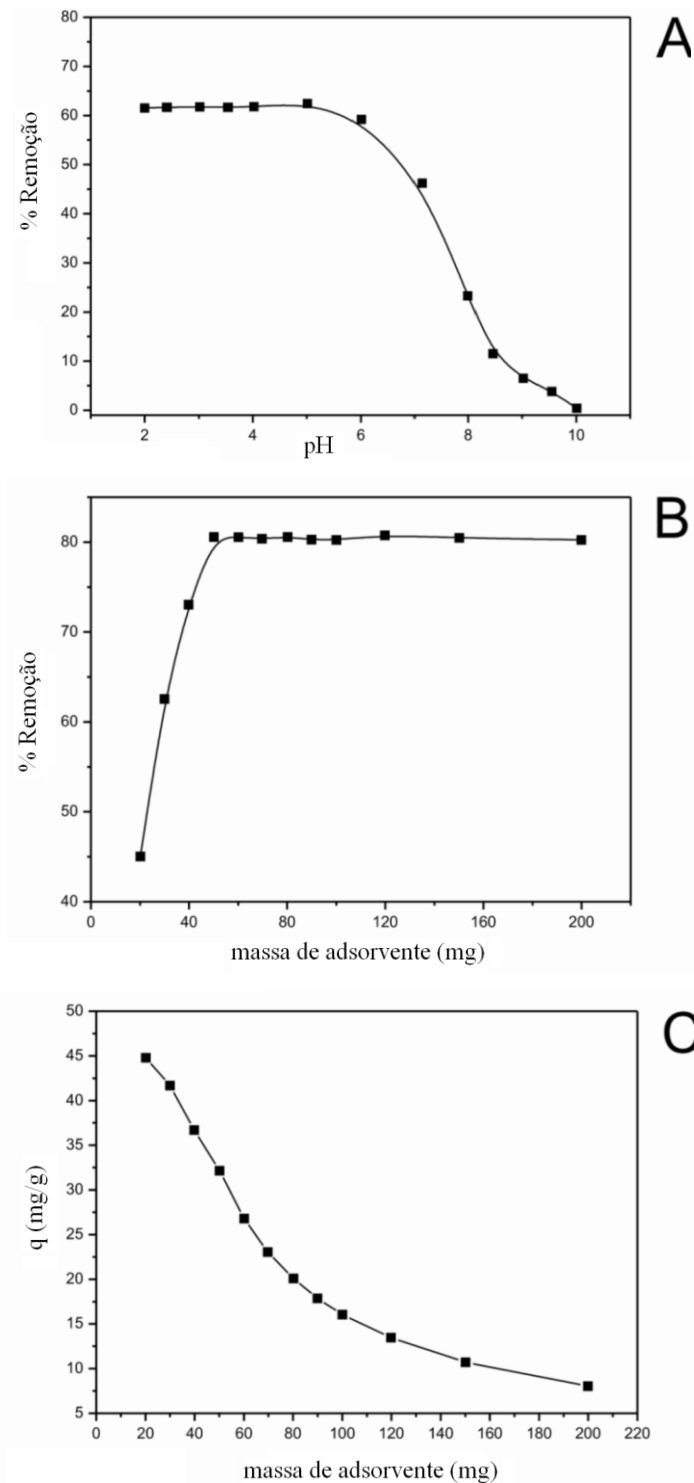


Figura 20. (A) Efeito do pH na adsorção do corante amarelo brilhante (C_0 : 100 mg L^{-1} , 30 mg de massa de adsorvente); (B) Efeito da massa de adsorvente na porcentagem de remoção do corante amarelo brilhante (C_0 : 100 mg L^{-1} , pH 2) em soluções aquosas; (C) Quantidade de corante adsorvido (massa de adsorvente: 20 a 200 mg), com tempo de agitação fixado em 240 minutos.

A investigação da dosagem de adsorvente para remoção do corante amarelo brilhante em soluções aquosas foi feita usando-se quantidades que variaram de 20 a 200 mg (Figura 20 B). Verificou-se neste experimento, que para quantidades menores que 50 mg houve um aumento no percentual de remoção com o aumento da dosagem de adsorvente e que para quantidades de adsorventes maiores que 50 mg o percentual de remoção do corante permaneceu constante. Isto pode ser atribuído ao aumento da área específica disponível de adsorvente, o que aumenta o número de sítios de adsorção.

Por outro lado, o aumento na dosagem do adsorvente acarretou também na diminuição da quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente (q_e) como mostra a Figura 20 C. A explicação para tal comportamento está baseada no fato de que ocorre uma diminuição do gradiente de concentração, devido à redução da concentração de corante em relação à quantidade de sítios ativos disponíveis.

Nos experimentos para determinação dos modelos cinéticos de adsorção verificou-se o comportamento de adsorção do silsesquioxano, variando-se o tempo de agitação e contato entre o adsorvente e o adsorvato. Ambos foram misturados e submetidos à agitação, sob condições semelhantes de pH, massa de adsorvente e volume da solução do adsorvato.

O estudo da cinética de adsorção é um importante fator que deve ser considerado no tratamento de efluentes aquosos, pois promove a investigação do comportamento experimental da capacidade adsorptiva (q) em função do tempo de contato durante os processos de adsorção. Na Figura 21 é possível observar as curvas obtidas mediante estes estudos cinéticos, e na Tabela XIII estão apresentados os parâmetros cinéticos para esses modelos.

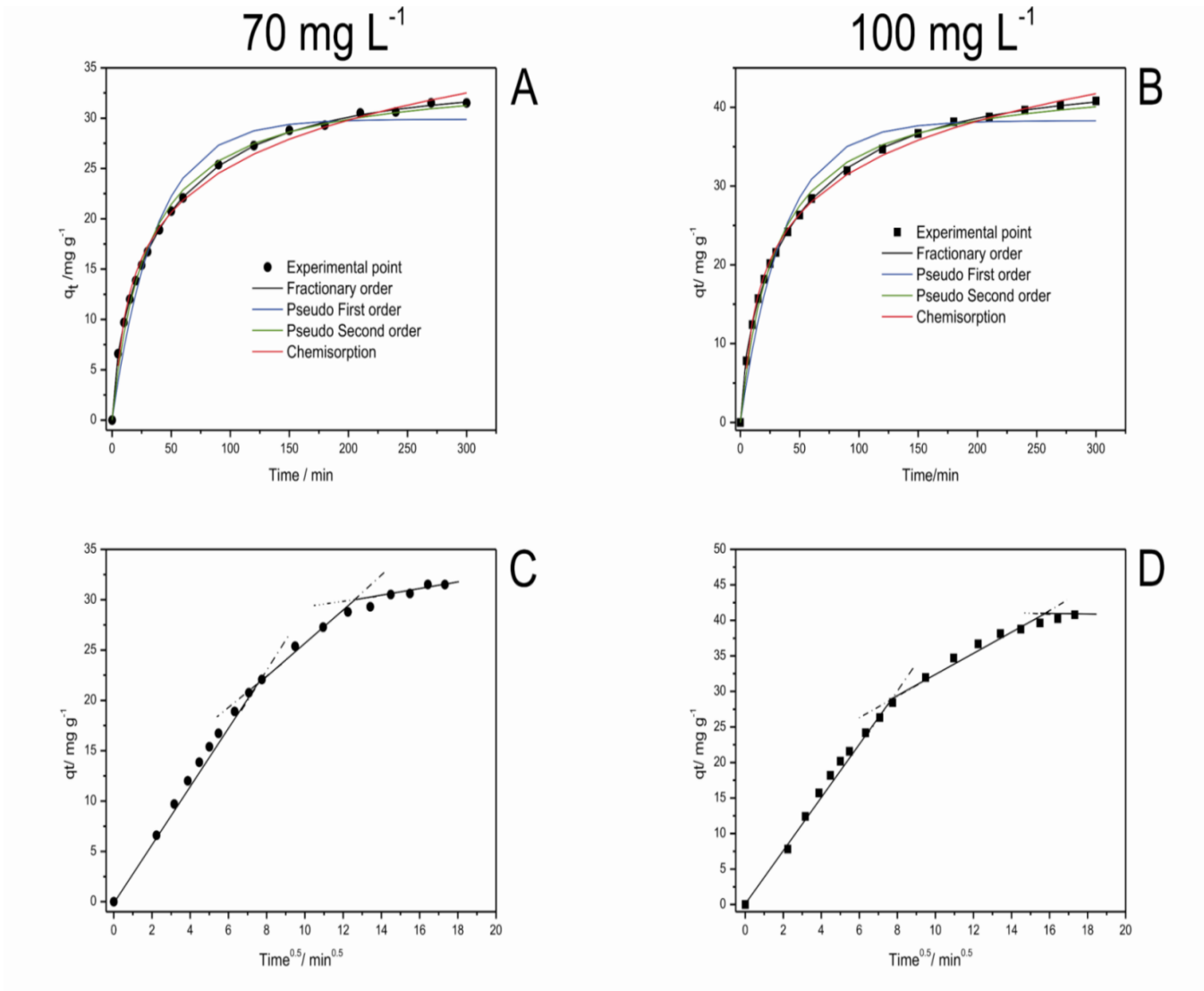


Figura 21. Modelos Cinéticos de Adsorção

Tabela XIII. Parâmetros cinéticos para remoção do corante amarelo brilhante, usando como adsorvente Dabcosil-Al-SiO₂. Condições: 25 °C, pH 5,0 e dosagem de adsorvente: 50,0 mg.

C_o (mg.L⁻¹)	Dabcosil-Al-SiO₂	
	70 mg L⁻¹	100 mg L⁻¹
Ordem fracionária		
k _{AV} (min ⁻¹)	0,0197	0,0191
q _e (mg g ⁻¹)	33,0	42,7
n _{AV}	0,651	0,639
R ²	0,9998	0,9996
F _{error}	5,14.10 ⁻³	2,37.10 ⁻²
Pseudo primeira ordem		
k _f (min ⁻¹)	0,0272	0,0273
q _e (mg g ⁻¹)	29,9	38,3
R ²	0,9740	0,9715
F _{error}	0,137	0,132
Pseudo Segunda ordem		
k _s (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	9,60.10 ⁻⁴	7.50.10 ⁻⁴
q _e (mg g ⁻¹)	34,4	44,1
h _o (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	1,14	1,46
R ²	0,9953	0,9953
F _{error}	7,29.10 ⁻²	6,22.10 ⁻²
Quimiossorção		
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2,99	3,80
β (g mg ⁻¹)	0,151	0,117
R ²	0,9955	0,9978
F _{error}	5,29.10 ⁻²	3,61.10 ⁻²
Difusão intra-partícula		
ki (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})*	1,56	1,73

Na Tabela XIII encontram-se os valores da função erro e o coeficiente de determinação de cada modelo cinético em relação ao comportamento experimental de adsorção. Os melhores modelos foram aqueles que apresentaram um baixo valor da função erro associado a um coeficiente de determinação (R^2) o mais próximo de 1. Através desses resultados verificou-se para a ordem fracionária uma menor função erro e R^2 mais próximo de 1, para os dois níveis de concentração inicial do corante com o adsorvente. Adicionalmente, também foram verificados melhores resultados para q_e . Para todos os outros modelos, os valores de q_e encontrados não foram coincidentes com os valores experimentais. Estes resultados indicam que o modelo cinético de ordem fracionária é o melhor para explicar o processo de adsorção do corante amarelo brilhante com o adsorvente Dabcosil-Al-SiO₂.

Através da análise dos parâmetros cinéticos apresentados nesta mesma tabela, pode ser constatado que a constante de Avramis (k_{AV}) é mais apropriada para descrever a cinética de cada sistema de adsorção do que a constante de pseudo-segunda ordem (k_S). A percentagem de variação de k_{AV} é menor que 3,2 %, utilizando-se os dois diferentes níveis de concentração de amarelo brilhante. Por outro lado, a variação de percentual k_S foi 28 % para o adsorvente Dabcosil-Al-SiO₂, quando as concentrações iniciais do adsorvato (amarelo brilhante) aumentaram de 70 para 100 mg L⁻¹

O modelo cinético fracionário fornece um parâmetro constante da taxa de avrami sendo melhor para a comparação de constantes cinéticas diferentes, usando diversos adsorvatos e adsorventes¹²⁵. A equação cinética de Avrami é empregada com sucesso para explicar diversos processos cinéticos dos adsorventes e dos adsorvatos diferentes. O expoente de Avrami (n_{AV}) é um número fracionário relativo às mudanças possíveis do mecanismo da adsorção, que ocorre durante o processo. Em vez do mecanismo da adsorção seguir somente uma ordem cinética, a adsorção poderia seguir múltiplas ordens cinéticas que são mudadas durante o contato do adsorbato com o adsorvente¹²⁶⁻¹²⁸.

O n_{AV} é uma resultante da ordem cinética múltipla do processo da

adsorção. Tomando em consideração que os resultados cinéticos aplicaram-se muito bem no modelo cinético fracionário de Avrami para o corante amarelo brilhante, usando o adsorvente Dabcosil-Al-SiO₂. Através dos resultados apresentados na Figura 21, observamos que os processos da adsorção envolvem mais do que uma única taxa cinética de adsorção. Por exemplo, a adsorção exibiu três estágios, que podem ser atribuídos a cada parcela linear da Figura 21 C e 21 D. A primeira parcela linear foi atribuída ao processo de difusão da superfície do adsorvente, a segunda parcela linear foi atribuída à difusão intra-partícula e o terceiro estágio pode ser considerado como a difusão através dos poros menores, que é seguida pelo estabelecimento do equilíbrio.

Observa-se ainda na Figura 21 que o adsorvente Dabcosil-Al-SiO₂ praticamente atingiu o equilíbrio em torno de 250 minutos (Figs 21 A e 21 B). Embora o adsorvente Dabcosil-Al-SiO₂ apresentasse mesoporos, com o diâmetro do poro que variou de 4 a 8 nanômetros, e uma área específica de 320 m²g⁻¹, verificou-se que ele necessitou de longo tempo de contato para alcançar o equilíbrio. Isto pode ser atribuído ao grande tamanho das moléculas do corante. Assim, a difusão da solução de corante no processo de adsorção dentro dos poros do Dabcosil-Al-SiO₂ foi limitada, tornando o processo de adsorção mais lento. Esta interpretação é corroborada pela constante de difusão da intra-partícula relatada na Tabela XIV.

Nesse trabalho, os experimentos de adsorção foram feitos para os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

As isotermas de adsorção do amarelo brilhante foram realizadas na seguinte condição experimental: 50 mg de adsorvente, o pH foi fixado em 5,0, e a faixa de temperatura variando de 22 a 50 °C. Na Figura 22 estão apresentadas as isotermas e os dados de parâmetros são citados na Tabela XIV.

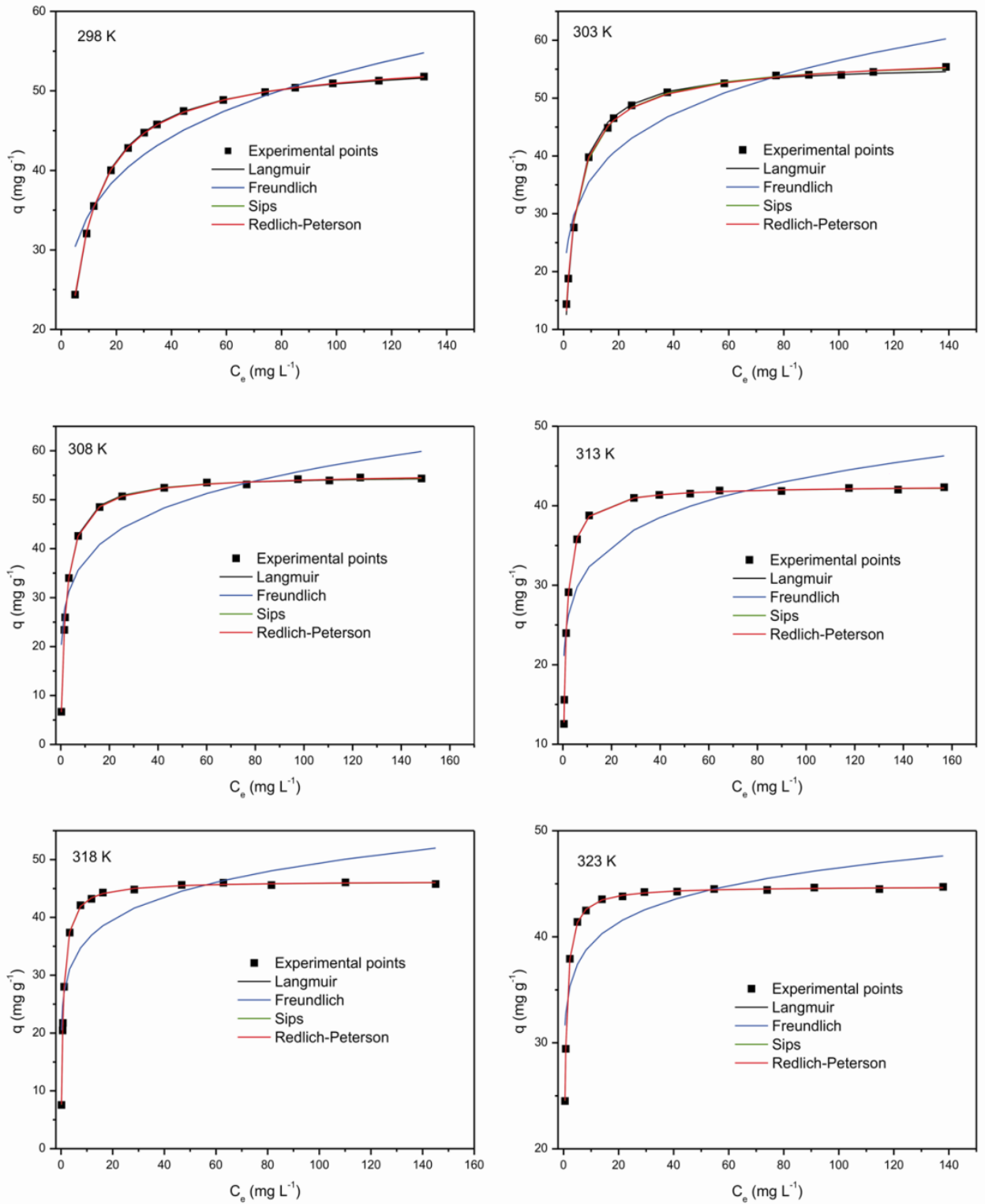


Figura 22. Modelos de isotermas de adsorção para soluções aquosas de amarelo brilhante com o adsorvente Dabcosil-Al-SiO₂. Massa de adsorvente: 50 mg, pH 5,0 e tempo de contato 300 minutos.

Tabela XIV. Parâmetros de isotermas de adsorção para o corante amarelo brilhante usando Dabcosil-Al-SiO₂ como adsorvente. Condições: 300 min de tempo de contato, pH 5,0 e 50,0 mg de massa de adsorvente.

Modelos	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Langmuir						
Q _{max} (mg g ⁻¹)	54,1	56,0	55,0	42,5	46,3	44,8
K _L (L g ⁻¹)	161	280	488	949	1269	2401
R ²	0,9996	0,9972	0,9997	0,9999	0,9998	0,9998
F _{error}	5,00x10 ⁻³	3,96x10 ⁻²	1,02x10 ⁻²	5,21x10 ⁻³	5,99x10 ⁻³	2,01x10 ⁻³
Freundlich						
K _F ((mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	22,8	23,1	25,4	23,5	26,4	33,3
n _F	5,56	5,14	5,83	7,46	7,33	13,7
R ²	0,9039	0,8771	0,8525	0,8161	0,7839	0,7378
F _{error}	8,11x10 ⁻²	0,213	0,576	0,237	0,489	0,103
Sips						
Q _{max} (mg g ⁻¹)	54,5	57,3	55,2	42,5	46,2	44,8
K _S ((g L ⁻¹) ^{-1/n_s})	172	306	496	948	1274	2407
n _S	1,04	1,12	1,03	1,01	0,990	0,994
R ²	0,9999	0,9991	0,9998	0,9999	0,9998	0,9998
F _{error}	2,77x10 ⁻³	1,71x10 ⁻²	6,44x10 ⁻³	5,50x10 ⁻³	4,12x10 ⁻³	1,91x10 ⁻³
Redlich-Peterson						
K _{RP} (Lg ⁻¹)	9,01	17,3	27,6	40,5	58,7	107
a _{RP} (mg L ⁻¹) ^{-g}	0,173	0,342	0,515	0,958	1,27	2,40
g	0,992	0,978	0,994	0,999	1,00	1,00
R ²	0,9998	0,9985	0,9998	0,9999	0,9998	0,9998
F _{error}	3,30x10 ⁻³	2,66x10 ⁻²	5,00x10 ⁻³	5,34x10 ⁻³	5,99x10 ⁻³	2,01x10 ⁻³

Para a escolha dos modelos cinéticos que descrevem melhor o comportamento experimental, os mesmos devem apresentar, os menores valores da função erro (F_{error}) e os valores mais próximos da unidade do coeficiente de determinação (R^2). A função erro avalia as diferenças associadas entre cada ponto experimental e o ponto ajustado pela equação que rege o modelo. Assim pequenos valores da função erro significam um bom ajuste do modelo, e o valor de R^2 mensura as diferenças associadas entre cada ponto experimental e o valor médio obtido de todos os pontos da curva. Desta forma, o fator de correlação R^2 é mais uma ferramenta aliada na escolha de um bom modelo cinético.

Através dos resultados obtidos, pode-se verificar que os dados do equilíbrio aplicam-se muito bem para todos os modelos de isotermas, à exceção do modelo de Freundlich. Observa-se na Tabela XIV que a isoterma de Langmuir apresenta um valor de R^2 de 0,9997(35 °C), que é ligeiramente mais baixo do que aquele do modelo da isoterma de Sips ($R^2 = 0,9998$), já para o valor de F_{error} do modelo da isoterma de Langmuir encontramos $1,02 \times 10^{-2}$, enquanto que foi de $6,44 \times 10^{-3}$ para Sips. Estes resultados reforçam a necessidade de usar uma função de erro estatístico para avaliar melhor os modelos da adsorção. Quanto mais baixo é o valor da função de erro, mais baixa será a diferença entre o q calculado pelo modelo e o q medido experimentalmente.

Tomando em consideração que os resultados do equilíbrio foram praticamente coincidentes para os modelos de Langmuir, Sips e o modelo de isoterma de Redlich-Peterson, a quantidade máxima adsorvida foi de $54,1 \text{ m g}^{-1}$ em 25 °C, correspondendo a $0,087 \text{ mmol g}^{-1}$.

É importante salientar que esta quantidade de corante adsorvida, corresponde a uma ocupação de aproximadamente 60% dos sítios ativos. Os parâmetros termodinâmicos relativos ao processo da adsorção, isto é, mudança de energia livre de Gibb's (ΔG° , kJ mol^{-1}), mudança da entalpia (ΔH° , kJ mol^{-1}), e mudança da entropia (ΔS° , $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), que estão apresentados na Tabela XV, são determinados pelas seguintes equações:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad 25)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K) \quad 26)$$

Combinando as equações (3) e (4):

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \times \frac{1}{T} \quad 27)$$

Onde:

R é a constante universal dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹)

T é a temperatura (K) e

K é a constante de adsorção das isotermas (K_L- constante de Langmuir e K_S é a constante de equilíbrio de Sips).

Tabela XV. Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante amarelo brilhante com o adsorvente Dabcosil-Al-SiO₂. Condições: tempo de contato: 300 min, pH 5,0 e massa do adsorvente: 50,0 mg.

	Temperatura (K)					
	298	303	308	313	318	323
Langmuir						
K_L (L g ⁻¹)	161	280	488	949	1269	2401
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-12,6	-14,2	-15,9	-17,8	-18,9	-20,9
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	85,6	—	—	—	—	—
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	330	—	—	—	—	—
R^2	0,9973	—	—	—	—	—
Sips						
K_S ((g L ⁻¹) ^{-1/n_s})	172	306	496	948	1274	2407
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-12,8	-14,4	-15,9	-17,8	-18,9	-20,9
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	82,9	—	—	—	—	—
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	321	—	—	—	—	—
R^2	0,9974	—	—	—	—	—

5.4 - Aplicação do xerogel híbrido duplamente carregado contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano sintetizado com o tensoativo CTAB como um adsorvente alternativo para remover o corante laranja reativo 16 presente em soluções aquosas.

Analisando os resultados obtidos ao utilizar o xerogel híbrido sintetizado em presença do tensoativo CTAB (amostra D40-4) como um adsorvente alternativo para remoção do corante laranja reativo 16 em amostras aquosas, observou-se que os mesmos não foram satisfatórios. Através dos resultados já apresentados na Tabela VII, pode-se calcular o q (Tabela XVI) que indica a quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente, no processo de adsorção.

Comparando-se os valores obtidos para q com os valores da concentração da solução inicial do corante, percebeu-se que à medida que a concentração da solução inicial aumentou houve também um aumento na quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente. Porém, ao comparar a concentração final da solução do corante com os valores obtidos para q o mesmo efeito não foi observado.

Ao traçar um gráfico q versus ce (concentração final, ou seja, concentração no equilíbrio), observou-se que esse resultado realmente não foi satisfatório, pois a curva que representaria a isoterma de adsorção não apresentou um comportamento esperado e sim aleatório.

Outro experimento, realizado para avaliar essa potencial aplicação do xerogel híbrido D40-4 como um adsorvente alternativo para a remoção do corante laranja reativo 16, foi o efeito da dosagem de adsorvente na capacidade de adsorção (apresentado na Tabela XVII). Através desse experimento foi possível calcular a concentração final da solução do corante laranja reativo 16, a quantidade de corante adsorvido e o percentual de remoção, no processo de adsorção. Esses resultados também foram insatisfatórios, indicando para não utilizar esse xerogel híbrido como um adsorvente alternativo para este tipo de corante. Ao traçar um gráfico q versus Ce para esse experimento, observou-se também um comportamento aleatório para a curva de isoterma de adsorção, o que impossibilitou o estudo do modelo de isoterma de adsorção.

Tabela XVI. Efeito da concentração da solução inicial do corante laranja reativo 16 e a quantidade de corante adsorvido no processo de adsorção.

Experimento	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Massa (g)	Absorbância inicial	Absorbância final	Concentração final	q (mg g ⁻¹)
1	10	0,0398	0,249	0,106	4,257	2,885
2	20	0,0402	0,470	0,209	8,893	5,525
3	30	0,0397	0,693	0,188	8,138	11,013
4	40	0,0399	0,910	0,210	9,230	15,423
5	50	0,0397	1,128	0,243	10,771	19,762
6	60	0,0399	1,428	0,249	10,462	24,830
7	70	0,0402	1,610	0,252	10,956	29,374
8	80	0,0398	1,855	0,234	10,091	35,129
9	90	0,0397	2,065	0,280	12,203	39,192
10	100	0,040	2,510	0,259	10,318	44,840
11	120	0,0403	2,780	0,220	9,496	54,840
12	150	0,0398	3,650	0,237	9,739	70,482
13	200	0,0398	4,750	0,252	10,610	95,170

q - Quantidade de corante adsorvido

Tabela XVII. Efeito da dosagem de adsorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção do corante laranja reativo 16 presente em soluções aquosas, utilizando como adsorvente o xerogel híbrido D40-4.

Experimento	Massa (g)	Absorbância inicial	Absorbância final	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração final	q (mg g ⁻¹)	Remoção %
1	0,0202	0,466	0,013	20	0,557	11,029	97,21
2	0,0298	0,466	0,010	20	0,429	5,758	97,85
3	0,0401	0,466	0,010	20	0,429	4,185	97,85
4	0,0498	0,466	0,011	20	0,472	3,791	97,64
5	0,0599	0,466	0,014	20	0,429	2,864	97,85
6	0,0697	0,466	0,021	20	0,901	5,170	95,49
7	0,0799	0,466	0,045	20	1,931	9,667	90,34
8	0,0899	0,466	0,074	20	3,218	14,318	83,91
9	0,0998	0,466	0,077	20	3,304	13,242	83,48
10	0,1200	0,466	0,099	20	4,248	14,160	78,76
11	0,1400	0,466	0,110	20	4,721	13,488	76,39
12	0,1601	0,466	0,111	20	4,763	11,907	76,18
13	0,1801	0,466	0,118	20	5,064	11,253	74,68
14	0,2000	0,466	0,122	20	5,236	10,472	73,82

q- Quantidade de corante adsorvido

Conclusão

6. Conclusão

No presente trabalho foi possível obter dois novos xerogéis híbridos, D15 e D40 em presença do surfactante CTAB, o qual foi adicionado durante o processo de síntese sol-gel, e posteriormente retirado por extração com etanol. Esses xerogéis sintetizados apresentaram características bem distintas e muito interessantes, em comparação com os xerogéis D15 e D40 já sintetizados pelo grupo de pesquisa, na ausência de CTAB. Dentre os resultados obtidos, destacam-se: um aumento na área específica dos xerogéis, maior volume de poros, além do aumento no raio de poro obtido pelo método BJH.

Comparando-se os diferentes métodos de sínteses (1 e 2) propostos neste trabalho para obter xerogéis híbridos em presença do surfactante CTAB, verificou-se que os materiais obtidos apresentaram características texturais distintas, demonstrando assim que a escolha do método de síntese é fundamental e de grande importância, visando futuras aplicações.

Em busca de novos revestimentos contra corrosão para superfícies metálicas de cobre, sintetizamos três diferentes xerogéis híbridos: D25, D25-1 e D40-4, através de diferentes quantidades de CTAB adicionadas durante os diferentes processos de síntese (amostras D25-1 e D40-4), e verificamos que os melhores resultados foram obtidos quando o filme do revestimento D25-1 foi utilizado em placas previamente tratadas com solução de hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por 3 minutos e com uma única imersão da placa de cobre no revestimento. Em todos os experimentos obtidos através das medidas eletroquímicas de EIE observamos resultados satisfatórios quando comparamos o filme do xerogel híbrido D25-1 com os experimentos do cobre branco (liga nua), evidenciando assim o potencial deste xerogel como barreira anticorrosiva em superfícies metálicas de cobre.

O material Dabcosil-Al-SiO₂ foi obtido através da reação de grafting do silsesquioxano solúvel contendo o grupo carregado cloreto de

1,4-diazoniabicyclo [2.2.2] octano com a superfície da sílica previamente modificada com óxido de alumínio. Observou-se que ele representa uma boa alternativa de adsorvente para a remoção do corante amarelo brilhante em soluções aquosas.

Este material mostrou habilidade para adsorver eletrostaticamente o corante aniônico amarelo brilhante, na interface sólido/líquido, quando dissolvido em água. As melhores condições estabelecidas neste experimento foram pH 5 tempo de agitação de 300 minutos, sendo este o tempo necessário para saturar os sítios localizados na superfície do trocador e produzindo uma isoterma bem definida.

Quatro modelos cinéticos foram estudados no processo de adsorção, e observou-se que o melhor modelo para este experimento foi o de Avrami (ordem fracionária). Entretanto, o modelo da difusão da intra-partícula mostrou três regiões lineares, o que sugere que a adsorção pode ser também seguida por múltiplas taxas de adsorção.

A capacidade máxima de adsorção para esse material adsorvente foi de 54 mg g^{-1} ($0,087 \text{ mmol g}^{-1}$).

Outra aplicação testada na presente tese foi utilizar o xerogel híbrido sintetizado na presença do tensoativo CTAB (amostra D40-4) como um adsorvente alternativo para remoção do corante laranja reativo 16 presente em solução aquosa. Porém através dos resultados obtidos a partir de vários experimentos, observou-se que este material não se mostrou como boa alternativa como adsorvente para remoção do corante testado. Embora tenha apresentado altos percentuais de remoção do corante, não foi possível utilizar nenhum modelo cinético de adsorção nesses experimentos, pois a curva de isoterma de adsorção apresentou um comportamento aleatório.

Referências Bibliográficas

7. Referências Bibliográficas

1. Pavan, F.A.; Franken, L.; Moreira, C.A.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 241, 413.
2. Sanchez, C.; Lebeau, B.; Ribot, F. M.; *J. Sol–Gel Sci. Technol.* **2000**, 19, 31.
3. Üsing, N.H.; Schubert, U.; Misof, K.; Fratzl, P.; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3024.
4. Kim, H.K.; Kang, S.J.; Choi, S.K.; Min, Y.H.; Yoon, C.S.; *Chem. Mater.* **1999**, 11, 779.
5. Schimidt, H.; Jonschker, G.; Goedicke, S.; Menning, M.; *J. Sol–Gel Sci. Technol.* **2000**, 19, 39.
6. Pavan, F.A.; Leal, S.; Gushikem, Y.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, 23, 129.
7. de Morais, S.V.M.; Brasil, J.L.; Milcharek, C.D.; Martins, L.C.; Laranjo, M.T.; Gallas, M.R.; Benvenuti, E.V.; Lima, E.C.; *Spectrochim. Acta A.* **2005**, 62, 398.
8. Passos, C.G.; Ribaski, F.S.; Simon, N.M.; dos Santos, A.A.; Vaghetti, J.C.P.; Benvenuti, E.V.; Lima, E.C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 302, 296.
9. Azolin, D.R.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *J. Non Cryst. Solids.* **2004**, 337, 2001.
10. Brasil, M.C.; Benvenuti, E.V.; Gregório, J.R.; Gerbase, A.E.; *React. Func. Polym.* **2005**, 63, 135.
11. Abad, F.C.; Winck, P.; Benvenuti, E.V.; Peralba, M.C.R.; Caramão, E.B.; Zini, C.A.; *J. Sep. Sci.* **2007**, 30, 2109.

12. Gay, D.S.F.; Gushikem, Y.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *J. Sol-Gel Sci.* **2005**, 34, 189.
13. Pavan, F.A.; Gushikem, Y.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *Colloid Polym. Sci.* **2003**, 281, 173.
14. Vilar, R.B.C.; Jesus, A.; Benvenutti, E.V.; Silva, M.M.; *Quim. Nova*, **2008**, 31, 285.
15. Arenas, L.T.; Lima, E.C.; dos Santos-Junior A.A.; Vaghetti, J.C.P.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *Colloids Surf. A.* **2007**, 297, 240.
16. Vaghetti, J.C.P.; Brasil, J.L.; Costa, T.M.H.; Lima, E.C.; Benvenutti, E.V.; *Eclet. Quim.* **2005**, 30, 43.
17. Vaghetti, J.C.P.; Zat, M.; Bentes, K.R.S.; Ferreira, L.S, Benvenutti, E.V.; Lima, E.C.; *J. Anal. Atomic. Spectrom.* **2003**, 18, 376.
18. de Moraes, S.V.M.; Passos, J.B.; Schossler, P.; Caramão, E.B.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *Talanta*, **2003**, 59, 1039.
19. Eberhardt, A.M.; Benvenutti, E.V.; Moro, C.C.; Tonetto, G.M.; Damiani, D.E.; *J. Mol. Catal. A*, **2003**, 201, 247.
20. Consul, J.M.D.; Peralta, C.A.; Benvenutti, E.V.; Ruiz, A.C.; Pastore, H.O.; Baibich, I.M.; *J. Mol. Catal. A*, **2006**, 246, 33.
21. Beck, R.C.R.; Lionzo, M.I.Z.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; Ré, M.I.; Gallas, M.R.; Pohlmann, A.R.; Guterres, S.S.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2008**, 25, 389.
22. Fonseca, L.S.; Silveira, R.P.; Deboni, A.M.; Benvenutti, E.V.; Costa, T.M.H.; Guterres, S.S.; Pohlmann, A.R.; *Int. J. Pharmaceut.* **2008**, 358, 292.

23. Costa, T.M.H.; Hoffmann, H.S.; Benvenuti, E.V.; Stefani, V.; Gallas, M.R.; *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1819.
24. Laranjo, M.T.; Stefani, V.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; Ramminger, G.O.; Gallas, M.R.; *J. Non Cryst. Solids.* **2007**, *353*, 24.
25. Grando, S.R.; Pessoa, C.M.; Gallas, M.R.; Costa, T.M.H.; Rodembush, P.S.; Benvenuti, E.V.; *Langmuir*, **2009**, *25*, 13219-13223.
26. Arenas, L.T.; Gay, D.S.F.; Moro, C.C.; Dias, S.L.P.; Azambuja, D.S.; Gushikem, Y.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *Micripor. Mesopor. Mater.* **2008**, *112*, 273.
27. Arenas, L.T.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Moro, C.C.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; *J. Sol-gel Sci. Technol.* **2003**, *28*, 51.
28. Arenas, L.T.; Dias, S.L.P.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; Lucho, A.M.S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297*, 244.
29. Arenas, L.T.; Takeuchi, S.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; Azambuja, D.S.; Patente depositada em Outubro de 2007.
30. Lee, B.; Im, H. J.; Luo, H.; Hagaman, E. W.; Dai, S.; *Langmuir* **2005**, *21*, 5372.
31. Wong, E. M.; Markowitz, M. A.; Qadri, S. B.; Golledge, S. L.; Castner, D. G.; Gaber, B. P.; *Langmuir* **2002**, *18*, 972.
32. Kaneko, Y.; Iyi, N.; Kurashima, K.; Matsumoto, T.; Fujita, T.; Kitamura, K.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3417.
33. Arenas, L. T.; Pinheiro, A. C.; Ferreira, J. D.; Livotto, P. R.; Pereira, V. P.; Gallas, M. R.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 96.

34. Okamoto, K.; Goto, Y.; Inagaki, S.; *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4136.
35. Boury, B.; Ben, F.; Corriu, R.J.P.; Delord, P.; Nobili, M.; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 730.
36. Muramatsu, H.; Corriu, R.J.P.; Boury, B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 854.
37. Costa, T. M. H.; Moro, C. C.; Benvenuti, E. V. Em *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*; Pohlmann, A. R.; Petter, C. O.; Balzaretto, N. M.; Guterres, S. G., eds.; Ed. da UFRGS: Porto Alegre, 2008, p. 203.
38. Ogoshi, T.; Chujo, Y.; *Composite Interface* **2005**, 11, 539.
39. Burkett, C. M.; Underwood, L. A.; Volzer, R. S.; Baughman, J. A.; Edmiston, P. L.; *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1312.
40. Colilla, M.; Salinas, A. J.; Vallet-Regi, M.; *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5676.
41. Ariga, K.; Vinu, A.; Hill, J. P.; Mori, T.; *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2562.
42. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
43. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press: London, 1982.
44. Sing, K. S. W.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 76-77, 3.
45. José, N. M.; Prado, L. A. S. A.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 281.
46. Airoidi, C.; de Farias, R. F.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 84.
47. Dey, R. K.; Oliveira, F. J. V. E.; Airoidi, C.; *Colloids Surf. A* **2008**, 324, 41.

48. Brambilla, R.; Pinto, C. F.; Miranda, M. S. L.; dos Santos, J. H. Z.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391*, 2673.
49. de Moraes, S. V. M.; Passos, J. B.; Schossler, P.; Caramão, E. B.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuto, E. V.; *Talanta* **2003**, *59*, 1039.
50. Pinto, C. F.; Silveira, F.; Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z.; *Ads. Sci. Technol.* **2007**, *25*, 623.
51. Kumar, A.; Gaurav; Malik, A. K.; Tewaryb, D. K.; Singha, B.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, *610*, 1.
52. Silva, R. G. C.; Augusto, F.; *J. Chromatogr., A* **2006**, *1114*, 216.
53. Bianchi, F.; Bisceglie, F.; Careri, M.; Di Berardino, S.; Mangia, A.; Musci, M.; *J. Chromatogr., A* **2008**, *1196–1197*, 15.
54. Chong, S. L.; Wang, D.; Hayes, J. D.; Wilhite, B. W.; Malik, A.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 3889.
55. Pilau, E. J.; Silva, R. G. C.; Jardim, I. C. E. S.; Augusto, F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 1136.
56. Biajoli, A. F. P.; Augusto, F.; *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 1141.
57. Yasakau, K. A.; Zheludkevich, M. L.; Karavai, O. V.; Ferreira, M. G. S.; *Prog. Org. Coatings* **2008**, *63*, 352.
58. Pathak, S. S.; Khanna, A. S.; Sinha, T. J. M.; *Corros. Rev.* **2006**, *24*, 281.
59. Pissetti, F. L.; Magosso, H. A.; Yoshida, I. V. P.; Gushikem, Y.; Myernyi, S. O.; Kholin, Y. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314*, 38.

60. Alfaya, R. V. S.; Fujiwara, S. T.; Gushikem, Y.; Kholin, Y. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *264*, 32.
61. Fujiwara, S. T.; Gushikem, Y.; Alfaya, R. V. S.; *Colloids Surf. A* **2001**, *178*, 135.
62. Tien, P.; Chau, L. K.; Shieh, Y. Y.; Lin, W. C.; Wei, G. T.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1124.
63. Lin, C. L.; Tien, P.; Chau, L. K.; *Electrochem. Acta* , **2004**, *49*, 573.
64. Pereira, M. B.; Michels, A. F.; Gay, D.S.F.; Benvenutti, E.V.; Costa, T.M.H.; Horowitz, F.; *Optical Materials.* **2010**, *32*, 1170.
65. Li, G.; Wang, L.; Ni, H.; Pittman Jr., C. U.; *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2002**, *11*, 123.
66. Benvenutti, E.V.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; *Quimica Nova*, **2009**, *32*, 1926.
67. Zeng, J.; Kumar, S.; Iver, S.; Schiraldi, D.A.; Gonzales, R.I.; *High Performance Polymers*, **2005**, *17*, 403.
68. Fong, H.; Dickens, S.H.; Flaim, G. M.; *Dental Mater.* **2005**, *21*, 520.
69. Palomino, L.E.M.; Suegama, P.H.; Aoki, I.V.; Pászti, Z.; de Melo, H.G.; *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*, 7496.
70. Palanivel, V.; Huang, Y.; Van Ooij, W.J.; *Progress in organic coatings*, **2005**, *53*, 153.
71. Zheludkevich, M.L.; Serra, R.; Montemor, M.F.; Yasakau, K.A.; Salvado, L.M.M. Ferreira, M.G.S.; *Electrochimica Acta*, **2005**, *51*, 208.
72. Montemor, M.F.; Ferreira, M.G.S.; *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*, 7486.

73. Trabelsi, W.; Dhouibi, L.; Zheludkevich, M.L.; Montemor, M.F.; *Surface Coatings e Technology*, **2006**, 200, 4240.
74. Ferreira, M.G.S.; Duarte, R.G.; Montemor, M.F.; Simões, A.M.P.; *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 2927.
75. Qafsaoui, W.; Blanc, Ch.; Roques, J.; Pebere, N.; Shiri, A.; Mijoule, C.; Mankowski, G.; *J. Appl. Electrochim*, **2001**, 31, 223.
76. Palit, A.; Pehkonen, S.O.; *Corrosion Science*, **2000**, 42, 1801.
77. Nan, Z.Y.; Ishihara, S.; Goshima, T.; *International Journal of Fatigue*, **2008**, 30, 1181.
78. Correa, P. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2008**.
79. Van Ooij, W. J.; Subramanian, V.; Zhang, C.; US Patent N°6,261,638, Jul. 17, **2001**.
80. Zhu, D.; Van Ooij, W.J.; *Corros. Sci.* **2003**, 45, 2177.
- 81. Navarro R.; Pellice, N.C.; Castro, S.A.; Aparicio, Y.; Durán, A.; *Surface Coatings e Technology*, 2009, **203**, 1897.**
- 82. Zucchi, F.; Grassi, V.; Frignani, A.; Trabanelli, G.; Monticelli, C.; *Chem. Phys*, 2007, **103**, 340**
- 83. Lamaka, S.V.; Montemor, M.F.; Gálio, A.F.; Zheludkevich., M.L.; Trindade, C.; Dick, L.F.; Ferreira, M.G.S.; *Eletrochimica Acta*, 2008, **53**, 4773.**
84. Lalitha, A.; Ramesh, S.; Rajeswari, S.; *Electrochim. Acta*, **2005**, 51, 47.

85. Ma, H.; Chen, S.; Yin, B.; Zhao, S.; Liu, X.; *Corrosion Science*, 2003, **45**, 867.

86. Holmberg, K.; Kronberg, B.; Lindman, B.; *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd ed.; John Wiley e Sons, England, 2003.

87. Moroi, Y.; *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*, Plenum Press, New York, 1992.

88. Deflorian F.; Rossi, S.; Fedrizzi, L.; *Eletrochimica Acta*, 2006, **51**, 6097.

89. Pavan, F.A.; Gushikem, Y.; Mazzocato, A.C.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C.; *Dyes Pigm.* **2007**, 72, 256.

90. Royer, B.; Cardoso, N.F.; Lima, E.C.; Macedo, T.R.; Airoidi, C.; *Sep. Sci. Technol.* **2010**, 45,129

91. Lima, E.C.; Royer, B.; Vaghetti, J.C.P.; Simon, N.M.; da Cunha, B.M.; Pavan, F.A.; Benvenuti, E.V.; Veses, R.C.; Airoidi, C.; *J. Hazard. Mater.* 2008, **155**, 536.

92. de Lima, R.O.A.; Bazo, A.P.; Salvadori, D.M.F.; Rech, C.M.; Oliveira, D.P.; Umbuzeiro, G.A.; *Mutat. Res.* **2007**, 626, 53.

93. Tsuboy, M.S.; Angeli, J.P.F.; Mantovani, M.S.; Knasmüller, S.; Umbuzeiro, G.A.; Ribeiro, L.R.; *Toxicol. in Vitro.* **2007**, 21, 1650.

94. Caritá, R.; Marin-Morales, M.A.; *Chemosphere*, **2008**, 72, 722.

95. Guarantini, C.; Zanoni, M.; *Quim. Nova.* **2000**, 23, 71.

96. Oliveira, D.; *Tese apresentada a USP*, **2005**.
97. Gupta, V.; Suhas; *J. Environ. Manage.* **2009**, 90, 2313.
98. Royer, B.; Lima, E.C.; Cardoso, N.F.; Calvete, T.; *R.E. Bruns, Chem. Eng. Commun.* **2010**, 197, 775.
99. Dhodapkar, R.; Rao, N.N.; Pande, S.P.; Kaul, S.N.; *Bioresour. Technol.* **2006**, 97, 877
- 100. Demirbas, A.; A review, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157, 220.**
101. Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C.; Benvenuti, E.V.; *Dyes Pigm.* **2008**, 76, 64.
102. Jacques, R.A.; Bernardi, R.; Caovila, M.; Lima, E.C.; Pavan, F.A.; Vagheti, J.C.P.; Airoldi, C.; *Sep. Sci. Technol.* **2007**, 42, 591.
103. Kunz, A.; Zamora, P.; Moraes, S.; Durán, N.; *Quim. Nova.* **2002**, 25, 78.
104. Kumar, K.; *Dyes Pig.* **2007**, 74, 595.
105. Liu, C.; Wu, J.; Chiu, H.; Suen, S.; Chu, K.; *Water Res.* **2007**, 41, 1491.
- 106. Veglio, F.; Beolchini, F.; *Hydrometallurgy*, 1997, 44, 301.**
- 107. Gadd, G.F.; *J. Chem. Technol Biotechnol*, 2009, 84,13.**
108. Royer, B.; Cardoso, N.F.; Lima, E.C.; Ruiz, V.S.O.; Macedo, T.R.; Airoldi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 336, 398.
109. Espinola, J.G.P.; Oliveira, S.F.; Lemus, W.E.S.; Souza, A.G.; Airoldi, C.; Moreira, J.C.A.; *Colloids Surf. A*, **2000**, 166, 45.

110. Vaghetti, J.; Zat, M.; Bentes, K.; Ferreira, L.; Benvenuti, E.; Lima, E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 376.
111. Lopes, E.; Anjos, F.; Vieira, E.; Cestari, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 263, 542.
112. Largegren, S.; *Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar*, **1898**, 241, 1.
113. Vaghetti, J.; *Tese de doutorado apresentada UFRGS*, **2009**
114. Ho, Y.; McKay, G.; *Proc. Biochem.* **1999**, 34, 451.
115. Weber, W.; Morris, J.; *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* **1963**, 89, 31.
116. Perez-Marin, A.B.; Meseguer-Zapata, V.; Ortuno, J.F.; Aguilar, M.; Sáes, J.; Lloréns, M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 139, 122.
117. Cengiz, S.; Cavas, L.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 2357.
118. Demir, H.; Top, A.; Balkose, D.; Ulku, S.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 153, 389
119. Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.
120. Freundlich, H.; *Z. Phys. Chem.* **1906**, 57, 385.
121. Sips, R.; *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 490.
122. Redlich, O.; Peterson, D.; *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1024.
123. Splendore, G.; Benvenuti, E.V.; Kholin, Y. V.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 147.

124. Fujiwara, S.T.; Gushikem, Y.; Pessoa, C.A.; Nakagaki, S.; *Electroanalysis*. **2005**, 17, 783.
125. Zubieta, C.E.; Messina, P.V.; Luengo, C.; Dennehy, M.; Pieroni, O.; Schulz, P.C.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 152, 765.
126. Cestari, A.R.; Vieira, E.F.S.; Vieira, G.S.; Almeida, L.E.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 138, 133.
127. Cestari, A.R.; Vieira, E.F.S.; Pinto, A.A.; Lopes, E.C.N.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 292, 363.
128. Cestari, A.R.; Vieira, E.F.S.; Matos, J.D.S.; dos Anjos, D.S.C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 285, 288