



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

HELDER CARLOS DE SOUSA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS COMPÓSITOS DE  
ACRILAMIDA E ACRILATO COM VERMICULITA PARA REMOÇÃO DE AZUL  
DE METILENO

FORTALEZA

2016

**HELDER CARLOS DE SOUSA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS COMPÓSITOS  
DE ACRILAMIDA E ACRILATO COM VERMICULITA PARA  
REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO**

Monografia submetida à Coordenação do  
Curso de Graduação em Química  
Bacharelado, da Universidade Federal do  
Ceará, como requisito parcial para obtenção  
do grau de Bacharel em Química.

Orientadora profissional: Profa. Dra. Judith  
Pessoa de Andrade Feitosa

Orientadora pedagógica: Profa. Dra  
Pablyana Leila Rodrigues da Cunha

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

- 
- S696s      Sousa, Helder Carlos de.  
             Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos de acrilamida e acrilato com vermiculita para remoção de azul de metileno. / Helder Carlos de Sousa. – 2016.  
             60 f. : il. color.
- Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico Química, Curso de Bacharelado em Química, Fortaleza, 2016.  
             Orientação: Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa  
             Orientação técnica: Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha
1. Indústria têxtil 2. Espectroscopia de absorção. I. Título.

---

CDD 540



A Deus.

Meus pais, familiares e amigos

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar forças para sempre seguir em frente e assim conseguir chegar até aqui.

A minha mãe Maria Márcia de Oliveira Carlos e minha tia Maria Solange Carlos do Prado, por sempre me apoiarem e acreditarem em meu potencial, incondicionalmente.

A Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa, pela orientação, ideias fornecidas e apoio.

A Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha por suas contribuições, ideias e sugestões.

Aos professores integrantes da banca: Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa, Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha e Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

A Profa. Dra. Maslândia Nogueira Bezerra, pela orientação, dedicação, incentivo, paciência e amizade.

A Maria Carolina R. da Rocha, Marcos Vinícius A. Queirós e Aline Teixeira, por todo o auxílio e troca de ideias, que ajudaram na realização deste trabalho.

A toda minha família por todo carinho, amor e incentivo.

A Jamilly Crisóstomo Batista por toda sua atenção, cumplicidade, companheirismo, respeito e amor.

A todos meus professores de graduação pelos vários ensinamentos, tanto acadêmicos quanto pessoais.

A todos meus colegas do Laboratório de Polímeros, por me receberem muito bem, pela amizade e apoio.

A todos meus colegas de graduação pelos bons momentos de diversão e aprendizado.

“É graça divina começar bem.  
Graça maior persistir na caminhada certa.  
Mas graça das graças é não desistir nunca.”

(Dom Hélder Câmara)

## RESUMO

O tratamento de efluentes gerados pela indústria têxtil é uma grande preocupação, pelo difícil tratamento do mesmo, por apresentarem características muito variáveis e pelos potenciais danos causados ao meio ambiente se estes efluentes forem descartados sem um tratamento adequado. Os hidrogéis e seus compósitos têm se mostrado uma opção para minimizar esse problema. Estes polímeros podem interagir por meio de interações eletrostáticas e/ou ligações de hidrogênio com muitos compostos, o que favorece sua interação com os corantes em efluentes têxteis. Neste trabalho realizou-se a síntese do hidrogel copolímero de acrilamida/acrilato de sódio (Pam Acril) e seus compósitos com vermiculita (VerG). Obteve-se uma série de hidrogéis variando-se a porcentagem (m/m) de argila em relação aos monômeros (10, 20, 30 e 40%). Os hidrogéis foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e por espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR). A análise dos difratogramas de raios-X dos materiais mostrou que o Pam Acril apresentou perfil amorfo e indicou a formação do compósito do tipo esfoliado. O FTIR indicou a formação do compósito pelo aparecimento das bandas referentes a vermiculita. Observou-se presença das bandas de corante nos FTIRs dos hidrogéis após o contato desses com o azul de metileno. Os experimentos de adsorção foram realizados em bateladas e acompanhou-se a variação das concentrações de corante por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Verificou-se por cinéticas de adsorção que o Pam Acril e o VerG10 adsorveram o corante azul de metileno seguindo um modelo de pseudo-segunda ordem. O compósito com teor de 10% de vermiculita apresentou valores ligeiramente maiores de capacidade de adsorção ( $q_t$ ) e eficiência de remoção (E%), em relação ao hidrogel sem mineral, aos compósitos com maiores quantidades de vermiculita e ao mineral puro. Todos os hidrogéis apresentaram características que os habilitam para uso como adsorvente de azul de metileno. No entanto, levando-se em consideração o custo final do produto e a quantidade de resíduo gerado após a aplicação no efluente, o compósito VerG40 é o mais indicado.

**Palavras-chave:** Hidrogéis compósitos, Azul de metileno, Adsorção.

## ABSTRACT

Treatment of effluents generated by the textile industry is a major concern, the difficult treatment of it, because they have very variable characteristics and the potential damage to the environment if these effluents are discharged without adequate treatment. Hydrogels and their composites have been an option to minimize this problem. These polymers can interact via electrostatic interactions and/or hydrogen bonds with many compounds, which facilitates their interaction with dyes in textile effluents. In this work the synthesis of the hydrogel copolymer of acrylamide/sodium acrylate (Pam Acril) and its composite with vermiculite (VerG). Was obtained as a series of hydrogels varying the percentage (w/w) clay with respect to monomers (10, 20, 30 and 40%). The hydrogels were characterized by X-ray diffraction (XRD) and IR spectroscopy in the region (FTIR). The analysis of the diffraction patterns of the materials X-ray showed that Pam Acril presented amorphous profile and indicated the formation of the exfoliated composite type. FTIR indicated the formation of the composite by the appearance of bands related vermiculite. It was observed the presence of the dye in FTIRs bands of these hydrogels after contact with the methylene blue. The adsorption experiments were performed in batch and followed the variation of dye concentrations by Fourier transform infrared spectroscopy. It was found by the adsorption kinetics Pam Acril and VerG10 the adsorbed methylene blue following a pseudo-second order model. The composite with 10% vermiculite content showed slightly higher values of adsorption capacity (QT) and removal efficiency (E%), compared to hydrogel without mineral composites with larger amounts of vermiculite and the pure mineral. All hydrogels had characteristics which enable them to use as methylene blue adsorbent. However, taking into consideration the final cost of the product and the amount of waste generated after the application in the effluent, the composite VerG40 is the most suitable.

Keywords: Composites hydrogels, Methylene blue, Adsorption.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1</b>	<b>Industria têxtil.....</b>	<b>12</b>
<b>2.2</b>	<b>Legislação de efluentes líquidos.....</b>	<b>13</b>
<b>2.3</b>	<b>Corantes.....</b>	<b>15</b>
<b>2.4</b>	<b>Corante azul de metileno.....</b>	<b>18</b>
<b>2.5</b>	<b>Hidrogéis superabsorventes.....</b>	<b>19</b>
<b>2.6</b>	<b>Hidrogéis compósitos.....</b>	<b>20</b>
<b>2.7</b>	<b>Vermiculita.....</b>	<b>21</b>
<b>2.8</b>	<b>Hidrogéis na remoção de corantes em efluentes têxteis.....</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1</b>	<b>Geral.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2</b>	<b>Específicos.....</b>	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>27</b>
<b>4.1</b>	<b>Material.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2</b>	<b>Síntese do hidrogel copolímero de acrilamida/acrilato (Pam Acril).....</b>	<b>27</b>
<b>4.3</b>	<b>Síntese do compósito acrilamida/acrilato com vermiculita (VerG).....</b>	<b>28</b>
<b>4.4</b>	<b>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....</b>	<b>29</b>
<b>4.5</b>	<b>Difração de raios-X (DRX).....</b>	<b>29</b>
<b>4.6</b>	<b>Construção da curva de calibração do azul de metileno.....</b>	<b>30</b>
<b>4.7</b>	<b>Cinética de adsorção de azul de metileno.....</b>	<b>31</b>
<b>4.8</b>	<b>Intumescimento dos hidrogéis em solução de azul de metileno.....</b>	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>33</b>
<b>5.1</b>	<b>Difração de raios-X.....</b>	<b>33</b>
<b>5.2</b>	<b>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....</b>	<b>34</b>
<b>5.3</b>	<b>Curva de calibração de azul de metileno.....</b>	<b>38</b>
<b>5.4</b>	<b>Cinética de adsorção do corante azul de metileno.....</b>	<b>38</b>
<b>5.5</b>	<b>Modelos cinéticos.....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>ASPECTOS ECONÔMICOS.....</b>	<b>48</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>49</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>51</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nos primórdios da existência da raça humana, a sobrevivência dependia de atender a necessidades simples como abrigar-se, alimentar-se e vestir-se. Pode-se com este último quesito, dizer que a indústria têxtil é tão antiga quanto a humanidade. O homem primitivo usava peles de animais e outros materiais para cobrir seus corpos, onde a vestimenta neste tempo oferecia o papel de isolante térmico (RIBEIRO,1984).

A indústria têxtil é um dos setores industriais que mais demanda produtos químicos, tanto para fabricação de fibras sintéticas e artificiais como na utilização de produtos auxiliares (OLIVEIRA e MEDEIROS,1996).

Os processos de pintura têxtil estão entre os maiores usuários de água em escala industrial. Este ramo tem os resíduos mais difíceis de tratar de maneira satisfatória (LIAKOU *et al.*,1997). A alta quantidade e a diversidade de produtos químicos nessa indústria geram efluentes com substâncias de baixa degradabilidade, como os corantes usados nos processos, com dificuldade de tratamento desses resíduos (DUTRA, 2010).

Todos os corantes, até a metade do século XIX, eram derivados de ramos, raízes, folhas, frutos ou flores de várias plantas e de compostos extraídos de animais e minerais. Desde 1856, quando foi descoberto o primeiro corante sintético, essa classe vem tomando cada vez mais espaço no mercado, sendo utilizado largamente na indústria têxtil. Atualmente, os Estados Unidos lideram as exportações destes produtos, colocando no mercado cerca de 2000 corantes diferentes. A fabricação de corantes sintéticos no Brasil consegue atender 60% da demanda interna (GUARATINI e ZANONI, 2000; McMULLAN *et al.*, 2001).

A produção de corantes sintéticos é gigantesca, assim como as pesquisas para a fabricação de novos corantes. O elevado número de corantes sintéticos atualmente no mercado contribuiu para que a Sociedade de Tintureiros e Coloristas criasse o Colour Index (C.I.), onde eles estão listados a partir de nomes e números (ABIQUIM, 2012).

Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes em toda a extensão da cadeia, desde sua síntese, processamento ou aplicação, acabe por ser descartada de forma irregular no meio ambiente (GUARATINI e ZANONI, 2000; ZOLLINGER, 1991). Estes resíduos comumente apresentam as características de:

elevado teor de sólidos em suspensão; ampla faixa de pH; baixa demanda biológica de oxigênio (DBO); alta temperatura; elevada demanda química de oxigênio (DQO) e cor (MONTAÑO, 2007).

Al-Kdasi *et al.* (2014), realizaram um levantamento de resultados de análises de efluentes têxteis publicados em vários trabalhos, onde foram obtidos os seguintes valores: sólidos em suspensão de 15-8000 mg/L; demanda química de oxigênio de 150-12000 mg/L; demanda biológica de oxigênio de 80-6000 mg/L; pH de 7-9 e sólidos totais dissolvidos de 2900-3100 mg/L.

Quando despejados em lagos, os efluentes da indústria têxtil causam grandes impactos na fauna e flora locais. O primeiro aspecto a se observar é o visual, os mesmos afetam também os processos fotossintéticos. Ademais alguns estudos demonstram que algumas classes de corantes podem ser carcinogênicas e/ou mutagênicas, dentre estes se encontram principalmente os corantes azoicos (KUNZ *et al.*, 2002).

Visando minimizar este problema, muitos trabalhos foram publicados com estudos usando vários adsorventes para remoção de corantes ácidos e básicos de soluções aquosas (SARAYDIN *et al.*, 2001; DURAN *et al.*, 1999).

Os hidrogéis superabsorventes apresentam características que podem fazer deste material um ótimo meio de remoção desses corantes em soluções aquosas, já que os mesmos são capazes de reter água e moléculas de soluto em sua estrutura sem se dissolverem, por apresentarem redes poliméricas hidrofilicas tridimensionalmente reticuladas. O grande teor de água e redes de estrutura porosa permitem a difusão de soluto através da estrutura do hidrogel (MUTA, MIWA e SATOH, 2001; HOFFMAN, 2002; FEKETE *et al.*, 2014).

Existem algumas desvantagens ao se trabalhar com hidrogéis superabsorventes, como sua baixa resistência mecânica e alto custo de produção. Tais características indesejáveis acabam os inviabilizando para algumas aplicações. Estudos mostram a utilização de minerais, a maioria pertencentes a classe dos silicatos, em sua composição afim de diminuir os custos de produção e aumentar a resistência da matriz polimérica e a capacidade de absorção desses materiais (ZHANG e WANG, 2007).

Um mineral que se pode adicionar ao hidrogel para a obtenção de um compósito, é a vermiculita. Ela possui altos valores de área superficial específica, alta

porosidade e carga superficial negativa, características que a qualificam em um material adequado para uso como absorvente ou carreador. Este mineral tem uma ampla área de aplicação como isolante térmico, acústico, purificação de águas residuais ricas em sais dissolvidos e na remoção de camadas poluentes de petróleo na superfície de águas oceânicas (MENTASTI *et al.*, 2006; STYLIANOU *et al.*, 2007; RODRÍGUEZ *et al.*, 2005; BALEK *et al.*, 2007; LAGO *et al.*, 2006; FARIAS *et al.*, 2003).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 Indústria têxtil

A tecelagem e a fiação estão entre as atividades trabalhistas mais antigas da humanidade. Estas vem acompanhado a evolução da própria sociedade mundial, por meio do aprimoramento de suas técnicas de produção de tecidos, produção de corantes e novos equipamentos. Os primeiros tecidos surgiram no Egito por volta do ano 6000 a.C. A própria técnica de tecimento teve seu surgimento no artesanato de utensílios domésticos como cestos, balaios e peneiras, utilizando como matéria de partida cascas de arvores, cipós e bambus (RIBEIRO, 1984).

Indústrias têxteis ao redor do mundo são bastante variadas e de diferentes portes, ocorrendo desde pequenas empresas familiares que utilizam processos tradicionais, a grandes empresas que operam com equipamentos e maquinaria de ponta, uma ampla mão de obra e grandes centro de produção em massa.

A indústria têxtil brasileira teve início com a industrialização do Brasil no século XIX, conseguindo expandir-se no decorrer do século XX (TEIXEIRA, 2007). A maioria das empresas têxteis brasileiras são de pequeno e médio porte. Contudo, o faturamento deste setor se deve a atividade de indústrias de grande porte.

O principal objetivo da indústria têxtil é a obtenção de matérias primas como algodão, seda, viscose, poliéster, poliamida, sua transformação em fios, de fios em tecidos ou em produtos relacionados e realização de diversos processos de acabamento final em vários estágios de produção (MACHADO, 2007; U. S. EPA, 1996).

Uma forte característica de uma indústria deste ramo é a utilização de grandes quantidades de substâncias químicas e volumes de água. São muitas etapas produtivas. Uma delas consiste em usar gomas para aumentar a rigidez das fibras e melhorar o processo de tecelagem. Alvejantes são comumente utilizados para que as matérias têxteis se tornem mais brancas e brilhantes. Umectantes, detergentes, complexantes e sabões são usados para remover sujeira, detritos, óleos, graxas, agentes de dureza e íons metálicos. Óleos e colas são usados no auxílio da estampagem. Uma grande variedade de agentes químicos especiais é usada como agentes removedores de manchas, abrandadores, dentre

outros. Corantes, agentes fixadores e diversos compostos inorgânicos atendem às demandas do mercado, dando mais brilho e tonalidade as cores (NAVEED e ALI, 2006).

Os efluentes têxteis gerados são fortemente coloridos, pois os corantes não aderem totalmente às fibras do tecido nas operações de acabamento (SLOKAR e MARECHAL, 1998). A eficiência de fixação varia com o tipo do corante usado. Estima-se que de dez a vinte por cento dos corantes seja perdido nos processos de tingimento.

Mesmo em quantidades bastante pequenas, como 1 mg/L, o descarte de efluentes têxteis sem tratamento adequado, já pode causar grandes alterações nos locais onde forem despejados, causando problemas estéticos de mudança de cor, danos à atividade fotossintética da vegetação aquática local, comprometendo o equilíbrio biológico e assim todo o ecossistema (GUARATINI e ZANONI, 2000; NUÑEZ; GARCIA-HORTAL e TORRADES, 2007).

## **2.2 Legislação de efluentes líquidos**

A Resolução 357, de 17 de março de 2005 publicada no DOU (Diário Oficial da União) de número 53 de 18 de março de 2005, páginas 58 a 63, trata da classificação dos corpos de água do território nacional e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Segundo o artigo de número 3 do capítulo II, da classificação dos corpos de água, as águas doces, salinas e salobras do território nacional são classificadas segundo a qualidade exigida para seus usos preeminentes, em treze classes de qualidade.

As águas doces são classificadas em:

- Classe especial - águas destinadas ao consumo humano, à preservação do equilíbrio das comunidades aquáticas e à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
- Classe 1 - águas que podem ser destinadas ao consumo humano, após tratamento simplificado, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação de hortaliças e à proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas.

- Classe 2 - águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário e à aquicultura e à atividade de pesca.

- Classe 3 - águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após o tratamento avançado, à irrigação de culturas arbóreas, à pesca amadora, à recreação de contato secundário, e à dessedentação de animais.

- Classe 4 - águas que podem ser destinadas à navegação e à harmonia paisagística.

As águas salinas são classificadas em:

- Classe especial - águas destinadas à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral e à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

- Classe 1 - águas que podem ser destinadas à recreação de contato primário, à proteção das comunidades aquáticas, à aquicultura e à atividade de pesca.

- Classe 2 - águas que podem ser destinadas à pesca amadora e à recreação de contato secundário.

- Classe 3 - águas que podem ser destinadas à navegação e à harmonia paisagística.

As águas salobras são classificadas em:

- Classe especial - águas destinadas à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral e à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

- Classe 1 - águas que podem ser destinadas à recreação de contato primário, à proteção das comunidades aquáticas, à aquicultura, à atividade de pesca, ao consumo humano após tratamento convencional ou avançado, à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, e à irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.

- Classe 2 - águas que podem ser destinadas à pesca amadora e à recreação de contato secundário.

- Classe 3 - águas que podem ser destinadas à navegação e à harmonia paisagística.

O quinto artigo da Resolução 430 de 13 de maio de 2011, do capítulo II, das condições e padrões de lançamento de efluentes, seção I, das disposições gerais, fala que os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final, do seu enquadramento.

O artigo de número 3 da Resolução 430 de 13 de maio de 2011, que complementa e altera a Resolução 357, afirma que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o tratamento adequado e desde que se encontrem conforme os padrões, condições e exigências contidas na resolução em questão e em outras normas aplicáveis.

A seção II, das condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelece que o pH do efluente deve estar entre 5 e 9, a temperatura deve ser inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura e materiais sedimentáveis até 1 ml/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes, regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente, óleos e graxas: óleos minerais até 20 mg/L, óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L, ausência de materiais flutuantes, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO, onde este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

O capítulo IV, das disposições finais, artigo 30, afirma que o não cumprimento do disposto nesta resolução sujeitará os infratores, entre outras, às sanções previstas na Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, e em seu regulamento.

### **2.3 Corantes**

William Henry Perkin, nascido em Londres, em 12 de março de 1838, aos dezoito anos de idade conseguiu sintetizar o primeiro corante sintético do mundo em 1856 e o chamou de Mauve ou anilina purpura. Ele então patenteou sua descoberta e iniciou uma fábrica de corantes (ZOLLINGER, 1991).

A definição de corantes segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) é que são substâncias coloridas que quando aplicadas a um material conferem cor ao mesmo. São caracterizados por sua habilidade de absorver luz visível (400 a 700 nm) e por essa razão apresentam cor (ABIQUIM,2012).

O principal objetivo dos corantes é dar cor a um material qualquer. Suas estruturas moleculares possuem um ou mais cromóforos, grupos químicos responsáveis pela emissão de cor. Auxocromos são substituintes polares que compõem grupos formadores de sais que aumentam ou melhoram essa cor. Assim, os auxocromos atuam como doadores de elétrons e os cromóforos como receptores de elétrons (DOS SANTOS *et al.*, 2007; CHRISTIE, 2001).

A classificação dos corantes pode ser feita com base no seu uso em (ZOLLINGER, 1991; SDC, AATCC, 1971):

**Corantes ácidos:** estes corantes aniônicos possuem um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura de suas moléculas. A interação entre a fibra e o corante se dá em consequência das interações iônicas entre a parte sulfônica ácida do corante e os grupos amino básicos da fibra. Geralmente as cores proporcionadas por este tipo de corante, são brilhantes e o material tingido apresenta resistência que varia de boa a excelente. Os corantes ácidos ainda podem ser subdivididos em simples ou metálicos, onde o primeiro apresenta baixa propriedade de solidez, enquanto o segundo alta propriedade de solidez.

**Corantes básicos:** não possuem uma boa solubilidade em água, suas ligações iônicas são formadas a partir das interações entre o cátion do corante e os sítios aniônicos da fibra. Estes corantes têm ligações bem fortes e não migram facilmente nas fibras. Assim como os corantes ácidos, esses produzem cores brilhantes, com exceção das fibras naturais. Eles conferem boa resistência ao material.

**Corantes à cuba:** geralmente são usados no tingimento de algodão e fibras celulósicas como linho, rami, juta, entre outras, ou em produtos que precisem de uma alta resistência a vários agentes. Este tipo de corante apresenta cores opacas, mas mesmo assim possuem uma boa cartela de cores.

**Corantes dispersos:** são compostos aniônicos com solubilidade em água extremamente baixa. Estes corantes são aplicados como uma dispersão muito fina de

particulados no banho, sua principal área de aplicação é no tingimento de poliéster, onde seu uso é quase exclusivo, também podem ser usados para obtenção de cores claras em acrílico e poliamida. Outra característica importante deste tipo de corante é a sua resistência a transpiração e a lavagem úmida e seca.

Corantes diretos: são compostos iônicos com boa solubilidade em água. O uso de fixadores químicos é comum para aumentar sua resistência a umidade. Sua resistência à lavagem é limitada. Este tipo de corante produz cores escuras e brilhantes, mas sua solidez a luz varia bastante dependendo de qual corante se esteja usando. Esta classe de corante é mais barata que os corantes a cuba ou reativos, mas começou a entrar em desuso à medida que o uso de corantes reativos começou a aumentar.

Corantes reativos: são compostos aniônicos e solúveis em água. As vantagens na utilização de corantes reativos é que permitem a obtenção de todos os tons e possuem melhores propriedades de solidez que os corantes diretos. Por esse motivo, esta classe está geralmente sendo usada em substituição a corantes diretos, azoicos e à cuba. Diferentemente das outras classes, os corantes reativos fazem ligações covalentes com a fibra, se tornando parte delas, assim conferindo uma excelente resistência. Também possuem grande flexibilidade nos métodos de aplicação, por causa da sua solubilidade, promovendo uma montagem rápida.

Corantes de enxofre: em sua forma reduzida são solúveis em água e tem afinidade por celulose. Esta classe de corantes apresenta de média a boa solidez a luz, são muito resistentes a agentes oxidantes e resistentes a remoção por lavagem. Seu preço de mercado é menor que o de outras classes de corantes e são geralmente usados para proporcionarem cores escuras, porque cores claras normalmente tem menos solidez a luz e a remoção por lavagem é mais fácil. Devido os seus resíduos conterem sulfetos, que são gerados nos processos de tingimentos, o uso de corantes de enxofre está diminuindo cada vez mais.

Os corantes também podem ser classificados com base em sua estrutura química em (ZOLLINGER, 1991; SDC, AATCC, 1971):

Corantes azoicos: apresentam caracteristicamente a presença do grupamento cromóforo azo, geralmente ligado a um anel benzênico ou naftênico. Este tipo de corante é facilmente fabricado, podendo ser aplicado a fibras naturais e sintéticas, pigmentos e solventes e ainda em aplicações não têxteis, mas em menor quantidade, formando uma

das maiores classes de corantes sintéticos. Esta classe ainda pode ser subdividida dependendo da quantidade de grupos azo presentes na molécula. Quando há apenas um grupo azo, são nomeados monoazo, quando há a presença de dois grupos azo, são chamados diazo, seguindo o mesmo raciocínio para as demais quantidades.

Corantes triarilmetanos: apresentam o grupo cromóforo quinonoide em sua estrutura molecular. A nomenclatura deste corante se dá pela presença de um carbono central ligado a três grupos arila. Ele aparece incluído nas listas de corantes ácidos, básicos e diretos. A coloração deste corante geralmente é vermelha, violeta, azul ou verde. Esta classe tem alto poder de tingimento e tonalidades brilhantes

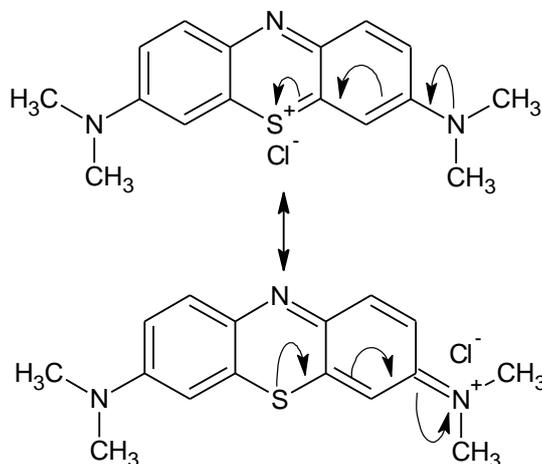
Corantes xantenos: esta classe pode ser subdividida em amino, amino-hidroxi e hidroxi-derivados, onde a estrutura de um hidroxi-xanteno apresenta como grupo cromóforo três anéis aromáticos ligados linearmente. O anel central apresenta um átomo de oxigênio e é estável com a perda de um elétron. A subclasse dos aminoxantenos possui como grupo cromóforo um híbrido de ressonância, e tem suas soluções altamente fluorescentes. Esta classe de corantes é muito utilizada em produtos cosméticos e alimentícios.

## 2.4 Corante azul de metileno

O corante básico azul de metileno é um corante catiônico que, em geral, está disponível comercialmente como um sal cloridrato orgânico (GONSALVES *et al.*, 2014).

A Figura 1 mostra as duas possíveis estruturas de ressonância do sal de azul de metileno, em solução aquosa.

Figura 1 – Estruturas de ressonância do corante azul de metileno.



O azul de metileno tem amplas aplicações, que incluem colorir papel, corante de cabelo temporário, tingimento de algodões e lãs. Além disso, ele possui muitas outras aplicações como desinfetante e antisséptico, análise de detergentes, peróxidos e ácido ascórbico, dentre outras (GONSALVES *et al.*, 2014).

Embora não seja fortemente perigoso, ele pode causar alguns efeitos nocivos, tais como o aumento de batimentos cardíacos, vômitos, cianose, icterícia, quadriplegia e necrose dos tecidos nos seres humanos (PAULINO *et al.*, 2006).

## **2.5 Hidrogéis Superabsorventes**

Em 1984 houve a primeira aparição do termo hidrogel na literatura, quando Van Bemmelen publicou “O hidrogel e o hidrato cristalino do óxido de cobre”. Nessa publicação foram apresentados os resultados do grande poder de absorção dos géis coloidais de óxido de cobre e manganês (VAN BEMMELEN, 1984).

Em 1960, Wichterle e Lim publicaram o trabalho: Géis poli(2-hidroxietil metacrilato) para o uso de lentes de contato moles. Mesmo não sendo a definição atual de hidrogéis, o termo foi associado a estes géis. Nesse trabalho, os autores apresentaram os resultados das redes entrecruzadas com grande capacidade de absorção de água. Desde então as redes poliméricas entrecruzadas que absorvem grandes quantidades de água são consideradas hidrogéis (WICHTERLE e LIM, 1960)

O grau de intumescimento é definido como a razão da quantidade de água absorvida no equilíbrio e a massa do hidrogel seco. A teoria do intumescimento foi desenvolvida por Flory e Rehner em 1943, e considera que o fenômeno de intumescimento é controlado basicamente por três forças: a variação de entropia pela mistura polímero-solvente; a variação de entropia conformacional causada pela redução no número de conformações da cadeia em consequência do seu estiramento e a entalpia da mistura do solvente e polímero. Quando intumescidas, as redes poliméricas encontram-se mais elásticas. A força osmótica que auxilia na condução do solvente para dentro da rede polimérica é contrabalanceada por uma força elástica retrativa (FLORY e REHNER, 1943). Assim, o hidrogel terá atingido o estado de equilíbrio de intumescimento quando as forças osmóticas e elásticas forem iguais.

Existem alguns fatores externos que interferem no processo de absorção de água pelo gel, tais como: mudanças de pH, força iônica, temperatura, composição do

solvente e aplicação de voltagem (BAJPAI e SINGH, 2006; MOLLOY, SMITH e COWLING, 2000; WEIAN, WEI e YUE, 2005). Alguns fatores físico-químicos são favoráveis ao processo de intumescimento, como a presença de grupos hidrofílicos, baixa densidade de reticulação e flexibilidade da cadeia do polímero (RUDZINSKI *et al.*, 2002).

Para algumas aplicações é desejável que o hidrogel absorva muita água, enquanto para outras, grandes variações de volume não são desejadas. Os polímeros superabsorventes (SAP) são materiais hidrofílicos capazes de absorver grandes quantidades de água ou soluções aquosas chegando a conseguir um poder de absorção que varia de 100 a 1000 vezes o seu peso em água, em um curto período de tempo, estando a maior ou menor capacidade de retenção condicionada por diversos fatores como o processo e o material utilizado na síntese do polímero. Materiais poliméricos superabsorventes são sintetizados em geral a partir de poliacrilatos (OMIDIAN, ROCCA e PARK, 2004, WANG e LI, 2005).

## **2.6 Hidrogéis compósitos**

As principais características desejáveis em hidrogéis superabsorventes são: a elevada capacidade de absorção de água, a alta taxa de absorção e boas propriedades mecânicas. No entanto, é difícil encontrar um material que reúna todas essas características. Portanto, vários materiais e diferentes rotas de sínteses são propostas para a obtenção de materiais superabsorventes.

Hidrogéis superabsorventes compósitos à base de argilas têm despertado grande interesse por apresentarem vantagens como menor custo de produção e aumento da capacidade de absorção de água. Argilas são materiais facilmente encontrados na natureza e tem um custo relativamente baixo (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008).

Os compósitos são uma classe de materiais formados pela combinação de pelo menos duas fases em proporções pré-determinadas, sendo uma fase contínua, servindo de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas (MARINHO *et al.*, 2013).

A adição de argilas a matrizes poliméricas formando compósitos concedem ao material muitas vantagens, dentre elas: melhoria das propriedades mecânicas, tais como, tração, módulo e resistência à fratura; propriedades de barreira, tais como a

permeabilidade e resistência a solventes; aumento da estabilidade térmica e retardante de chama (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008).

O aumento das interações interfaciais via ligações de hidrogênio ou ligações covalentes entre as fases orgânicas e inorgânicas resulta em um compósito com propriedades superiores aos compósitos tradicionais (WAN *et al.*, 2008).

Hidrogéis compósitos obtidos a partir de materiais inorgânicos como a caulinita (BRITO *et al.*, 2013), montmorilonita (BULUT *et al.*, 2009), atapulgita (WANG, ZHENG e WANG, 2008), diatomita (QI *et al.*, 2007), vermiculita (ZHANG e WANG, 2007), laponita (ZHANG *et al.*, 2009; SHEN *et al.*, 2014), mica (LEE e TSAO, 2007) bentonita e calcário (MAGALHÃES *et al.*, 2013), dentre outros, apresentam melhorias em suas propriedades em relação ao hidrogel sem acréscimo de mineral.

## **2.7 Vermiculita**

Estudos envolvendo argilas vem crescendo muito, principalmente no que diz respeito a sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e dos solos. Outros aspectos em relação a argilas que também tem sido bastante estudado são as formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas.

Devido ao seu baixíssimo custo, argilas podem ser utilizadas como cargas nas indústrias de plásticos, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários, com a finalidade de aumentar o volume e modificar as propriedades desses materiais, além de baixar os custos de produção.

Argilas são aluminossilicatos que geralmente compõem a fração coloidal de solos, sedimentos, rochas e água. Podem ser formadas por misturas de minerais finamente divididos, e cristais de minerais como quartzo, carbonato e óxidos metálicos (PINNAVAIA, 1983). Normalmente, o termo argila é usado para materiais que se tornam plásticos quando misturados com pequenas quantidades de água (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008).

O termo vermiculita pode ser utilizado para designar um grupo de minerais constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos, sendo sua composição variável. Ela pertence à classe dos silicatos e a sub-classe dos filossilicatos. A primeira vez que o nome

vermiculita foi utilizado, foi em 1824, no estado de Massachussets, nos Estados Unidos. O nome vermiculita vem do latim *vermiculares*, que significa pequeno verme, porque quando aquecido em altas temperaturas este argilomineral adquire a forma de um verme.

A principal propriedade da vermiculita é de se esfoliar ou expandir (Figura 2) na forma de camadas, quando submetida a altas temperaturas, produzindo um material de baixa densidade. Esta é uma característica que a diferencia de outras micas (cristais monoclinicos, com tendência para pseudo-hexagonal, e são similares na composição química) (GRIM, 1968).

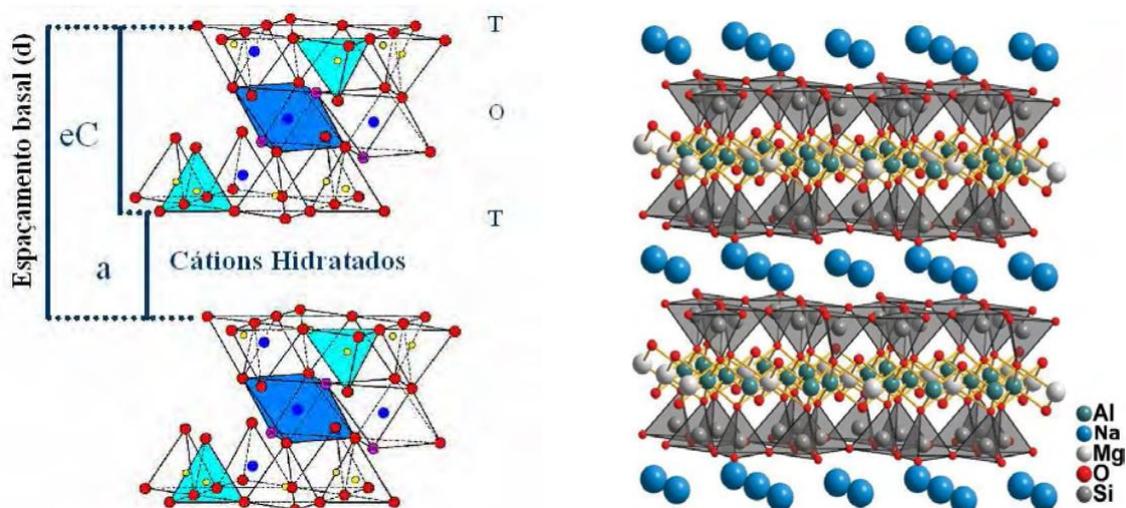
Figura 2 – Vermiculita expandida.



Fonte: ARAÚJO (2009).

A vermiculita possui célula unitária do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas (Figura 3). As folhas tetraédricas são compostas por tetraedros de silício ( $\text{SiO}_4$ ), onde ocasionalmente o silício pode ser substituído isomorficamente por alumínio. As folhas octaédricas são formadas de átomos de alumínio, oxigênio e hidrogênio, onde o alumínio pode ser substituído por magnésio, ferro e por outros elementos. As camadas TOT (tetraedro-octaedro-tetraedro) são separadas por duas ou mais camadas de moléculas de água arranjadas em uma estrutura hexagonal, onde os cátions trocáveis, principalmente o magnésio, e também o cálcio e o potássio, encontram-se localizados entre as folhas de moléculas de água (FONSECA *et al.*, 2006).

Figura 3 - Ilustração da estrutura da vermiculita (esquerda) e com a representação dos íons sódio no espaço interlamelar (direita).



Fonte: ALVES (2009).

Em sua forma expandida, a vermiculita apresenta algumas propriedades diferenciadas, como: baixo peso específico, biologicamente inerte, é compressível, alta capacidade de isolamento acústico, altamente absorvente, possui uma superfície quimicamente ativa e pode apresentar elevada capacidade de troca catiônica. Este mineral possui aplicação num intervalo de 240 a 1100 graus Celsius, com elevada resistência ao fogo, devido ao seu poder de sinterização ser de 1150 a 1250 °C, sendo assim considerada não-combustível. Assim, a vermiculita é usada em numerosos produtos, em diferentes áreas de aplicação (HINDMAN, 1992).

Na construção civil, a vermiculita exerce a função de isolante térmico e acústico em paredes, na forma de massa para paredes, graças a sua baixa condutividade térmica e pequena propagação sonora. No comércio, existem outros produtos com aplicação na construção civil, mas receberam nomes diferentes, como vermiplac (placas de aglomerados com divisões métricas) vermibloc (blocos pré-moldados com argamassa para divisórias internas). Também é utilizado como placas de miolos para chapas metálicas para uso como divisórias, impermeabilizantes em lajes de cobertura e massas anti-fogo para paredes, tetos e portais (UGARTE, 2005).

Nos períodos de estiagem, a vermiculita é um importante elemento na composição dos fertilizantes e formação dos solos para horticultura. Por possuir tais características, esse mineral é um importante aliado na produção e no plantio de mudas

em reflorestamento de grandes áreas, em horticultura e jardinagem, um inibidor de micro e macro nutrientes de adubos e estimulador de germinação de sementes, além de ser um ótimo condicionador de solos ácidos e argilosos, tornando-os mais soltos, porosos, arejados, além de auxiliar na correção do pH, de forma a proporcionar um melhor desenvolvimento nas raízes das plantas (UGARTE, 2005).

A vermiculita é muito utilizada na indústria de tintas, fabricação de pneus e pastilhas de freios. Há também um grande consumo como pastas e lubrificantes inertes, que podem substituir derivados do petróleo e grafita. É utilizada também na produção de tijolos refratários, blocos e placas resistentes a altas temperaturas, na proteção de estruturas de aço, aumento da viscosidade de óleos lubrificantes, como ingredientes de compostos de vedação de juntas de dilatação, na fabricação de isolantes térmicos têxteis, embalagens a prova de fogo e choque, isolantes de câmaras frias, como carga na formulação de fibra de vidro, no revestimento de moldes para fundição de ferro e alumínio, lubrificante de ajustes de trilhos durante ajustes térmicos, como isolantes termo-acústicos para construção naval e para absorção de óleos, pesticidas e metais pesados (UGARTE, 2005).

## **2.8 Hidrogéis na remoção de corantes em efluentes têxteis**

A utilização de métodos limpos, adsorventes de baixo preço e biodegradáveis, poderia ser uma boa ferramenta para minimizar os danos ambientais causado por efluentes têxteis (ALLEN *et al.*, 1980; KUMAR *et al.*, 2005). Atualmente, processos de absorção têm sido estudados por possuírem baixo custo e fácil acesso. Esta técnica mostra-se adequada para tratamentos de efluentes têxteis (KUMAR *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2004).

Os hidrogéis de poliacrilamida tem se apresentado como um dos materiais mais eficientes em relação à adsorção no tratamento de águas residuais por causa de sua estrutura molecular, onde os grupos amida (-CONH<sub>2</sub>) presentes na poliacrilamida atuam como sítios ativos na remoção de íons em soluções aquosas por meio de coordenação e quelação (ZHOU *et al.*, 2014).

Hidrogéis à base de acrilamida e ácido maleico foram estudados com a finalidade de adsorver corantes, onde foram comparadas as adsorções do corante monovalente catiônico azul de toluidina e os corantes aniônicos: alaranjado II, azocamine B, amarelo de alizarina G e eritrosina B. Só houve adsorção do corante catiônico, pois

estes hidrogéis têm muitos grupos carboxílicos que podem interagir com os grupos catiônicos do corante. Por outro lado, houve repulsão aniônica entre os grupos aniônicos presentes nos corantes aniônicos e o grupos carboxílicos, do ácido maleico, presentes nos hidrogéis (KARADAG, ÜZÜM e SARAYDIN, 2002).

Outro estudo realizado com intuito de remoção de corantes foi feito com hidrogéis superabsorventes de cloreto de poli [N-vinil pirrolidona/2-(metacrilóil oxietil) trimetilamônio]. Esse hidrogel adsorve corantes aniônicos como alaranjado II, alaranjado reativo 13 e 14. O metacrilóil oxietil contém o grupo catiônico  $-N(CH_3)_3$ , que aumenta as interações iônicas com o grupo  $-SO_3H$  dos corantes (DADHANIYA, PATEL e PATEL, 2007).

Foi reportado a remoção do corante azul de metileno, por quimisorção, utilizando-se hidrogéis nanocompósitos de amido enxertado com poli(acrilato de sódio) e nanocristais de celulose (AZEVEDO *et al.*, 2014b).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Geral**

Sintetizar e caracterizar hidrogéis compósitos superabsorventes à base de acrilamida-acrilato de sódio e argila vermiculita, para possível aplicação na remoção de corantes de efluentes têxteis.

#### **3.2 Específicos**

Caracterizar a argila utilizada nesse trabalho utilizando espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX);

Sintetizar hidrogéis compósitos por polimerização em solução, reticulados com N,N'-metilenobisacrilamida (MBA), variando a quantidade de vermiculita em relação aos monômeros;

Caracterizar os hidrogéis utilizando espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX);

Realizar o intumescimento dos hidrogéis em solução de azul de metileno;

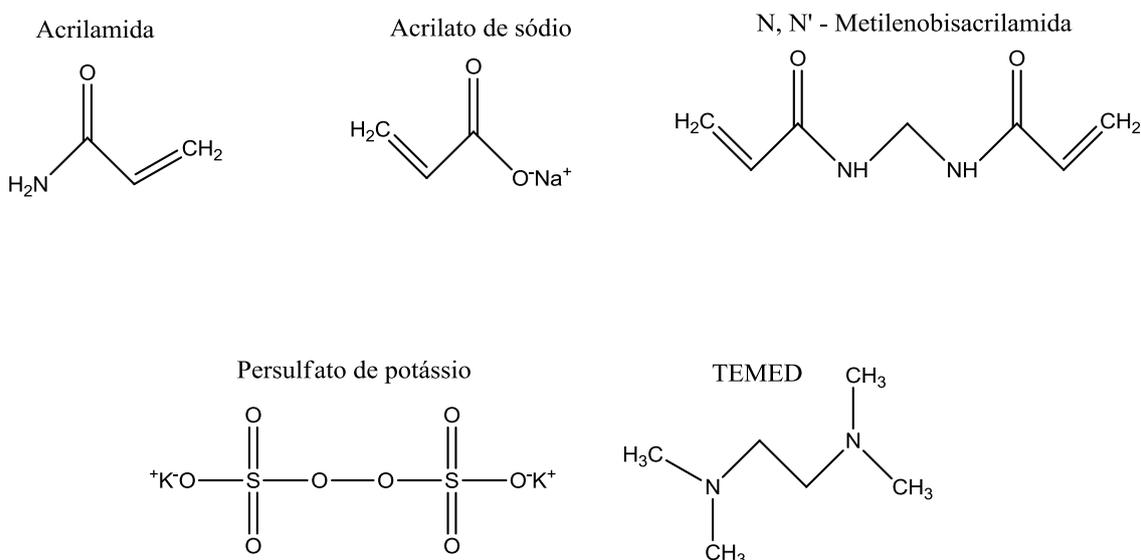
Determinar os parâmetros de adsorção (capacidade de adsorção, concentração de corante no equilíbrio e eficiência de remoção) por meio de cinéticas de adsorção.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Material

A acrilamida (AM), o acrilato de sódio (NAAC), o acelerador da reação N,N,N',N'-tetrametiletenodiamino (TEMED), o iniciador persulfato de potássio (KPS), o reticulante N,N'-metilenobisacrilamida (MBA), mostrados na Figura 4, e o corante azul de metileno foram oriundos da SIGMA-ALDRICH. Os reagentes foram utilizados sem purificação adicional e a água destilada usada apresentava condutividade 2,50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . A vermiculita foi gentilmente fornecida pela UBM (União Brasileira de Mineração) e previamente peneirada em tela de 9-24 mesh (2,00 – 0,710 mm).

Figura 4 - Estruturas dos reagentes utilizados nas sínteses dos hidrogéis.



### 4.2 Síntese do hidrogel copolímero de acrilamida/acrilato (Pam Acril)

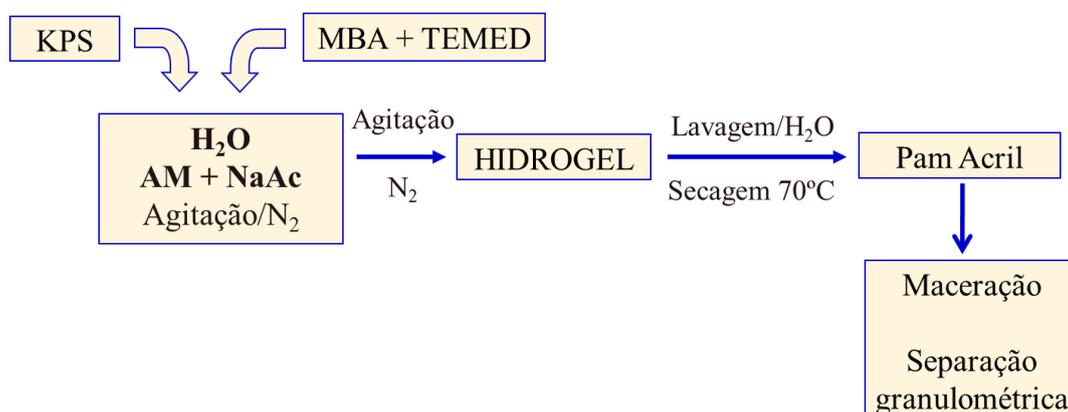
Em um reator de vidro de fundo redondo adicionou-se 30 mL de água destilada, à temperatura ambiente sob agitação magnética e borbulhamento de gás nitrogênio, pois a presença de oxigênio irá interferir na reação de polimerização, que é radicalar. Após 10 minutos foram adicionados os monômeros acrilamida (1,05 g = 0,015 mol) e acrilato de sódio (1,4536 g = 0,015 mol) (JANOVÁK *et al.*, 2009; MAGALHÃES *et al.*, 2012). Passados mais 10 minutos, acrescentou-se 16,2 mg do iniciador KPS. Após 10 minutos, 9 mg do reticulante MBA e 50  $\mu\text{L}$  do acelerador TEMED na concentração de 0,57 mol/L foram adicionados à mistura reacional. O sistema foi fechado e mantido

sob agitação e fluxo de  $N_2$  até o ponto de gel, caracterizado pela impossibilidade de agitação e parada da barra magnética.

Após a formação do gel, o sistema ficou em repouso por 24 h para que se completasse a reação. O gel resultante foi retirado do sistema, triturado com uma tesoura, de modo a obter o menor tamanho possível, e lavado com água destilada para a retirada de solúveis. Para a lavagem, o gel foi colocado em um recipiente com 8 litros de água destilada e a cada 1 hora, o gel foi retirado do recipiente com o auxílio de uma peneira e trocada a água. A retirada dos solúveis foi confirmada por medidas de condutividade da água de lavagem do gel. Geralmente, cada síntese de gel precisa de 3 trocas de água, totalizando 24 L, obtendo-se na última água de lavagem condutância menor que  $20 \mu\text{S/cm}$ .

O material obtido foi seco em estufa com circulação de ar à temperatura de  $70^\circ\text{C}$  (WANG e LI, 2005), macerado e separado por granulometria através de peneiras de aço. Foram obtidas as frações de 24-35, 35-48 e menor que 48 mesh, sendo utilizada na síntese, a granulometria de maior tamanho, por ser a fração obtida em maior quantidade. O fluxograma mostrado na Figura 5 resume o processo de síntese.

Figura 5 – Esquema de síntese do Pam Acril.



#### 4.3 Síntese do compósito acrilamida/acrilato com vermiculita (VerG)

A síntese dos compósitos VerG seguiu a mesma metodologia utilizada na síntese do Pam Acril, com exceção de que os monômeros foram previamente dissolvidos em uma dispersão da argila, variando o seu teor no copolímero de 10 a 40% m/m em relação aos monômeros. A seguinte série de materiais foi obtida VerG10; VerG20;

VerG30 e VerG40, correspondendo respectivamente a 10; 20; 30 e 40% em massa de vermiculita em relação à massa dos monômeros.

Tabela 1 -Massa de monômeros e argila utilizados nas sínteses.

Hidrogel	AM (g)	NAAC (g)	Vermiculita (g)	Teor experimental de vermiculita (%)
Pam Acril	1,0500	1,4536	-	
VerG10	1,0500	1,4536	0,2670	10,66
VerG20	1,0500	1,4536	0,5340	21,33
VerG30	1,0500	1,4536	0,8010	31,99
VerG40	1,0500	1,4536	1,0680	42,65

Na síntese dos compósitos, assim como na do Pam Acril, manteve-se constante o volume total de água (30 mL) e as quantidades de acrilamida (0,015 mol), acrilato (0,015 mol), KPS (0,2 mol%), TEMED (0,1 mol%) e de MBA (0,2 mol%). Para o cálculo das proporções monoméricas tomou-se como 100 mol% o somatório dos monômeros (0,03 mol).

#### 4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região de infravermelho da vermiculita e dos hidrogéis foram obtidos em equipamento FT IR-8500 da empresa Shimadzu, operando em uma faixa de variação de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 2 mg de amostra em 200 mg de KBr, que foram preparados na forma de discos. Para a análise dos materiais, foi utilizada a fração granulométrica passada em tela de 48 mesh, de tamanho  $< 0,3$  mm.

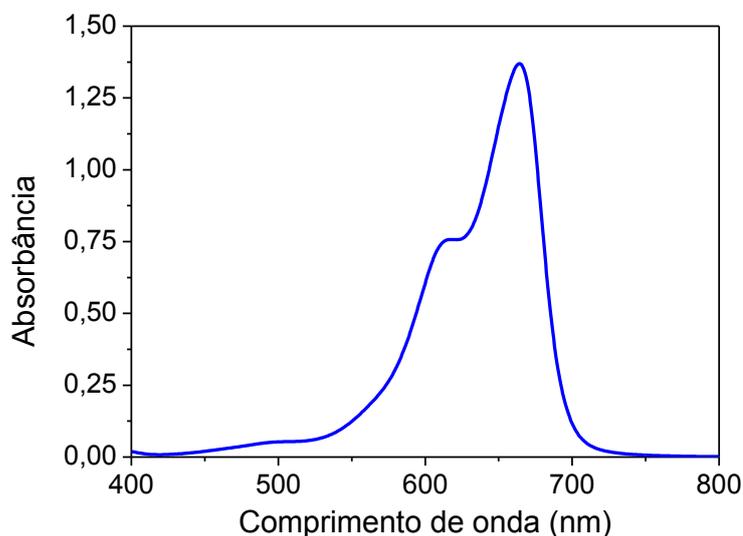
#### 4.5 Difração de raios-X (DRX)

Para fazer a análise de todos os materiais foi utilizada a menor fração granulométrica obtida, que foi passada em uma tela de 48 mesh, com o tamanho menor que 0,3 mm. Os difratogramas foram obtidos através de um difratômetro de raios-X, modelo XPert Pro MPD (Panalytical), com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , variando  $2\theta$  de 5 à 70°.

#### 4.6 Construção da curva de calibração do azul de metileno

Para quantificar as concentrações de azul de metileno nos experimentos realizados, foi feita uma curva de calibração do corante. Utilizou-se um espectrofotômetro UV-1800 da empresa Shimadzu para obtenção do espectro de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível por meio de varredura de 200 a 800 nm (Figura 6) com intervalos de 0,2 nm, foi utilizada uma solução 10 mg/L de azul de metileno em água destilada, assim o branco correspondente foi de água destilada. As leituras de absorbância foram realizadas no comprimento de onda de 664 nm, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

Figura 6 - Espectro de absorção do azul de metileno na concentração 10 mg/L.



Para a construção da curva de calibração utilizada, preparou-se três soluções estoque de azul de metileno em água destilada com concentração 50 mg/L. As soluções analisadas foram obtidas por diluições das soluções estoque em balões volumétricos. Foram obtidas 3 curvas de calibração (uma curva para cada uma das soluções estoque), analisando-se 12 soluções do corante, com concentrações de 0,1 a 6,0 mg/L. Para concentrações mais elevadas foi observada uma perda de linearidade, indicando um desvio da lei de Lambert Beer, uma vez que as moléculas do corante começam a interferir nas transições eletrônicas umas das outras.

#### 4.7 Cinética de adsorção de azul de metileno

A cinética de adsorção do corante azul de metileno foi realizada utilizando os seguintes géis: Pam Acril e VerG10. A solução de corante, com concentração inicial de 10 mg/L, foi colocada em frações de 50 mL em beakers de 250 mL. A massa de gel utilizada foi de cerca de 15 mg. As condições para realização da cinética foram as seguintes: temperatura de 25°C e agitação de 75 rpm. Para garantir tais condições o experimento foi realizado em uma incubadora da CIENTEC, modelo CT-712R. A variação da concentração do corante nas soluções foi acompanhada por espectrofotometria de absorção no UV-VIS no comprimento de onda de 664 nm. O procedimento foi realizado em bateladas, onde para cada tempo foi utilizado um sistema. Os tempos avaliados foram de 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos. Depois de atingido o tempo de contato, de cada sistema, o material foi retirado utilizando um cadinho filtrante de porosidade n° 0. A partir das cinéticas, determinou-se a capacidade de adsorção ( $q_t$ ), mg de corante adsorvido/g de hidrogel, e a eficiência de remoção (E%) dos hidrogéis, pelas Equações 1 e 2, respectivamente:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (1)$$

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

onde,  $C_0$  = é a concentração inicial de corante em mg/L;

$C_t$  = concentração de corante em um determinado tempo t (mg/L);

V = volume da solução de MB em litros;

m = massa de hidrogel seco em g.

Após a realização das cinéticas de adsorção, determinou-se o tempo de contato (tempo necessário para atingir o equilíbrio). Determinou-se  $q_t$  e E% para os demais hidrogéis, VerG20, VerG30, VerG40 e para a vermiculita pura, usando a mesma metodologia descrita para as cinéticas, porém analisando-se apenas um sistema para cada hidrogel, no tempo de 4 horas de contato.

#### 4.8 Intumescimento dos hidrogéis em solução de azul de metileno

Em um becker, colocou-se 50 mL de solução de azul de metileno 10 mg/L e adicionou-se aproximadamente 15 mg de hidrogel, com granulometria na faixa de 24-35

mesh, partículas com tamanho entre 0,710 e 0,425 mm. Passadas 4 horas, filtrou-se a mistura (hidrogel e solução) utilizando-se um cadinho de 50 mL de porosidade n° 0, umedecido e pesado previamente. O sistema (cadinho e hidrogel) foi então pesado em balança analítica de 4 casas decimais e a quantidade de solução absorvida pelo hidrogel foi determinada usando-se a Equação 3. Cada experimento foi realizado em duplicata.

$$W_t = (m_t - m_0 / m_0) \quad (3)$$

onde,  $W_t$  = é o ganho de massa de solução por grama de gel seco no tempo de 4 horas;

$m_t$  = a massa do material intumescido em 4 horas;

$m_0$  = a massa do material seco inicial.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Difração de raios-X

Em meio a várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X destaca-se como a mais indicada na determinação de materiais cristalinos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais) há um ordenamento dos átomos em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X (ALBERTS *et al.*, 2002).

O fenômeno de difração é originado pela incidência de um feixe de raios-X em um cristal, logo esses raios irão interagir com o material cristalino, ocorrendo este fenômeno. A difração de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 4), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (4)$$

Onde: n: número inteiro;

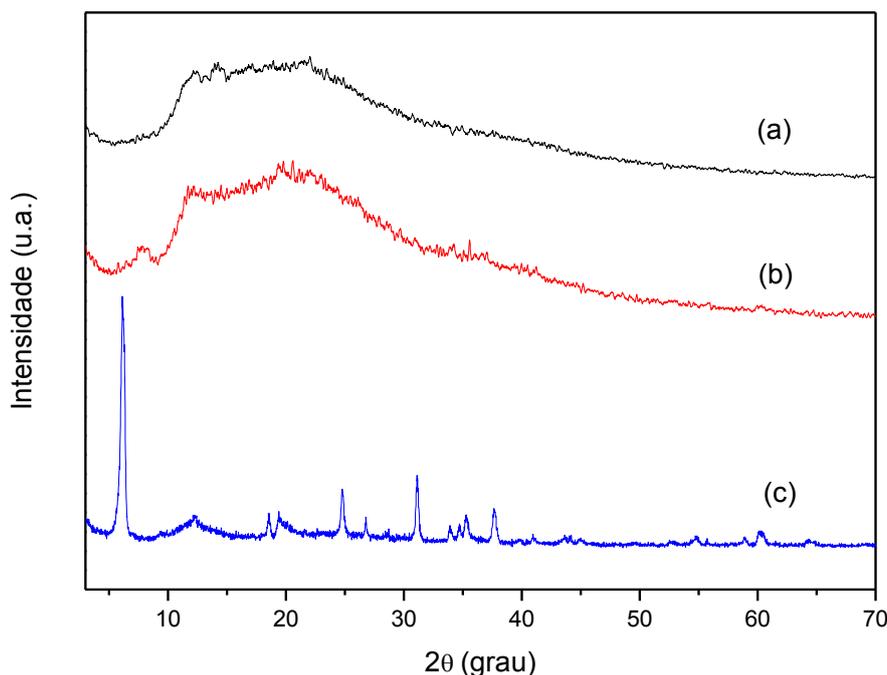
$\lambda$ : comprimento de onda dos raios-X incidentes (0,15406 nm);

d: distância interbasal;

$\Theta$ : ângulo de incidência do laser sobre a amostra.

A Figura 7c apresenta o difratograma de raios-X da vermiculita. A amostra natural apresentou um pico característico em  $2\Theta = 6,16^\circ$  ( $d_{001}$ ) que corresponde a um espaçamento basal (d) de 0,72 nm (SANTOS *et al.*, 2002).

Figura 7 - Difratogramas de raios-X do Pam Acril (a), do VerG10 (b) e da vermiculita (c).



No difratograma do Pam Acril, Figura 7a, não se observa picos de difração. A ausência de cristalinidade caracteriza esse material como sendo amorfo. A Figura 7b mostra o difratograma referente ao compósito VerG10, que também apresentou um comportamento amorfo. A ausência dos picos característicos da vermiculita no compósito sugere que a argila foi esfoliada e dispersa na matriz do polímero, formando um compósito do tipo esfoliado.

## 5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 8 apresenta os espectros de infravermelho dos géis sintetizados Pam Acril e VerG10, e da argila vermiculita. As bandas do espectro do Pam Acril (Figura 8c) comprovam a formação do copolímero devido ao aparecimento das bandas em  $1671\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C=O de amida (banda de amida I) e  $1615\text{ cm}^{-1}$  do  $\delta\text{N-H}$  (amida II), ambas provenientes da acrilamida; e em  $1559\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento assimétrico do íon carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) e  $1402\text{ cm}^{-1}$  estiramento simétrico do íon carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), ambos provenientes do acrilato (MAGALHÃES *et al.*, 2012; BRITO *et al.*, 2013). Tais bandas, que indicam a formação do gel copolímero, também estão presentes no VerG10 mostrado na Figura 8b.

Na Figura 8a foram observadas bandas de absorção em 3422 e 1646  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas respectivamente aos  $\nu\text{O-H}$  e  $\nu\text{H}_2\text{O}$ , referente a água adsorvida. Bandas de estiramento assimétrico Si-O na faixa de 1014  $\text{cm}^{-1}$ , vibrações de deformações de Si-O-Al em 670  $\text{cm}^{-1}$  e vibrações de Si-O-Fe em 449  $\text{cm}^{-1}$  são provenientes do mineral vermiculita e também são observadas no espectro do gel VerG10, comprovando assim, a formação do composto.

Figura 8 – Espectros de infravermelho da vermiculita (a) e dos géis VerG10 (b), Pam Acril (c).

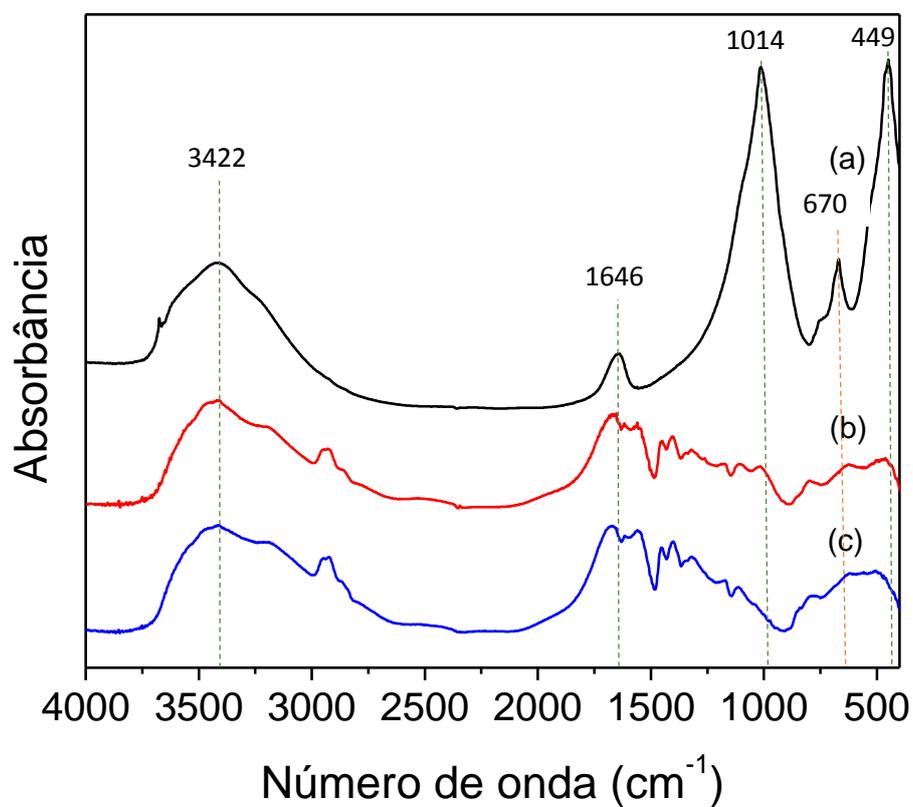


Tabela 2 – Atribuições das bandas encontradas na vermiculita e nos hidrogéis.

Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )			Atribuições
Pam Acril	VerG10	Vermiculita	
-	3420	3422	$\nu(\text{OH})$
3412	3412		$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3189	3203	-	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
2925	2930	-	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
1671	1675		$\nu(\text{C}=\text{O})$ amida I
-	1655	1646	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1615	1616	-	$\delta(\text{N-H})$ amida II
1559	1560	-	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ íon $\text{COO}^-$
1451	1451	-	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1402	1403	-	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ íon $\text{COO}^-$
1318	1321	-	$\delta(\text{CH}_2)$
1170	1170	-	$\delta(\text{NH}_2)$
1113	1106	-	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$
-	1015	1014	$\nu(\text{Si-O})$
-	671	670	$\delta(\text{Si-O-Al})$
-	452	449	$\delta(\text{Si-O-Fe})$

As Figuras 9 e 10 mostram os espectros na região do infravermelho do corante azul de metileno e dos hidrogéis Pam Acril e VerG10, ambos após 24 horas de contato com uma solução do corante.

No espectro do azul de metileno, Figuras 9c e 10c observou-se as bandas em 1600 cm<sup>-1</sup> referente a ligação C=C de carbono aromático, em 1249 cm<sup>-1</sup>, referente a ligação C-N alifático, estiramento em 884 cm<sup>-1</sup> que corresponde a uma deformação fora do plano de C-H aromático (KEILUWEIT *et al.*, 2010).

Nas Figuras 9b (Pam Acril) e 10b (VerG10) pode-se observar que as bandas características do corante foram encontradas tanto no espectro do Pam Acril (1600, 1249 e 884 cm<sup>-1</sup>) quanto no do VerG10 (1602, 1247 e 885 cm<sup>-1</sup>).

Figura 9 – Espectros de infravermelho do Pam Acril (a), do Pam Acril com azul de metileno (b) e azul de metileno puro (c).

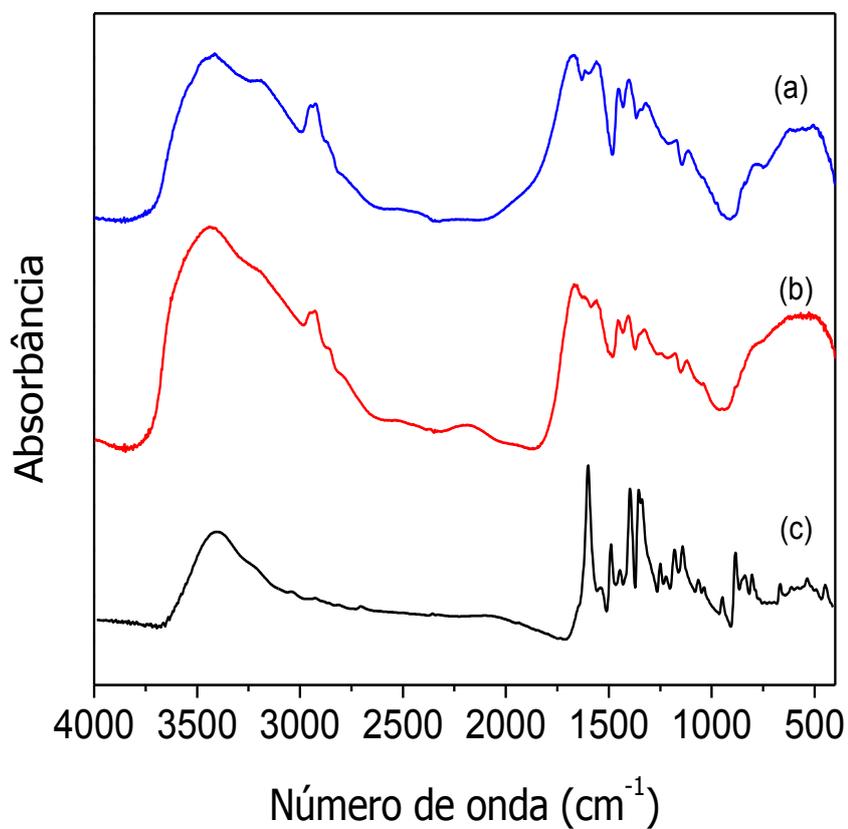
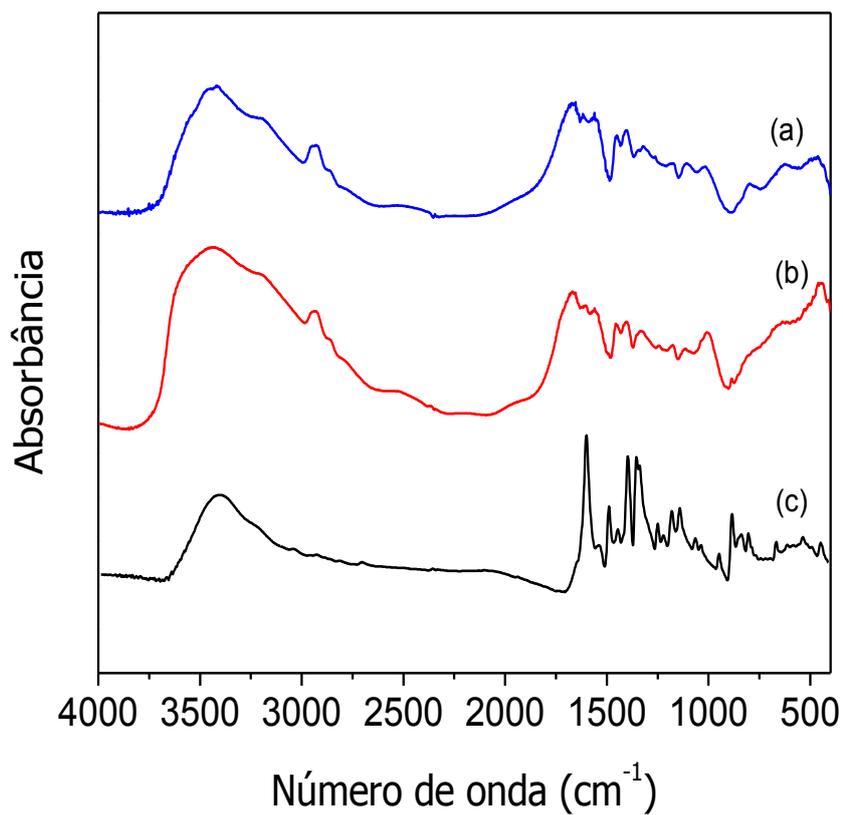


Figura 10 - Espectros de infravermelho do VerG10 (a), do VerG10 com azul de metileno (b) e do azul de metileno puro (c).

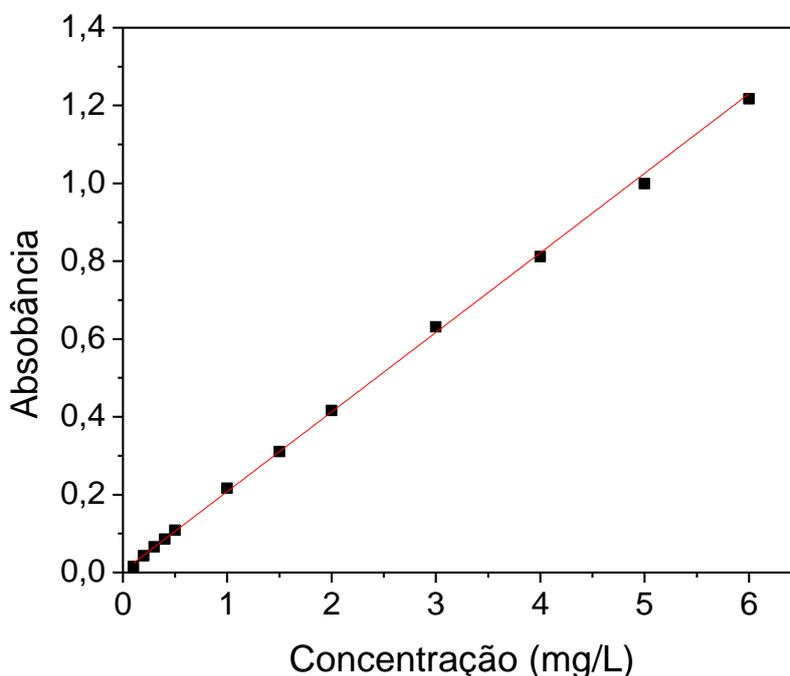


### 5.3 Curva de calibração de azul de metileno

A Figura 11 mostra a curva de calibração resultante adquirida a partir das médias e desvio padrão das 3 curvas obtidas originalmente. O coeficiente de correlação (R) obtido foi de 0,99964 e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9992. A Equação 5 foi obtida a partir da curva de calibração, onde A é absorvância e C é a concentração (mg/L).

$$A = 0,2044C + 0,00385 \quad (5)$$

Figura 11 - Curva de calibração do corante azul de metileno.



### 5.4 Cinética de adsorção do corante azul de metileno

Usando as equações 1 e 2 pôde-se calcular, respectivamente, a capacidade de adsorção ( $q_t$ ) em mg/g e a eficiência de remoção (E%), para os géis Pam Acril e VerG10. Os gráficos obtidos para os resultados de  $q_t$  para o Pam Acril e VerG10 são mostrados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

As Figuras 14 e 15 mostram os gráficos obtidos a partir dos resultados de E% para os hidrogéis Pam Acril e VerG10, respectivamente.

Figura 12 – Capacidade de adsorção de azul de metileno, utilizando Pam Acril, a 25°C, concentração inicial 10 mg/L, massa de hidrogel de 15 mg e volume de solução 50 mL.

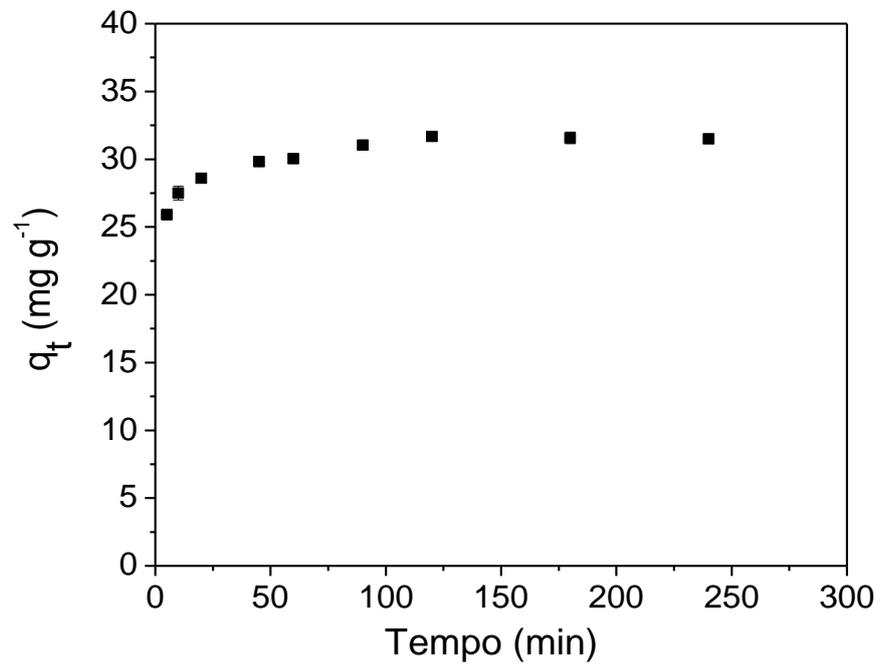


Figura 13 - Capacidade de adsorção de azul de metileno, utilizando VerG10, a 25°C, concentração inicial 10 mg/L massa de compósito de 15 mg e volume de solução 50 mL.

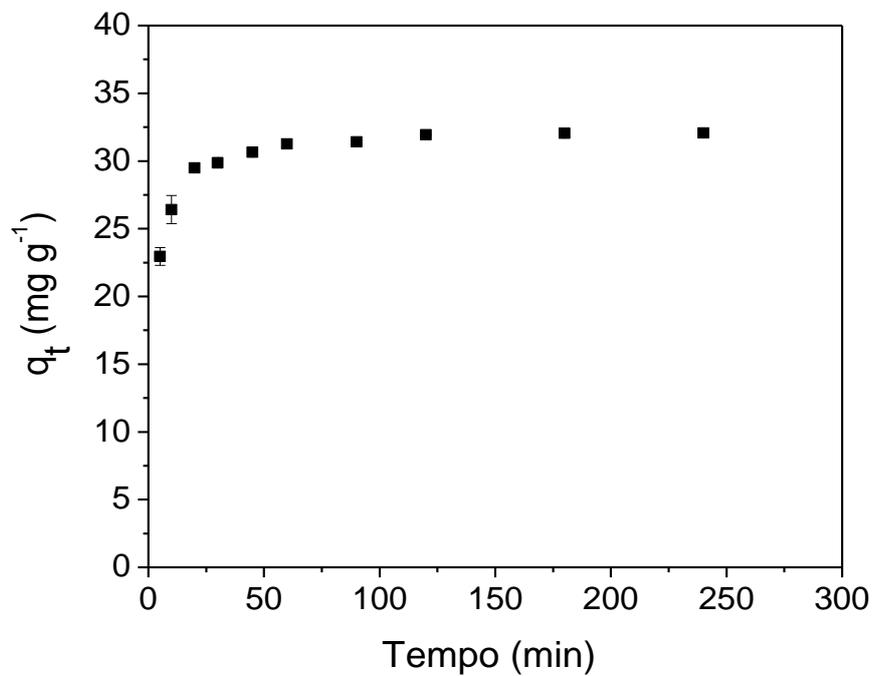


Figura 14 - Eficiência de remoção de azul de metileno, utilizando Pam Acril, a 25°C, concentração inicial 10 mg/L massa de hidrogel de 15 mg e volume de solução 50 mL.

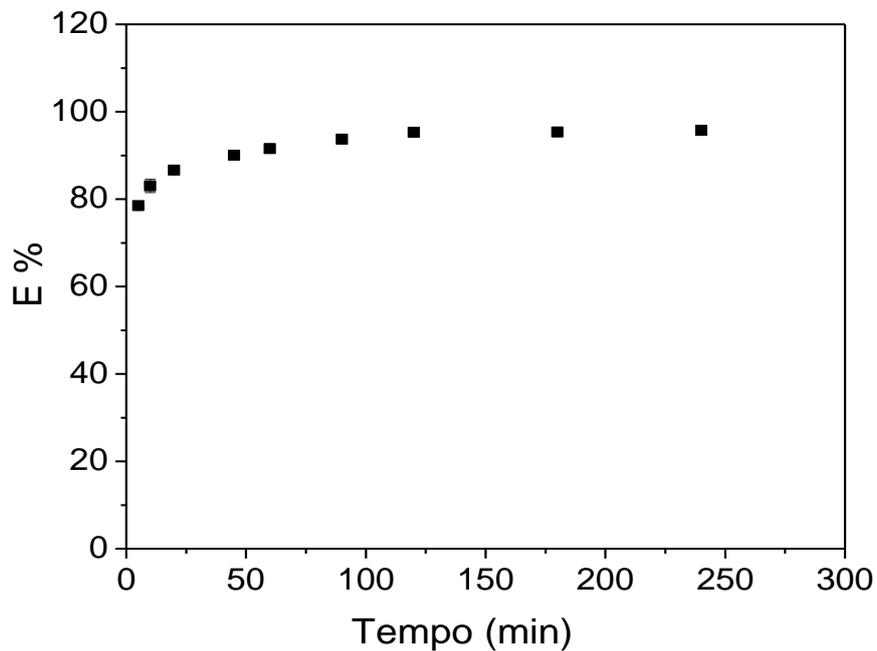
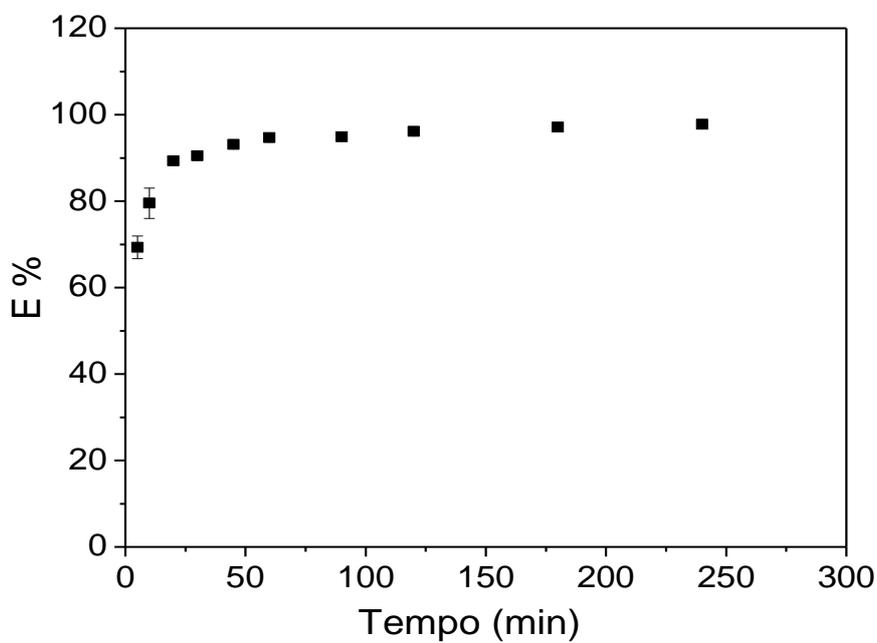


Figura 15 - Eficiência de remoção de azul de metileno, utilizando VerG10, a 25°C, concentração inicial 10 mg/L massa de compósito de 15 mg e volume de solução 50 mL.



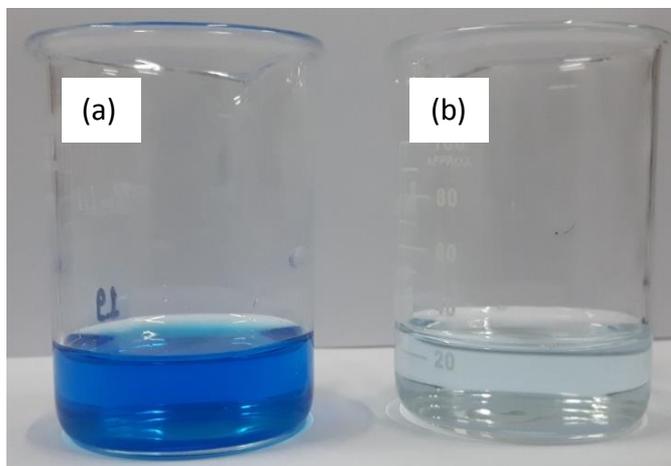
Os gráficos de capacidade de adsorção, dos géis, mostram que nos primeiros 60 minutos, a adsorção de azul de metileno ocorre rapidamente. Posteriormente, a velocidade de adsorção diminui gradualmente, atingindo, então, um estado de equilíbrio em um tempo de contato de 180 a 240 minutos.

Pode-se verificar que a curva obtida para o compósito com vermiculita tem um perfil semelhante à do gel sem o mineral, mas inicialmente, este tem uma velocidade de adsorção menor que à do Pam Acril. A adsorção máxima obtida para o Pam Acril foi de  $31,50 \pm 0,29$  mg/g (Figura 12), enquanto que o VerG10 obteve uma capacidade máxima de adsorção de  $32,07 \pm 0,25$  mg/g (Figura 13).

As curvas de eficiência de remoção de azul de metileno seguem o mesmo perfil da capacidade de adsorção, sendo obtidos os resultados de  $95,77 \pm 0,01\%$  para o Pam Acril (Figura 14) e  $97,80 \pm 0,31\%$  para o VerG10 (Figura 15).

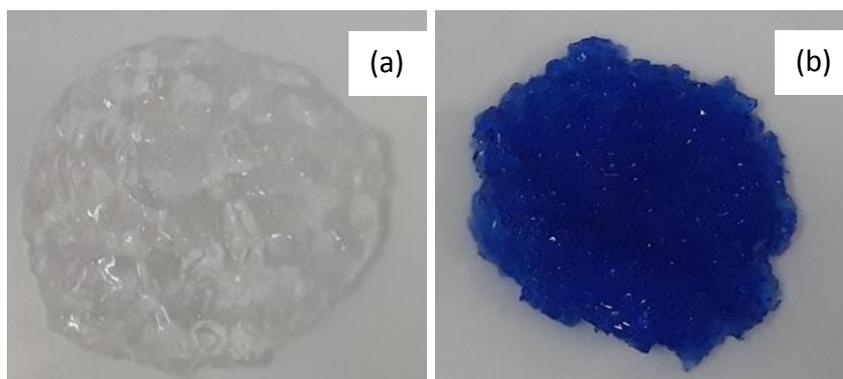
A Figura 16 reforça a eficiência de remoção pela descoloração da solução de azul de metileno 10 mg/L após 4 horas de contato com o hidrogel compósito VerG10.

Figura 16 – Solução de azul de metileno sem adição de compósito (a) e solução de azul de metileno após o contato com o compósito (b).



A Figura 17 mostra a adsorção do corante azul de metileno pelo hidrogel VerG10, após 4 horas de contato. Ao entrar em contato com água destilada, o gel intumescce mas permanece incolor (Figura 17a), no entanto, ao ser submetido ao contato com a solução de azul de metileno (Figura 17b), o mesmo adquiriu a coloração do corante.

Figura 17 – Hidrogel compósito VerG10 após contato com água destilada (a) e após contato com solução de corante (b).



Foi realizado também um estudo de adsorção utilizando um tempo de contato de 4 horas (tempo necessário para atingir o equilíbrio) para os demais materiais, com diferentes porcentagens do mineral vermiculita: 0 (Pam Acril), 10 (VerG10), 20 (VerG20), 30 (VerG30), 40 (VerG40) e 100% (Vermiculita pura). Os resultados das capacidades de adsorção e eficiências de remoção destes materiais são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Capacidade de adsorção ( $q_t$ ) e eficiência de remoção (E%) de materiais com diferentes teores de vermiculita.

Teor de vermiculita	Capacidade de adsorção ( $q_t$ )	Eficiência de remoção (E%)	Intumescimento
0%	$31,50 \pm 0,29$	$95,77 \pm 0,01$	$317,2 \pm 0,2$
10%	$32,07 \pm 0,25$	$97,80 \pm 0,31$	$425,6 \pm 7,2$
20%	$31,86 \pm 0,00$	$97,50 \pm 0,01$	$455,9 \pm 2,1$
30%	$31,89 \pm 0,01$	$96,95 \pm 0,02$	$361,4 \pm 1,0$
40%	$32,06 \pm 0,31$	$96,82 \pm 0,03$	$262,8 \pm 8,3$
100%	$10,45 \pm 0,08$	$31,86 \pm 0,10$	-

É importante ressaltar que os resultados obtidos tanto para a capacidade máxima de adsorção quanto para eficiência máxima de remoção de todos os materiais são verdadeiros para as condições utilizadas na cinética de adsorção, onde variando-as o resultado do cálculo destes dois parâmetros irá variar.

A vermiculita pura resultou nos piores resultados, tanto para  $q_t$  como para E%, no tempo de contato estudado. O gel com 0% de mineral (Pam Acril) teve tanto capacidade de adsorção quanto eficiência de remoção ligeiramente inferiores, em relação aos compósitos, indicando que a adição do mineral melhora um pouco o desempenho dos hidrogéis.

O compósito com 10% de mineral (VerG10) promoveu os maiores valores de eficiência de remoção e capacidade de adsorção, dentre todos os materiais estudados. Observa-se que porcentagens maiores de vermiculita nos hidrogéis diminuí em a eficiência de remoção. Para a utilização industrial, a melhor opção seria o uso do compósito com 40% de mineral, pois esse apresenta maior carga mineral, tendo assim, menor custo de produção. Outra vantagem do VerG40 é que esse hidrogel apresenta o menor intumescimento e, conseqüentemente, produziria menor quantidade de resíduo (hidrogel com solução de corante). Materiais com grandes capacidades de intumescimento são indesejáveis para tratamentos de remoção de corantes em soluções aquosas.

Os resultados mostrados na Tabela 3 estão representados nos gráficos das Figuras 18 ( $q_t$ ) e 19 (E%).

Figura 18 – Efeito do teor de argila sobre as capacidades máximas de adsorção do corante.

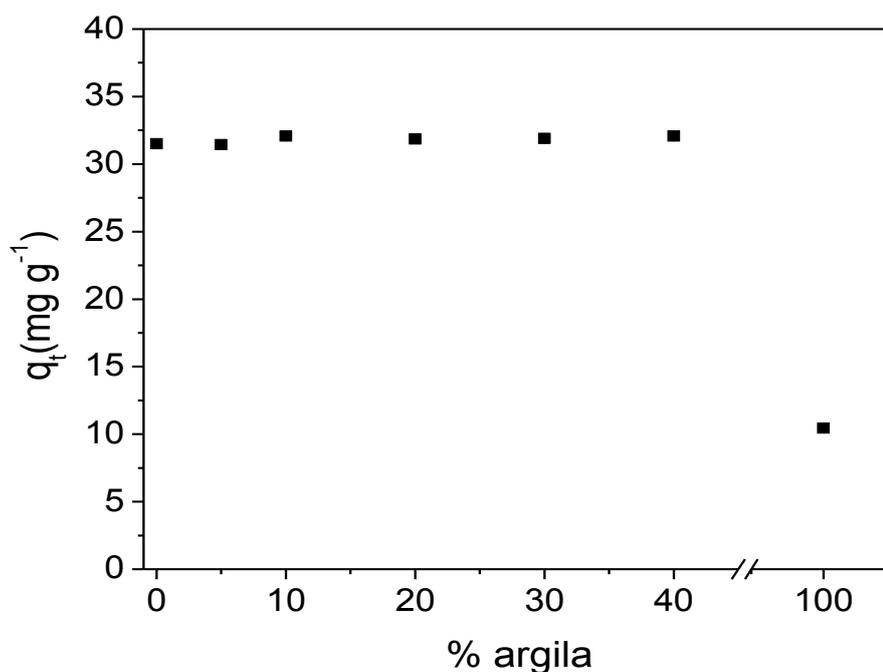
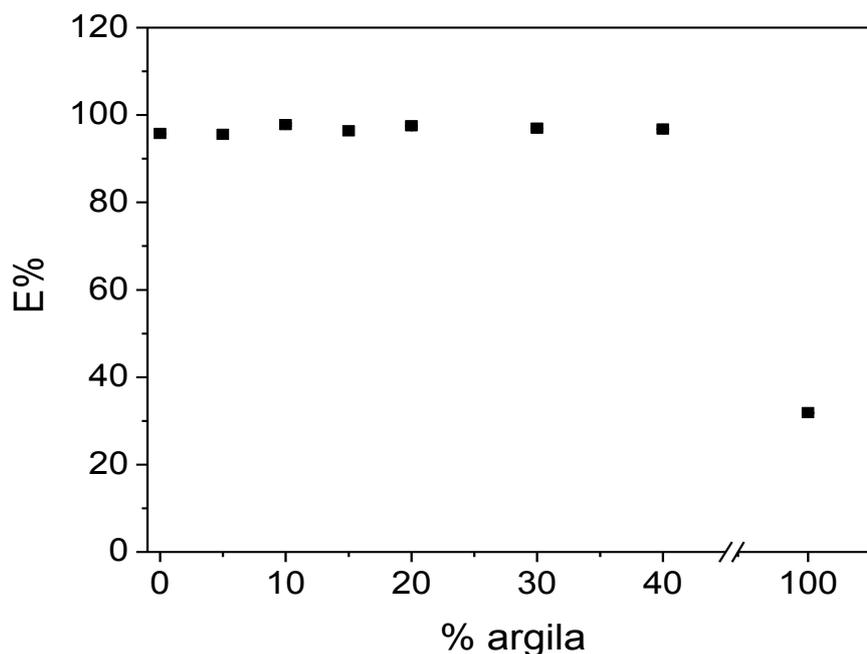


Figura 19 – Eficiências de remoção de corante dos diferentes materiais avaliados.



No estudo realizado por Gallardo *et al.* (2014) utilizando concentrações iniciais de azul de metileno de aproximadamente 10 mg/L, foram obtidas capacidades de adsorção de 3,99 e 10,70 mg/g, para quitosana e quitosana-zeólita, respectivamente. Para as diferentes concentrações iniciais testadas, esses materiais obtiveram seu máximo de capacidade de adsorção de 8,83 e 10,80 mg/g, respectivamente, quando utilizou-se soluções com concentração inicial de corante em torno de 20 mg/L.

Dumurs e Kasgöz (2008) realizaram um estudo de remoção dos corantes safranina-T e azul de cresil brilhante, pelo hidrogel composto de acrilamida e sal ácido sódico de 2-acrilamida-2-metilpropanosulfônico com montmorilonita, onde 50 mg de foram colocados em 50 mL de solução de corante com concentração 500 mg/L. O estudo foi realizado em temperatura de 25°C, com agitação de 165 rpm e tempo de contato de 24 horas. Os resultados obtidos para a capacidade de adsorção máxima foram de 484,2 mg/g para a safranina-T e 494,2 mg/g para o azul cresil brilhante.

Hidrogel composto de alginato de sódio-g-poli(acrilamida-co-ácido acrílico) e clinoptilolita, aluminossilicatos hidratados do grupo das zeólitas, brancos ou transparentes com sódio, cálcio e potássio (raramente bário e estrôncio) como seus metais principais, apresentou uma eficiência de remoção do azul de metileno de 99,47%, comparado com 84,72% obtido para o hidrogel sem essa zeólita (RASHIDZADEH, OLAD e SALARI, 2015).

Hidrogel a base de poliacrilamida parcialmente hidrolisada e nanocristais de celulose apresentou eficiência de remoção de azul de metileno de cerca de 90% (ZHOU *et al.*, 2014).

### 5.5 Modelos cinéticos

Os valores experimentais obtidos a partir das cinéticas dos hidrogéis Pam Acril e VerG10 foram testados em três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem (Equação 6), pseudo-segunda ordem (Equação 7) e Equação de Elovich (Equação 8). Comparando-se os gráficos apresentados nas Figura 20, 21 e 22 verifica-se claramente que o segundo modelo (Figura 21) foi o que se mostrou mais adequado para ambos os hidrogéis. Neste modelo a razão  $t/q_t$  é plotada em função do tempo, seguindo uma relação linear (Equação 7):

$$\log(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t \quad (6)$$

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

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t) \quad (8)$$

Figura 20 – Modelos de pseudo-primeira ordem para o Pam Acril (a) e VerG10 (b).

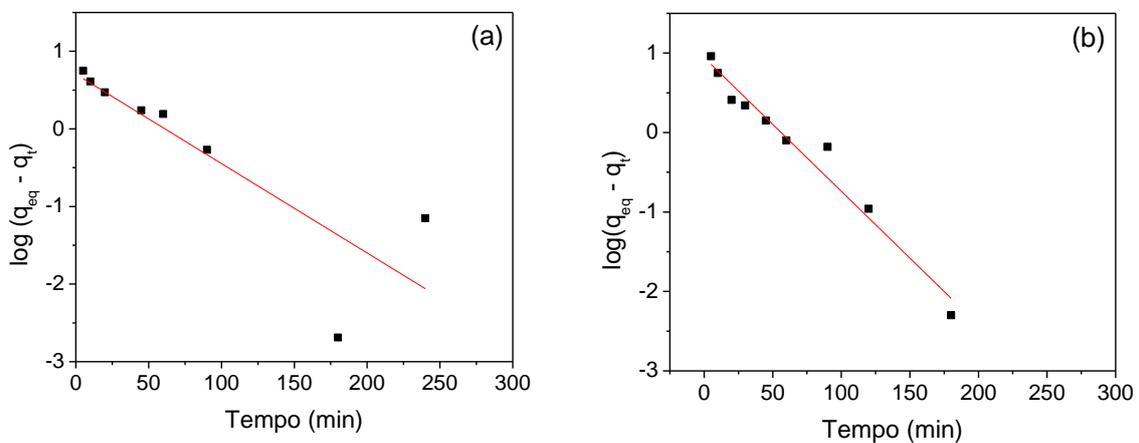


Figura 21 - Modelos de pseudo-segunda ordem para o Pam Acril (a) e VerG10 (b).

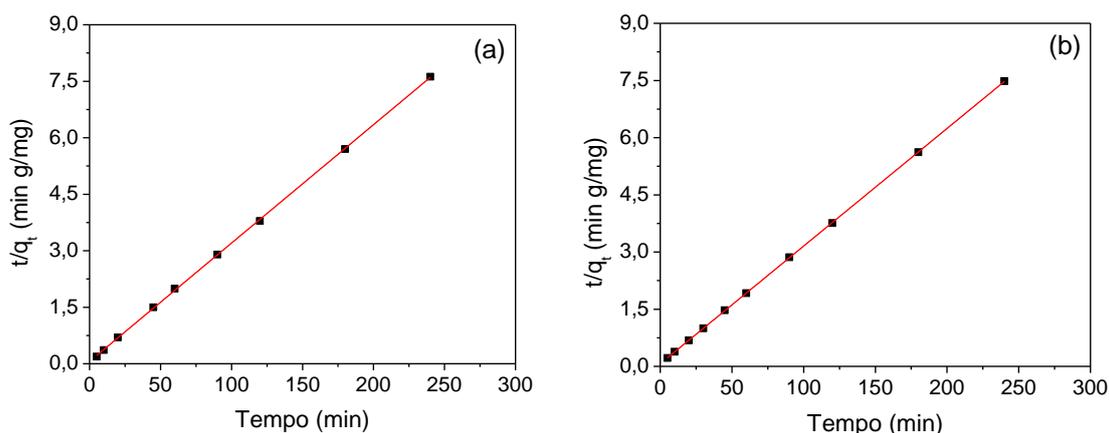
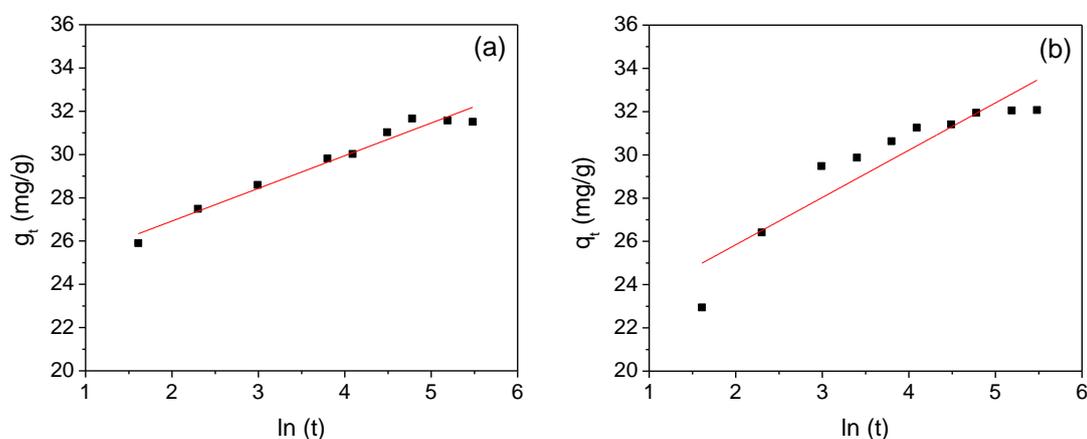


Figura 22 - Modelos de Equação de Elovich para o Pam Acril (a) e VerG10 (b).



O coeficiente de correlação para a equação da reta, obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem para o Pam Acril e para o VerG10 são, respectivamente, 0,99994 e 0,99999 (Figura 21), indicando que o mecanismo de adsorção envolvido é de quimisorção. O coeficiente de determinação obtido para esse modelo foi de 0,99988 para o Pam Acril e 0,99999 para o VerG10.

Com o auxílio da Equação 7, calculou-se a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) e a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ) para os dois géis. Para o Pam Acril, os resultados são, respectivamente, 31,82 mg/g e  $6,01 \times 10^{-3}$  g/mg.min. O valor de  $q_{eq}$  está dentro da margem de erro do valor encontrado experimentalmente que foi de  $31,50 \pm 0,29$  mg/g.

Já para o VerG10 obteve-se um  $q_e$  de 32,4 mg/g e um valor para  $k_2$  de  $4,99 \times 10^{-3}$  g/mg.min. A diferença em relação à capacidade de adsorção experimental,  $32,07 \pm 0,25$  mg/g, está dentro da margem de erro encontrada.

A constante de velocidade para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem do gel VerG10 foi menor que a apresentada pelo Pam Acril, indicando que a velocidade de adsorção de corante pelo Pam Acril é ligeiramente maior. No trabalho de Azevedo *et al.* (2014a), todos os hidrogéis estudados obtiveram um comportamento de pseudo-segunda ordem com valores de coeficiente de determinação de 0,9999.

Tabela 4 - Parâmetros calculados usando os três modelos cinéticos.

Pseudo-primeira ordem			
Gel	k1 (min <sup>-1</sup> )	q <sub>eq</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
PAM	-0,01520	1,9620	0,6763
VerG10	-0,01683	2,4009	0,9606
Pseudo-segunda ordem			
Gel	k2 (g/mg.min)	q <sub>eq</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
PAM	6,01x10 <sup>-3</sup>	31,82	0,9999
VerG10	4,99x10 <sup>-3</sup>	32,40	0,9999
Modelo de Elovich			
Gel	α (mg/g.horas)	β (g/mg)	R <sup>2</sup>
PAM	4,9x10 <sup>6</sup>	1,51067	0,9599
VerG10	8433,96	2,18601	0,8394

## 6. ASPECTOS ECONÔMICOS

Para a aplicação industrial, além de ter boa eficiência em tempo viável o produto deve ter um baixo custo. Hidrogéis à venda no Brasil custam em média R\$ 20,00/kg, com alguns custando valores bem altos, como o Forth Gel® (R\$ 60,00/kg). A Tabela 5, mostra uma estimativa de custo para a produção de hidrogéis propostos nesse trabalho, Pam Acril, VerG10 e VerG40, levando-se em conta apenas os gastos com matéria-prima.

Tabela 5 - Formulação e custo para a produção de 1 kg de hidrogel.

Materiais	Quantidade (g)			Custo (R\$)		
	Pam Acril	VerG10	VerG40	Pam Acril	VerG10	VerG40
Acrilamida	525	472,5	315	3,14	2,83	1,88
Acrilato de sódio	726	653,4	436	6,50	5,85	3,90
Persulfato de potássio	8,1	7,3	4,9	0,05	0,04	0,02
N,N'-metilenobisacrilamida	4,5	4,1	2,7	0,14	0,12	0,08
Vermiculita	-	133	534	-	0,10	0,32

A partir dos dados, pode-se estimar que o custo da matéria-prima para a produção do hidrogel Pam Acril seria de aproximadamente R\$ 9,83/kg, enquanto que o compósito contendo 10% de vermiculita custaria em torno de R\$ 8,94/kg e o compósito com teor de argila de 40% custaria em torno de R\$ 6,20/kg, o que significa uma redução de aproximadamente 10 e 40% nos gastos com a matéria-prima, respectivamente.

Nessas estimativas de custo não foram incluídos os outros gastos necessários para a fabricação dos materiais, mas certamente, os valores finais de mercado do VerG10 e VerG40 seriam bem inferiores ao dos materiais disponíveis no mercado.

## 7. CONCLUSÃO

Hidrogéis copolímeros compósitos de poli(acrilamida-acrilato) e vermiculita foram sintetizados e caracterizados por difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho.

A difração de raios-X da vermiculita apresentou os picos característicos dessa argila. O Pam Acril não possui cristalinidade e o compósito VerG10 não apresenta os picos característicos da vermiculita, indicando que a mesma está esfoliada e se encontra dispersa na matriz polimérica.

O FTIR mostrou que as bandas características tanto do Pam Acril quanto da vermiculita aparecem no VerG10, indicando a formação do compósito. Os FTIRs do Pam Acril e do VerG10 após a adsorção de azul de metileno, apresentaram bandas características do corante.

Pela cinética de adsorção observou-se que o Pam Acril apresentou um alto desempenho na adsorção de azul de metileno. A capacidade de adsorção e a eficiência de remoção foram 31,50 mg/g e 95,77%, respectivamente, partindo de uma concentração inicial de 10 mg/L. O VerG10 foi um pouco melhor, apresentando 97,80% de eficiência e 32,07 mg/g de capacidade de adsorção.

As cinéticas de adsorção, para ambos os hidrogéis, mostraram um comportamento de pseudo-segunda ordem, indicando que o mecanismo de adsorção se dá por quimisorção.

Os estudos de adsorção realizados com os hidrogéis com diferentes teores de mineral, no tempo de contato determinado na cinética, mostraram que a adição de vermiculita aumenta ligeiramente o poder de remoção de corante do gel, mas que se o teor de vermiculita no compósito for maior que 10%, a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção são prejudicados.

Todos os hidrogéis apresentaram características que os habilitam para uso como adsorvente de azul de metileno em efluentes industriais. No entanto, levando-se em consideração o custo final do produto e a quantidade de resíduo gerado após a aplicação no efluente, o compósito VerG40 é o mais indicado, por apresentar maior teor de vermiculita em sua composição e por ser o hidrogel que menos absorve água. Com

estudos futuros mais aprofundados, suas propriedades podem ser melhoradas, tendo em vista a sua aplicação.

## 8. REFERÊNCIAS

ALBERTS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHIA, O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica** v. 48, p. 305, 2002.

AL-KDASI, A.; IDRIS, A.; SAED, K.; CUAN, C. T. Treatment of textile wastewater bay advanced oxidation processes- a review. **Global Nest Journal**, v. 6, p. 222-230, 2004.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G. Surface mass transfer processes using peat as a absorbent for dyestuffs. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 58, p. 521–526, 1980.

ALVES, A. P. M. Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas. 2009. 124 f. Tese (Doutorado em Química). **UFP**, João Pessoa, 2009.

ARAÚJO, P. P. Caracterização magnética de nanocompósito a base de vermiculita. 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em Física). **UnB**, Brasília, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM). Corante e pigmentos: Conceito Geral. Disponível em:

<[www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/sobre-o-produto](http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/sobre-o-produto)>. Acesso em 02 Set. 2015.

AZEVEDO, A. C. N.; GOMES, R. F.; VAZ, M. G.; SILVA, D. S.; JULIÃO, M. S. S.; MUNIZ, E. C.; RODRIGUES, F. H. A. Remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas usando hidrogéis biodegradáveis: Cinética de adsorção. **37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, p.1, 2014a.

AZEVEDO, A. C. N.; GOMES, R. F.; VAZ, M. G.; SILVA, D. S.; JULIÃO, M. S. S.; MUNIZ, E. C.; RODRIGUES, F. H. A. Hidrogéis nanocompósitos: Isotermas de adsorção do corante azul de metileno. **37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, p. 1, 2014b.

BAJPAI, S. K.; SINGH, S. Analysis of swelling behavior of poly (methacrylamide co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions of water uptake. **Reactive & Functional Polymers**, v. 66, p. 431-440, 2006.

BALEK, V.; RODRÍGUEZ, J.L.P.; MAQUEDA, L.A.P.; SUBRT, J.; POYATO, J. Thermal behaviour of ground vermiculite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, p. 819–823, 2007.

BHATTACHARYYA, K. G.; Gupta, S. S. Absorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in colloid and Interface Science**, v. 140, p. 114-131, 2008.

BRITO, C. W. Q.; RODRIGUES, F. H. A.; FERNANDES, M. V. S.; SILVA, L. R. D.; RICARDO, N. M. P. S.; FEITOSA, J. P. A. Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito da constituição de diferentes caulins do Nordeste brasileiro. **Química Nova**, v. 36, p. 40-45, 2013.

BULUT, Y.; AKCAY, G.; ELMA, D.; SERHATH, I. E. Synthesis of clay-based superabsorbent composite and its sorption capability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 717-723, 2009.

CHRISTIE, R. **Colours Chemistry**. Ed. 1. Cambridge: RSC Papperbacks, 2001.

DADHANIYA, P. V.; PATEL, M. P.; PATEL, R. G. Removal of anionic dyes from aqueous solution using poly[N-vinyl pyrrolidone/2-(methacryloyloxyethyl) trimethylammonium chloride] superswelling hydrogels. **Polymer Bulletin**, v. 58, p. 359–369, 2007.

DOS SANTOS, B. A.; CERVANTES, J. F.; VAN LIER, B. J. Review papper of current Technologies of decolourisation of textile wastewaters: Perspective of anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2369-2385, 2007.

DURMUS, A.; KASGÖZ, A. Dye removal by a novel hydrogel-clay nanocomposite with enhanced swelling properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, p. 838-845, 2008.

DURAN, S.; SOLPAN, D.; GÜVEN, O. Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v.151, p. 196-199, 1999.

DUTRA, H. S. R. Tratamento combinado de efluentes da indústria têxtil por ultrafiltração e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). UFV, Viçosa, 2010.

FARIAS, R. F.; SILVA, U. G. Jr.; MELO, M. A. F.; SILVA, A. F. Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260, p. 302-304, 2003.

FEKETE, T.; BORSA, J.; TAKÁCS, E.; WOJNÁROVITS, L. Synthesis of cellulose derivative based superabsorbent hydrogels by radiation induced crosslinking. **Cellulose**, v. 21, p. 4157-4165, 2014.

FLORY, P.; REHNER, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. **Journal of Chemical Physics**, v. 11, p. 521-526, 1943.

FONSECA, M.G.; CARDOSO, C.M.; WANDERLEY, A. F.; ARAKAKI, L.N.H.; AIROLDI, C. Synthesis of modified vermiculite by interaction with aromatic heterocyclic amines. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1835-1840, 2006.

GALLARDO, E.; MAIOCO, S.; FRANCOIS, N. Remoción de un colorante básico por adsorción con Quitosano y con um material compuesto de Quitosano-Zeolita. **Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles**, p. 9, 2014.

GONSALVES, A. A.; LEITE FILHO, C. A.; MEDEIROS, F. S.; ARAÚJO, C. R. M. Casca da tamarindo: caracterização e estudos de adsorção de azul de metileno e cromo (VI) usando a técnica de banho finito de líquido. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 1466-1482, 2014.

GRIM, R. E. Clay mineralogy. **New York: Mcgraw Hill**, v. 2, p. 596, 1968.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Textile dyes. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

HINDMAN, J. R. Vermiculite. In: Industrial Mineral and Rocks. **Society of Mining, Metallurgy and Exploration**, v. 5, p. 1103-1111, 1992.

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery**, v. 43, p. 3-12, 2002.

JANOVÁK, L.; VARGA, J.; KEMÉNY, L.; DÉKÁNY, I. Swelling properties of copolymer hydrogels in the presence of montmorillonite and alkylammonium montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 260-270, 2009.

KARADAG, E.; ÜZÜM, Ö. B.; SARAYDIN, D. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 2133–2141, 2002.

KEILUWEIT, M.; NICO, P. S.; JOHNSON, M. G. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 1247–1253, 2010.

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 284, p. 14–21, 2005.

- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURAN, N. Hydrogen peroxide assisted photochemical degradation of ethylenediaminetetraacetic acid. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 197-202, 2002.
- LAGO, R. M.; SAPAG, K.; ARDISSON, J. D.; PANIAGO, R.; LIMA, F. W. J.; MACHADO, L. C. R. Polymer coated vermiculite–iron composites: Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants. **Applied Clay Science**, v. 31, p. 207-215, 2006.
- LEE, W.; TSAO, K. Effect of intercalant content of mica on the various properties for the charged nanocomposite poly(N-Isopropyl acrylamide) hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 2277-2287, 2007.
- LIAKOU, S.; PAVLOU, S.; LYBERATOS, G. Ozonation of azo dyes. **Water Science and Technology**, v. 35, p. 279-286, 1997.
- MACHADO, L. L. Utilização de composto Carvão/Fe<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e Pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFSC, Florianópolis, 2007.
- MAGALHÃES, A. S. G.; NETO, M. P. A.; BEZERRA, M. N.; RICARDO, N. M. P. S.; FEITOSA, J. P. A. Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. **Química Nova**, v. 35, p. 1464-1467, 2012.
- MAGALHÃES, A. S. G.; NETO M. P. A.; BEZERRA M. N.; FEITOSA J. P. A. Superabsorbent hydrogel composite with minerals aimed at water sustainability. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 304-313, 2013.
- MARINHO, N. P.; NASCIMENTO, E. M.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E.; NETO, S. C.; AZEVEDO, E. C. Caracterização física e térmica de compósito de poliuretano derivado de óleo de mamona associado com partículas de bambu **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, p. 201-205, 2013.

MCMULLAN, G.; MEEHAN, C.; CONNEELY, A.; KIRBY, N.; ROBINSON, T.; NIGAM, P.; BANAT, I. M.; MARCHANT, R.; SMYTH, W. F. Mini review: microbial decolorisation and degradation of textile dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, p. 81-87, 2001.

MENTASTI, E.; MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; ACETO, E. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 537–546, 2006.

MOLLOY, J. P.; SMITH, M. J.; COWLING, M. J. The effects of salinity and temperature on the behavior of polyacrylamide gels. **Materials & Design**, v. 21, p. 169-174, 2000.

MONTAÑO, G. J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatment and commercial reactive azo dyes removal. 2007. 262 f. Tese (Doutorado em Química). **Universitat autònoma de Barcelona**, Bellaterra, 2007.

MUTA, H.; MIWA, M.; SATOH, M. Ion-specific swelling of hydrophilic polymer gels. **Polymer**, v. 42, p. 6313-6316, 2001.

NAVEED, S. B. I.; ALI, K. Membrane technology and its suitability for treatment of textile wastewater in Pakistan. **Journal of Research (Science)**, v. 17, p. 155-164, 2006.

NUÑEZ, L.; GARCIA-HORTAL, J. A.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters related to the decolorization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using, Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 647-652, 2007.

OLIVEIRA, M. H.; MEDEIROS, L. A. R. Perfil do setor têxtil brasileiro. **Revista têxtilia, têxteis interamericanos**. São Paulo n 20, 1996. Disponível em: <[www.textilia.net](http://www.textilia.net)>. Acesso em 02 Dezembro 2015.

OMIDIAN, H.; ROCCA, J. G.; PARK, K. Advances in superporous hydrogels, **Journal of Controlled Release**, v. 102, p. 3-12, 2004.

PAULINO, A. T.; GUILHERME, M. R.; REIS, A. V.; CAMPESE, G. M.; MUNIZ, E. C.; NOZAKI, J. Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 55, 2006.

PINNAVAIA, T. J.; WANG, Z.; LEBARON, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, 1999.

QI, X.; LIU, M.; CHEN, Z.; LIANG, R. Preparation and properties of diatomite composite superabsorbent. **Polymer for Advanced Technology**, v. 18, p. 184-193, 2007.

RASHIDZADEH, A.; OLAD, A.; SALARI, D. The effective removal of methylene blue dye from aqueous solutions by NaAlg-g-Poly(acrylic acid-co-acryl amide)/Clinoptilolite hydrogel nanocomposite. **Fibers and Polymers**, v. 16, p. 354-362, 2015.

RIBEIRO, L. G. **Introdução à indústria têxtil**. Rio de Janeiro: CETIQT/SENAI, 1984.

RODRÍGUEZ, P. J. L.; HARO, M. C. J.; POYATO, J.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; VALLE, V. R.; JUSTO, A.; LERF, A.; WAGNER, F. E. Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 30, p. 11-20, 2005.

RUDZINSKI, W. E.; DAVE, A. M.; VAISHNAV, U. H.; KUMBAR, S. G.; KULKARIN, A. R. E.; AMINABHAVI, T. M. Hydrogels as controlled release devices in agriculture. **Designed Monomers and Polymers**, v. 5, p. 39-65, 2002.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, p. 178-182, 2002.

SARAYDIN, D.; KARADAG, E.; GÜVEN, O. Use of superswelling acrylamide/maleic acid hydrogels for monovalent cationic dye adsorption. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 79-1809, 2001.

SHEN, M.; LI, L.; SUN, Y.; XU, J.; GUO, X.; PRUD'HOMME, R. K. Rheology and adhesion of poly(acrylic acid)/laponite nanocomposite hydrogels as biocompatible adhesives. **Langmuir**, v. 30, p. 1636-1642, 2014.

SILVA, J. P.; SOUZA, S.; RODRIGUES, J.; ANTUNES, H.; PORTER, J.; GONÇALVES, I.; FERREIRA-DIAS, S. **Separation and Purification Technology**, v. 40, p. 309–315, 2004.

SLOKAR, Y. M.; MARECHAL, A. M. L. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 37, p. 335-356, 1998.

SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS (SDC); AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS (AATCC). Colour index, 3. Ed. Bradford: **Society of Dyers and Colourists**, v. 4, p. 6418, 1971.

STYLIANOU, M.A.; INGLEZAKIS, V.J.; MOUSTAKAS, K.G.; MALAMIS, S.P.; LOIZIDOU, M.D. Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. **Desalination**, vol. 215, p. 133–142, 2007.

TEIXEIRA, F. **A história da indústria têxtil paulista**. São Paulo: Artemeios/Sinditextil, 2007.

UGARTE, J. F. DE O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Vermiculita. **CETEM/MCT**, 2005.

U. S. EPA. Pollution Prevention in Textile Industry. U. S. EPA/SEMARNAP. **Pollution Prevention Work Group**, 1996.

VAN BEMMELLEN, J. M. Das hydrogel und das krystallinische hydrat des kupferoxyds. **Zeitschrift für Anorganische Chemie**, v. 5, p. 466-483, 1984.

WANG, A.; LI, A. Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite, **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1630-1637, 2005.

WANG, W.; ZHENG, Y.; WANG, A. Q. Syntheses and properties of superabsorbent composites based on natural guar gum and attapulgite. **Polymer Advanced and Technology**, v. 19, p. 1852-1859, 2008.

WAN T.; LIN J.; LI X.; XIAO W. Preparation of epoxy-silica-acrylate hybrid coatings **Polymer Bulletin**, v. 59, p. 749-758, 2008.

WEIAN, Z.; WEI, L.; YUE, E.F. Synthesis and properties of a novel hydrogel nanocomposites. **Materials Letters**, v. 59, p. 2876-2880, 2005.

WICHTERLE, O.; LIM, D. Hydrophilic gels for biological use. **Nature**, v. 185, p. 117-118, 1960.

ZHANG, J.; WANG, A. Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays. **Reactive and Functional Polymers**, v. 67, p. 737-745, 2007.

ZHANG, Q.; LI, X.; ZHAO, Y.; CHEN, L. Preparation and performance of nanocomposite hydrogels based on different clay. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 346-350, 2009.

ZHOU, C.; WU, Q.; LEI, T; NEGULESCU, I. I. Absorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/celulose nanocrystal nanocomposite hydrogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 17-24, 2014.

ZOLLINGER, H. Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. **New York: VCH**, p. 475, 1991.