



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HELENA MARIA DE ALMEIDA MATTOS MARTINS DOS SANTOS ALI

**O uso de poli(cloreto de vinila) quimicamente modificado para a
adsorção de corantes básicos.**

Uberlândia - MG

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**O uso de poli(cloreto de vinila) quimicamente modificado para a
adsorção de corantes básicos.**

HELENA MARIA DE ALMEIDA MATTOS MARTINS DOS SANTOS ALI

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientador: Rosana Maria Nascimento Assunção, Prof^a. Dra.

Uberlândia - MG

2017



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 072/PPQUI.

DATA: 29/11/2017

DISCENTE: Helena Maria de Almeida Mattos Martins dos Santos Ali

MATRÍCULA: 11313QMI006

TÍTULO DO TRABALHO: O uso de poli(cloreto de vinila) quimicamente modificado para a adsorção de corantes básicos.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físicoquímica de Macromoléculas e Colóides

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Modificação química de polímeros descartados visando a produção de materiais por introdução de novos grupos funcionais

Às quatorze horas do dia vinte e nove de novembro do ano dois mil e dezessete, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Anizio Marcio de Faria, da(o) Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, da Universidade Federal de Uberlândia, Harumi Otaguro, da(o) Instituto de Química da UFU, Luís Carlos de Morais, da(o) Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Hernane da Silva Barud, da(o) Universidade de Araraquara, e Rosana Maria Nascimento de Assunção, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 19 horas e 14 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof.(a) Dr.(a) Anizio Marcio de Faria

Harumi Otaguro

Prof.(a) Dr.(a) Harumi Otaguro

Prof.(a) Dr.(a) Luís Carlos de Morais

Hernane da Silva Barud

Prof.(a) Dr.(a) Hernane da Silva Barud

Orientador(a) : Prof.(a) Dr.(a) Rosana Maria Nascimento de Assunção

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, Ahmed Ibrahim, Cecília, Ana Clara, Janna e Fares, pelo amor, carinho e paciência. Aos meus irmãos, Soraia, Vânia e Ronaldo, pelo amor e amizade eterna. E aos meus pais, pelos exemplos de força, dedicação e perseverança.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo milagre da vida e saúde.

Ao meu esposo pelas palavras de perseverança.

Ao meus filhos pela compreensão e paciência.

Aos meus pais pelos exemplos de perseverança e dedicação.

Aos meus irmãos pela força e carinho

A Prof^a. Dra Rosana pela confiança e orientação.

Aos Prof. Dr. Guimes Rodrigues e Prof. Dr. Daniel Cerqueira, minha eterna gratidão.

Aos meus amigos Cleuzilene, Francielle, Betina, Patrícia, Sabrina, Ingri, Mel, Adriângela, Júlia, e Elaine pelos inúmeros momentos de ajuda e palavras de apoio.

Ao Instituto Federal do Triângulo Mineiro por ter cedido suas instalações laboratoriais para execução dos experimentos.

Aos funcionários do Instituto de Química da UFU, e do IFTM que, de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho e para esta etapa de minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

José de Alencar.

RESUMO

A modificação química de matrizes de polímeros hidrofóbicos é uma maneira alternativa de alterar suas propriedades superficiais. A introdução de grupos sulfônicos no polímero altera as propriedades da superfície, como adesão, molhabilidade, capacidade catalítica e capacidade de adsorção. Este trabalho descreve a produção e aplicação de cloreto de polivinila modificado quimicamente como adsorvente para remoção de corantes. A modificação proposta através da desidrocloração e da sulfonação levou a produção de um material mesoporoso (PVCDS), com diâmetro médio de poros 5,76 nm, e elevada área superficial ($295,57\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), comparado ao material de origem ($0,27\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). A modificação química do PVC foi confirmada através da presença do pico em 1159 cm^{-1} , associado ao estiramento do grupo $\text{O}=\text{S}=\text{O}$. A análise elementar mostrou uma relação molar C / S igual a 31, e com uma distribuição atômica para o átomo de S de um a cada 15 unidades de monômero. O material modificado (PVCDS) apresentou capacidade de troca iônica igual a $1,03\text{ mmol g}^{-1}$, devido à presença e disponibilidade dos grupos sulfônicos. Com a técnica de microscopia, constatou-se que, durante a preparação do PVCDS ocorreram mudanças superficiais com a formação de possíveis regiões lamelares, representadas por escamas e possível estrutura porosa, justificando o aumento da área superficial encontrada. Os resultados de DR-X mostraram um aumento da amorficiade do material com as modificações químicas. Estudos relacionados à cinética de adsorção de material modificado (PVCDS) com o corante Violeta de Lauth, mostraram uma capacidade de adsorção experimental de $11,96\text{ mg g}^{-1}$. O modelo cinético de pseudo- segunda ordem foi o que melhor se adequou ao sistema estudado, com um coeficiente de determinação de 0,999936 e uma maior proximidade da capacidade de adsorção teórica $11,74\text{ mg g}^{-1}$ em relação à experimental, demonstrando que o mecanismo de adsorção possivelmente ocorre por quimiossorção. Os estudos para o estado de equilíbrio mostraram que o sistema apresenta uma possível estrutura homogênea para os sítios ativos. Dentre os modelos avaliados, SIPS e Langmuir foram os que melhores ajustaram ao sistema estudado e apresentaram os melhores coeficientes de determinação com uma elevada capacidade máxima de adsorção 370 mg g^{-1} . A modificação química do PVC levou à preparação de um material com grupos funcionais específicos e características superficiais que favoreceram a adsorção do corante.

Palavras-chaves: poli(cloreto de vinila), sulfonação, adsorção, violeta de lauth, corantes básicos.

ABSTRACT

Chemical modification of hydrophobic polymer matrices is an alternative approach of changing their surface properties. The introduction of sulfonic groups into the polymer modify the surface chemical properties, such as adhesion, wettability, catalytic capacity and adsorption capacity. This work describes the production and application of chemically modified polyvinyl chloride as an adsorbent for dye removal. The proposed modification through dehydrochlorination and sulfonation led to the production of a mesoporous material (PVDCS), it's showing with average pore diameter of 5.76 nm and a high surface area ($295.57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), compared to the source material ($0.27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). The functional changes confirmed by presence of the peak in 1159 cm^{-1} , related to the group O=S=O. Elemental analysis showed a C/S molar ratio equal to 31, and with an atomic distribution, to the S atom of one to every 15 monomer units. The modified material (PVCDS) had striking characteristics, with CTI 1.03 mmol g^{-1} , confirming the presence and availability of the sulfonic groups. By SEM images was verified that, with the chemical modifications, a material was formed with possible lamellar regions, apparently represented by scales and possible porous structures, justifying the increase of the surface area found. The results of XRX show an increase of the amorphous of the material with the chemical modifications. Studies related to adsorption kinetics of PVCDS resin with Lauth's Violet dye show an experimental adsorption capacity of 11.96 mg g^{-1} . The kinetic model that best fit the studied system, showed a better determination coefficient of 0.999936 and a greater proximity of the theoretical adsorption capacity 11.74 mg g^{-1} , the experimental one, was that of pseudo-second order, demonstrating that the mechanism of adsorption possibly occurs by chemosorption. The studies equilibrium state model showed that the system presents a possible homogeneous structure for the active sites. Among the models, SIPS and Langmuir were the best fit to the studied system and presented the best determination coefficients with a high maximum adsorption capacity of 370 mg g^{-1} . The modification promoted the formation of specific functional groups and surface characteristics favorable to the adsorption of the dye by the polymer.

Keywords: poly (vinyl chloride), sulfonation, adsorption, lauth violet, basic dyes.

Sumário

RESUMO	6
ABSTRACT	7
ÍNDICE DE FIGURAS	10
ÍNDICE DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS	13
NOTAÇÕES	14
JUSTIFICATIVA	15
APRESENTAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO PROPOSTO PELO GRUPO DE PESQUISA	17
CAPÍTULO 1: Modificação química do poli(cloreto de vinila): produção e caracterização de uma resina com propriedades adsorventes	19
1.1 Introdução	19
1.1.1 Resinas de poli(cloreto de vinila): um breve histórico	19
1.1.2 Polimerização do monômero do cloreto de vinila	20
1.1.3 Características estruturais do PVC	22
1.1.4 Mecanismo de degradação do PVC	24
1.2 Modificação química do poli(cloreto de vinila)	27
1.2.1 Revisão das modificações químicas para a resina de PVC	27
1.3 Objetivos para a etapa de produção e caracterização da resina	30
1.3.1 Objetivo geral	30
1.3.2 Objetivos específicos	30
1.4 Materiais e métodos	31
1.4.1 Materiais	31
1.4.2 Modificação química do PVC	32
1.4.3 Caracterização das amostras PVCDS	33
1.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
1.5.1 Caracterização do PVC e suas modificações através da espectroscopia na região do infravermelho - FTIR	36
1.5.2 Análise Elementar	44
1.5.3 Capacidade de troca iônica (CTI)	45
1.5.4 Avaliação de área superficial, volume específico e diâmetro médio dos poros	47
1.5.5 Microscopia eletrônica de varredura - MEV	49
1.5.6 Análise Termogravimétrica	50
1.5.7 Difração de raios-X	51
1.6 CONCLUSÕES PARA ESTA ETAPA DO TRABALHO	53
CAPÍTULO 2: Estudos cinéticos e do estado de equilíbrio para a adsorção do corante Violeta de	

Lauth (VL), pela resina de poli(cloreto de vinila) modificada quimicamente (PVCDS)	55
2.1 Introdução.....	55
2.1.1 O uso das resinas sulfonadas para processos de adsorção	55
2.1.2 Corantes no ambiente.....	55
2.1.3 A adsorção.....	57
2.1.4 Corantes	60
2.1.5 Cinética de adsorção de corantes	63
2.1.6 O estado de equilíbrio na adsorção	66
2.1.7 Isotermas de adsorção	66
2.2 Objetivos para esta etapa do trabalho.....	71
2.2.1 Objetivo geral.....	71
2.2.2 Objetivos específicos	71
2.3 Materiais e métodos.....	72
2.3.1 Materiais.....	72
2.3.2 Metodologia para estudo em batelada.....	72
2.4 Resultados e discussões.....	74
2.4.1 Estudo da adsorção em batelada	74
2.4.2 Modelos cinéticos para pseudo-primeira, pseudo-segunda ordens e difusão intrapartícula	83
2.4.3 Modelos de Langmuir, Freundlich, SIPS e Redilch-Peterson para as isotermas de adsorção de VL em PVCDS	88
2.5 Conclusões para esta etapa do trabalho.....	93
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	95
PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS	97
PERSPECTIVAS	98
REFERÊNCIAS.....	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da formação do poli(cloreto de vinila) PVC através da polimerização via radicais livres.....	20
Figura 2. Representação esquemática do modelo de duas fases para poli(cloreto de vinila)	23
Figura 3. Esquema do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias do poli(cloreto de vinila).....	24
Figura 4. Esquema do modo de atração, entre duas cadeias de PVC, após a adição de plastificantes.	24
Figura 5. Etapas para a termodecomposição do PVC	25
Figura 6. Mecanismo para a fotodegradação do PVC, em duas etapas	26
Figura 7. Tubos (a) obtidos a partir da resina micronizada (b) de poli(cloreto de vinila).	31
Figura 8 Esquema para o processo de aferição dos hidrogênios ionizáveis da resina PVCDS	34
Figura 9. Espectroscopia na região de infravermelho para o PVC, PVCD e PVCDS.....	37
Figura 10. Mecanismo proposto para a reação de eliminação em meio alcoólico.....	38
Figura 11. Mecanismo proposto para reação de substituição nucleofílica em meio aquoso.	39
Figura 12. Aspecto do material (a) antes do tratamento (PVC) e (b) apos o tratamento de desidrocloração (PVCD)	40
Figura 13. Mecanismo reacional para adição eletrofílica ao produto desidroclorado.	41
Figura 14. FTIR para PVCDS na região de 1300 a 1000 cm ⁻¹	42
Figura 15. Reação de eliminação, após o tratamento com ácido sulfúrico concentrado	43
Figura 16. Esquema representativo da permuta entre íons Na ⁺ e H ⁺ para resinas catiônicas	46
Figura 17. Representação esquemática da estrutura porosa de um adsorvente.	48
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras: PVC (a); PVCD (b) e PVCDS (c) e (d)	49
Figura 19. Curvas termogravimétricas para PVC, PVCD e PVCDS.....	51
Figura 20. Difratograma de raios - X para as amostras de PVC, PVCD e PVCDS.....	52
Figura 21. Esquema da modificação para PVC	53
Figura 22. O corante V.L. e suas soluções	63
Figura 23. Representação dos processos dessortivo e adsortivo, no estado de equilíbrio.	66
Figura 24. Isotermas de acordo com o estudo de Oscik.....	67
Figura 25. Curva de calibração (0,0625 - 5 mg dm ⁻³), para o corante VL.....	73
Figura 26. Influência da massa do PVCDS na (a) capacidade de adsorção (q) e na (b) porcentagem de remoção do violeta de lauth (R%).....	74
Figura 27. Influência da concentração do adsorbato no equilíbrio de adsorção e na remoção de VL,	

considerando duas concentrações de VL e duas massas de PVCDS	76
Figura 28. Capacidade de adsorção e porcentagem de remoção para 5 mg L ⁻¹ de VL.....	78
Figura 29. Influência do pH na capacidade de adsorção (q) e na eficiencia da remoção (R) do corante	79
Figura 30. Equilibrio do adsorbato no meio adsorvente	80
Figura 31. Ponto isoeletrolítico para o corante VL	80
Figura 32. Equilíbrio do adsorvente PVCDS.....	81
Figura 33. Ponto isoeletrolítico para o adsorvente PVCDS	82
Figura 34. Capacidade de adsorção experimental para o PVCDS para soluções de VL	84
Figura 35. Modelos cinéticos (a) pseudo-segunda ordem, (b) pseudo-primeira ordem e (c) difusão intrapartícula para a adsorção de VL em PVCDS sob condições otimizadas	85
Figura 36. Multilinearidade para o processo de difusão intrapartícula do sistema VL e PVCDS	88
Figura 37. Aplicação dos modelos das isotermas aos dados experimentais	90
Figura 38. Fator de separação em função da concentração inicial do corante.....	91
Figura 39. Mecanismo de interação proposto entre o corante e o adsorvente	93
Figura 40. Esquema geral da modificação e do produto da modificação	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Atribuição das principais bandas de absorção na região do infravermelho	36
Tabela 2. Porcentagem em massa e razão molar, para os elementos C, H, S e N das amostras PVC e PVCDS.....	44
Tabela 3. Área superficial, S_{BET} , volume específico de poros, V_p e diâmetro médio de poros, d_p , para as amostras de PVC original e PVCDS.....	47
Tabela 4. Tipos de adsorção	59
Tabela 5. Classificação dos corantes de acordo com suas propriedades e aplicações.	61
Tabela 6. Condições do sistema adsortivo para cada classe de isoterma	67
Tabela 7. Distribuição de cargas para o VL em função do pH.....	80
Tabela 8. Distribuição de carga para a resina PVCDS em função do pH	82
Tabela 9. Resumo das equações para os modelos cinéticos estudados	84
Tabela 10. Parâmetros cinéticos para remoção do corante pelo adsorvente.	86
Tabela 11. Equações para os modelos de isotermas.....	89
Tabela 12. Parâmetros obtidos através das isotermas de adsorção do corante VL pela resina PVCDS.	
.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS

- PVC: poli(cloreto de vinila)
- PVCD: poli(cloreto de vinila) desidroclorado
- PVCDS: poli(cloreto de vinila) sulfonado
- DMTA : Análise Térmica Dinâmica-Mecânica (Dynamic Mechanical Thermoanalysis)
- DRX: Difração de raios - X
- FTIR- Espectroscopia na região do infravermelho com Tranformada de Fourier. (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).
- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
- TGA: Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric analysis)
- VL: Violeta de Lauth
- PE: Poli (etileno)
- PP: Poli (propileno)
- PVA: Álcool poli(vinílico)
- PEG: Poli(etileno) glicol
- THF: Tetrahidro furano
- CTI: Capacidade de troca iônica
- VC: Cloreto de vinilo
- ABIQUIM: Associação Brasileira da Indústria Química
- COPLAST: Comissão setorial de resinas termoplásticas
- BET: Brunauer, Emmett e Teller
- SPSF: Polissulfona sulfonada
- OLED: organic light-emitting diode

NOTAÇÕES

C_o : concentração inicial do corante (mg L^{-1})

C_e : concentração do corante no equilíbrio (mg L^{-1})

m : massa do adsorvente (g)

v : volume do corante quando em contato com o adsorvente (L)

q : quantidade adsorvida de corante pelo adsorvente (mg g^{-1})

t : tempo de contato

k_1 : constante de pseudo primeira ordem (h^{-1})

q_t : quantidade de adsorvato adsorvido num certo tempo t (mg g^{-1})

q_e : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1})

k_s : constante de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

h : taxa inicial de adsorção da equação de pseudo segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

K_{id} : constante da difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$)

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

Q_{\max} : capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1})

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

n : expoentes adimensionais das equações de Freundlich e de Sips

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

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

K_{RP} : constante de Redlich-Peterson (L g^{-1})

a_{RP} : constante de Redlich-Peterson ($\text{mg L}^{-1})^{-\beta}$

g : expoente de Redlich-Peterson (adimensional)

JUSTIFICATIVA

O PVC é o segundo polímero mais amplamente utilizado em termos de volume de consumo que contabiliza uma produção global de mais de 35 milhões de toneladas por ano (PANT; SINH, 2012). O carbono halogenado em sua estrutura pode ser atacado por agentes nucleófilos, através de modificações químicas simples, para ser adequado para propriedades especiais desejadas, como matrizes de polímero e o produto resultante possui propriedades distintas do seu produto original ((ASADINEZHAD *et. al.*, 2012), (LĀZĀROAIE *et. al.*, 2010), (MACHADO *et. al.*, 2010)). Esta estratégia pode proporcionar uma oportunidade emergente para a gestão de resíduos de PVC. Neste contexto tem-se a produção de resinas quimicamente modificadas, a partir do PVC, por exemplo. Esta produção ocorre muitas vezes através da introdução de grupos funcionais orgânicos à esta base polimérica (organofuncionalização), através da adição de grupos sulfônicos ou aminas, que podem ser utilizados para a troca reversível de cátions ou ânions e, ainda, como adsorvente pela interação dos grupos funcionalizados com as substâncias de interesse. Uma grande abrangência das interações entre diferentes materiais em contato ocorre em via superfícies/ interfaces. Estas interações são amplamente controladas pela hidrofilicidade superficial, morfologia e composição química (ASADINEZHAD *et. al.*, 2012). Desta forma, manipular as características da superfície em termos de aspectos físico-químicos pode orientar as interações para uma direção de interesse. Geralmente, o efeito encontrado para parâmetros de superfície pode ser revelado tanto por modificações químicas radicalares de polímero em massa quanto por modificação operada estritamente no nível da superfície, sem modificar a composição e as propriedades do polímero em massa (LĀZĀROAIE *et. al.*, 2010). Resinas orgânicas sintéticas mais comuns, por exemplo, tem sua ação baseada em troca iônica ou íon- adsortiva (IAEA, 2002). A grande vantagem deste tipo de sistema, é o controle de propriedades importantes como solubilidade, estabilidade química/física, a baixa toxicidade por meio de escolha apropriada de material polimérico, entre outras (FLEISCHMANN; LIEVENBRÜCK; RITTER, 2015).

Neste trabalho, relatamos a síntese de um material, com grande área superficial baseado em PVC quimicamente modificado por sulfonação, como fonte de sítios ativos para o processo de adsorção de corantes. Os corantes naturais e sintéticos são compostos de grande interesse, uma vez que desempenham um papel importante em virtude a larga variedade de aplicações técnicas e industriais, que inclui "clássico" tingimento de têxteis e outros bens de consumo, bem como os novos usos. Contudo o desenvolvimento industrial, mesmo com toda a preocupação ambiental envolvida,

ainda é o grande responsável pela produção de resíduos indesejáveis (ALNEYADE, 2017). O material produzido pela modificação proposta, demonstra características morfológicas e funcionais específicas para a concepção de futuros adsorventes utilizados para o tratamento de efluentes contaminados com corantes.



APRESENTAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO PROPOSTO PELO GRUPO DE PESQUISA

L R P

A motivação no desenvolvimento deste trabalho nasceu do interesse do grupo de reciclagem de polímeros em produzir uma material quimicamente modificado a partir do poli(cloreto de vinila) descartado no ambiente. Frente a este desafio, o grupo produziu o PVC sulfonado usando uma etapa de desidrocloração parcial de acordo com o trabalho adaptado de Guo *et al.*, (2001).

Este material foi obtido na forma de um pó escuro, parcialmente desidroclorado, com a inserção de grupo polares como grupos sulfônicos, apresentando uma capacidade de troca iônica de 1,100 mmol/g de polímero seco (MACHADO *et al.*, 2010). Posteriormente, o material em questão foi caracterizado e empregado também em catalise heterogênea ácida, em reações de esterificação, particularmente a esterificação do ácido oleico (SOBREIRA *et al.* 2016). Os resultados apresentados para este estudo mostraram que a reação catalisada por este material, teve um aumento de sua velocidade em torno de 150 vezes com redução da energia de ativação da reação de 68,65 kJmol⁻¹ para 41,12 kJ mol⁻¹, em relação à reação sem catalisador. Considerando que o material em questão apresenta grupos polares e iônicos que conferem atividade superficial significativa, este poderia ainda ser utilizado em processos adsortivos ou como trocadores iônicos.

Para a apresentação do presente trabalho, este material foi dividido em dois capítulos:

Capítulo 1: *Modificação química do poli(cloreto de vinila): produção e caracterização de uma resina com propriedades adsorventes.* Neste capítulo foi estudado a modificação química do poli(cloreto de vinila), através de reações de desidrocloração parcial e da sulfonação. O produto resultante foi caracterizado e os resultados avaliados com o intuito em produzir um material com propriedades adsortivas, que serão melhor exploradas e discutidas no Capítulo 2.

Capítulo 2: *Estudos cinéticos e do estado de equilíbrio para a adsorção do corante Violeta de Lauth (VL), pela resina de poli(cloreto de vinila) modificada quimicamente (PVCDS).* Neste capítulo foi avaliado a aplicação da resina de poli(cloreto de vinila) modificada quimicamente, como adsorvente de corantes. O processo de adsorção do corante violeta de lauth foi avaliado em diversas condições (massa de corante, concentração do efluente padrão, tempo de contactação e temperatura). O comportamento cinético do processo foi modelado considerando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Para os estudos do estado de equilíbrio, os dados experimentais foram ajustados para os modelos de Langmuir, Freunlich, SIPS e Redlich-

Peterson.

Considerações finais: Neste tópico, foram citadas as principais conclusões e discussões a respeito da viabilidade do material produzido em processos de adsorção.

Trabalhos futuros: Para esta etapa serão apresentadas as perspectivas de ações futuras para a otimização e aprimoramento dos processos e análises.

CAPÍTULO 1: Modificação química do poli(cloreto de vinila): produção e caracterização de uma resina com propriedades adsorventes.

1.1 INTRODUÇÃO

1.1.1 Resinas de poli(cloreto de vinila): um breve histórico

A literatura assente que o ano de 1912, foi o ano em que o cloreto de vinilo (VC) foi descoberto. Entretanto o seu uso, também foi relatado em mais de um século antes, quando quatro holandeses (Dieman, Trotswyck, Bondt e Laurverenburgh), prepararam uma substância cujo o nome foi atribuído em suas homenagens "o óleo dos químicos holandeses". (MULDER; KNOT, 2001).

Em 1912, Fritz Klatte descobriu na Alemanha o procedimento básico para a produção do PVC. Klatte descobriu os meios para a produção do cloreto de vinila por intermédio da chamada rota do acetileno, pela reação desse gás com o cloreto de hidrogênio. Em 1915, investigou a polimerização do cloreto de vinila via radicais livres por meio de iniciadores do tipo peróxidos orgânicos.

Finalmente em 1926, W. Semon observou nos Estados Unidos que, misturando o PVC com fosfato de tricresila ou ftalato de dibutila - hoje conhecidos como plastificantes - era possível processá-lo e torná-lo altamente flexível. (NUNES, 2002; NASS, 1976).

As resinas de PVC tiveram o início de seu desenvolvimento em 1835, quando Justus Von Liebig por meio da reação do 1,2- dicloroetano com hidróxido de potássio em solução alcoólica, produziu o poli(cloreto de vinila). Contudo, o relato da descoberta foi feito por um de seus alunos, Victor Regnault, sobre a existência de um pó branco após a exposição à luz solar de ampolas seladas preenchidas com cloreto de vinila. Regnault pensava se tratar do poli(cloreto de vinila) - PVC, mas estudos posteriores indicaram tratar-se do poli (cloreto de vinilideno) (NUNES, 2002; NASS, 1976).

Na década de quarenta, devido as suas propriedades como: não inflamável, alta durabilidade, resistência a umidade e vários produtos químicos, levaram o poli(cloreto de vinila) rapidamente ao mercado consumidor, além do uso em equipamentos de guerra, como isolamento de fio e invólucros de bateria e cabo.

No entanto para o período de meados de quarenta, uma indústria tão nova quanto a indústria de PVC e ainda lidando com processos de produção complicados e sensíveis, nem sempre encontrava padrões de qualidade aceitáveis. Os objetos fabricados a partir desta resina (PVC), muitas vezes tor-

navam-se quebradiços exalando uma substância de odor característico (HCl). Outras vezes, a volatilização dos plastificantes, promoviam a degradação superficial do material, levando ao endurecimento e por consequência um aumento de sua fragilidade. (MULDER; KNOT, 2001)

O início da década de 1950 marcou a decolagem real da produção e do consumo de PVC, com crescimento de cerca de 15% ao ano. Isso não só resultou na melhora das características do produto, mas também induziu menores preços. Consequentemente, a tecnologia do PVC foi espalhada pelo mundo. (MULDER; KNOT, 2001)

Atualmente, o PVC é um dos plásticos mais amplamente produzidos, encontra muitas aplicações industriais, entre os maiores: tubos de PVC, tubos, acessórios, perfis plásticos de PVC, cabos, etc. A Ásia-Pacífico continua a ser a maior região produtora com mais de metade do total global, seguida pela América do Norte e Europa. Os 5 principais países produtores de cloreto de polivinilo estão a China, os EUA, a Alemanha, o Japão e a França. Mais de 65% da demanda mundial de PVC vem da Ásia-Pacífico e a região manterá esta posição, bem como as maiores taxas de crescimento; China e Índia serão responsáveis pela maior parte do crescimento e a indústria da construção continuará a ser a força motriz do mercado mundial de PVC (MERCHANT RESEARCH & CONSULTING, 2016).

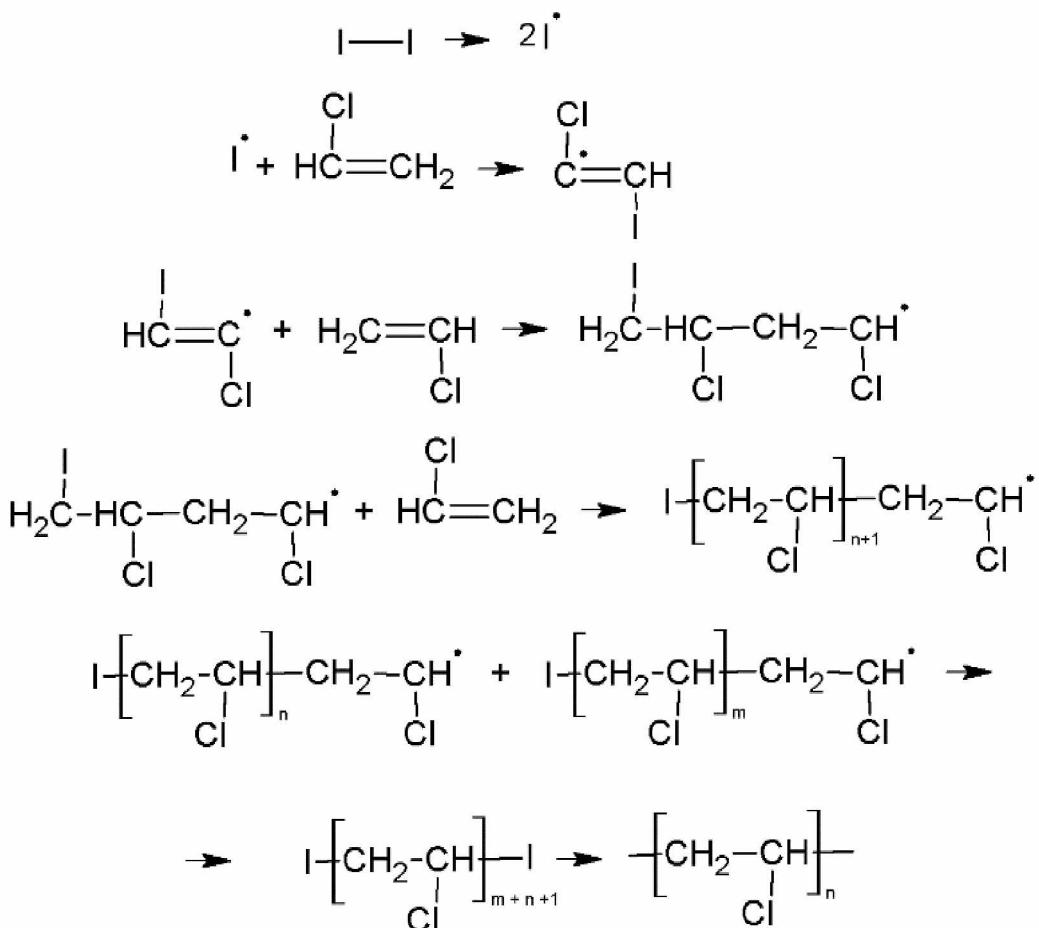
1.1.2 Polimerização do monômero do cloreto de vinila

A tecnologia de obtenção de polímeros define três rotas principais de polimerização, sendo elas em cadeia (aplicável a todos os monômeros vinílicos, dentre eles o MVC), em etapas (aplicável a diversos plásticos de engenharia) e por abertura de anel (aplicável a alguns tipos de poliamidas).

A polimerização via radicais livres do cloreto de vinila produz um polímero de coloração branca, com alta massa molar, rígido e quebradiço. A figura 1 mostra esquematicamente a polimerização do cloreto de vinila.

Figura 1. Representação esquemática da formação do poli(cloreto de vinila) PVC através da polimerização via radicais

livres.



Fonte: (adaptado – Tecnologia do PVC).

As reações de polimerização baseadas em mecanismos via radicais livres, como ilustrada na figura 1, envolvem três estágios distintos para a formação da cadeia molecular no meio reacional. O estágio de iniciação corresponde à decomposição do iniciador sob o efeito de aquecimento, gerando espécies altamente energéticas, capazes de interagir com à dupla ligação presente no monômero. O segundo estágio da reação de polimerização via radicais livres é a chamada propagação, na qual o radical monomérico formado na reação transfere o radical para outra molécula de monômero, e assim sucessivamente. O terceiro estágio consiste na terminação, em que ocorre a estabilização dos macro-radicais.

Atualmente em todo o mundo, cerca de 12 a 15% de todo PVC produzido é obtido pelo processo de emulsão (BRAUN, 2001). Por este processo, obtêm-se os chamados látices de PVC, que são definidos como emulsões estáveis de pequenas partículas de polímero em água, contendo ainda pequenas quantidades de constituintes não poliméricos, tais como emulsificantes, na qual as partículas formadas apresentam tamanho médio da ordem de 0,1 a 0,25 μm (NUNES, 2002).

A polimerização em massa atualmente está em desuso, é caracterizada por não se utilizar solventes, como no processo de polimerização em solução, ou água, como nos casos de polimerização em suspensão, emulsão e micro-suspensão, como meio de remoção de calor. As resinas obtidas pelo processo de polimerização em massa são caracterizadas pelo alto grau de pureza e pelas boas propriedades de transparência e estabilidade térmica.

Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo é produzido por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila, em suspensão (AGNELLI, 1996). Nesse processo, o iniciador, que são espécies altamente energéticas, capazes de interagir com a dupla ligação presente no monômero é previamente dissolvido no monômero. À mistura adiciona-se um agente de suspensão, normalmente poli(álcool vinílico) - PVA, o qual forma uma fina membrana pericelular com espessura na faixa de 0,01 a 0,02 µm. Em seguida , inicia-se a agitação que juntamente com o aumento da temperatura , tem-se o início da polimerização. O produto final consiste de pérolas na dimensão de 50 a 200 µm que são separadas por filtração, lavadas, secas e empregadas (NUNES, 2002; SCHWARZ, 1995; AGNELLI, 1996).

1.1.3 Características estruturais do PVC

O PVC, é considerado um polímero amorfo, sendo que essa propriedade varie conforme as condições de polimerização. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%, mas, em condições especiais, é possível aumentar significativamente esse valor. Contudo em termos de processamento PVC com elevada porcentagem de cristalinidade não muito interessantes, por terem um elevado ponto de fusão e serem insolúveis nos solventes mais comuns para esta resina.

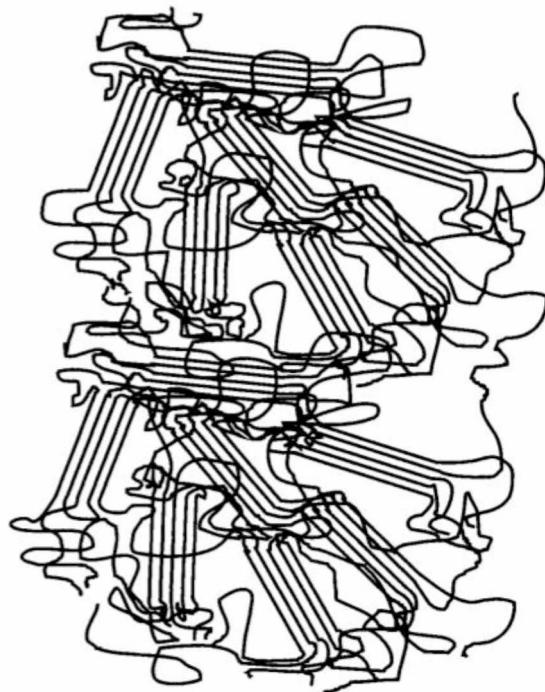
Polímeros obtidos a 5 °C apresentam cristalinidade da ordem de 15%, ao passo que, se a polimerização for realizada a -75 °C a cristalinidade é de cerca de 30%.

White (1960), reportou a polimerização do monômero cloreto de vinila na presença de complexos de uréia, a -78 °C, este procedimento deu origem a um polímero altamente sindiotáctico – alternado regularmente de um lado a outro da cadeia - e de cristalinidade da ordem de 65%. Porém, esse polímero mostrou-se insolúvel em todos os solventes, mesmo cicloexanona (um tradicional solvente do PVC), além de não apresentar fusão abaixo dos 400 °C.

A figura 2, fornece uma idéia da estrutura através de em duas fases, que representa o poli(cloreto

de vinila). É importante ressaltar que, desde o sistema considerado amorfó até o sistema cristalino, o modelo citado os diferencia através da proporção entre a região amorfá e a região cristalina. Outro fator importante é que o aumento da cristalinidade do sistema leva à formação de regiões extremamente organizadas, aumentando a complexidade dos cristalitos formados.

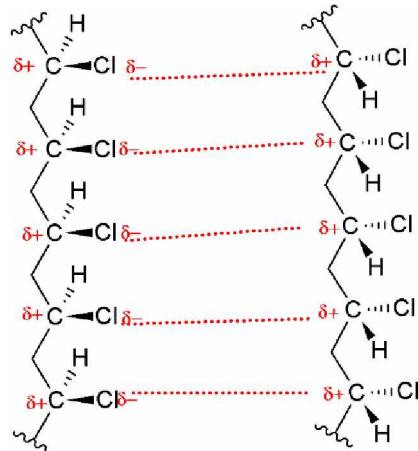
Figura 2. Representação esquemática do modelo de duas fases para poli(cloreto de vinila)



Fonte : (WILDING, 1995)

Embora o PVC seja considerado amorfó, a presença dos átomos de cloro, altamente eletronegativo, promovem uma alta polaridade, gerando interações do tipo dipolo- dipolo ao longo das cadeias poliméricas. Devido a essas interações, as moléculas de PVC sofrem forte atração eletrostática, como ilustrado na figura 3, resultando em um polímero rígido e com um certo grau de organização. Contudo, isso não é o suficiente para que se forme estruturas altamente organizadas como os esferulitos, muito comuns em estruturas consideradas cristalinas. Por consequência ao colocado é que considere-se o PVC como um polímero amorfó ou não cristalino.

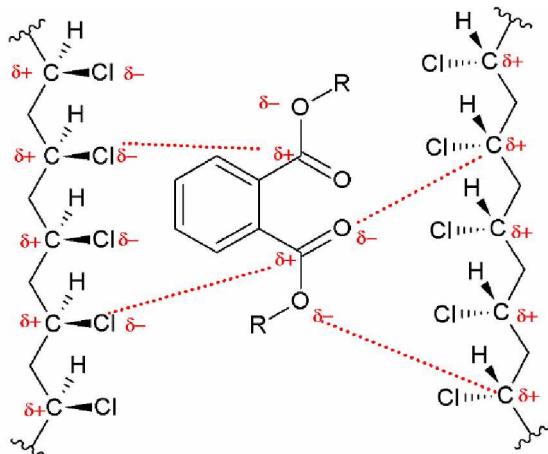
Figura 3. Esquema do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias do poli(cloreto de vinila).



Fonte: (o autor)

Já na figura 4 temos a ilustração da atenuação das forças dipolos pela adição de ftalatos, devido ao distânciamento das cadeia poliméricas. Substâncias que promovem esta atenuação são conhecidos como plastificantes. Sua função é de promover alteração das propriedades físicas do polímero através da atenuação das forças eletrostáticas entre as cadeias, provocadas pela presença do átomo de cloro e, por consequência, a redução de sua transição vítreia. (WHITE, 1960)

Figura 4. Esquema do modo de atração, entre duas cadeias de PVC, após a adição de plastificantes.



Fonte: (o autor)

1.1.4 Mecanismo de degradação do PVC

O ciclo de vida útil para produtos elaborados com a resina de PVC é de 2 à 100 anos para 88% da resina produzida. A exposição do PVC, sem a adição de estabilizantes ao calor, radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, pode, dependendo da intensidade e do tempo de exposição, causar a

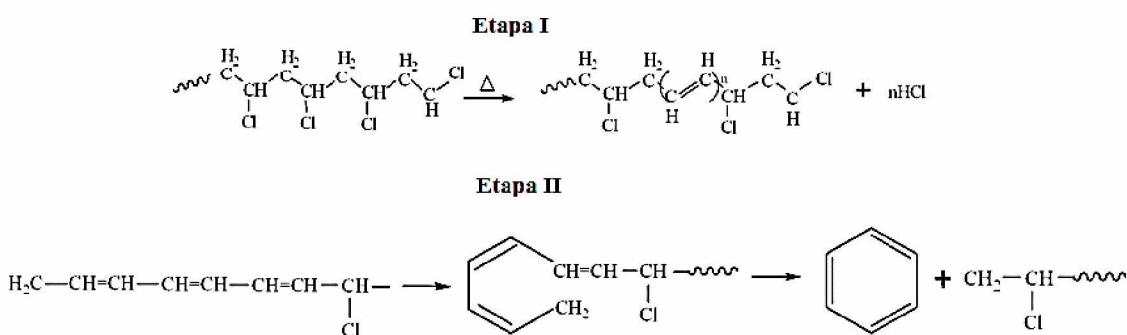
desidrocloração do polímero, que envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica.

A estabilidade térmica das resinas de PVC é uma preocupação evidente tanto para o produto em processamento quanto ao produto final. A estabilidade térmica da resina é função tanto dos aditivos incorporados na polimerização quanto da história térmica à qual a mesma foi submetida.

A baixa estabilidade do poli(cloreto de vinila) ao calor pode ser controlada através da adição de compostos organometálicos e sais baseados principalmente em chumbo, cádmio, bário, zinco, cálcio e estanho, com propriedades de estabilização dos intermediários responsáveis pelas reações de degradação térmica.

A falta de estabilidade térmica do PVC, é um problema relatado em vários estudos, principalmente para os aspectos relacionados ao processamento a elevadas temperaturas. Sabe-se que a degradação térmica do PVC é um fenômeno complexo. Dois diferentes tipos de produtos de degradação geralmente são gerados como um resultado de processos de degradação de dois estágios, como mostrado na figura 5 (SIN *et al.*, 2012).

Figura 5. Etapas para a termodecomposição do PVC



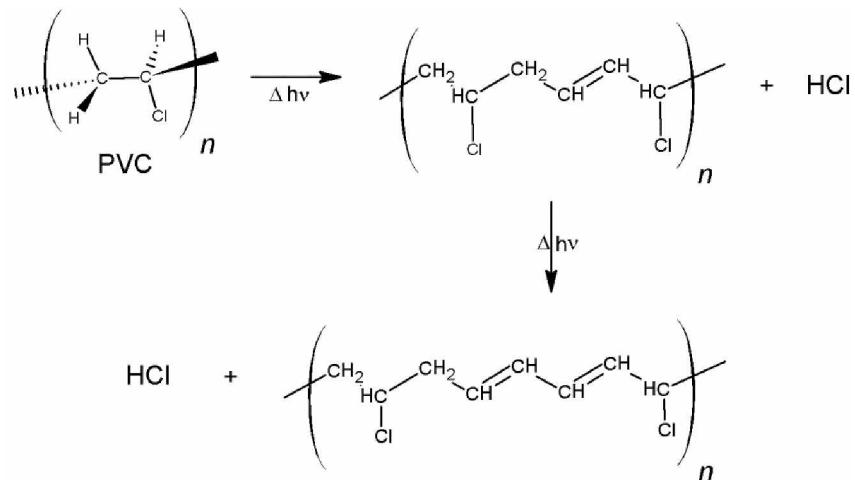
Fonte: (SIN *et al.*, 2012) adaptado

Destes produtos da degradação temos as moléculas pequenas voláteis que são facilmente separadas e os fragmentos restantes do PVC, compostos por moléculas maiores, formados após os rearranjos internos do esqueleto de polímero, isto é, a ciclização intramolecular das sequências conjugadas.

É relatado, em alguns estudos, a formação de sequências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração do polímero de branco para amarelo, chegando até o marrom escuro (GUO, 2001; SIN *et al.*, 2012; MULDER; KNOT, 2001; MACHADO *et al.*, 2010).

O desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de ligações duplas conjugadas formadas nesse processo, como mostrado na figura 6 e proposto por Nunes, (2002), para a fotodegradação do polímero.

Figura 6. Mecanismo para a fotodegradação do PVC, em duas etapas



Fonte: (NUNES, 2002) - adaptado

Este tipo de degradação é muito comum a materiais de PVC descartados no ambiente ou que estejam de alguma forma sob a ação das intempéries da natureza sendo verificada uma mudança gradual de sua tonalidade de acordo com seu tempo de exposição.

1.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO POLI(CLORETO DE VINILA)

1.2.1 Revisão das modificações químicas para a resina de PVC

A modificação química do PVC não é um processo novo e existe na literatura alguns trabalhos que tratam das reações, da caracterização dos produtos e da aplicação dos materiais produzidos. A maior parte dos trabalhos apresenta a modificação química do PVC ocorrendo através da substituição nucleofílica do seu átomo de cloro por outros grupos funcionais que possam alterar suas características, e assim, obter materiais com funcionalidades específicas.

O PVC oferece grandes possibilidades de modificação química por apresentar uma estrutura molecular polialogenada. A modificação da superfície de um polímero pode ser alcançada por meio de vários processos químicos ou físicos, sendo que as técnicas mais comuns envolvem descarga elétrica, reações químicas, deposição de metais e tratamento térmico (ROUDMAN, 1998).

Sacristan, (2000), reportou que o PVC pode ser usado como material de membrana para a separação de gases quando o polímero é quimicamente modificado. Utilizando agentes de modificação apropriados como azida de sódio e 4-aminothiophenol, tanto a permeabilidade quanto a seletividade da membrana para diferentes gases podem ser significativamente aumentadas.

A modificação do PVC também pode ser alcançada por reações de substituição nucleofílica dos átomos de cloro, embora a reatividade do PVC seja diferente daquela apresentada para compostos análogos de baixa massa molar, em que simples reações de substituição ocorrem (HILDALGO, 1999).

Agentes de modificação apropriados são caracterizados por um forte caráter nucleofílico, embora sua basicidade deva ser baixa para evitar desidrocloração. Paralelamente a essas reações, um outro tipo pode ocorrer, que é a reticulação das cadeias poliméricas. Para evitar a reticulação, a reação de modificação deve ser feita com uma molécula bifuncional seletiva em que somente um sítio reativo reage com o polímero (HILDALGO, 1999).

Embora o processo de desidrocloração possa parecer pouco desejável em relação à modificação química do PVC, este processo realizado em meio aquoso é interessante devido a liberação do cloro na forma de cloreto, além disto, o PVC desidroclorado devido as sequências poliênicas apresenta propriedades eletroquímicas que permitem seu emprego em baterias recarregáveis com alta densidade de energia (GUO, 1999). Entretanto o controle da reação de desidrocloração é necessário para evitar a extensa oxidação e formação de ligações cruzadas.

A transformação do polímero original (PVC), no produto desidroclorado (PVCD) é interessante tanto pelo fato de ampliar a possibilidade do seu uso como produto de partida para diversos tipos de modificação química, como também por reduzir uma possível toxicidade atribuída à presença do cloro. O PVCD pode ser obtido via térmica, fotoquimicamente por radiação ionizante ou por catalise básica em solução. Isto resulta na eliminação de HCl e ocorre mudança na coloração do polímero. Os sistemas de desidrocloração reportados necessitam de um longo tempo de reação ou de aparelhos especiais.

Foi relatado por Guo (2001) que o sistema KOH - polietilenoglicol (PEG – 400 g mol⁻¹) – THF foi utilizado para a desidrocloração do PVC, a 50 °C e tempo de reação de 1 hora. Este é um sistema simples e pode alcançar, dependendo das condições experimentais, 98% de desidrocloração.

Outro sistema, apresentado por Bicak (2001) interessante do ponto de vista da melhoria das propriedades superficiais da matriz, é a reação do PVC com nitrito de sódio produzindo um intermediário nitrado que após redução com hidrazina permite a formação de um polímero parcialmente desidroclorado, substituído com grupos amina e hidroxila.

Zaioncz (2004) estudou a modificação química do PVC através de reações de substituição nucleofílica promovendo a inserção de grupos pendentes na cadeia polimérica, os quais promovessem um efeito de plastificação interna e favorecem reações posteriores.

Herrero *et. al* (2006) verificaram que reatividade do PVC com tiófenois aromáticos bifuncionais é elevada e que estas reações ocorrem com controle do processo de desidrocloração. A bifuncionalidade da molécula evita a ocorrência de entercruzamento durante a síntese. Para esta finalidade, os reagentes utilizados foram KOH/etanol, NaOH 10% (m/v), acetato de potássio/anidrido acético, ácido mercapto acético e mercapto etanol. Os melhores resultados foram obtidos quando se empregou tióis bifuncionais (ácido mercapto acético e mercapto etanol) como agente.

Vinhas (2008) com a intenção de estudar as propriedades de PVC quimicamente modificado, relatou a possibilidade de se obter derivados do PVC contendo grupos alquila e benzila como substituintes da cadeia principal sem que se observa reação de eliminação.

Fu (2008) relatou a sulfonação de membranas compósitas formados entre o PVC com poliestireno, onde investigou-se a performance da membrana sulfonada para fins de aplicação eletrolítica. No ano seguinte Xu *et. al* (2009) também relatou a sulfonação do PVC “inchado”, através da utilização de ácido sulfúrico concentrado para a produção de um produto sulfonado com o objetivo de produzir fibras com propriedades trocadoras iônicas.

Em 2010, trabalhos relataram o desenvolvimento de técnicas de desidrocloração para o PVC, utilizando NaOH e etilenoglicol (EG). Nesta proposta a reação de desidrocloração ocorre através de

uma combinação de E₂ (eliminação) e S_N2 (substituição). (KAMEDA; GRAUSE; YOSHIOKA, 2010).

Neste mesmo ano, o Grupo de Reciclagem de Polímeros apresentou a modificação química do PVC com ácido sulfúrico concentrado, através do emprego do PVC parcialmente desidroclorado na reação com o sistema PEG/KOH, como produto intermediário a reação (MACHADO *et. al.*, 2010).

Heidary *et al* (2016), propuseram uma modificação para o poli(cloreto de vinila), através da sulfonação em uma etapa, com o intuito de produzir membranas com propriedades trocadoras iônicas.

Siekierka *et al.* (2017), demonstrou em seu trabalho uma rota para modificação de PVC que permite a preparação de membranas homogêneas de permuta aniônica, com o intuito de produzir um material biocompatível para ser utilizado em processos de diálise.

Como mostrado na literatura, são inúmeras as propostas para a modificação química para o PVC. O foco deste trabalho foi a produção de uma resina quimicamente modificada, através da introdução de grupos funcionais sulfônicos, sendo executada por meio da adição de ácido sulfúrico ao polímero parcialmente desidroclorado, baseando-se nos trabalhos de Machado (2010).

A modificação proposta originou um produto com propriedades trocadoras e adsorventes bastante promissoras, e com uma aplicação inovadora, que serão expostas no andamento desta tese.

1.3 OBJETIVOS PARA A ETAPA DE PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA RESINA

1.3.1 Objetivo geral

Modificar quimicamente o PVC com a inserção de grupos sulfônicos com a finalidade de produzir um material com propriedades superficiais eficiente na adsorção e remoção de corantes.

1.3.2 Objetivos específicos

- i) Modificar quimicamente o polímero poli(cloreto de vinila) através dos processos de desidrocloração parcial e posterior tratamento com ácido sulfúrico, conforme estudo já desenvolvido pelo grupo em trabalhos anteriores.
- ii) Caracterizar o material modificado de modo a investigar suas características físico-químicas, morfológicas e superficiais.

1.4 MATERIAIS E MÉTODOS

1.4.1 Materiais

No presente trabalho, utilizou-se a resina comercial de poli(cloreto de vinila) que, de acordo com os dados técnicos cedidos pela empresa Polyvin®, é empregada na produção de tubos e conexões de PVC (figura 7) e apresenta uma massa molar média de $93,4 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, aproximadamente.

Para as modificações químicas da resina de PVC – micronizada, foram empregados os seguintes reagentes: tetrahidrofurano - THF (Sigma-Aldich) anidro (99,99%), poli(etileno glicol) - PEG (Vetec) massa molar 400 g mol^{-1} , ácido sulfúrico (Vetec) anidro (95-99%), hidróxido de potássio – KOH (Química Moderna), em pastilhas (98%) e etanol anidro (Vetec) (96-98%).

A resina apresenta-se na forma micronizada e com aspecto azul, devido a adição de corantes. A sua principal utilização é como matéria prima na fabricação de tubos e conexões, para utilização em sistemas de distribuição de água aquecida.

A figura 7(b) ilustra a matéria prima – poli(cloreto de vinila) micronizado e em 7(a) o produto final – tubos obtidos a partir da resina micronizada.

Figura 7. Tubos (a) obtidos a partir da resina micronizada (b) de poli(cloreto de vinila).



Fonte: (POLYVIN, 2016) - adaptado

A micronização é um processo de moagem ultra-fina de produtos através de moinhos. A moagem acontece devido ao choque entre as partículas do próprio produto. Com o choque as partículas vão diminuindo de tamanho até atingir qualidade desejada (MICRO SERVICE, 2016). Esta técnica é frequentemente utilizada em produtos químicos e produtos farmacêuticos finos, a fim de reforçar a biodisponibilidade de formas sólidas, quando, por exemplo, o tamanho de partícula constitui uma

barreira à solubilidade de um ingrediente ativo (VALORTECS SAS, 2017).

Durante o processo de micronização, as partículas podem ser reduzidas em escala micrométrica ou até mesmo nanometricas, dependendo da finalidade de emprego (NOLL, 2017).

1.4.2 Modificação química do PVC

A modificação química do PVC foi realizada em duas etapas: i) Desidrocloração parcial, etapa intermediária para a remoção parcial do cloro. Esta etapa, denominada desidrocloração parcial, foi adaptada dos trabalhos apresentados por Guo *et al.* (2001), Hidalgo (1999) e a etapa de sulfonação, adaptada de Machado (2009) e ii) Tratamento com ácido sulfúrico concentrado para sulfonação do PVC desidroclorado.

1.4.2.1 A desidrocloração parcial

O objetivo da etapa intermediária (desidrocloração) é promover a processos de eliminação (E_2) parcial do cloro e produzir um intermediário parcialmente insaturado, já que a ressonância poderia gerar um produto com uma estabilidade elevada para ser utilizado em outra etapa reacional.

Para tal, foi utilizado como catalisador de transferência de fase o poli(etilenoglicol) PEG de massa molar 400g mol^{-1} (PEG – 400), o terahidrofurano (THF) como solvente do PVC, uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 40% (m/m) como agente desidroclorante e a resina poli(cloreto de vinila) micronizada (PVC).

Trabalhos realizados pelo grupo de Reciclagem de Polímeros através dos estudos de Machado *et. al* (2010), constataram a eficiência do PEG de massa molar 400 g mol^{-1} frente ao de massa molar 1500 g mol^{-1} , em relação ao desempenho na catálise para as reações de eliminação do cloro e a formação do polieno.

Para a execução da modificação inicial, o PVC e o PEG - 400 foram dissolvidos em THF em uma proporção m/m de 1:2:20, respectivamente. O sistema foi mantido a 303 K, em banho termostatizado, sob agitação, até que todo o PVC estivesse solubilizado. Em seguida, sob o sistema, adicionou-se a solução álcoolica de KOH na proporção 1:1 (m/m) (PVC/KOH). Esta etapa teve a duração de 45 minutos, contados a partir da adição da solução KOH ao sistema.

Ao final deste período de desidrocloração, o material foi lavado abundantemente com água

deionizada até que o filtrado se apresentasse totalmente clarificado.

Ao produto desta etapa usaremos a identificação de poli(cloreto de vinila) desidroclorado (PVCD).

1.4.2.2 Processo de sulfonação

O intermediário PVCD foi tratado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado por um período de 24 horas. A proporção para esta etapa de PVC em relação ao H_2SO_4 foi de 1:20 (m/m).

Ao final deste estágio, o produto obtido foi lavado com água destilada até que o filtrado atingisse $pH \approx 5$. Antes da secagem do material em estufa (303 K) por um período de 24 h, o material foi submetido a uma última lavagem com etanol anidro (C_2H_5OH) de modo a pôr mover a lixiviação das substâncias ainda adsorvidas à resina.

A este material foi atribuído, como forma de identificação, PVCDS (poli (cloreto de vinila), desidroclorado e sulfonado)

1.4.3 Caracterização das amostras PVCDS

1.4.3.1 Análise elementar

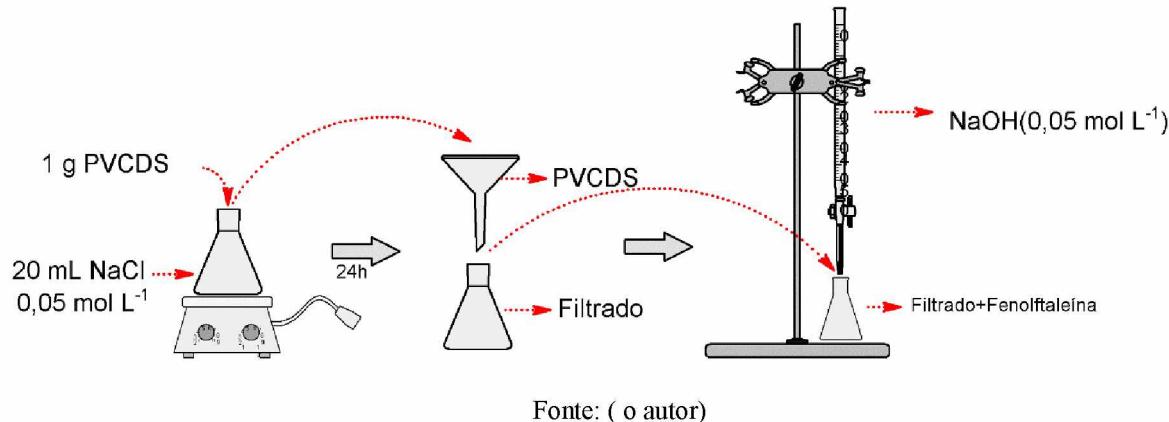
A determinação de carbono (C), hidrogênio (H) e enxofre (S) foi realizada em um equipamento Elemental Analyzer 2400 CHN - Perkin Elmer. A determinação de oxigênio (O) foi feita por diferença das porcentagens dos elementos determinados anteriormente. As medidas foram realizadas no Laboratório Multusuários, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

1.4.3.2 Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica (CTI) foi realizada através da técnica de titulação ácido-base. Esta técnica tem como objetivo estimar o valor de grupos ionizáveis, disponíveis, da amostra. Seus resultados são expressos em milimols por grama ($mmol\ g^{-1}$) ou miliequivalentes por grama ($mEq\ g^{-1}$) de grupos ionizáveis por massa de material seco (BRANDÃO, 2005).

Amostras de 1 g de PVCDS foram adicionadas a 20 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl), padronizada, com concentração de 0,05 mol L^{-1} . O sistema foi mantido sob agitação magnética em um período de 24 horas. Em seguida, o sistema foi filtrado, e ao filtrado, após verificação de possível alteração mássica, efetuou-se uma titulação com uma solução padronizada de hidróxido de potássio (NaOH) a 0,05 mol L^{-1} . O indicador utilizado para o processo foi a fenolftaleína. Todos os testes foram realizados em triplicata. O esquema do processo foi ilustrado pela figura 8.

Figura 8 Esquema para o processo de aferição dos hidrogênios ionizáveis da resina PVCDS.



Fonte: (o autor)

1.4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Para se analisar a morfologia das amostras utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca Zeiss modelo EVO MA -10. As amostras foram pulverizadas sobre um suporte metálico adequado e recobertas com ouro pela técnica de “*sputtering*”. Esta técnica consiste em recobrir uma amostra, carregada positivamente em uma câmara de alto vácuo, através de elétrons ejetados que estão carregados negativamente. Por uma diferença de potencial aplicada, os elétrons aceleram para o eletrodo positivo, colidindo com uma molécula de gás, liberando íons e elétrons livres. Os íons positivos são então acelerados para o alvo, negativamente carregado, recobrindo assim a amostra.

1.4.3.4 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X para as amostras foram obtidos no Difratômetro XRD-6000 Shimadzu, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente, empregando-se radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($1,5418 \text{ \AA}$), com 2θ variando de 5° a 37° , com velocidade de varredura de 1° min^{-1} e resolução de $0,02^\circ$.

1.4.3.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O material foi preparado na forma de pastilhas de KBr, e analisados em um equipamento de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier Shimadzu IR Prestige-21. Foram feitas 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros foram normalizados pelo programa do próprio equipamento de análise.

1.4.3.6 Análise termogravimétrica

As análises foram feitas em um equipamento modelo TGA-50H da Shimadzu. Cerca de 7 mg das amostras foram aquecidas, em cadinhos de alumínio até 600°C na velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio a $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

1.4.3.7 Avaliação de área superficial, volume específico e diâmetro médio dos poros.

As análises de superfície e de porosidade dos adsorventes (PVC e PVCDS) foram realizadas em um analisador volumétrico de adsorção ASAP 2010, fabricado pela Micromeritics, a 77 K (ponto de ebulição do N_2). As amostras foram submetidas a vácuo em 298 K , alcançando uma pressão residual de 10^{-4} Pa . Para o cálculo da área superficial e da distribuição do tamanho de poros utilizou-se o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

1.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.5.1 Caracterização do PVC e suas modificações através da espectroscopia na região do infravermelho - FTIR

Para a análise dos principais grupos funcionais e das alterações provocadas pela modificação química, amostras resultantes de cada etapa da transformação (PVCD e PVCDS) e mesmo a amostra precursora (PVC), foram caracterizadas através da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

As principais bandas observadas na espectroscopia FTIR, foram atribuídas na tabela 1.

Tabela 1. Atribuição das principais bandas de absorção na região do infravermelho

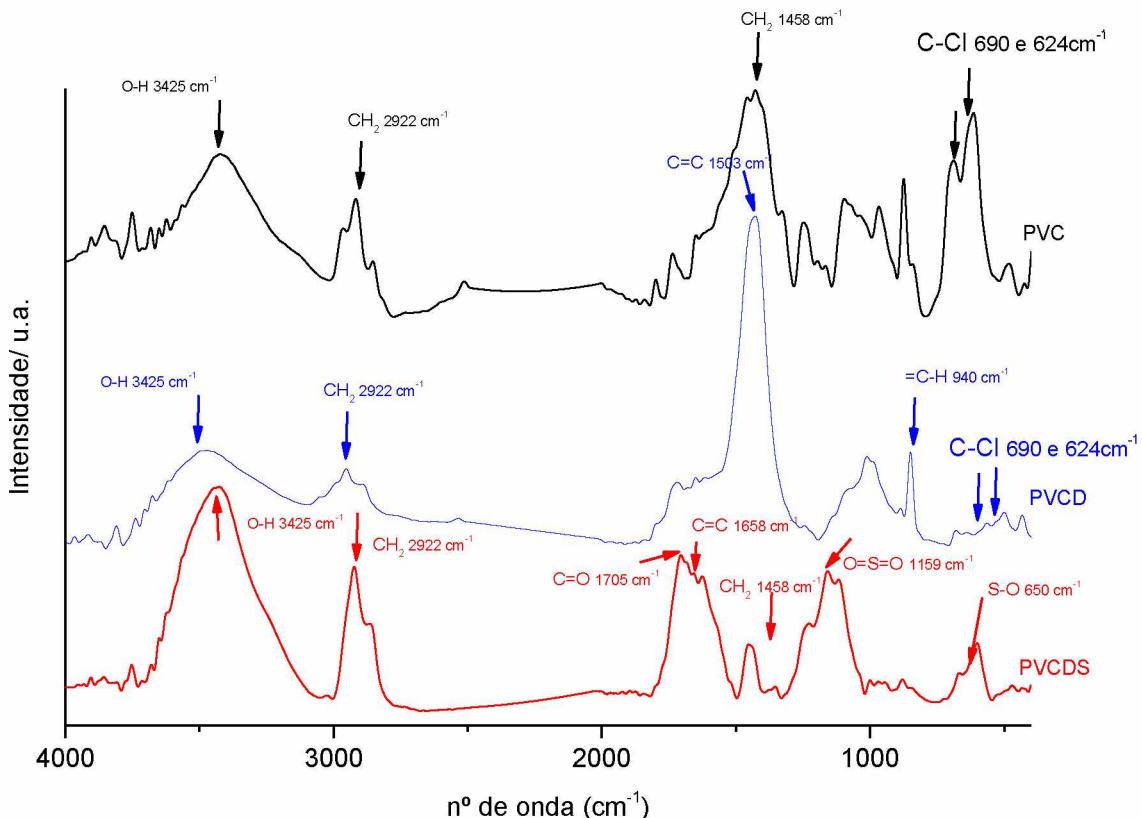
Número de onda/cm ⁻¹	Atribuição
3425	Deformação axial do O–H
2922	Estiramento assimétrico C–H
1705	Estiramento assimétrico C=O
1159	Estiramento simétrico S=O
1658	Estiramento C=C (ressonante)
1503	Deformação axial C=C conjulgado
1458	Deformação angular simétrica CH ₂
940	Deformação fora do plano do grupo =C – H
650	Estiramento S–O
624	Estiramento da ligação C – Cl
690	Estiramento da ligação C – Cl

Fonte: (o autor)

Observando o perfil de absorção para o PVC (figura 9), constata-se a presença do pico em aproximadamente 2920 cm⁻¹, que pode ser atribuído ao estiramento da ligação C-H (STROMBERG; STRAUS; ACHHAMMER, 1958), modos assimétricos presentes nos grupos CH₂, que estão distribuídos em toda cadeia carbônica. A presença de halogênio é confirmada através do pico em 690 cm⁻¹, atribuído ao estiramento da ligação C-Cl (STROMBERG; STRAUS; ACHHAMMER, 1958). Constatou-se ainda uma banca larga em 3425 cm⁻¹, que pode ser atribuída a presença de grupos hidroxila O–H (YASUZAWA *et al.*, 1987).

Embora inesperada, a presença de hidroxila na estrutura pode estar ligada a aditivos inseridos durante a preparação do PVC micronizado. De acordo com Rodolfo Jr (2007) e Pennafort (2013), estabilizantes térmicos como: sulfato tribásico de chumbo, sulfato tetrabásico de chumbo, bis(isooc-tilmercaptoacetato) de dibultilestanho (Mercaptocarboxilatos e Mercaptídeos) são adicionados ao PVC de forma a estabilizar os cloretos lábeis.

Figura 9. Espectroscopia na região de infravermelho para o PVC, PVCD e PVCDS



Fonte: (o autor)

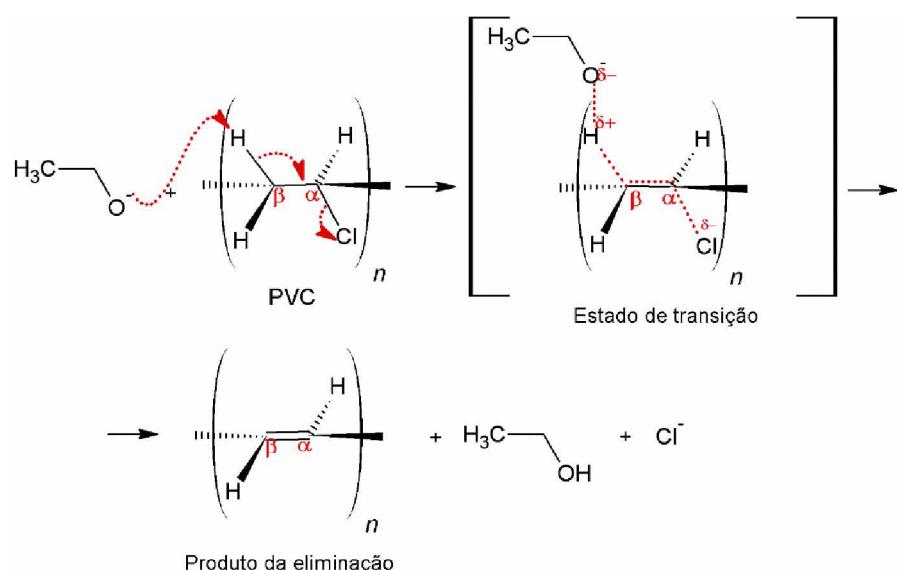
A região 1700 a 1500 cm⁻¹, em particular e a região entre 1200 a 1000 cm⁻¹, são importantes neste trabalho, pois a modificação química do PVC promoverá o aparecimento de novos grupos funcionais que serão atribuídos a partir da análise dos resultados de FTIR. Durante as reações, o acompanhamento do perfil e da redução da intensidade do pico em 690 cm⁻¹ é importante para avaliar a remoção de cloro.

Em trabalhos anteriores do grupo (MACHADO *et al.*, 2010), observou-se que durante o processo de desidrolocação, as características do meio interferiam de forma bastante acentuada ao produto final.

Isto porque, embora todas as condições (aquosa e alcoólica) favoreçam a formação dos produtos desidroclorados, o meio alcoólico através do mecanismo de eliminação bimolecular favoreceria a retirada do próton simultaneamente ao outro grupo halogenado, que no caso é o átomo de cloro.

Isso ocorre por que a base forte (KOH) estando em meio alcoólico tende a formar um alcóxido de potássio (neste caso). A reação inicia-se pelo ataque do íon alcóxido ao carbono β (beta). Ao mesmo tempo, o par de elétrons da ligação C-H (β), começa a se mover para se transformar na ligação π (pi) de uma dupla, e o cloro inicia a sua saída carregando consigo os elétrons que o ligavam ao carbono α . Ao fim deste processo, a ligação eténica estará totalmente formada. Os outros produtos serão etanol e o íon cloreto (SOLOMONS, 1996), como mostrado na figura 10, a seguir.

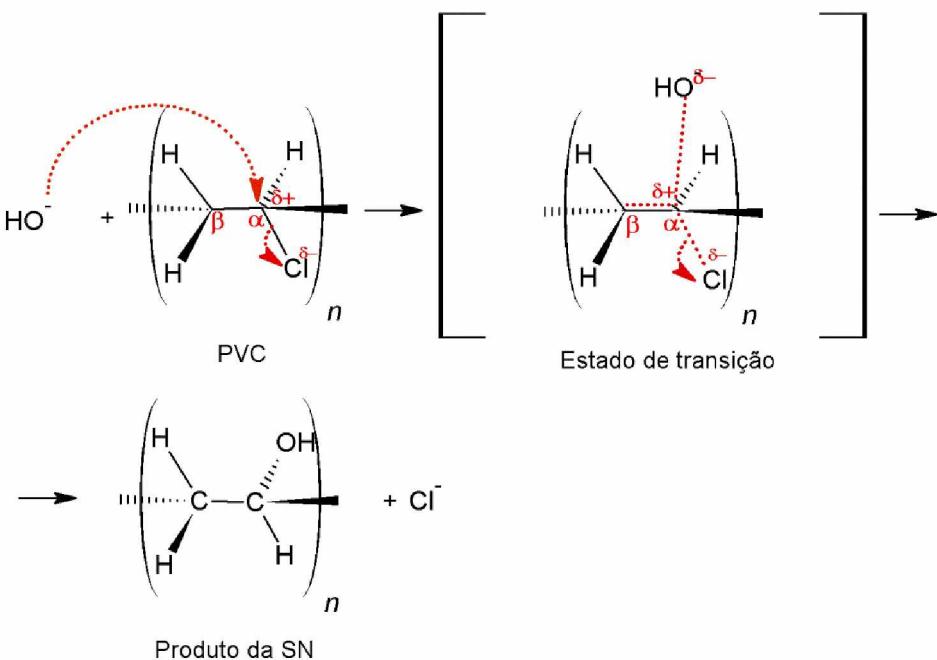
Figura 10. Mecanismo proposto para a reação de eliminação em meio alcoólico



Fonte: (o autor)

Usualmente, as reações de eliminação e reações nucleofílicas competem entre si, entretanto nas condições mencionadas, (meio alcoólico), a eliminação é predominante. Apesar de os polímeros halogenados, como poli(cloreto de vinila), mostrar uma estrutura semelhante ao haletos de baixa massa molecular, alguns fatores importantes influenciam na competição entre as reações de substituição nucleofílicas, apresentada esquematicamente na figura 11 e de eliminação em meio alcoólico conforme apresentado na figura 10: diferenças físicas tais como massa molecular, a força das interações entre as macromoléculas em solução, o uso de diferentes solventes nucleofílicos e as diferenças das polaridades dos polímeros.

Figura 11. Mecanismo proposto para reação de substituição nucleofílica em meio aquoso.



Fonte: (o autor)

A desidrocloração foi o processo escolhido para remoção química parcial do cloro e para produção de um intermediário adequado para a preparação do PVC modificado. A avaliação do processo quanto ao tempo de reação foi otimizado a partir de trabalhos semelhantes. Machado (2010) propôs um período de 15 minutos reacionais. Entretanto, avaliando-se os produtos obtidos com a desidrocloração de 45 minutos, observou-se uma melhora significativa em relação a desidrocloração e a formação de regiões poliênicas.

As amostras provenientes da desidrocloração (PVCD) foram avaliadas através da técnica de FTIR, e o resultado obtido está representado na figura 9.

Observado o resultado obtido para o PVCD, é possível constatar uma redução do pico em 690 cm^{-1} , quando comparado ao espectro do PVC não modificado.

Um fato que confirma de forma significativa a reação de desidrocloração é a definição da banda em 1503 cm^{-1} (STROMBERG; STRAUS; ACHHAMMER, 1958) e o surgimento da banda em 940 cm^{-1} (MACHADO, 2009). Estas bandas estão relacionadas ao aparecimento de duplas ligações na estrutura da molécula e são atribuídas a formação de um polieno. Outro ponto importante é que o deslocamento sofrido pela banda em 1503 cm^{-1} , confirma a existência de regiões ressonantes provocadas pela formação de conjugações na cadeia (SILVA; SANTOS; PEZZIN, 2013; MINAS GERAIS, 2017).

Além disto, o aspecto da resina também mudou, sua coloração durante o processo inicia-se em amarelo seguindo para marrom avermelhado até apresentarem uma coloração escura, próximo ao preto (figura 12). Estas alterações na coloração do material, também foram observadas por Guo (2001), Shin (1998) e Machado, (2009), indicando o progresso da reação.

Figura 12. Aspecto do material (a) antes do tratamento (PVC) e (b) apos o tratamento de desidrocloração (PVCD)



Fonte: (o autor)

Acompanhada a formação de duplas ligações, observa-se a presença de outra banda em 3400 cm^{-1} a qual é atribuída ao estiramento da ligação O–H devido, provavelmente, a ocorrência de reação de substituição (figura 11). Isto indica a existência da competitividade entre o processo de eliminação e de substituição nucleofílica. De modo consequente, o produto apresenta uma estrutura química heterogênea.

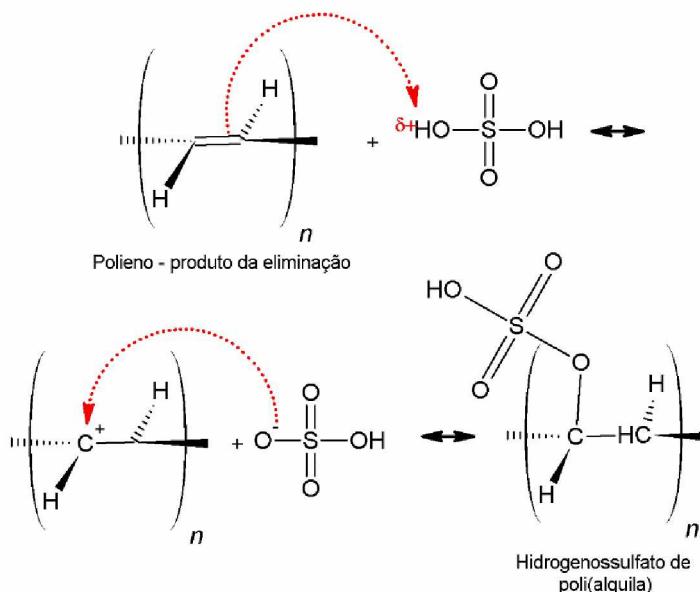
A amostra produto da desidrocloração apresenta algumas das bandas de absorção observadas para outros trabalhos (Machado, 2009; Guo, 2001). Entretanto, tanto a intensidade como o perfil são diferentes. Analisando as bandas em 692 e 624 cm^{-1} , ambas atribuídas ao estiramento da ligação C–Cl, uma redução na intensidade é observada para a amostra desidroclorada. Isto, denota que o processo de desidrocloração na amostra foi efetivo. Além disso, a presença das bandas em 1506 e 940 cm^{-1} , discutidas anteriormente, são mais um indicativo da efetividade do processo de desidrocloração por eliminação. Por outro lado, a presença da banda em torno de 3400 cm^{-1} , atribuída a presença do grupo hidroxila indica também a formação de produtos de substituição, já que esta compete com a reação de eliminação. Observa-se, a presença da banda em 1564 cm^{-1} que indica o aumento na conversão do processo de desidrocloração por eliminação, já que a redução de sua frequência (normalmente aparece em torno de 1640 cm^{-1} , para a deformação axial de conjulgados) é uma indicação do aumento na extensão das regiões que apresentam conjugações, ou seja, o deslocamento para menor número de

onda (frequência) pode indicar o aumento no número de átomos de carbono fazendo parte deste sistema conjugado (carotenóides) (HIDALGO, 1999; SILVA; SANTOS; PEZZIN, 2013).

De acordo com os resultados obtidos para esta etapa da transformação, pode-se concluir que o hidróxido de potássio, por ser um forte nucleófilo, com solubilidade limitada em solventes orgânicos, permite juntamente com o PEG -400 que a reação de eliminação ocorra. Conquanto, simultaneamente à eliminação, observam-se também reações de substituição nucleofílica e oxidação.

A reação com alcenos de baixa massa molar é regiosseletiva, seguindo a regra de Markovnikov. Esta reação envolve o ataque de um próton, agente eletrófilo da reação, à ligação dupla do polieno, gerando um íon carbônio intermediário (SOLOMONS, 1996). A seguir o íon carbônio reage rapidamente com o nucleófilo disponível, que é o grupo (-OSO₃H), de acordo com o mecanismo reacional apresentado na figura 13.

Figura 13. Mecanismo reacional para adição eletrofílica ao produto desidroclorado.



Fonte: (o autor)

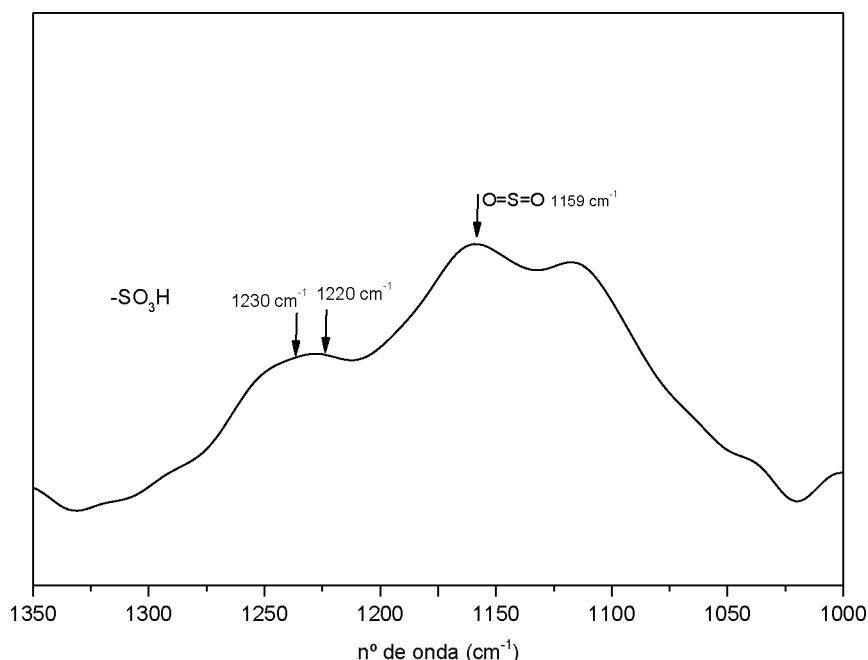
Para o PVC desidroclorado, esta reação pode ser mais complicada. Isto foi observado nos itens anteriores, as amostras desidroclorada (PVCD) apresentam duplas ligações, a qual dependendo do processo possui longas sequências de conjugações, como observado para as amostras desidrocloradas.

O polieno pode sofrer uma adição eletrofílica, a qual permite a formação de derivados sulfonados do PVC. O produto desta etapa de modificação com ácido sulfúrico foi avaliada a partir das modificações dos espectros de infravermelho apresentados na figura 9.

De forma geral, o perfil para a caracterização por FTIR, para o produto sultonado (PVCDS) mostrou a presença de grupos hidroxila através da banda em 3425 cm^{-1} , atribuída a deformação axial da ligação H-O (YASUZAWA *et al.*, 1987), cloro através da banda em 690 cm^{-1} atribuída aos estiramento da ligação C-Cl (MACAHADO *et al.*, 2009), grupos carbonila através da banda em 1705 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C=O (MINAS GERAIS, 2017), grupos sulfônicos através das bandas em 1159 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo O=S=O e, em 650 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação S-O (MINAS GERAIS, 2017). E a banda em 1658 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C=C (SILVA; SANTOS; PEZZIN, 2013).

O processo de modificação química com ácido sulfúrico pode ser avaliado através da região entre 1280 e 1159 cm^{-1} (figura 13). Observa-se a presença de um conjunto de bandas sobrepostas e de elevada intensidade. Particularmente, a banda associada ao estiramento do grupo $-\text{SO}_2$ em aproximadamente 1159 cm^{-1} .

Figura 14. FTIR para PVCDS na região de 1300 a 1000 cm^{-1}



Fonte: (o autor)

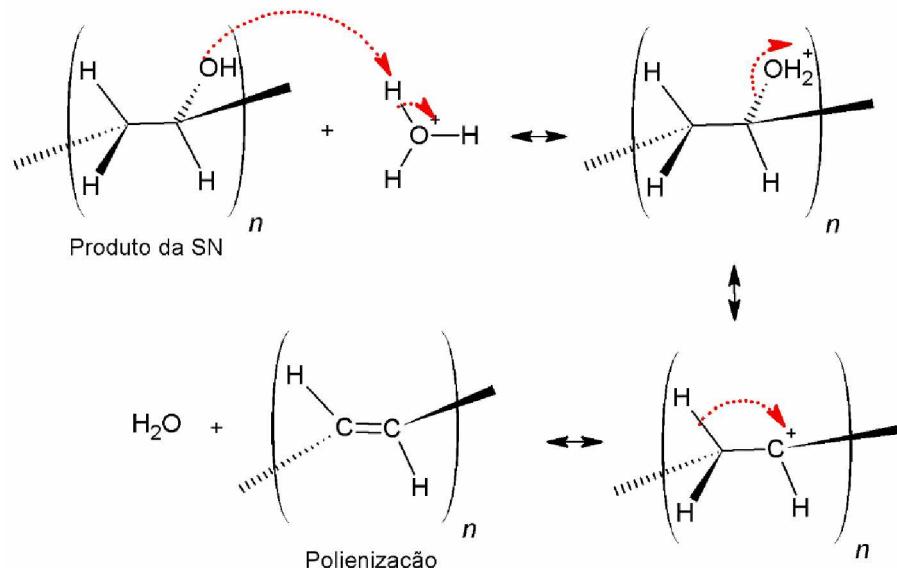
Observando a figura 14, constata-se a presença das bandas em 1220 , e 1230 cm^{-1} de média intensidade (AGUIAR *et al.*, 2012), atribuídas ao estiramento do grupo S-O-H, presentes no grupamento sulfônico. Outra característica é o fato que estas são relativamente intensas quando comparadas a

outras bandas de absorção no mesmo espectro, estas características evidenciam a presença de grupos O=S=O na estrutura do PVC modificado por sulfonação.

A presença de outras absorções (figura 9) em 3425 e 1658 cm⁻¹ indicam que o material além de sulfonado apresenta um conjunto de insaturações que podem ter sido formadas durante a reação com ácido sulfúrico em um processo competitivo entre a sulfonação, como proposto na figura 15 e a formação de novas duplas ligações durante o processo.

A presença da banda em 1658 cm⁻¹ pode ser atribuída a formação de novas duplas ligações após o tratamento com o ácido sulfúrico conforme ilustrado na figura 14. A amostra PVCDS, apresenta a presença das bandas de média a baixa intensidade em 1159 cm⁻¹ e 1220 cm⁻¹, aos quais podem estar associadas a presença do grupo -SO₂.

Figura 15. Reação de eliminação, após o tratamento com ácido sulfúrico concentrado



Fonte: (o autor)

O material produzido após a reação com ácido sulfúrico, apresenta desidrocloração parcial, sulfonação e oxidação, com a formação de um material, em termos funcionais, heterogêneo. Através da manutenção da banda associada ao estiramento da ligação C=C é possível constatar a existência da competitividade entre o processo de sulfonação e o processo de polienização do PVC modificado.

Este processo mostrou ocorrer dependendo da presença de outros grupos funcionais, como o cloro que não foi totalmente removido da estrutura do polímero e os grupos hidroxilas que entram na estrutura por substituição nucleofílica.

Indicações para esta proposta aparecem na literatura para outros polímeros vinílicos com o álcool poli(vinílico) (PVA) polienizado. Segundo Kaneko *et al.* (2005) os grupos de éster sulfônicos são

introduzidos por uma reação de sulfonação com grupos hidroxilas remanescentes das unidades do álcool vinílico. O material produzido, neste estudo, apresenta propriedades similares aquelas observadas neste trabalho. Song *et al.* (2016) propõe a produção de polissulfona sulfonada (SPSF) para produção de membranas e os resultados obtidos são bem próximos aos otidos para o PVCDS.

1.5.2 Análise Elementar

A determinação em massa dos elementos, carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre no polímero original e quimicamente modificado foi realizada através da técnica de análise elementar. A relação em massa por massa (m/m) de outros elementos foi determinada pela diferença das massas percentuais dos demais elementos pelo total (100%), conforme apresentado na tabela 2.

Tabela 2. Porcentagem em massa e razão molar, para os elementos C, H, S e N das amostras PVC e PVCDS

Amostras	%C	Porcentagem (m/m)					Razão molar			
		% outros elementos	%H	%S	%N	C	Outros elementos	H	S	N
PVC	34,75	59,68	4,68	0,76	0,13	2,89	1,68	4,64	0,024	0,0098
PVCDS	58,91	30,09	5,84	5,02	0,14	4,90	0,849	5,73	0,158	0,0100

Fonte: (o autor)

Obs: Considerando que o PVC é constituído por cloro, atribuiu-se que a relação em massa obtida para “outros elementos” seja principalmente para o átomo de cloro, que possui uma relação m/m com o carbono cerca de 57%.

Observa- se que a porcentagem em massa de outros elementos diferentes de C, H, N e S, para o PVC original é de 59,68%. Este valor é superior ao valor esperado considerando que a massa molar da unidade monomérica é igual a $62,4982 \text{ g mol}^{-1}$, e consequentemente a massa percentual de cloro na unidade monomérica é igual a 56,73%. A diferença observada, 2,95%, pode estar relacionada à presença de aditivos que possuem em sua estrutura átomos de oxigênio, ainda a existência de enxofre na amostra original pode estar relacionada a estabilizantes para controle doa átomos de cloro lábeis presentes na estrutura do PVC (PENNAFORT Jr., 2013).

Para a amostra tratada com ácido sulfúrico observa-se um aumento significativo na porcentagem de átomos de enxofre na estrutura. Além disto, se observa uma diminuição significativa da contribuição

de outros átomos como cloro e oxigênio para massa do PVC, indicando que esta foi também desidroclorada. O valor teórico da razão molar entre os átomos de Cl/C para o PVC, sem a presença de aditivos, é igual a 0,50, como pode ser encontrado através da avaliação da unidade monomérica do PVC (dois átomos de carbono para um átomo de cloro).

A conversão da reação foi calculada a partir da razão molar Cl/C obtida para o PVC utilizado neste trabalho e comparada com os valores da razão molar Cl/C de amostras de PVC modificados quimicamente, de acordo com o proposto por Guo *et al.* (1999). A conversão da reação de desidrocloração pode ser obtida através da equação 1,

$$(DCI) = 2 \left[0,50 - \left(\frac{Cl}{C} \right)_p \right] \times 100 \quad (1)$$

onde $(Cl/C)_p$ é a razão obtida a partir de amostras quimicamente modificadas.

A conversão da reação no que diz respeito à remoção do cloro e a sulfonação pode ser confirmada através do perfil dos espectros na região do infravermelho, aumento na porcentagem de S e através da diminuição da razão Cl/C, obtidos a partir dos dados de análise elementar. A reação de desidrocloração atingiu 65,4% de conversão.

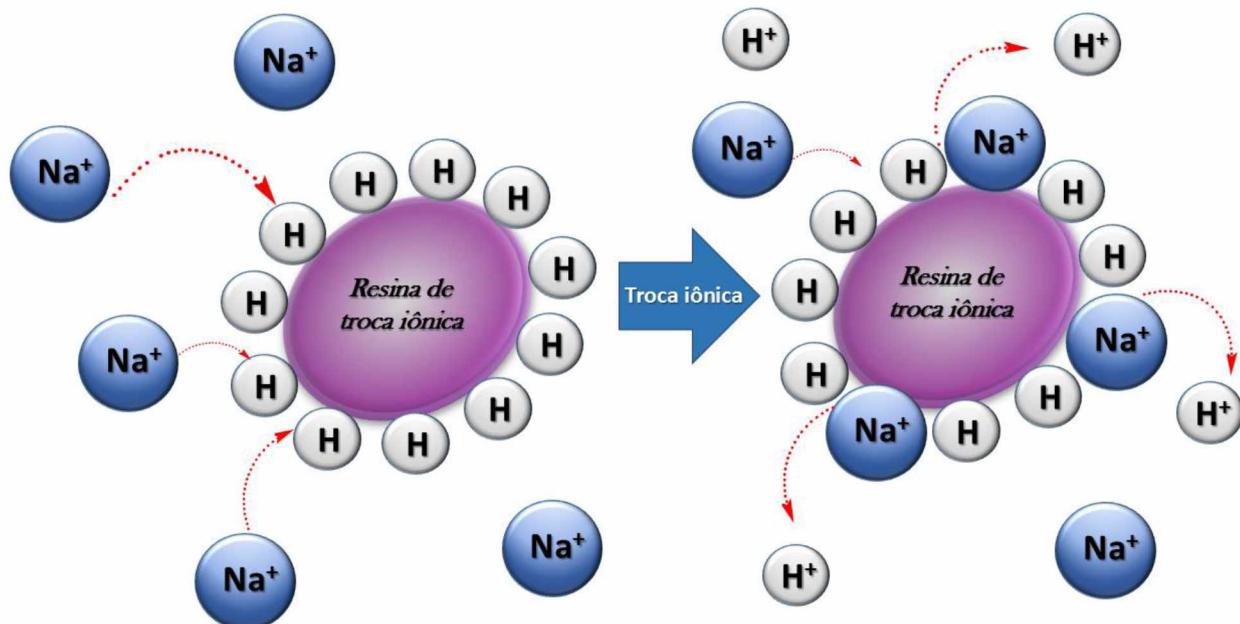
Os dados da análise elementar confirmam a presença de átomos de enxofre na estrutura do polímero após o tratamento com ácido sulfúrico, corroborando aos dados observados nos espectros na região do infravermelho. O impacto da presença de enxofre no polímero pode ser estimado através da razão molar entre os átomos de C e S (C / S). Para a amostra, PVCDS o valor encontrado para a razão molar C/S foi de 31. A partir do valor da razão C/S é possível estimar a distribuição dos átomos de enxofre na estrutura do polímero, considerando a unidade de monômero de PVC. Com base no valor da relação C/S, para o PVCDS, existe cerca de um átomo de enxofre ligado a cadeia polimérica a cada 15 unidades monoméricas.

1.5.3 Capacidade de troca iônica (CTI)

Como foi observado nos resultados anteriores, o PVCDS, apresenta grupos funcionais na estrutura que podem conferir propriedades adequadas para um trocador iônico e/ou sólido adsorvente para tratamento de efluentes. A troca iônica é um processo de permuta reversível de íons entre um sólido (material de troca iônica) e um líquido. Este processo ocorre sem mudança permanente na estrutura do sólido, sendo este recuperado e regenerado para uso posterior.

Uma das principais propriedades das resinas de troca iônica é a capacidade de troca iônica, ilustrada na figura 16. A capacidade total de troca iônica, isto é, o número total de locais disponíveis para troca, é normalmente determinada após a conversão da resina por técnicas de regeneração química para uma dada forma iônica. Os íons são removidos de uma quantidade conhecida de resina e quantitativamente determinados em solução por métodos analíticos convencionais (WHEATON, LEFEVRE, 2000).

Figura 16. Esquema representativo da permuta entre íons Na^+ e H^+ para resinas catiônicas



Fonte: (o autor)

De uma maneira geral, a capacidade de troca iônica é uma medida da quantidade de troca de íons que pode ocorrer entre a matriz trocadora e os íons presentes em solução, por massa seca do trocador ou ainda que pode ser expresso em massa úmida ou volume. Esta medida é expressa em mmol/g ou mais comumente em meq g^{-1} , eq L^{-1} ou mmol 100 mL^{-1} (meq 100mL^{-1}) de suspensão de resina, sendo determinada por titulação. Neste trabalho, a capacidade de troca iônica foi determinada por titulação ácido – base da solução, e o valor obtido foi de $1,03 \text{ mmol g}^{-1} (\pm 0,03)$. As condições experimentais foram a temperatura de $303 \text{ K} (\pm 1,0)$, o pH do sistema, foi o da resina $5,0 (\pm 0,5)$.

Este resultado confirma a presença de grupos trocadores como os sulfônicos, já previstos nos resultados anteriores e novamente confirmados no estudo das propriedades de troca. O resultado obtido é semelhante a trabalhos anteriores desenvolvidos para materiais semelhantes como Silva, *et al.* (2012), Wang *et al.* (2007) e Machado *et al.* (2010).

A literatura demonstra que dentre os grupamentos ácidos, o ácido sulfônico é o mais comum e está presente em resinas catiônicas classificadas como fortemente ácidas. Além disto, estas resinas normalmente são produzidas por sulfonação do polímero com ácido sulfúrico, semelhante ao material produzido neste estudo. Wang *et al.* (2007) trabalhando com poli (éter-sulfona-éter) sulfonado, e, Lee (2013) trabalhando com carbonáceos sulfurados, reportaram valores bastante próximos ao obtido neste trabalho, cerca de 1,12 mmol g⁻¹. Além disto frente a resina Amberlite®, que apresenta uma capacidade de troca em 4,4 mmol g⁻¹, o PVCDS apresentou uma capacidade cerca de 24% comparado ao valor da comercial, para os íons Na⁺ (AGUACIL *et al.*, 2004).

Lei *et al.* (2014) trabalhando com poliestireno sulfonado, reportou uma CTI em torno 1,4 mmol g⁻¹, cerca de 50% maior em relação ao material obtido neste trabalho. Se considerarmos que para a sulfonação do PE a porcentagem de sulfonação esperada é superior à encontrada para resinas sulfonadas de PVC, o valor encontrado 1,03 mmol g⁻¹ é bastante significativo.

1.5.4 Avaliação de área superficial, volume específico e diâmetro médio dos poros.

Os valores de área superficial, S_{BET}, volume específico de poros, V_P e diâmetro médio de poros, d_p, para as amostras de PVC original e PVCDS foram obtidos através de medidas de adsorção e dessorção de N₂ a -196,6 °C. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Área superficial, S_{BET}, volume específico de poros, V_P e diâmetro médio de poros, d_p, para as amostras de PVC original e PVCDS.

Amostra	Área Superficial	Volume específico de poros	Diâmetro médio de poros
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	d _p (nm)
PVC	0,3	0,002	6,6
PVCDS	295,6	0,4	5,8

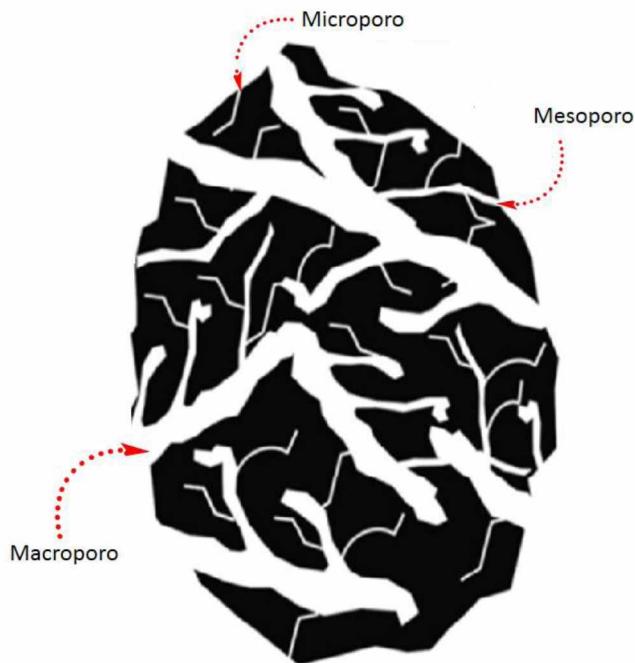
Fonte: (o autor)

A área superficial específica, veja tabela 3, do material preparado (PVCDS) foi de 295,6 m² g⁻¹. A modificação provocou uma elevação significativa da área superficial e do volume de poros em comparação à amostra de PVC original. A área superficial específica está diretamente relacionada aos sítios ativos presentes na superfície do substrato que, no caso do PVCDS, são grupamentos sulfônicos. Desta forma, a área superficial também influencia na capacidade de troca iônica do

material, pois quanto maior a área superficial específica, maior a quantidade de sítios acessíveis do material e, consequentemente, maior a capacidade de troca iônica do mesmo.

De acordo com a classificação para o diâmetro médio dos poros, segundo a IUPAC, o material modificado é classificado como mesoporoso.

Figura 17. Representação esquemática da estrutura porosa de um adsorvente.



Classificação do poro	Dimensão (nm)
microporo	< 2 nm
mesoporo	2 – 50 nm
macroporo	> 50 nm

Fonte: Younes *et al.*, (2017) - adaptada

É importante ressaltar que a estrutura química, carga superficial e a estrutura dos poros são importantes fatores que podem influenciar a capacidade de adsorção.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do material. Em sólidos mesoporosos, como o PVCDS, o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. O fenômeno é mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos dos poros, além disto, este processo está associado ao fenômeno de condensação capilar. O modelo de Zsigmondy assume que na parte inicial da isoterma para materiais mesoporosos, a adsorção se restringe à formação de um filme fino de adsorvato nas paredes do sólido.

A literatura demonstra um comportamento característico da porosidade do material influenciar no formato da isoterma. Georgescu *et al.* (2013), Hao *et al.* (2016), Alves *et al.* (2017) e An *et al.* (2017), reportaram a produção de resina mesoporosa que apresentaram, para o estado de equilíbrio, melhores ajustes para os modelos de SIPS e Langmuir.

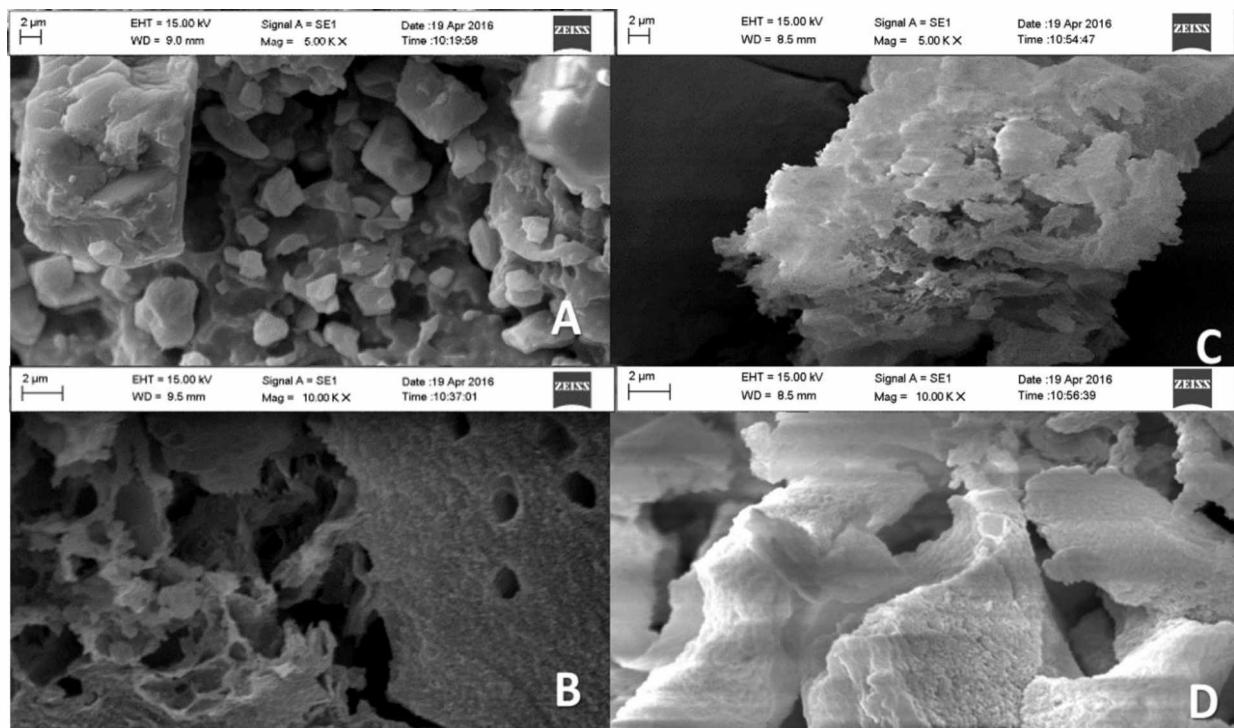
1.5.5 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A figura 18 apresenta as micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o PVC micronizado, o desidroclorado (PVCD) e do sulfonado (PVCDS).

O PVC micronizado, figura 18 (a) apresenta uma estrutura formada por aglomerados nos quais se distinguem partículas com diferentes diâmetros que variam aproximadamente entre 1 a 2 μm .

A morfologia do PVCD, figura 18 (b) o material apresenta uma estrutura aglomerada, com a aparência de um fino floco, no qual não é possível distinguir partículas, mas é possível observar poros.

Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras: PVC (a); PVCD (b) e PVCDS (c) e (d)



Fonte: (o autor)

Para o PVCDS, figura 18 (c) e (d), mostram um material com estrutura irregular e não granular.

Observa-se que com a modificação química o material, adquire aspecto floculoso, figura 18 (d).

Percebe-se, figura 18 (c), regiões que apresentam distinção entre possível estrutura porosa e regiões lamelares representadas por pequenas escamas.

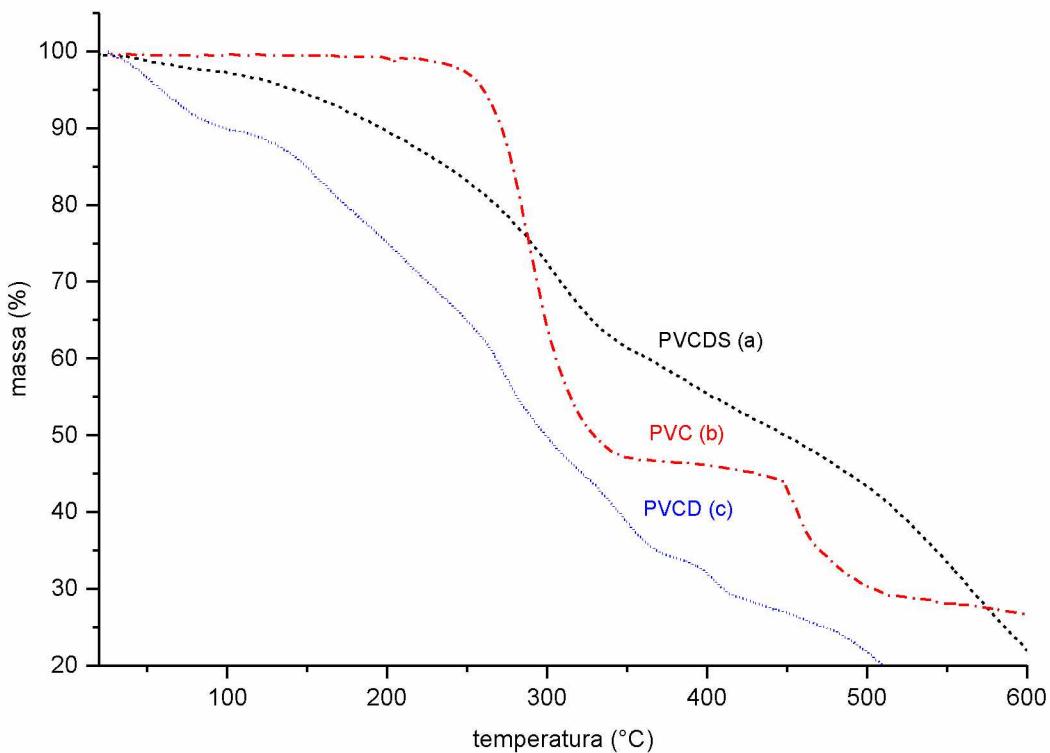
A alteração superficial, provocada pela modificação química, justifica o aumento da área superficial, confirmada pela análise BET. Xu *et al.* (2009) e Heydary *et al.* (2016) reportaram materiais com aspectos superficiais bastante semelhantes ao encontrado por este trabalho na modificação química do PVC.

1.5.6 Análise Termogravimétrica

A figura 19 apresenta as curvas termogravimétricas para o poli(cloreto de vinila) original, PVC, o modificado por desidrocloração, PVCD, e o modificado por sulfonação, PVCDS.

A curva TG para o PVC não modificado apresenta três eventos térmicos: i) o primeiro ocorre entre 240°C a 350°C e é atribuído a desidrocloração do PVC com uma perda de massa de aproximadamente 56% que corresponde aproximadamente, a massa percentual de cloro na estrutura. Isto indica possível formação de uma estrutura poliênica, ii) o segundo evento teve início em aproximadamente 450°C e está relacionado a ruptura das cadeias após o processo de processo de condensação e as reações de rearranjo de cadeia (MARONGIU *et al.*, 2003) e iii) após aproximadamente 650°C observa-se decomposição final dos resíduos carbonáceos.

Figura 19. Curvas termogravimétricas para PVC, PVCD e PVCDS



Fonte: (o autor)

Para as amostras modificadas, (PVCD e PVCDS), suas curvas não apresentam eventos definidos, neste sentido, o material apresenta perda de massa por toda a faixa de temperatura investigada fato que pode estar relacionado à estrutura química complexa e heterogênea do PVC após a modificação.

Vários eventos térmicos podem estar ocorrendo, tais como dessulfonação (PVCDS), e desidrocloração do cloro remanscente (PVCD e PVCDS) da matriz polimérica, o que leva a uma diminuição na estabilidade térmica do polímero modificado, uma vez que materiais com grupos sulfônicos apresentam decomposição entre 200 e 400 °C (XING et. al. 2004) e as curvas TG se assemelham a outras observadas para outros materiais sulfonados (KRISHNAN *et al.* 2006).

Outros eventos térmicos são observados a temperaturas superiores a 400°C e podem estar relacionados com a decomposição do polímero devido à cisão da cadeia principal.

1.5.7 Difração de raios-X

A figura 20 apresenta os difratogramas de raios-X para o PVC, PVCD e PVCDS.

O PVC apresenta baixa cristalinidade como pode ser observado a partir dos padrões de DR-X das amostras estudadas.

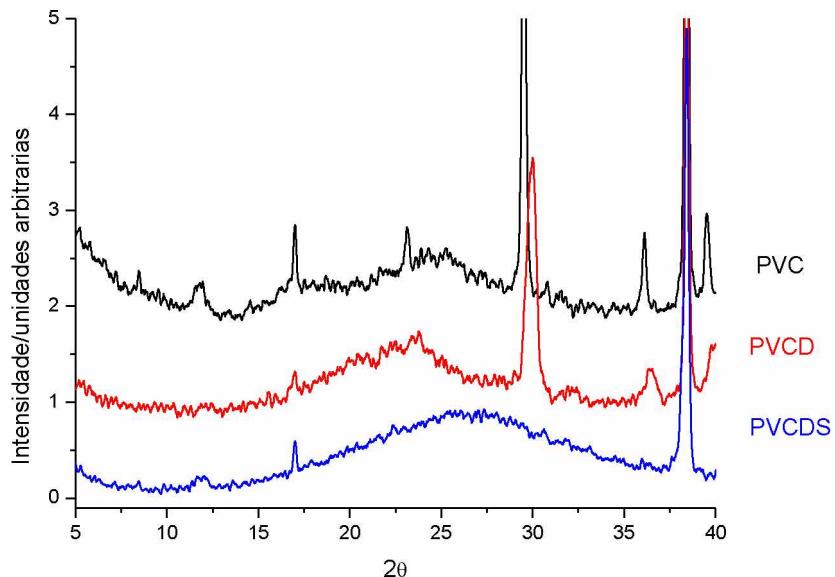
Observa-se que o material original, PVC, apresenta um padrão diferente daqueles observados para o PVCD e PVCDS. O difratograma do PVC apresenta pico em 2θ igual a $24,6^\circ$, associado ao caráter predominantemente amorfo do material original (SILVA, *et al.* 2011).

A modificação química do PVC altera o padrão de difração do PVCD, com menor contribuição do pico a 2θ igual a 17° , além disto se observa uma mudança no perfil entre 20° e 25° , indicado que o material produzido nesta etapa apresenta um grau menor de ordem.

Para o PVC e o PVCD é possível observar o pico em 2θ igual a $29,9^\circ$, associado a presença dos aditivos para estabilização termica como o sulfato tribásico de chumbo e sulfato tetrabásico de chumbo (SANHUEZA *et al.* 2007)

Estas mudanças mostram que as reações químicas ocorrem não apenas superficialmente mas também altera a estrutura interna do PVC, aspecto que fica claro para a amostras tratada com ácido sulfúrico, PVCDS, para qual o padrão é tipicamente amorfo e observa-se um deslocamento do halo para 2θ igual aproximadamente a 26° .

Figura 20. Difratograma de raios - X para as amostras de PVC, PVCD e PVCDS



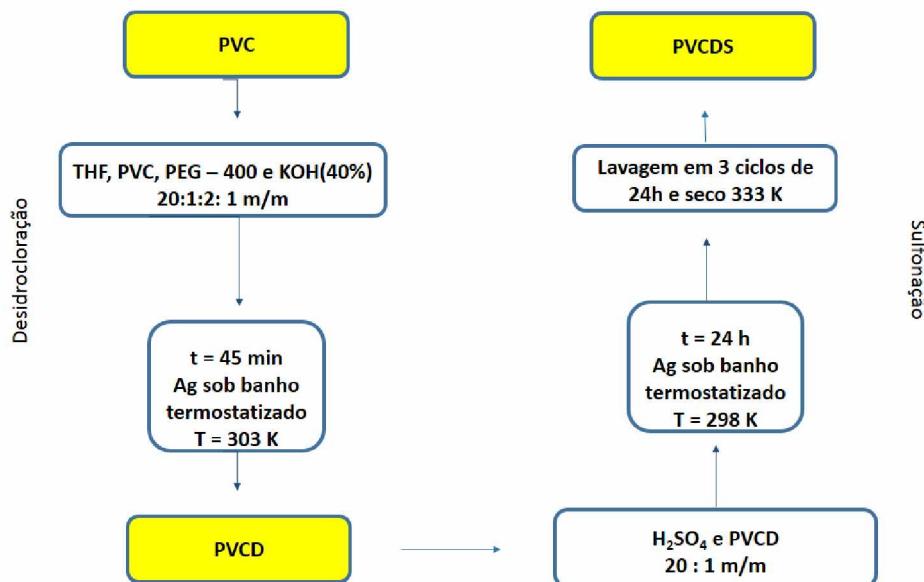
Fonte: (o autor)

Estes resultados mostram que o processo aumenta a acessibilidade do PVC original de forma progressiva sendo mais extensivo para o PVCDS.

1.6 CONCLUSÕES PARA ESTA ETAPA DO TRABALHO

Para esta etapa do trabalho, as modificações propostas (figura 21) levaram a formação de um material com aspecto folicular com uma possível estrutura lamelar e porosa. Assim, a área superficial do material apresentou um aumento em cerca de 1000 vezes comparado ao material de partida.

Figura 21. Esquema da modificação para PVC



Fonte: (o autor)

A modificação química possivelmente levou à formação de grupos carbonila, sulfona, hidroxila, sulfônicos, além de regiões poliênicas, de acordo com os resultado obtidos pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise elementar. As modificações levam à formação de uma estrutura aleatória contendo blocos de diferentes monômeros na mesma cadeia polimérica, sendo um desses blocos o monômero com grupos sulfônicos. Os dados que suportam essas observações são o aumento na porcentagem de desidrocloração e o aumento significativo de átomos de enxofre como observado através de análise elementar para a amostra tratada com ácido sulfúrico.

A presença dos grupos sulfônicos promoveu ao material propriedades trocadoras com características ácidas fortes podendo, neste caso de ser classificada como uma resina ácida (catiônica).

A baixa estabilidade do material frente aos resultados de análise termogravimétrica (TGA),

atestaram a necessidade do controlar da temperatura (abaixo de 70 °C) durante o emprego da resina, visto a baixa estabilidade térmica para o PVCD e PVCDS. Os resultados para técnica de difração de raios X, constataram um possível aumento da amorficiade do material gerada pela modificação química.

CAPÍTULO 2: Estudos cinéticos e do estado de equilíbrio para a adsorção do corante Violeta de Lauth (VL), pela resina de poli(cloreto de vinila) modificada quimicamente (PVCDS)

2.1 INTRODUÇÃO

2.1.1 O uso das resinas sulfonadas para processos de adsorção

Resinas poliméricas porosas têm sido amplamente empregadas nos processos de tratamento de água devido a vantagens como elevada seletividade e possibilidade de regeneração e modificação química, permitindo a obtenção de um material com maior seletividade/especificidade. A literatura mostra diversas possibilidades de modificação inclusive para processos em que se obtêm materiais sulfonados com este fim.

Vlasenko *et al.* (2017) reportou um estudo do uso de resinas sulfonadas como tipo gel (KU 2-8), macroporosa Amberlyst 15, mineral orgânica aerosil (KU2 – 8 / A – 300) e sulfonadas sobre gel de sílicas KCK (LR), para a adsorção de etanol. Verificou-se que a adsorção de etanol sobre resinas sulfonadas é determinada em grande parte pela sua morfologia, determinando as taxas de adsorção-dessorção de etanol e sua difusão em matriz polimérica.

Atun e Ortaboy (2009) observaram que resinas sulfonadas de fenol-formaldeído (SPR), apresentavam adsorção de urânio em soluções de nitrato de uranilo de 0,5 mol L⁻¹.

Yang *et al.* (2003) reportou o estudo resina sulfonada de difluoreto de polivinilideno (SPVDF), devido a sua capacidade de extração de enzimas a partir de soluções de digestão. A resina SPVDF demonstrou ser eficaz na adsorção de enzimas como EcoRI e BamHI e o procedimento de extração foi fácil e simples de realizar.

A presente tese propõe a utilização da resina PVCDS, para a adsorção de corantes básicos dada suas características funcionais (-SO₃H), sua elevada área superficial, sua baixa solubilidade em diferentes meios e por suas características trocadoras.

2.1.2 Corantes no ambiente

Dentre os vários problemas enfrentados em relação ao desenvolvimento tecnológico e industrial da sociedade, atualmente, encontram-se em destaque os efeitos e as consequências da ação

antropogênicos à natureza. A poluição ao meio ambiente é uma das principais consequências que tem provocado o desequilíbrio dos sistemas ecológicos naturais. O aumento desordenado das populações e seu desenvolvimento em busca da melhora na qualidade de vida tem causado severos danos à natureza e, principalmente, às fontes naturais de água. Dentre os vários produtos nocivos gerados neste desenvolvimento, têm-se os corantes.

Grandes quantidades de efluentes contaminados com corantes são geradas por diferentes indústrias. A remoção dos corantes do ambiente aquático é extremamente importante já que a maioria deles são tóxicos, mutagênicos e/ou cancerígenos, causando alergias e irritações na pele. Além disso, a coloração gerada por estas substâncias interfere nos processos fotossintéticos acelerando o processo de eutrofização do corpo de água contaminado (PAVAN *et al.* 2008; PAVAN *et al.* 2007; OZER *et al.* 2005).

Segundo Wang *et al.* (2007) e Kacha *et al.* (2003) os corantes sintéticos pertencem a uma classe de compostos orgânicos que apresentam uma estrutura molecular aromática complexa que pode torná-los mais estáveis e, portanto, mais difíceis de se biodegradarem. Os corantes ainda podem ser classificados como hidrofílicos e hidrofóbicos. Logo, os do primeiro grupo desta classificação, tornam-se um grande problema aos aquíferos em geral, por serem mais difíceis de serem recuperados, quando em sistemas aquosos. Wang *et al.* (2007) relata ainda que, os principais ramos industriais que utilizam corantes hidrofílicos são: os têxteis, de couro, papel, plástico, alimentício, etc.

Devido à diversidade de aplicações para os corantes em diversos ramos da indústria há uma grande geração de efluentes contaminados com esses compostos, intensificando assim os problemas causados ao ambiente.

Segundo Goodell *et al.* (2004) o tratamento de efluentes industriais contaminados, especificamente por corantes, tem recebido uma atenção considerável em estudos ambientais.

A literatura demonstra várias metodologias já desenvolvidas ou ainda em fase de estudo para a remoção destes compostos em efluentes aquosos. O principal objetivo destes estudos está no fato de reduzirem o impacto ambiental provocado por estas substâncias aos sistemas aquáticos. Padmesh *et al.* (2005) citam em seus estudos, como métodos mais comumente empregados, os tratamentos biológicos e químicos na remoção de corantes em efluentes aquosos. Ainda segundo o mesmo estudo, o tratamento biológico é um método de biodegradação utilizando microorganismos aeróbios e anaeróbios. Os microorganismos mais utilizados incluem bactérias, leveduras e fungos. Vários pesquisadores têm também utilizado sistemas enzimáticos para a descoloração e degradação dos corantes. No entanto, para corantes sintéticos mais resistentes os tratamentos físicos ou físico-químicos vêm sendo utilizados (PADMESH *et al.* 2005).

Demirbas *et al.* (2008) demonstraram em seus estudos que procedimentos de adsorção são os mais eficientes para a remoção de corantes sintéticos de efluentes industriais, porque os corantes são transferidos do efluente aquoso para uma fase sólida, diminuindo o volume de efluente a uma quantidade mínima retida num sólido. Além disso, o adsorvente pode ser regenerado ou ainda, em caso de impossibilidade desta, pode ser mantido em um lugar sem contato com o meio ambiente. (ROYER, 2008)

Vários estudos demonstram que o carvão ativado é o adsorvente mais empregado para remoção de corantes de soluções aquosas até o momento. Isto ocorre devido às excelentes propriedades adsorventes deste composto.

Sabe-se que a alta capacidade de adsorção associada ao carvão ativado está relacionada à elevada área superficial é a sua estrutura porosa. Além dessas características físicas, a capacidade de adsorção é dependente da fonte de matéria orgânica empregada para produção do carvão ativo bem como às condições experimentais empregadas no processo de ativação. Por outro lado, o processo de recuperação do adsorvente, sua utilização torna-se muitas vezes onerosa, devido às perdas durante este processo (KAVITHA *et al.* 2008, TAN *et al.* 2008, PAVAN *et al.* 2008, AKSU *et al.* 2008). Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados com a mesma finalidade. (GONÇALVES, 2007; AUTA e HAMEED, 2011).

Diante do contexto, este trabalho apresenta uma proposta para produção de uma resina proveniente do poli(cloreto de vinila), quimicamente modificada para uso como adsorvente. Além disso, deve-se levar em conta que a matéria prima pode ser obtida de fontes já utilizadas propondo além do próprio fim (adsorção), uma método de reciclagem para o poli(cloreto de vinila) descartado no ambiente.

2.1.3 A adsorção

A adsorção, definida de forma bastante simples, pode ser explicada pelo acúmulo de moléculas proveniente de um sistema fluído sobre uma interface ou superfície sólida. Tem-se a transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos/ adsorvatos) de uma fase fluida (adsortivo) ou gasosa para a superfície de uma fase sólida (adsorvente).

Para Masel (1996) a adsorção é definida como um fenômeno físico-químico em que o componente, em uma fase gasosa ou líquida, é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos ou adsorbato, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamado de adsorvente, que no caso será a resina polimérica. E o processo de remoção das substâncias a partir da superfície é chamado de dessorção.

Ainda segundo Masel (1996) a “força eletromotriz” responsável pela migração do adsorvato de uma fase para outra é a diferença de concentrações entre o meio fluido e a superfície do adsorvente.

Usualmente, principalmente em sistemas industriais, onde o sistema adsortivo ocorre em grande escala e procura-se formas menos onerosas de trabalhar-se, o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção (BRUCH 1997).

Para soluções de corantes, segundo Castellan (1986) o conceito de adsorção pode ser observado quando mistura-se um sólido finamente dividido a uma solução e observa-se que a intensidade da coloração decresce. Nessa situação, o corante que é o adsorvato, é *adsorvido* sobre a superfície do sólido que é o adsorvente. A intensidade do efeito depende da temperatura, da natureza da substância adsorvida (o adsorvato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (sólido), da concentração do corante, entre outros fatores.

Clark (2010) em seu trabalho, demonstra os vários tipos de interações que podem ocorrer entre o adsorvente e o adsorvato, bem como adsorvato com adsorvato, dependendo do tipo de adsorção, que pode ocorrer através de interações mono ou multimolecular. Além disso, essas interações podem ocorrer de forma física ou química, dependendo da energia envolvida neste processo. O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, ou pH, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido.

Sabe-se que o processo de adsorção/dessorção e suas taxas, frequentemente, não ocorrem devido a um único fator e que as possíveis etapas envolvidas são: i) difusão do adsorbato até a superfície; ii) difusão do adsorbato para dentro dos poros; iii) adsorção do adsorbato sobre a superfície; iv) rearranjo ou reação química na camada adsorvida; v) dessorção do adsorbato; vi) difusão do adsorbato para fora dos poros; vii) difusão do adsorbato para dentro da corrente do fluido (BARROS, 2004; DAVIDSON, 2000; ANTONIO, 2003).

Para Rocha (2012) a adsorção depende, principalmente de dois fatores, das propriedades do adsorvato e da estrutura química da superfície do adsorvente. Em geral, nos processos de adsorção os principais parâmetros a serem considerados são: concentração da solução, temperatura, pH, tempo de contato e velocidade de agitação. Diante disto, faz-se necessária uma criteriosa investigação das condições que relacionam a eficiência de adsorção e os parâmetros que a afetam.

Além dos parâmetros de influência, já citados, a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, devem ser levados em conta. Para Mezzari (2002), a estrutura molecular ou a natureza do adsorvente

é particularmente importante na coordenação do grau de adsorção que pode ocorrer, enquanto que o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorbabilidade.

2.1.3.1 Tipos de adsorção

Durante o processo de adsorção as moléculas do adsorvato são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas que normalmente envolvem interações físicas e/ou químicas para o processo. A diferença entre ambas as interações está relacionada com a natureza dos sítios ativos atuantes no processo de adsorção. Na tabela 4 a seguir, estão resumidas as principais diferenças entre a adsorção física e química.

Tabela 4. Tipos de adsorção

Características	Fisiossorção	Quimiossorção
Classificação	Fisiossorção/ Imobilização.	Quimiossorção/ organofuncionalização.
Tipo de interação	Interações reversíveis (forças de Van der Waals), possibilidade de dessorção.	Ligações químicas (geralmente covalentes). Devido a alta energia envolvida no processo, a dessorção é dificultada.
Sítios ativos	Sítios ativos inespecíficos. As moléculas adsorvidas estão livres para cobrir a superfície toda do sólido.	As moléculas estão fixadas em sítios específicos, não se encontram livres para migrar em torno da superfície
Calor de adsorção	2 a 6 kcal mol ⁻¹	10 a 200 kcal mol ⁻¹
Formação de camadas	Pode ocorrer formação de mono ou multicamadas.	Somente há formação de monocamadas
Cinética de adsorção	lenta ou rápida.	lenta.
Adsorvente	Praticamente não é afetado.	Devido a formação de ligação química, a superfície do adsorvente sofre modificações.

Fonte: (PAGANINI, 2007) – adaptado

Geralmente nos processos de adsorção espera-se uma diminuição da energia livre superficial do sistema. Por consequência, espera-se uma transformação em que o ΔG seja menor do que zero. Com

a diminuição do número de graus de liberdade do sistema, ocorrerá um aumento da “organização” do sistema, pois as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, o ΔS é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, o ΔH será negativo, mostrando nestes casos, que a adsorção é também um processo exotérmico. É bom lembrar que é relatado na literatura alguns exemplos de adsorções endotérmicas, que apesar de incomuns, podem ocorrer dependendo das características do adsorvente.

Para as adsorções exotérmicas, Ruthven (1984) relaciona a quantidade de substância adsorvida na superfície com o aumento da temperatura, mostrando um comportamento inversamente proporcional e, à temperatura constante, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorbato. A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é conhecida como a isoterma de adsorção.

2.1.4 Corantes

Os corantes naturais e sintéticos são compostos de grande interesse, uma vez que desempenham um papel importante em virtude da larga variedade de aplicações técnicas e industriais, que inclui desde o "clássico" tingimento de têxteis e outros bens de consumo, bem como os novos usos, como corantes para diodos emissores de luz orgânicos (OLED), etc., Os fatores envolvidos neste desenvolvimento estão relacionados a vários aspectos como: procura de uma melhor eficiência de tingimento; alteração e melhorias das propriedades fotoquímicas; desenvolvimento de procedimentos ecológicos - eco-friendly , redução da toxicidade e baixos custos de produção (ABOU-OKEIL; EL-SHAFIE; ZAWAHRY, 2010; MULA *et al.*, 2008; SULAK; YATMAZ, 2012; ALNEYADI *et al.*, 2017).

Segundo Royer (2012), nos últimos 100 anos mais de 20.000 novos corantes foram sintetizados e, como a demanda por corantes é grande e variada, pesquisadores das grandes empresas fabricantes de corantes são desafiados a produzir compostos com propriedades particulares para os diferentes fins, como por exemplo, para indústrias de couro, papel, cosméticos, plásticos, alimentícia, automotiva, madeireira, vernizes, solventes e tintas, farmacêuticas, de saponáceos e detergentes e, principalmente para a indústria têxtil .

O desenvolvimento industrial, mesmo com toda a preocupação ambiental envolvida, ainda é o grande responsável pela produção de resíduos indesejáveis. Os resíduos orgânicos industriais, especialmente os corantes têxteis aromáticos, são considerados poluentes abundantes e perigosos. Corantes azo, por exemplo, são mutagênicos e estão ligados ao aumento da incidência de câncer entre trabalhadores têxteis. Além do potencial carcinogênico, os corantes reduzem a penetração da

luz solar em corpos de água, promovendo a morte da flora aquática e a aceleração do processo de eutrofização. (ROOS *et al.*, 2005; ALNEYADI *et al.*, 2017)

2.1.4.1 Classificação dos corantes

Segundo Insemann (2013), discussões que envolvem os corantes orgânicos em sua vasta diversidade requer uma classificação genérica. Em primeiro lugar podemos organizá-los conforme suas características moleculares. Uma outra classificação será sob aspectos mais práticos: conforme a técnica (= tintura) com que são aplicados no material suporte a ser colorido.

As principais classificações de corantes são apresentadas na tabela 5.

Tabela 5. Classificação dos corantes de acordo com suas propriedades e aplicações.

Classificação	Características
Corantes ácidos	Apresentam grupo aniónico através dos quais estabelece a ligação com as fibras, por formação de ligações iônicas. Utilizados para colorir nylon, lã, seda, acrílicos modificados, papel, couro, tintas de cartuchos jato de tinta, produtos alimentares, e cosméticos. São corantes hidrossolúveis.
Corantes dispersos	Possuem agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Utilizados principalmente em poliéster, nylon, celulose, acetato de celulose e fibras acrílicas. Estes corantes são insolúveis em água.
Corantes diretos	São solúveis em água e caracterizam-se por tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals. Utilizados também no tingimento de algodão, papel, couro, e nylon.

Corantes reativos	Possuem um grupo eletrofilico capaz de formar ligação covalente com os grupos das fibras. Utilizados para colorir algodão e outras celuloses.
Corantes solventes	Utilizados para plásticos, gasolina, lubrificantes, óleos e ceras. Esses corantes são insolúveis em água, geralmente apolares ou pouco polares.
Corantes de enxofre	Apresentam compostos macromoleculares que formam pontes de polissulfeto. São altamente insolúveis em água. Utilizados principalmente em algodão e rayon.
Corantes catiônicos	Apresentam grupo catiônico, assim como os corantes ácidos se ligam através de ligações iônicas com grupos de carga oposta presentes nas fibras. Utilizados para colorir papel, poliacrilonitrila, náilon modificado, poliésteres modificado, e para a coloração de células. São corantes hidrosolúveis.

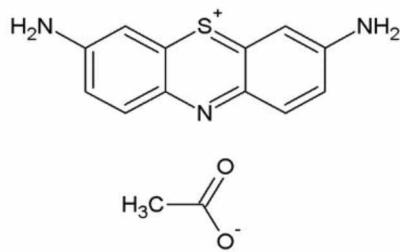
Fonte: (GUARANTINI 2000; GUPTA *et al.* 2009; PAULINO *et al.* 2006; YI *et al.* 2008; ROYER 2008).

2.1.4.2 O Violeta de Lauth

O violeta de lauth é um corante negro, azul e roxo intenso, CI 52000, da classe das tiazinas, obtido por oxidação de para-fenilenodiamina, através da reação desta molécula, com o cloreto de ferro III e sulfeto de hidrogênio. Foi descoberto por Charles Lauth em 1876 e é o primeiro corante na série de tiazinas. É conhecido também como "tionina" e azul Lauth. As cores produzidas são as colorações azuis e roxas. (RODRIGUES *et al.* 2001)

Sua estrutura pode ser observada na figura 22.

Figura 22. O corante V.L. e suas soluções



Fonte: (o autor)

O Violeta de Lauth é oficialmente nomeado, segundo a União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) como acetato de 3,7-diamino-5-fenotiazina com fórmula molecular representada $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$, e massa molar 287,34 g mol⁻¹. O comprimento de onda máxima de absorção (λ_{\max}) compreende a faixa de 597-601nm. Por ter dois grupamentos amino e um tio éter carregado positivamente o VL possui características de ionização básica, fato este que o seu pH alcança ~ 6,8.

Para o presente trabalho, o violeta de lauth foi selecionado como corante modelo devido às suas propriedades catiônicas e funcionais, considerando principalmente que a resina produzida a partir da modificação química do poli(cloreto de vinila), tem características ácidas.

2.1.5 Cinética de adsorção de corantes

Os processos de adsorção podem ser estudados do ponto de vista cinético e do ponto de vista termodinâmico. A avaliação da cinética do processo de adsorção permite obter informações como a ordem de reação, n , a constante de velocidade, k , e a energia de ativação do processo, E_a . Estas informações são relevantes para a melhor escolha do material adsorvente considerando que este deve apresentar elevada capacidade de adsorção do corante com elevada taxa de adsorção. (SALLEH *et al.* 2011).

Um dos principais modelos cinéticos aplicados à adsorção de espécies presentes em um líquido em adsorventes sólidos é o modelo de pseudo primeira ordem. Este modelo foi proposto por Lagergren, 1898.

A adsorção pode se processar através da difusão do adsorvato através de uma fronteira onde a velocidade é proporcional a concentração do corante no meio avaliado. Neste caso, a adsorção é

predominantemente associada as interações de intermoleculares, ou seja, o processo se caracteriza por uma adsorção física do adsorvato (fisiossalorção). Por outro lado considerando que as moléculas do adsorbato podem ionizar em meio aquoso produzindo íons que podem interagir fortemente com o adsorvente, a interação com o adsorvente pode indicar um processo de quimiosorção e este aspecto deve ser investigado através de outros modelos cinéticos.

Para este trabalho foram investigados 3 modelos cinéticos:

- i) Pseudo primeira ordem;
- ii) Pseudo segunda ordem;
- iii) Difusão intrapartícula.

O modelo de pseudo primeira ordem pode ser descrito a seguir:

a velocidade de adsorção é proporcional a quantidade de corante adsorvido elevado a potência igual a um

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2)$$

as condições de fronteira para integração são $t=0$ e $t=t$, e $q_t=0$ e $q_t=q_t$

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (3)$$

a equação pode ser arranjada para obter uma forma linear,

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4)$$

onde q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem.

O modelo proposto é descrito por uma equação de reta onde o coeficiente linear é igual ao $\log q_e$ e o coeficiente angular é igual a $-k_1/2,303$.

É importante ressaltar que o modelo só será adequado se o valor da q_e encontrada no ajuste linear dos dados experimentais for próximo ao valor encontrado experimentalmente. Se estes valores forem diferentes, um novo modelo deve ser aplicado, mesmo que o valor do coeficiente de determinação, R^2 , seja elevado com valores muito próximos a 1 (os valores de R^2 são positivos e variam entre 0 e 1) para um determinado modelo cinético.

Os resultados experimentais deste trabalho também foram analisados através da aplicação do

modelo cinético de pseudo segunda ordem (HO; MCKAY, 1998; KUMAR, et.al., 2010). Este modelo é baseado no processo de quimiossalção como etapa determinante do processo de adsorção. Matematicamente este modelo pode ser descrito como a seguir:

a velocidade de adsorção é proporcional a quantidade de corante adsorvido elevado a potência dois,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

as condições de fronteira para integração são $t=0$ e $t=t$, e $q_t=0$ e $q_t = q_e$,

$$\left(\frac{1}{q_e - q_t} \right) = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (6)$$

a equação 6 pode ser rearranjada para obter uma equação na forma linear,

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

onde $h=k_2q_e^2$ ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) pode ser relacionada a velocidade inicial do processo de adsorção quando $t \rightarrow 0$ e k_2 é a constante de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Por fim para obter informações quanto as etapas que afetam a velocidade do processo de adsorção, os dados experimentais foram ajustados quanto ao modelo de difusão intrapartícula de Weber (KUMAR et. al., 2010).

O processo de adsorção sobre adsorventes porosos geralmente apresenta 4 etapas: difusão no meio líquido, difusão do filme, difusão intrapartícula e finalmente adsorção do soluto na superfície do sólido. Normalmente, a difusão no meio líquido e a adsorção são etapas consideradas rápidas e consequentemente, não determinantes da cinética do processo.

No modelo de difusão intrapartícula, a difusão do filme é considerada negligenciável e assim só a difusão intrapartícula controla o processo (KUO et al., 2008). Para isso utiliza-se uma equação relacionada a Lei de Fick.

A velocidade de reação para o mecanismo de difusão intrapartícula é expressa como:

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (8)$$

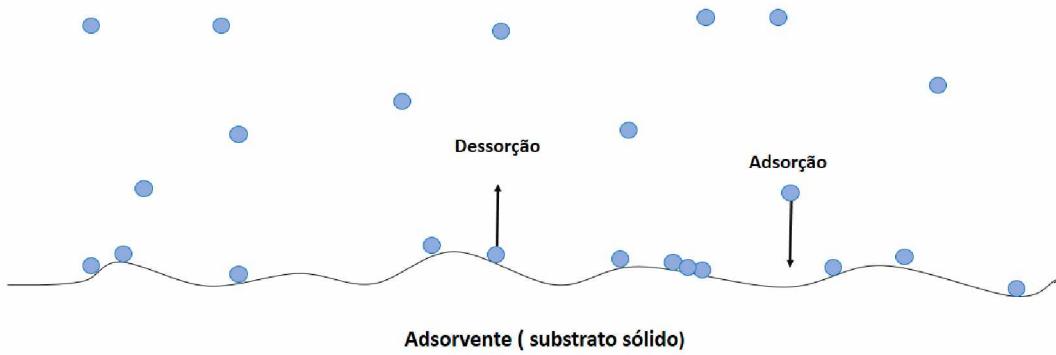
onde k_i é a constante de velocidade de adsorção $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$ para o modelo de difusão intrapartícula obtido através do coeficiente angular do gráfico linear de q_t em função de $t^{1/2}$ e C é o coeficiente de difusão, encontrado a partir coeficiente linear da curva. O valor do intercepto C reflete os valores de fronteira. Para $C > 0$, maior será a contribuição da adsorção superficial para a etapa de controle da velocidade, logo menor será a influência da difusão nas taxas de adsorção. Entretanto, se a regressão linear de q_t em função de $t^{1/2}$ passar através da origem, logo $C = 0$, desta forma, a difusão intrapartícula é a única etapa de controle da velocidade de adsorção (KUMAR et al. 2010).

2.1.6 O estado de equilíbrio na adsorção

O processo de adsorção envolve simultâneas adsorções e dessorções moleculares, do meio para a superfície adsorvente sólido, como mostrado na figura 23. Sabe-se que a força eletromotriz envolvida no inicio do processo é a diferença da concentração do fluido que envolve o adsorvente e a superfície do adsorvente.

À medida que a superfície deste adsorvente satura, a força eletromotriz responsável por “levar” as moléculas do adsorbato ao adsorvente reduz, logo entende-se que o sistema inicia-se um estado de equilíbrio (DAVIDSON *et al.* 2000).

Figura 23. Representação dos processos dessortivo e adsortivo, no estado de equilíbrio.



Fonte: (o autor)

No estado de equilíbrio as velocidades de adsorção e dessorção são iguais, já que entende-se que a partir deste momento não existe uma variação relevante das concentrações do adsorvato no fluido ou do adsorvato sob a superfície do adsorvente.

A quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente dependerá da temperatura do sistema e da concentração do adsorbato. A relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorbato que é adsorvida em um determinado adsorvente e da quantidade que permanece em solução, ou seja, adsorbato que não foi adsorvido a uma dada temperatura é referido como a isotérmica de adsorção.

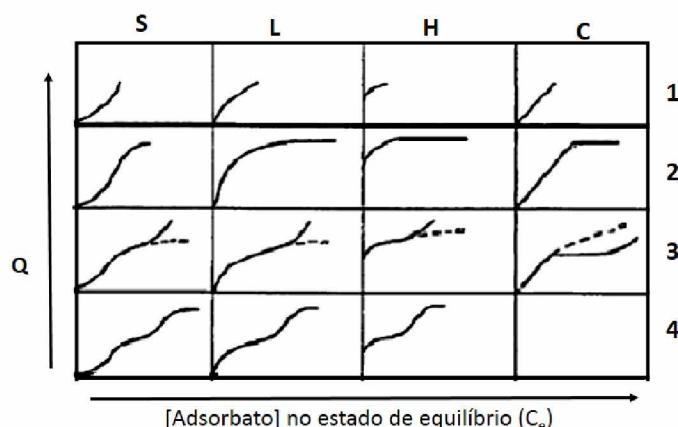
2.1.7 Isotermas de adsorção

Masel, (1996) em seus estudos cita que os primeiros processos de adsorção foram observados em sólidos porosos que tinham a capacidade de captar seletivamente grandes quantidades de gás em seus vazios. A relação da quantidade de adsorvato presente no gás, e da quantidade de adsorvato presente na fase adsorvida demonstra a entrada do equilíbrio pelo sistema. Essas relações de equilíbrio

são apresentadas em forma de modelos que correlacionam matematicamente as quantidades adsorvidas em equilíbrio com o meio circundante. Algumas características, tais como a natureza do sólido (sítios ativos e distribuição de poros) e natureza do adsorvato (dipolos, forma e tamanho molecular) são determinantes no equilíbrio.

Oscik (1982) em seu trabalho, classificou as isotermas de solutos orgânicos em quatro classes principais de acordo com a natureza inicial da curva que descreve a isoterma. A figura 24, apresenta um sistema para classificação de Oscik. Relata-se ainda que algumas isotermas com curvatura descendente são referidas como favoráveis e algumas isotermas com uma curvatura ascendente são referidas como desfavoráveis, considerando soluções diluídas.

Figura 24. Isotermas de acordo com o estudo de Oscik



Fonte: (OSCIK,1982) - adaptado

De acordo com a classificação proposta por Oscik, as curvas ficaram classificadas sob os seguintes aspectos elencados na tabela 6, a seguir:

Tabela 6. Condições do sistema adsortivo para cada classe de isoterma

Classe de isoterma	Tipo de isoterma	Condições
S	Langmuir	1) molécula do soluto é mono funcional; 2) moderada interação causando um empacotamento vertical das moléculas na superfície do sólido. 3) ocorre competição das moléculas do solvente ou de

		<i>outras moléculas adsorvidas pelos sítios do adsorvente.</i>
L	Langmuir	<p><i>1) quanto maior o nível de saturação dos sítios do adsorvente, maior é a dificuldade de se preencher sítios ainda disponíveis;</i></p> <p><i>2) as moléculas do soluto não são orientadas verticalmente; 3) a adsorção ocorre horizontalmente; 4) a competição da superfície do adsorvente pelo solvente é baixa.</i></p>
H	Alta afinidade	<p><i>1) soluto apresenta alta afinidade; 2) completamente adsorvido pelo sólido; 3) a parte inicial da isoterma é vertical.</i></p> <p><i>* representam um caso especial de L.</i></p>
C	Constante de participação	<p><i>1) poros do suporte apresentam moléculas “flexíveis” tendo regiões com diferentes graus de cristalinidade; 2) o soluto apresenta maior afinidade pelo adsorvente que o solvente; 3) ocorre uma penetração mais intensa do adsorvato na estrutura do adsorvente.</i></p>

Fonte: (o autor)

A literatura mostra que, dentre as curvas apresentadas, a mais comum são a curva do tipo L-2, desde que se trabalhe com soluções diluídas.

2.1.7.1 Modelo das isotermas

Uma isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de adsorvato retido pelo adsorvente e a concentração remanescente de adsorvato na solução. Os parâmetros da equação de equilíbrio destes modelos freqüentemente fornecem alguma idéia sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades superficiais e a afinidade do adsorvente.

Neste trabalho, os modelos escolhidos para o estudo do equilíbrio foram de Langmuir, Freundlich, SIPS e Redich-Peterson.

O modelo para a isoterma de Langmuir é aplicado a sistemas que satisfazem aos seguintes requisitos: i) a superfície do adsorvente contém um número fixo de sítios de adsorptivos; ii) todas as espécies do adsorvato, são capazes de interagirem somente com um sítio por vez; iii) as moléculas do adsorvato são incapazes de interagir entre si; iv) a adsorção é limitada à monocamada (adsorção horizontal); v) existe uma homogeneidade energética de todos os sítios independente da presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças dos sítios; admite-se que a adsorção é reversível.

A isoterma de adsorção de Langmuir é definida a partir da seguinte expressão:

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (9)$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do sorvente (mg g^{-1}), C_e é a concentração do soluto no equilíbrio, (mg g^{-1}), Q_{\max} é capacidade máxima de captação do adsorvente, (mg g^{-1}) e K_L : constante de Langmuir.

A equação anterior demonstra que para baixos valores para a concentração no equilíbrio o termo $K_L C_e$ no denominador será relativamente pequeno comparado à unidade e o soluto adsorvido será linearmente dependente da C_e .

Em situações em que concentração no equilíbrio é muito alta, os sítios ativos do adsorvente estão praticamente saturados. Nestas condições a capacidade de adsorção no equilíbrio se aproxima ao Q_{\max} . Bons sorventes são aqueles que possuem um alto valor de Q_{\max} e um forte declive na isoterma de sorção inicial (ou seja, baixo valor de K_L).

A isoterma de Freundlich a qual é uma formulação empírica, é muito utilizada porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção geralmente para sistemas aquosos. Além disso, esse modelo de isoterma descreve o equilíbrio para superfícies heterogêneas e não assume a adsorção em monocamada. A equação que expressa a isoterma de Freundlich é:

$$q = K_{ad} C^{1/n} \quad (10)$$

Onde q é quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente, (mg g^{-1}), C_e é a concentração de soluto de equilíbrio, (mg L^{-1}) e K_{ad} e n são constantes experimentais.

O coeficiente K_{ad} está relacionado à capacidade de adsorção enquanto n depende das características da adsorção. Por exemplo, considerando valores fixos para o termo da concentração no equilíbrio (C_e) e de $1/n$, a capacidade de adsorção (q_e) será tanto maior quanto maior for a constante de adsorção (K_{ad}). Já para valores fixos da constante de adsorção e da concentração no equilíbrio, a ligação na adsorção será mais intensa, quanto menor for o valor de $1/n$.

Em relação às isotermas obtidas, temos para as isotermas irreversíveis, quando a relação q_e e C_e se aproxima da horizontal, os valores de $1/n$ muito pequenos e a capacidade de adsorção independente de C_e .

O modelo de Isotermia de Sips combina os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich (RO-YER, 2008; SIPS, 1948). A equação é:

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_s \cdot C_e^{1/ns}}{1 + K_s \cdot C_e^{1/ns}} \quad (11)$$

na qual K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips (mg/L)^{-1/ns} e Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g), e n_s é o expoente de Sips (adimensional).

O modelo de Isotermia de Redlich-Peterson descreve uma isotermia de equilíbrio por meio de uma equação empírica.

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + \alpha_{RP} \cdot C_e^g} \quad (12)$$

Sendo $0 \leq g \leq 1$

Onde K_{RP} e α_{RP} são constantes de Redlich-Peterson, com as respectivas unidades (L g^{-1}) e (mg/L^{-1}) e g é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional), cujo valor deve ser entre zero e um. Esta equação pode ser reduzida para uma isotermia linear no caso de baixa cobertura na superfície ($g = 0$) e para isotermia de Langmuir quando g for igual a 1 (VAGHETTI, 2009; REDLICH, 1959).

2.2 OBJETIVOS PARA ESTA ETAPA DO TRABALHO

2.2.1 Objetivo geral

Avaliar os aspectos cinéticos e do estado de equilíbrio para o sistema adsorptivo formado pela resina (PVCDS) e o corante VL.

2.2.2 Objetivos específicos

- i) Avaliar a capacidade adsorptiva do PVCDS e a eficiência na remoção do corante em função do pH, da massa do adsorvente, da concentração do adsorvato e do tempo de contato.
- ii) Estudar a cinética de adsorção para remoção do corante (V.L) pela resina PVCDS, através dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.
- iii) Avaliar as isotermas de adsorção do corante VL pela resina através dos modelos de Langmuir, Frendulich, Sips e Redlich-Peterson.
- iv) Propor um mecanismo de interação entre o adsorvente e o adsorvato.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Materiais

Para os experimentos relacionados à adsorção utilizou-se água desionizada ao longo de todos experimentos para a preparação das soluções. O corante acetato de 3,7-diamino-5-fenothiazina (corante utilizado em microscopia), Violeta de Lauth (V.L.) ou Tiazina ($C_{14}H_{13}N_3O_2S$, C.I 52000, 287,34 g mol⁻¹, λ_{max} 597-601nm, pH~6,8), foi obtido a partir de Lobal Chemie com um teor de corante de 85%. Foi utilizado sem purificação adicional.

A solução-estoque foi preparada dissolvendo o sólido com precisão. Para isto, pesou-se o corante em água destilada até uma concentração de 600 mg L⁻¹. As soluções de trabalho foram obtidas por diluição do material corante.

2.3.2 Metodologia para estudo em batelada

Os estudos de adsorção para avaliar a resina modificada quimicamente (PVCDS) para a remoção de VL de soluções aquosas foram realizados em triplicatas usando um processo de adsorção em batelada. Quantidades adsorventes variando de 0,005 a 0,3 g foram suspensas numa série de frascos de vidro de 50 mL contendo 25,0 mL de solução de corante a concentrações variando de 5,00 a 10,0 mg L⁻¹. Estas suspensões foram agitadas durante a faixa de tempo que compreendeu a 1 - 1440 min. Para a investigação do pH, trabalhou-se com sistemas tamponados (tampão de ftalato ácido 2 - 4; tampão de ftalato neutralizado 4,2 - 5,8; tampão de fosfato 5,8 - 8,0 e tampão borato alcalino 8,0 – 10), em uma faixa de 2,0 – 10,0 (FARMACOPÉIA, 1977).

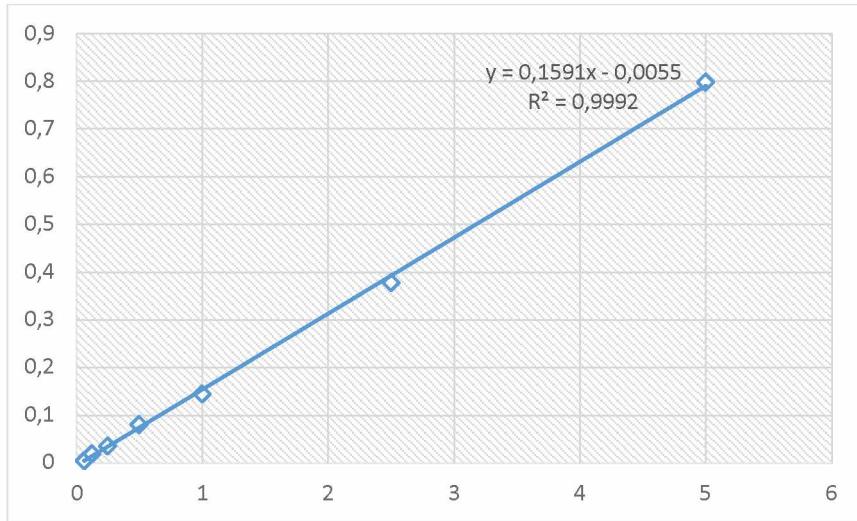
Para os estudos do estado de equilíbrio, foram utilizadas condições otimizadas de 30 min a 303 ± 1 K, com o pH inicial das soluções em 5,0 ($\pm 0,5$) e concentração (2,0 - 100,0 mg L⁻¹).

De modo a aferir as concentrações inicial e final do sistema, usou-se para separação do adsorvente da solução aquosa, a filtração a vácuo. Para isto utilizou-se papel filtro quantitativo. A concentração final foi determinada, tomando-se alíquotas de 1 – 10 mL, do filtrado e analisando-as por espectrofotometria visível. Para isso usou-se um Espectrofotômetro Femto, fornecido com células de vidro óptico de 1,0 cm de comprimento de caminho. As medidas de adsorção foram realizadas no comprimento de onda máximo do corante V.L (600 nm). Para o sistema em questão, observaram altas taxas de adsorção e que a manutenção do contato, mesmo por um curto período de tempo, causaria

alterações significativas na quantidade de corante presente no sistema. Portanto a filtração foi realizada imediatamente após o procedimento de adsorção ter sido concluído apesar de causar perdas para o corante. De modo a manter o erro foi usado um novo filtro a cada filtragem.

O valor do limite de detecção de VL utilizado no método espectrofotométrico foi determinado de acordo com a IUPAC a $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ (LIMA, 1998). A curva de calibração compreendeu as concentrações de $0,0625$ até 5 mg L^{-1} , conforme apresentado na figura 25, de modo a respeitar a Lei de Beer Lambert.

Figura 25. Curva de calibração ($0,0625$ - 5 mg dm^{-3}), para o corante VL



Fonte: (o autor)

A quantidade do corante adsorvido (q) e a porcentagem de remoção (R) de corante pelo adsorvente foram calculadas através das expressões 13 e 14, respectivamente:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad (13)$$

$$\%R = 100 \cdot \left[\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right] \quad (14)$$

Na qual q é a quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1}); C_0 é a concentração inicial da solução de VL colocada em contato com o adsorvente (mg dm^{-3}), C_f é a concentração do corante (mg dm^{-3}) após o processo de adsorção, V é o volume de solução corante (VL) colocado em contato com o adsorvente e m é a massa (g) do adsorvente.

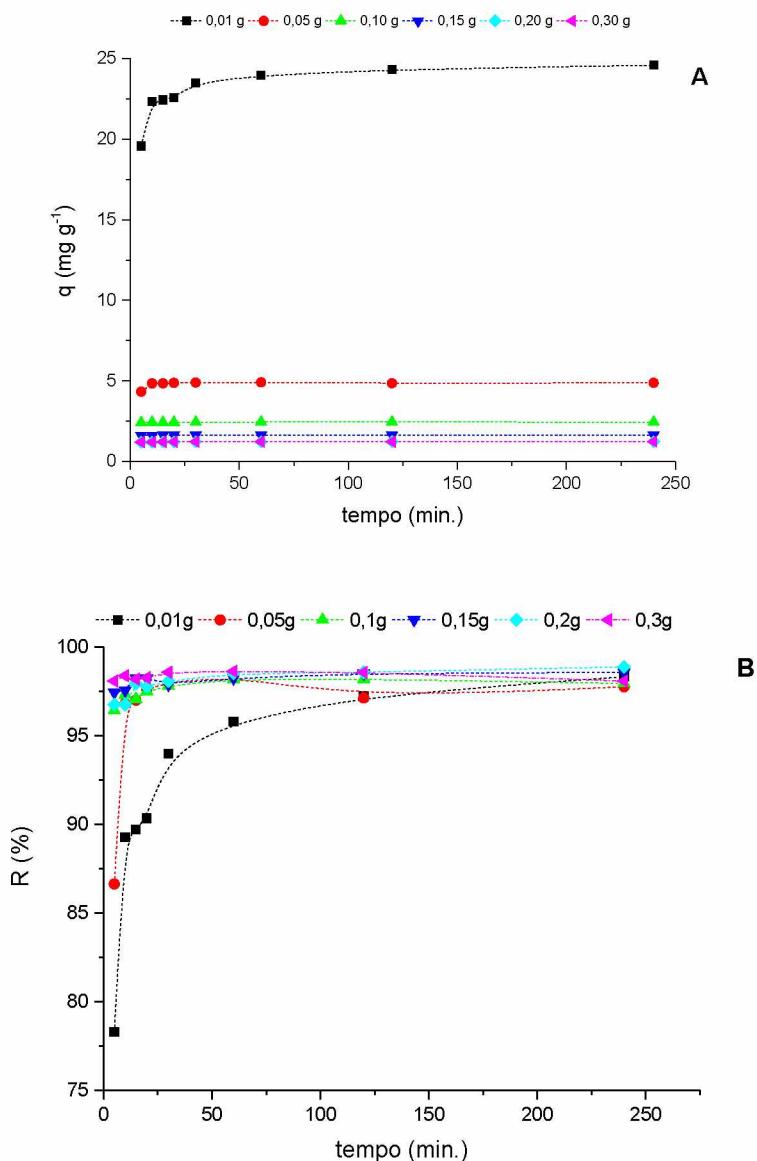
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1 Estudo da adsorção em batelada

2.4.1.1 Estudo da massa do adsorvente

A figura 26, apresenta o estudo da cinética de adsorção do VL para diferentes massas de adsorvente na faixa de 0,01 - 0,30 g.

Figura 26. Influência da massa do PVCDS na (a) capacidade de adsorção (q) e na (b) porcentagem de remoção do violeta de lauth (R%)



Fonte: (o autor)

Para a concentração do adsorbato fixou-se em $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, e pH 5,0. O tempo de contato foi de 5 a 240 minutos.

Observa-se que a adsorção apresenta elevada velocidade nos primeiros 15 minutos conforme testes preliminares realizados. O sistema atinge o equilíbrio de adsorção entre 20 a 30 minutos, considerando as diferentes massas empregadas. A figura 26 mostra o comportamento adsortivo do sistema apresentado em relação da capacidade de adsorção e da porcentagem de remoção para as diferentes massas do adsorvente (a) e (b).

Para as massas 0,1 - 0,3g o equilíbrio foi alcançado em um tempo aproximado de 5 minutos, figura 26 (b). Já para a massa de 0,01g de adsorvente, o equilíbrio foi alcançado em torno dos 25 minutos de contato, aproximadamente. Em relação à capacidade de adsorção, observa-se que, quanto menor a massa, maior a capacidade de adsorção, o que é esperado já que são duas grandezas inversamente proporcionais. Este fenômeno pode ser atribuído ao fato de que a capacidade de adsorção do adsorvente disponível não foi totalmente utilizada, numa dosagem de adsorvente mais elevada, em comparação com a dose de adsorbato mais baixa.

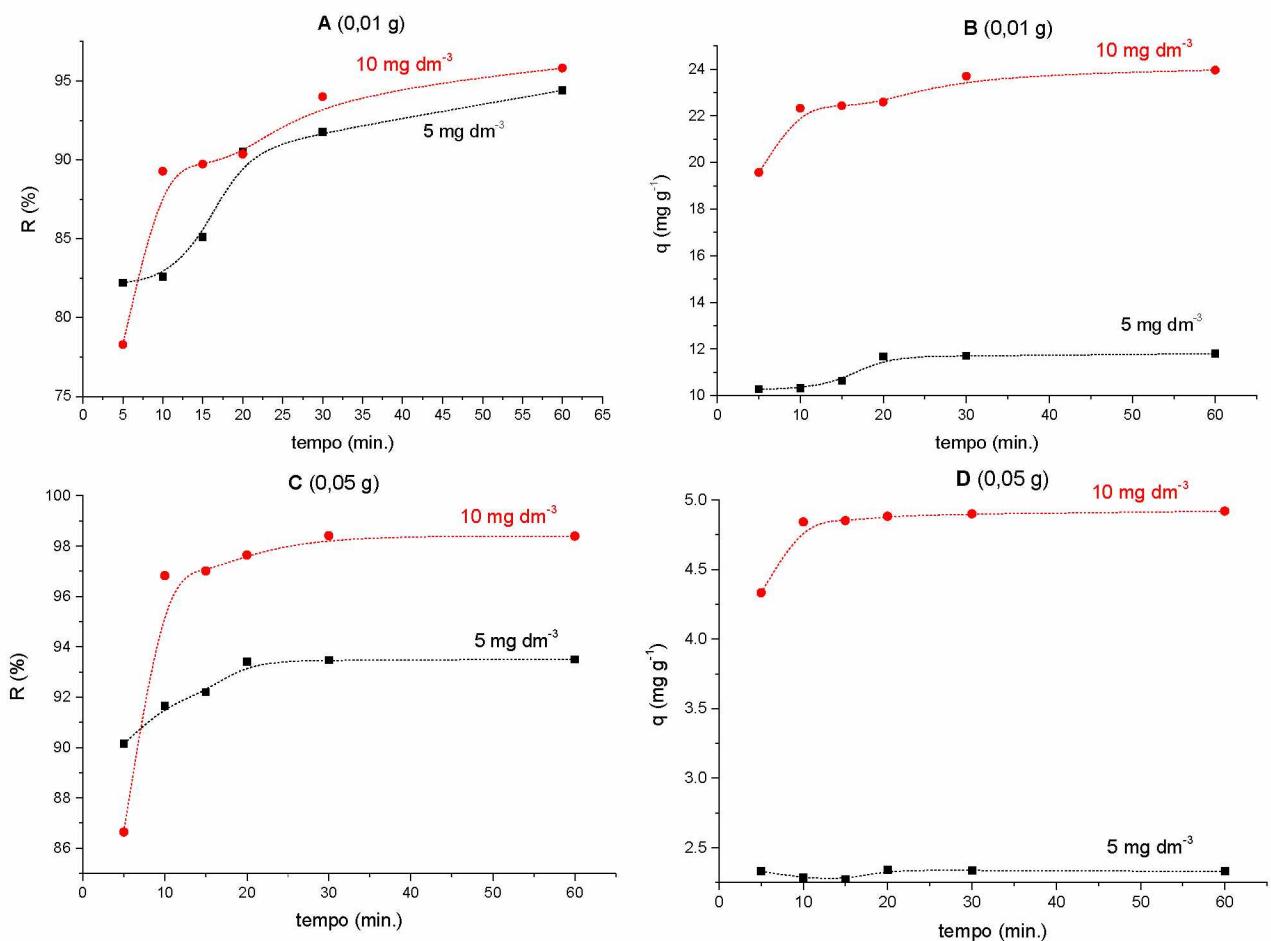
Já em relação a porcentagem de remoção observa-se que para as massas a partir de 0,1g o máximo de remoção foi alcançado aos 5 minutos de contato. O aumento na porcentagem de remoção com o aumento da massa pode ser atribuído ao aumento da área superficial, argumentado pelo aumento do número de sítios ativos (FERNANDES *et al.*, 2011).

Massas inferiores a 0,05g são mais coerentes para o estudo da cinética de adsorção por entrarem em equilíbrio em um maior tempo de contato, permitindo um melhor entendimento do processo adsortivo. Para o sistema proposto com concentração inicial de corante de 10 mg L^{-1} , massas de adsorvente superiores a 0,05g demonstraram-se impróprias para o estudo dos aspectos cinéticos.

2.4.1.2 Influência da concentração inicial do adsorbato na solução com VL

O estudo da influência da concentração do adsorbato, foi realizado utilizando-se massa 0,01 e 0,05 g para as concentrações do adsorbato em 5,0 e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, e o tempo de 5 a 60 minutos. Observou-se a manutenção das elevadas taxas para a adsorção principalmente nos primeiros 15 minutos de contato, conforme os experimentos anteriores (figura 27).

Figura 27. Influência da concentração do adsorbato no equilíbrio de adsorção e na remoção de VL, considerando duas concentrações de VL e duas massas de PVCDS.



Fonte: (o autor)

A eficiência na remoção do corante VL manteve-se acima dos 90 % para ambas concentrações iniciais de 5 mg L^{-1} como para 10 mg L^{-1} (figuras 27 (a) e (c)), no estado de equilíbrio.

Para a temperatura 303 K, os sistemas apresentavam um possível estado de equilíbrio por volta de 30 minutos para a massa de adsorvente 0,01g (figura 27 (b)) com uma capacidade de adsorção (q_e) de 23,7 e 11,7 mg g^{-1} , respectivamente a 10 mg L^{-1} e 5 mg L^{-1} .

Para a massa de adsorvente de 0,05g, o estado de equilíbrio foi alcançado em 15 minutos aproximadamente (figura 27 (d)), com um q_e de $4,85 \text{ mg g}^{-1}$ e $2,34 \text{ mg g}^{-1}$. A redução da capacidade de adsorção é atribuída ao aumento da massa do adsorvente, se observarmos a redução do q_e foi proporcional ao aumento da massa (cerca de 5 vezes) na figura 27 (d). Observando a porcentagem de remoção para este sistema. Isto demonstra que para as concentrações de corantes iniciais 5 e 10 mg L^{-1} , a massa de 0,05 g para o adsorvente é inadequada para uma análise criteriosa deste sistema. Além

disso, com a necessidade de se conhecer melhor os contornos cinéticos para o processo, explorar o contato inicial seria necessário.

Desta forma concluiu-se que, de acordo com o observado para o sistema proposto, massas inferiores a 0,05g, seriam mais adequadas na compreensão do comportamento adsorptivo do sistema.

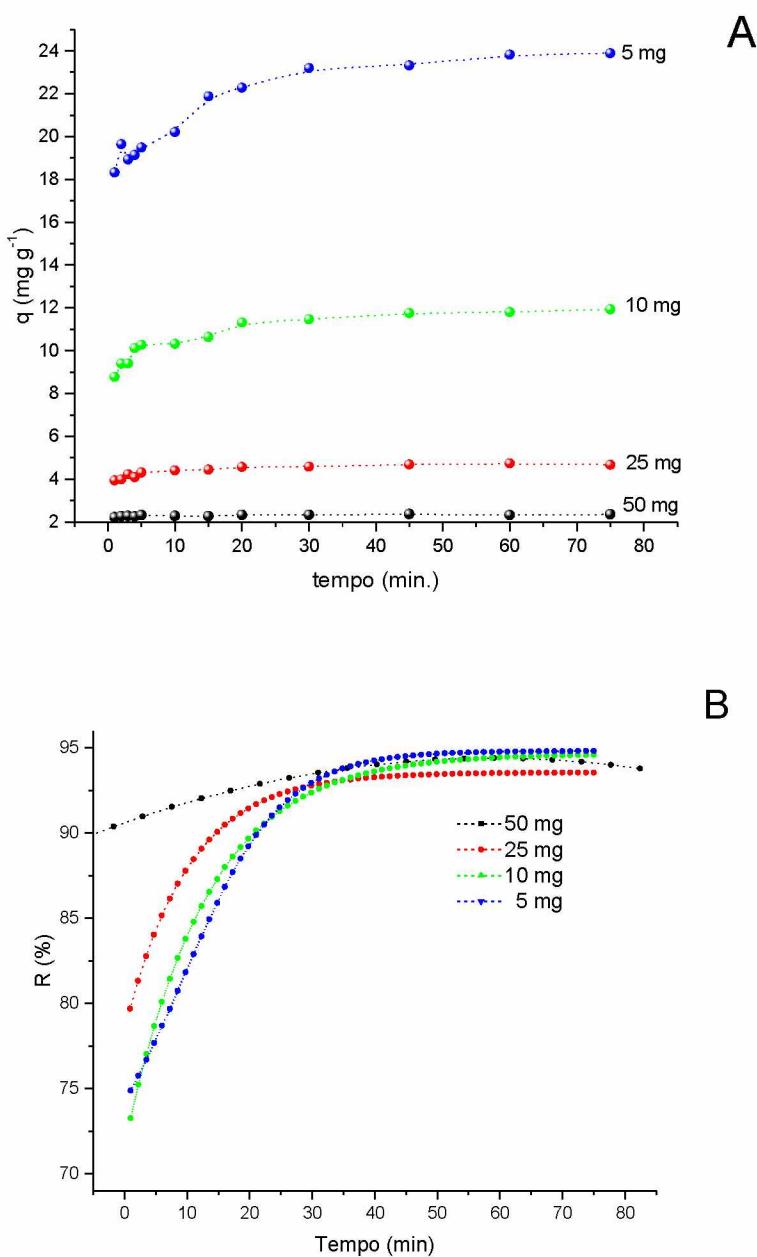
2.4.1.3 Adequação das condições ideais para a concentração e massa do adsorvente

Tendo em vista os resultados obtidos até este momento, uma investigação foi realizada para massas inferiores a 0,05g de PVCDS. Desta forma, ponderando-se que a 5 mg L^{-1} de solução aquosa de VL, a entrada no equilíbrio ocorreria a 30 minutos, considerou-se uma nova faixa de massas para o estudo (0,005 - 0,05 g).

Para os resultados obtidos constata-se a inadequação das massas superiores a 0,01g, considerando que para a concentração de partida o sistema encontra-se praticamente em equilíbrio (figura 28 (a)). A capacidade de adsorção no equilíbrio manteve-se em $q_e = 11,47 \text{ mg g}^{-1}$, corroborando aos estudos anteriores. Para massas inferiores a 0,025 g de PVCDS observa-se a manutenção dos 30 minutos para o estado de equilíbrio.

A eficiência na remoção manteve-se superior aos 90 % para todas as massas trabalhadas. Entretanto, observando a curva para a massa 0,05g de PVCDS (figura 28(b)), constata-se que, para este sistema, o equilíbrio foi alcançado nos primeiros minutos de contato, tornando-se inapropriado para os estudos do comportamento cinético do sistema, visto que a compreensão dos contornos iniciais ofereceria informações importantes quanto ao mecanismo de interação entre o adsorvente e o adsorbato.

Figura 28. Capacidade de adsorção e porcentagem de remoção para 5 mg L⁻¹ de VL



Fonte: (o autor)

Tendo em vista os resultados, as condições para a massa do adsorvente e concentração do adsorbato ideias a 303 K para o estudo ficaram assim estabelecidas em 10 mg de PVCDS e 5 mg L⁻¹, respectivamente.

2.4.1.4 O estudo do pH e sua influência na porcentagem de remoção e na

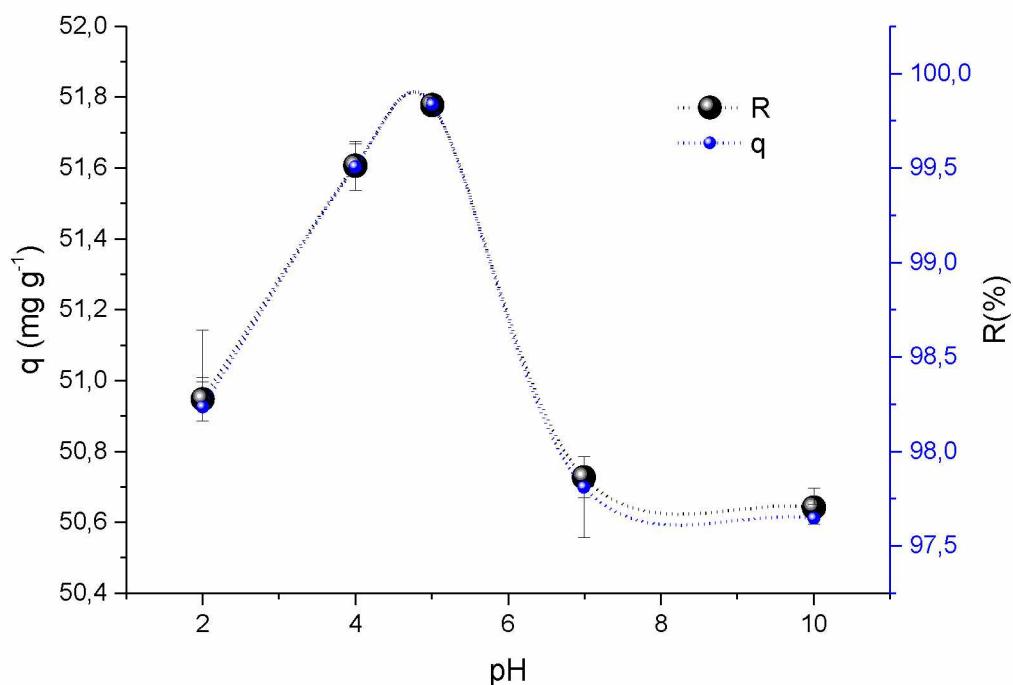
capacidade de adsorção de VL em PVCDS

Sabe-se que o pH da solução é um parâmetro significativo que afeta o processo de adsorção do corante. O conhecimento da carga superficial do PVCDS com a molécula de VL são ferramentas importantes para o conhecimento do mecanismo de adsorção (HAN *et al.*, 2017).

O estudo do pH foi realizado em uma faixa de 2 a 10, mantendo a massa de PVCDS em 10,0 mg e concentração de VL em $20,7 \text{ mg L}^{-1}$. A Figura 29 mostra o efeito do pH na adsorção de corantes.

A presença dos grupos sulfônicos, carbonilas, hidroxilas entre outras espécies, na superfície PVCDS, contribuem para a reação com o corante básico. Uma vez desprotonados, os grupos funcionais ácidos proporcionam a adsorção do corante protonado.

Figura 29. Influência do pH na capacidade de adsorção (q) e na eficiencia da remoção (R) do corante

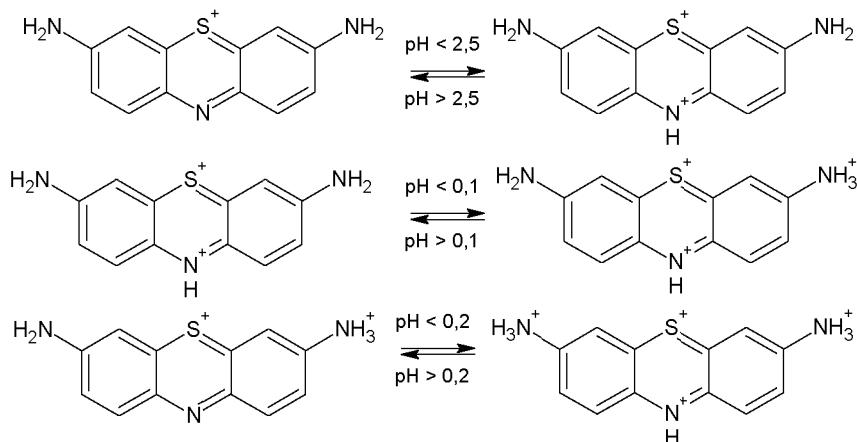


Fonte: (o autor)

Uma das influências na capacidade de adsorção está na solubilidade do adsorvato no meio. Considerando que o corante trabalhado apresenta uma superfície fracamente básica (devido a presença de duas aminas aromáticas), o balanço da concentração de H^+ no sistema, influenciará na constante de ionização do corante que apresenta um pK_a 2,47. Quanto menor o pH, maior o deslocamento do equilíbrio para as formas protonadas, em consequência maior a solubilidade do

corante ao meio. Contudo por ser uma base forte, o VL apresentará microestados de protonação a uma faixa bem baixa de pH conforme figura 30 (CHEMICALIZE.COM 2017).

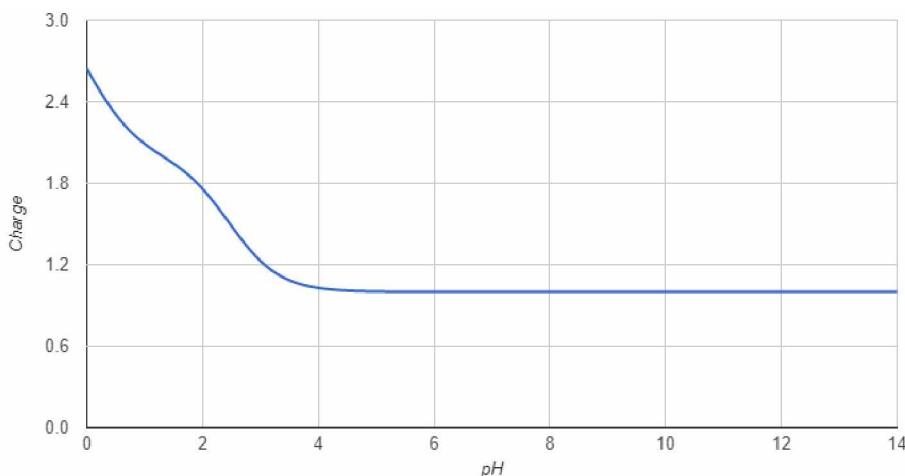
Figura 30. Equilibrio do adsorbato no meio adsorvente



Fonte: (o autor)

Desta forma em toda a faixa de pH estudado a microespécie existente será a carregada positivamente sob o átomo de enxofre. Isto ocorre por ser, o VL, uma espécie fortemente básica, desta forma sendo capaz de suportar uma grande faixa de pH sem sofrer protonação. Fato este que pode ser confirmado através dos dados do ponto isoeletrolítico na figura 31 e na tabela 7.

Figura 31. Ponto isoeletrolítico para o corante VL



Fonte: CHEMICALIZE (2017)

Tabela 7. Distribuição de cargas para o VL em função do pH.

pH	Carga	pH	Carga
0.0	2.64	2.3	1.60
0.1	2.57	2.4	1.54
0.2	2.50	2.5	1.48

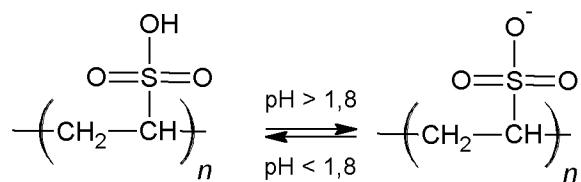
0.3	2.43	2.6	1.43
0.4	2.37	2.7	1.37
0.5	2.31	2.8	1.32
0.6	2.25	2.9	1.27
0.7	2.21	3.0	1.23
0.8	2.16	3.1	1.19
0.9	2.12	3.2	1.16
1.0	2.09	3.3	1.13
1.1	2.06	3.4	1.10
1.2	2.03	3.5	1.08
1.3	2.00	3.6	1.07
1.4	1.97	3.7	1.06
1.5	1.94	3.8	1.04
1.6	1.91	3.9	1.04
1.7	1.88	4.0	1.03
1.8	1.84	4.1	1.02
1.9	1.80	4.2	1.02
2.0	1.76	4.3 - 4.7	1.01
2.1	1.71	4.8 - 14	1.00
2.2	1.66		

Fonte: CHEMICALIZE (2017)

Já para o adsorvente a faixa do pH estudado, contribuirá para a formação da espécie desprotonada. Por seu um ácido forte, o ácido sulfônico, que apresenta um $pK_a = 0,84$. Isto permite que a resina constituída por este grupo funcional resista a uma larga faixa de pH, na forma desprotonada. É importante ressaltar que apesar da estrutura desta resina ser polimérica, e com outros grupos funcionais desativantes como: halogênios, carbonilas, hidroxilas entre outros, promovem efeitos induktivos importantes o que corrobora com a força dos grupos ácidos levando a um aumento K_a e por consequência redução pK_a , jutificando o valor encontrado.

Como resultado, para a existência de espécies neutras do adsorvente, seria necessário um pH baixo. Presume-se então que em torno do pH 1,8, o equilíbrio está favorecendo a formação da espécie desprotonada do adsorvente, conforme figura 32.

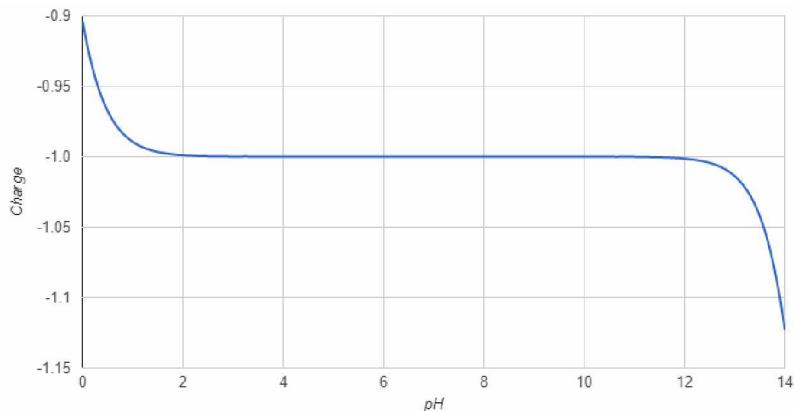
Figura 32. Equilíbrio do adsorvente PVCDS.



Fonte: (o autor)

Informação esta que suporta os dados obtidos do ponto isoeletrônico para o grupamento sulfônico conforme figura 33 e tabela 8.

Figura 33. Ponto isoeletrônico para o adsorvente PVCDS



Fonte: CHEMICALIZE (2017)

Tabela 8. Distribuição de carga para a resina PVCDS em função do pH

pH	Carga	pH	Carga
0.0	-0.90	1.3	-0.99
0.1	-0.92	1.4 – 12,5	-1.00
0.2	-0.94	12.6 - 13	-1.01
0.3	-0.95	13.1	-1.02
0.4	-0.96	13.2	-1.02
0.5	-0.97	13.3	-1.03
0.6	-0.97	13.4	-1.03
0.7	-0.98	13.5	-1.04
0.8	-0.98	13.6	-1.05
0.9	-0.99	13.7	-1.07
1.0	-0.99	13.8	-1.08
1.1	-0.99	13.9	-1.10
1.2	-0.99	14.0	-1.12

Fonte: CHEMICALIZE (2017)

Portanto, na faixa de pH que compreende 2-10, o adsorvente PVCDS que estará em forma iônica interagirá possivelmente com o corante VL, através de seu grupo tio-éter carregado positivamente através de uma atração eletrostática. Estes dados suportam o fato de que a resina apresenta uma excelente remoção em toda a faixa estudada, acima de 97%. Possivelmente o pequeno aumento na remoção verificado próximo ao pH 5, pode ser atribuído a contribuição de outro grupamento no processo de interação, pois como já se é bem conhecido que nos processos de

adsorção, sua eficiência depende tanto dos sítios ativos disponíveis quanto das propriedades adsorventes e adsorbato (HAMIDZADEH; TORABBEIGI; SHAHTAHERI, 2015; NAUSHADA *et al.*, 2015).

2.4.2 Modelos cinéticos para pseudo-primeira, pseudo-segunda ordens e difusão intrapartícula

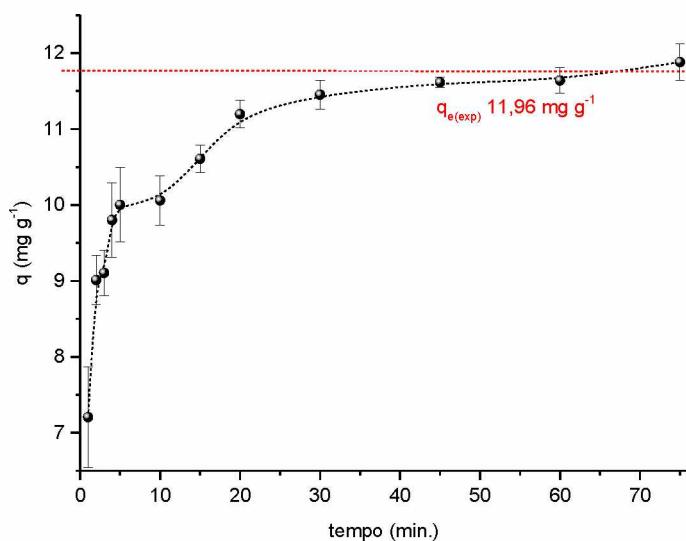
Os estudos de cinética de adsorção são importantes porque fornecem informações sobre o mecanismo do processo de adsorção. Os modelos de difusão de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram adotados para avaliação dos dados experimentais e elucidação do mecanismo de cinética adsorção do violeta de lauth no PVCDS.

Para o estudo da cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, utilizou- se as condições determinadas como satisfatórias para adsorção do corante VL. A massa do adsorbato, fixada em 0,01g, a concentrações do adsorbato (VL) em $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, o pH 5,0 ($\pm 0,5$), o volume das soluções de VL em 25,00 mL, temperatura a 303 K e apesar do tempo esperado para o equilíbrio estar em torno de 30 minutos, a faixa de tempo de trabalho foi de 1 a 75 minutos.

Como mostra a literatura e já citado anteriormente, em muitos casos o modelo de pseudo-primeiro ordem não se ajusta a toda faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção. Ao fazer uso da equação de Lagergren há de se considerar também que em muitas vezes qe é desconhecido, pois o processo é extremamente lento. Neste caso, é necessário obter a real capacidade de adsorção no equilíbrio, qe , extrapolando os dados experimentais para tempo infinito ou por método de tentativa e erro (HO E MCKAY, 1999; AKSU, 2000).

Analisando-se o processo de adsorção para obtenção da capacidade de adsorção real no equilíbrio foi possível constatar que nos primeiros 10 minutos de contato as taxas de adsorção são bem elevadas, como pode ser visto na figura 34.

Figura 34. Capacidade de adsorção experimental para o PVCDS para soluções de VL



Fonte: (o autor)

Após este período, observa-se uma diminuição da taxa de adsorção até atingir o equilíbrio. Esse perfil é esperado já que no início do processo existem muitos sítios ativos disponíveis para adsorção. Esse número de sítios ativos diminui à medida que a adsorção progride, tornando difícil o acesso da molécula do corante VL aos sítios ainda disponíveis PVCDS. Isto pode ser atribuído ao aumento das forças intermoleculares repulsivas entre as moléculas de corante na superfície do adsorvente.

Para a análise e a aplicabilidade dos modelos cinéticos foi feita através da análise gráfica para a avaliação dos dados e também por análise do coeficiente de determinação da reta (R^2), que deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo cinético seja satisfatório. As equações e parâmetros cinéticos pertinentes a cada modelo são resumidos na tabela 9.

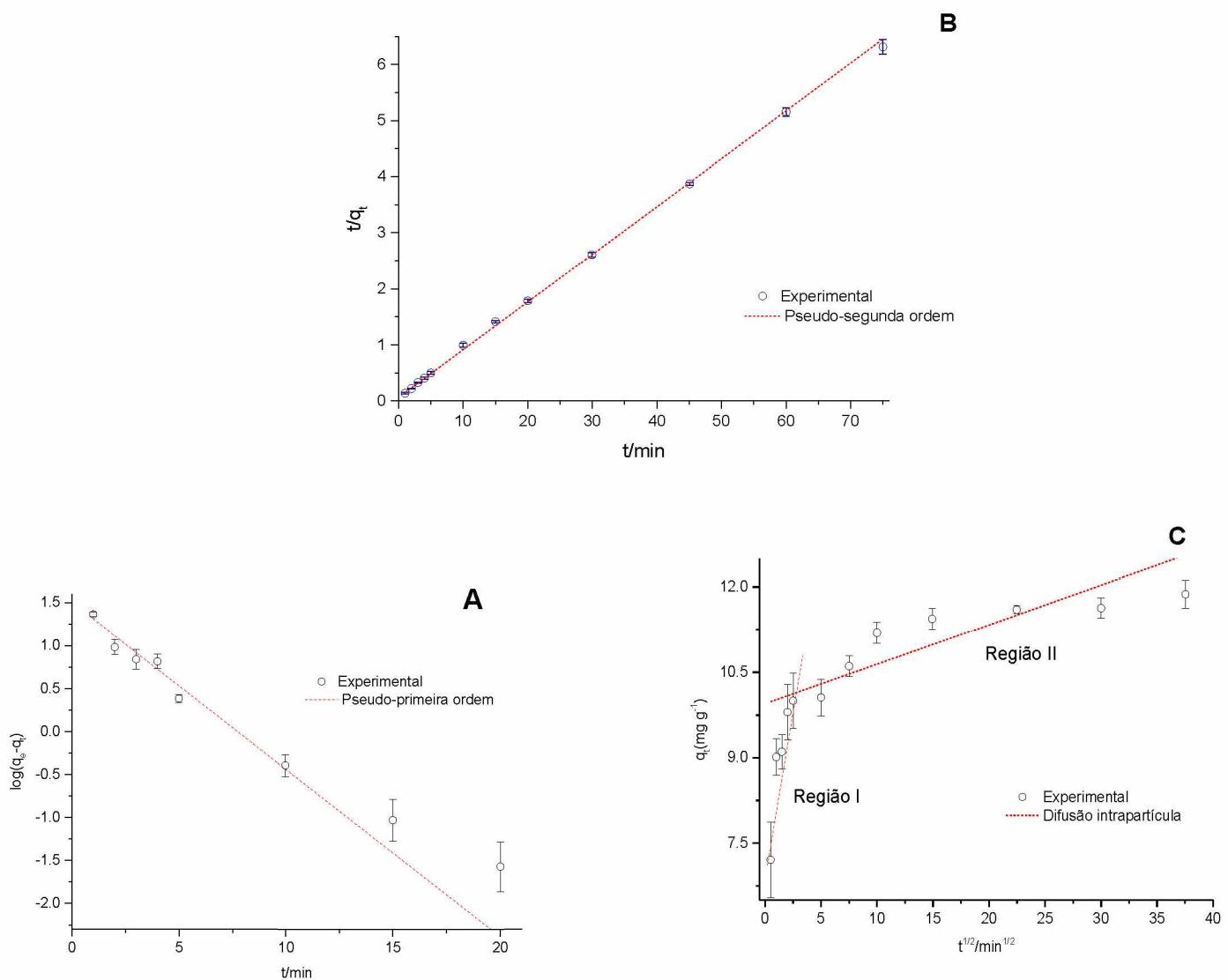
Tabela 9. Resumo das equações para os modelos cinéticos estudados

Modelos cinéticos	Equações
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = \log q_{e1} - \frac{k_1}{2,303} t$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q e^2} + \frac{1}{q_e} t$ Taxa inicial de adsorção $h = k_2 q e^2$
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C$

Fonte: (o autor)

A Figura 35 (a) mostra a aplicação do modelo pseudo-primeira ordem para a adsorção de VL em PVCDS. O valor de k_1 foi obtido através do coeficiente angular de $\log(q_e - q_t)$ versus t (mostrado na tabela 10). Os valores do coeficiente de determinação, R^2 e a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_{e2} , foram respectivamente 0,94643 e $31,88 \text{ mg g}^{-1}$. O valor da capacidade de adsorção experimental foi de $11,96 \text{ mg g}^{-1}$, esse valor é inferior ao obtido teoricamente no ajuste para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Figura 35. Modelos cinéticos (a) pseudo-segunda ordem, (b) pseudo-primeira ordem e (c) difusão intrapartícula para a adsorção de VL em PVCDS sob condições otimizadas



Fonte: (o autor)

O modelo de pseudo-segunda ordem foi aplicado aos dados experimentais, como mostrado na figura 35 (b). É observado um melhor ajuste da curva teórica visualmente aos dados experimentais. Esta observação é confirmada pelo valor de R^2 que foi 0,99936. Além disso, a capacidade de adsorção em equilíbrio foi de $11,74 \text{ mg g}^{-1}$, como os dados experimentais $11,96 \text{ mg g}^{-1}$.

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem assumem que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio, é a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção global é proporcional ao quadrado da força motriz, para o modelo de pseudo-segunda ordem (HO E MCKAY, 1998; FEBRIANTO 2009).

Considerando-se as elevadas taxas adsortivas para o sistema nos primeiros instantes de contato, o modelo de Lagergren não foi capaz de delinear o processo de adsorção de maneira tão satisfatória quanto o modelo de pseudo-segunda ordem conforme verificado na figura 35(a) e (b).

Como pode ser visto na tabela 10, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando o valor do coeficiente de determinação próximo de 1 e o valor obtido para a capacidade de adsorção em equilíbrio muito próximo ao valor experimental.

Tabela 10. Parâmetros cinéticos para remoção do corante pelo adsorvente.

Dados experimentais	
log $q_{e(\exp)}$	1.078 (± 0.004)
$q_{e(\exp)}$	$11.96 \text{ mg g}^{-1} (\pm 0.12)$
Pseudo-primeira ordem	
q_{e1}	$31.88453 \text{ mg g}^{-1}$
k_1	0.44766 min^{-1}
R^2	0.94643
Pseudo-segunda ordem	
q_{e2}	$11.7412 \text{ mg g}^{-1}$
h	$15.4895 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$
k_2	$0.1123 \text{ g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
R^2	0.99936
Difusão intrapartícula	
C	9.9504 mg g^{-1}
k_{id}	$0.06961 \text{ mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$
R^2	0.65227

Condições: temperatura 303 K; pH 5.0 (± 0.5); massa de adsorvente: 10 mg e concentração de corante 5 mg L⁻¹.

Fonte: (o autor)

É importante notar que o modelo de pseudo-segunda ordem descreve o mecanismo de quimiossorção. Neste caso, envolve forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvente, forças covalentes, permuta iônica e forças eletrostáticas (HO; MCKAY, 1999).

As moléculas do corante VL são possivelmente transportadas da solução para o PVCDS sólido através do processo de difusão intrapartícula. A figura 35 (c) mostra que o modelo de difusão intrapartícula foi usado para identificar um possível mecanismo de difusão intrapartícula como um passo limite.

Os resultados obtidos para o modelo de difusão intrapartícula são observados na figura 35 (c) e na tabela 11. A curva pode ser interpretada, considerando vários passos cinéticos como uma região linear é observada para cada passo. A adsorção exibiu dois estágios, que podem ser atribuídos a duas partes lineares. Na região (I), a capacidade de adsorção atinge 10,04 mg g⁻¹ em 5 minutos de ensaio. Isso indica que a adsorção ocorre rapidamente no primeiro estágio devido à existência de locais ativos desocupados e à ocupação de mesoporos. Na região (II), a taxa de adsorção diminui significativamente, possivelmente devido à diminuição dos sítios ativos e ao alojamento das moléculas nas regiões mesoporosas. Segundo Juang (2002) os gráficos que mostram os modelos de difusão intrapartícula apresentam muitas vezes características de multilinearidade, o que insinua que duas ou mais etapas podem ocorrer durante o processo de adsorção. Este resultado implica que o processo de adsorção para a VL envolve mais de um estágio cinético ou taxa de adsorção (CARDOSO *et al.* 2011).

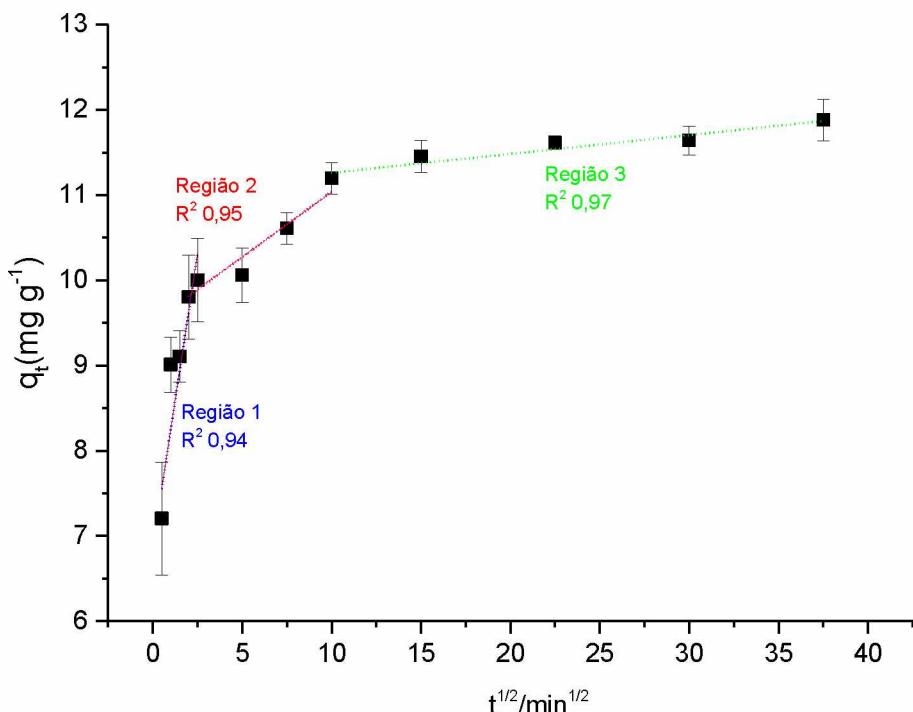
Fazendo-se uma análise específica podemos ainda verificar uma terceira região. Desta forma é possível verificar na figura 36, a existência de três regiões no gráfico de difusão intrapartícula. Isto implica que o processo adsorptivo esteja ocorrendo possivelmente em três etapas:

Região 1 - difusão do VL no filme líquido que envolve o (PVCDS);

Região 2 - difusão intrapartícula do VL nos mesoporos do PVCDS e

Região 3 - adsorção do VL na superfície do PVCDS.

Figura 36. Multilinearidade para o processo de difusão intrapartícula do sistema VL e PVCDS



Fazendo ainda uma análise do coeficiente de difusão, encontrado a partir do ceficiente linear, segundo a lei de Fick. Sabe-se ainda que para $C > 0$, maior será a contribuição da adsorção superficial para a etapa de controle de velocidade.

Observando os resultados obtidos para as regiões 1, 2 e 3 respectivamente $11,04 \text{ mg g}^{-1}$, $6,87 \text{ mg g}^{-1}$ e $9,51 \text{ mg g}^{-1}$, podemos concluir que a taxa de influência de difusão no processo de adsorção do VL no PVCDS será baixa e a região com menor influência será a região 1. Desta forma, mesmo que a difusão intrapartícula não seja o modelo que melhor represente as taxas de adsorção para o material, é provável que a difusão intrapartícula esteja também envolvida no processo de adsorção, durante a permuta do adsorbato nas regiões microporosas da resina.

2.4.3 Modelos de Langmuir, Freundlich, SIPS e Redilch-Peterson para as isotermas de adsorção de VL em PVCDS

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de substância adsorvida por um adsorvente e a concentração da substância da solução em equilíbrio. Os estudos de equilíbrio fornecem, através de modelos, uma ideia do mecanismo de adsorção.

As equações e os parâmetros das isotermas pertinentes a cada modelo estão resumidas na tabela 11.

Tabela 11. Equações para os modelos de isotermas

Modelos de isotermas	Equações
Langmuir	$q_e = Q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e)$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/nF}$
Sips	$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_s \cdot C_e^{1/ns}}{1 + K_s \cdot C_e^{1/ns}}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$, onde $0 \leq g \leq 1$

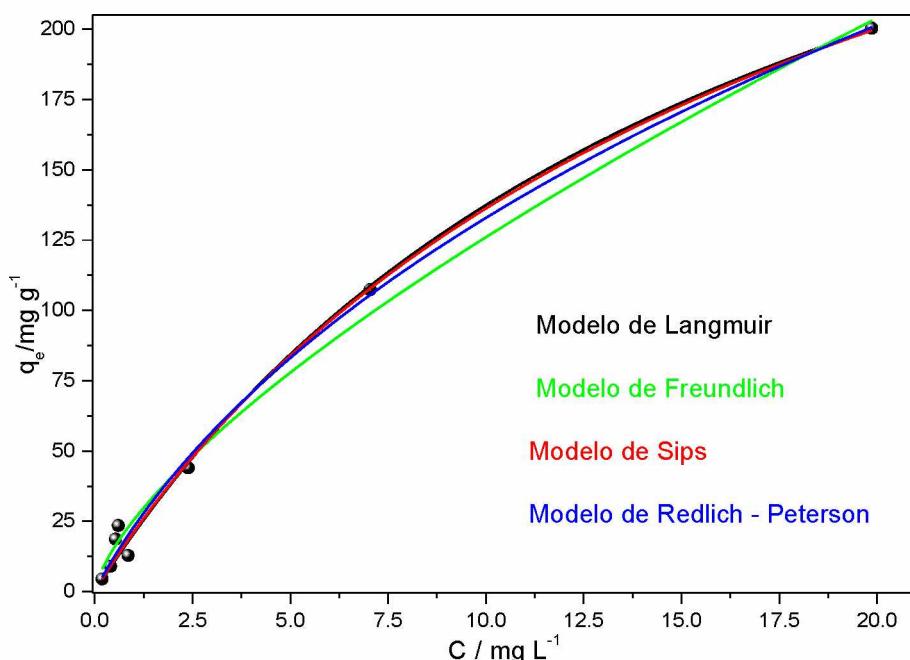
Fonte: (o autor)

Comparando os parâmetros desses modelos (dois ou três modelos de parâmetros), informações importantes como capacidade de adsorção, propriedades da superfície, afinidade pelo adsorvente e as interações entre adsorvente e adsorvato podem ser melhor compreendidas (ASADINEZHAD, *et al.*, 2012).

A isoterma de Langmuir e Freundlich são modelos de dois parâmetros que fornecem informações sobre capacidades e parâmetros de adsorção relacionados às energias de ativação. Modelos de três parâmetros são obtidos na construção de equações que relacionam os modelos Langmuir e Freundlich, como os modelos Redlich-Peterson e Sips (GAO *et al.* 2017).

Conforme observado na figura 37, a adsorção de VL no PVCDS aumenta proporcionalmente à concentração do corante (VL). A baixas concentrações de corante, a adsorção tende a um valor quase constante. Os resultados mostram que, para as condições experimentais avaliadas, todos os modelos apresentam bom ajuste dos dados experimentais, uma vez que o coeficiente de determinação, R^2 , apresenta valores superiores a 0,99. Apesar disso, é possível observar que os melhores ajustes foram alcançados através dos modelos Sips e Langmuir

Figura 37. Aplicação dos modelos das isotermas aos dados experimentais



Fonte: (o autor)

Os valores dos parâmetros de adsorção estão resumidos na tabela 12.

Uma vez que os modelos Sips e Langmuir são os que melhor representam os dados experimentais, e o valor do parâmetro n_s , obtido a partir do modelo Sips é próximo de 1, o modelo de Langmuir melhor representa os resultados obtidos.

Neste sentido, presume-se que existe uma distribuição homogênea dos locais ativos na superfície do adsorvente (PVCDS).

Tabela 12. Parâmetros obtidos através das isotermas de adsorção do corante VL pela resina PVCDS.

Modelos e parâmetros			
Langmuir		Freundlich	
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	370,308	K_F (mg g ⁻¹ (mg dm ⁻³) ^{-1/nf})	25,476
K_L (dm ³ mg ⁻¹)	0,05903	n_F	0,69435
R^2	0,99284	R^2	0,99079
Sips		Redlich-Peterson	
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	392,139	a_{RP} (mg dm ⁻³) ^{-g}	0,24557
n_s	1,0389	K_{RP} (dm ³ g ⁻¹)	28,693
K_s ((mg dm ⁻³) ^{-1/nf})	0,05718	G	0,67391
R^2	0,99499	R^2	0,99237

Condições: temperatura 303 K; pH 5.0 (± 0.5); massa do adsorvente: 10 mg.

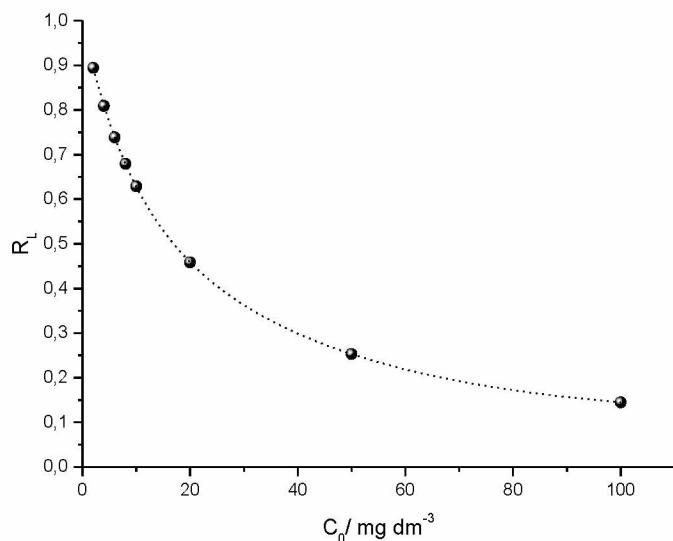
Fonte: (o autor)

Outro aspecto importante na avaliação do mecanismo de adsorção, considerando o modelo de Langmuir é o cálculo da constante R_L (equação 15), fator de separação encontrado através da expressão:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad (15)$$

onde que K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir e C_0 é a concentração inicial do corante (mg dm^{-3}).

Figura 38. Fator de separação em função da concentração inicial do corante



Fonte: (o autor)

A constante sem dimensão R_L indica que a forma das isotermas pode demonstrar o quanto favorável ou não é um processo. Desta forma será desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (FOO; HAMEED, 2010).

Na figura 38, observou-se que os valores de R_L foram determinados entre 0,9027 - 0,1445 para corante VL no adsorvente PVCDS. Isso indica que a adsorção é favorável em toda a gama de concentrações avaliadas.

Conforme observado na tabela 12, as capacidades máximas de adsorção para VL em PVCDS para modelos Langmuir e Sips são 370,31 e 392,14 mg g^{-1} , respectivamente. Existem poucos estudos na literatura sobre a adsorção de VL. Dezhampahah *et al.* (2013) estudaram a remoção de corante de tionina (VL) a partir de soluções aquosas utilizando materiais de baixo custo como adsorvente, como a casca de arroz. Os resultados mostraram que a VL foi adsorvida de forma eficiente na casca de arroz

e os dados experimentais da adsorção de equilíbrio foram melhor ajustados através do modelo de Langmuir. A casca de arroz apresentou boa capacidade de adsorção de VL atingindo o valor de 8,67 mg g⁻¹. Os valores encontrados neste trabalho são superiores aos observados por Dezhampahah e esse resultado está relacionado à diferença significativa de estrutura química entre o material lignocelulósico (casca de arroz) e o PVC modificado quimicamente.

Bulut e Aydin (2006) investigaram a adsorção do azul de metileno, um corante que possui uma estrutura química similar ao VL, verificaram que a capacidade máxima de adsorção depende fortemente do adsorvente, por exemplo, a adsorção na casca de arroz atingiu 40,58 mg g⁻¹ e em carvão ativo, 435 mg g⁻¹.

A alta capacidade de adsorção do PVDCS está relacionada à estrutura química com a presença de alguns grupos sulfônicos e o caráter hidrofóbico da cadeia polimérica, esses dois aspectos, aliados ao valor da área superficial, podem ser a chave para a interação e adsorção favoráveis do corante.

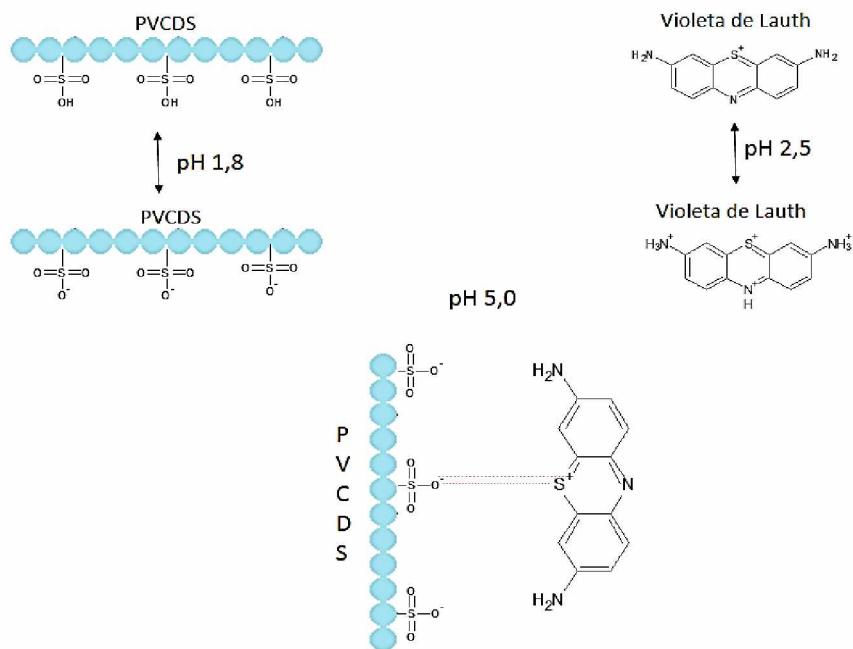
2.5 CONCLUSÕES PARA ESTA ETAPA DO TRABALHO

O PVC modificado por via química (PVCDS) é um bom adsorvente para soluções aquosas do corante Violeta de Lauth. A adsorção deste corante em PVCDS atingiu o equilíbrio em 30 minutos. A cinética de adsorção da VL no PVCDS foi melhor ajustada para um modelo de pseudo-segunda ordem. Este resultado indica que a adsorção de VL em PVCDS ocorre por quimiossorção.

Os dados da adsorção de equilíbrio ajustaram melhor aos modelos de isotermas Langmuir e Sips quando comparado aos modelos de Freundlich e Redlich-Peterson. O PVCDS mostrou elevada capacidade de adsorção (370 mg g^{-1}) para o corante VL. Este aspecto mostra que o PVCDS remove eficientemente a VL de soluções aquosas sendo uma alternativa viável na remoção deste tipo de contaminante no emprego de adsorventes alternativos.

No ponto de vista do processo de troca iônica de fase sólido/líquido, o PVCDS, apresenta grupos sulfônicos que interagem eletrostaticamente com grupamentos amino do corante, (ver Figura 39). Este processo interativo ocorre possivelmente no pH 5, quando o átomos de enxofre positivo interage com a espécie ionizada do grupo ácido através de forças eletrostáticas.

Figura 39. Mecanismo de interação proposto entre o corante e o adsorvente



Fonte: (o autor)

Os resultados sugerem que o corante usa apenas um centro ácido da estrutura do polímero durante

o processo interativo. Fato suportado pelos resultados obtidos para o estudo dos modelos cinéticos que sugerem uma interação entre o corante VL e o adsorvente PVCDS.

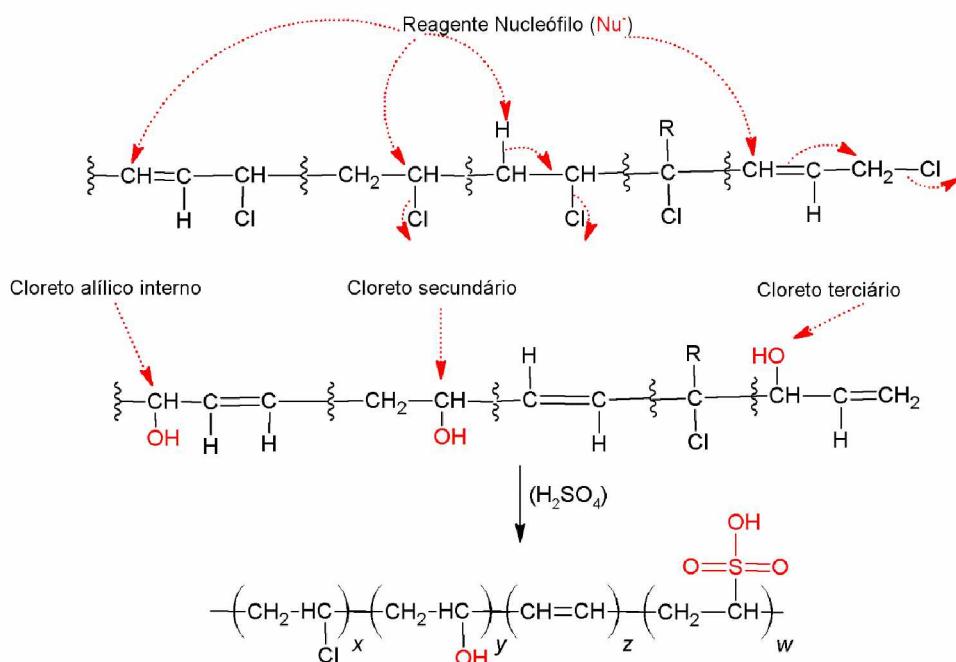
CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados de espectroscopia na região do intravermelho, observa-se que o material apresentou perda de cloro e a formação de regiões poliências, como esperado pela transformação proposta por desidrocloração.

As transformações levam à formação de uma estrutura aleatória contendo blocos de diferentes monômeros na mesma cadeia polimérica. Dentre estes blocos, tem-se o monômero formado pelo grupamento sulfônicos de acordo com a figura 40. Os dados que corroboram a esta constatação são: o aumento na porcentagem de desidrocloração e o aumento significativo de átomos de enxofre como observado através de análise elementar para a amostra tratada com ácido sulfúrico.

As bandas na região do infravermelho a 1159 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} atribuídas ao alongamento assimétrico e simétrico do grupo O=S=O são uma forte evidência da presença do grupo ácido sulfônico. A banda intensa a 1660 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C=C , suporta a formação do produto de eliminação. Desta forma, presume-se que a modificação do PVC por tratamento químico com ácido sulfúrico concentrado do polímero parcialmente desidroclorado foi eficiente na produção de um material sulfonado (PVCDS).

Figura 40. Esquema geral da modificação e do produto da modificação



Fonte: (Kameda *et al.*, 2009) – adaptado.

Para a capacidade de troca iônica, de acordo com Siva, *et al.* (2012) a capacidade de troca iônica

para PVC puro é da ordem de 0,044 mmol g⁻¹, já a realizada para o PVC quimicamente modificado, resultou em 1,03 mmol g⁻¹. Além de suportar os dados relacionados FTIR, para as modificações químicas, o valor encontrado apresenta um aumento na capacidade de troca de cerca de 24 vezes ao material não modificado.

O modelo que melhor descreve a cinética da adsorção foi de pseudo-segunda ordem com uma constante 0,1123 g.mg⁻¹.min⁻¹, R² 0,99936, e uma capacidade de adsorção 11,74 mg g⁻¹ bem próxima a experimental 11,96 mg g⁻¹ ($\pm 0,12$) quando comparado aos modelos de pseudo-primeira ordem e difusão intrapartícula.

Além disso, segundo Ho e McKay (1999), neste modelo, a cinética da adsorção depende da quantidade de sítios de adsorção contidos na superfície do material adsorvente, ou seja, no processo de adsorção, a taxa de reação depende da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e na quantidade adsorvida no equilíbrio. Ao passo que a limitação para a velocidade é em consequência à adsorção química que pode envolver forças de valência compartilhando ou trocando elétrons entre o corante e o adsorvente. Desta forma conclui-se que para o sistema a quimiossorção é o processo predominante.

O valores de R_L foram determinados entre 0,9027 - 0,1445 indicou que a adsorção foi mais favorável quanto maiores as concentrações iniciais do corante, e favorável em toda a gama de concentrações avaliadas. Conforme observado no estudo das isotermas, as capacidades máximas de adsorção para VL em PVCDS para modelos Langmuir e Sips são 370,31 e 392,14 mg g⁻¹, respectivamente. Além disso estes modelos foram os que melhores ajustaram aos dados experimentais obtendo-se para Langmuir: Q_{max} de 370,308 mg g⁻¹ e R² 0,99284, enquanto para SIPS: Q_{max} 392,139 mg g⁻¹, ns 1,0389, e R² 0,99499. Uma vez que, os modelos de Langmuir e SIPS apresentaram os melhores ajustes, e o valor do parâmetro ns é próximo a 1, o modelo de Langmuir é o que melhor representa os resultados obtidos. Neste sentido, presume-se que existe uma distribuição homogênea dos locais ativos na superfície do adsorvente (PVCDS). Desta forma entende-se que o uso deste material como adsorvente é bastante promissor devido à superfície quimicamente ativa, aos resultados dos estudos de adsorção, à insolubilidade em soluções aquosas e na maioria dos convencionais solventes orgânicos.

PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

ALI, Helena et al. Chemically Modified Polyvinyl Chloride for Removal of Thionine Dye (Lauth's Violet). **Materials**, [s.l.], v. 10, n. 11, p.1298-1320, 12 nov. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma10111298>.

PERSPECTIVAS

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, são feitas as seguintes sugestões para futuras pesquisas:

- 1) Em relação aos ensaios por batelada, deveria ser feita ainda uma análise da dessorção.
- 2) Realização de novos ensaios por batelada em outros contaminantes de interesse da indústria química para avaliação de possíveis caminhos das reações e determinação das taxas de adsorção.
- 3) A investigação da estrutura do adsorvente através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear, tendo por objetivo, uma melhor compreensão dos blocos estruturais previstos com a modificação química;
- 4) Estudo do adsorvente frente a outros corantes básicos, no caso os têxteis e um possível teste em efluentes reais;
- 5) Estudo dos aspectos termodinâmicos do sistema adsortivo;
- 6) Organofuncionalizações específicas para adsorção de corantes e metais pesados, visto que em efluentes reais existiram espécies que competem durante o processo adsortivo.

REFERÊNCIAS

ABOU-OKEIL, A.; EL-SHAFIE, A.; ZAWAHRY, M.m. El. Ecofriendly laccase–hydrogen peroxide/ultrasound-assisted bleaching of linen fabrics and its influence on dyeing efficiency. Ultrasonics Sonochemistry, [s.l.], v. 17, n. 2, p.383-390, fev. 2010. Elsevier BV.
DOI:10.1016/j.ulsonch.2009.08.007.

AGNELLI, J. A. M.; WIEBECK, H.; GUNTER, W.R.; SCHWARZ, L. Reciclagem de polímeros. Polímeros,Ciência e Tecnologia, p 9-18, 1996.

AGUIAR, Kelen R. *et al.* Produção de membranas híbridas zirconizadas de SPEEK/Copolissilsesquioxano para aplicação em células a combustível do tipo PEM. Polímeros, São Carlos , v. 22, n. 5, p. 453-459, 2012 . DOI: 10.1590/S0104-14282012005000060

AKSU, Zümriye; TEZER, Sevilay. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by Rhizopus arrhizus in a batch system: effect of temperature. Process Biochemistry, [s.l.], v. 36, n. 5, p.431-439, dez. 2000. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0032-9592(00)00233-8.

AKSU, Zümriye; KARABAYdR, Göknur. Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye. Bioresource Technology, [s.l.], v. 99, n. 16, p.7730-7741, nov. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.01.056.

ALNEYADI, Aysha *et al.* Differential Degradation and Detoxification of an Aromatic Pollutant by Two Different Peroxidases. Biomolecules, [s.l.], v. 7, n. 1, p.31-48, 18 mar. 2017. MDPI AG. DOI: 10.3390/biom7010031.

ALVES, Michelle D. *et al.* Isotherm, kinetic, mechanism and thermodynamic studies of adsorption of a microbial lipase on a mesoporous and hydrophobic resin. Chemical Engineering Journal, [s.l.], v. 311, p.1-12, mar. 2017. Elsevier BV. DOI:10.1016/j.cej.2016.11.069.

AN, Fu-qiang *et al.* Adsorption of heavy metal ions by iminodiacetic acid functionalized D301 resin: Kinetics, isotherms and thermodynamics. Reactive And Functional Polymers, [s.l.], v. 118, p.42-50, set. 2017. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2017.07.005

ANTONIO, P. Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em sílica-gel.; Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo-USP, São Paulo., 2003.

ASADINEZHAD, Ahmad *et al.* Recent Progress in Surface Modification of Polyvinyl Chloride.

Materials, [s.l.], v. 5, n. 12, p.2937-2959, 18 dez. 2012. MDPI AG. DOI: 10.3390/ma5122937.

ATUN, Gülsen; ORTABOY, Sinem. Adsorptive removal of uranium from water by sulfonated phenol-formaldehyde resin. Journal Of Applied Polymer Science, [s.l.], v. 114, n. 6, p.3793-3801, 15 dez. 2009. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/app.31004>.

AUTA, M.; HAMEED, B.h.. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye. Chemical Engineering Journal, [s.l.], v. 171, n. 2, p.502-509, jul. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2011.04.017.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. CAPÍTULO V: Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais-Métodos de Adsorção. Departamento de Engenharia Química Maringá, Maringá-PR, v.2, 2004.

BICAK, N; SHERRINGTON, D.c; BULBUL, H. Vinylamine polymer via chemical modification of PVC. European Polymer Journal, [s.l.], v. 37, n. 4, p.801-805, abr. 2001. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0014-3057(00)00174-9.

BRANDÃO, Larissa Reis *et al.* Diffusion of Water through Poly(styrenesulfonate) membranes produced from the sulfonation of wasted PS plastic cups. Polymer Bulletin, [s.l.], v. 55, n. 4, p.269-275, 9 ago. 2005. Springer Nature. DOI:10.1007/s00289-005-0430-1.

BRAUN, Dietrich. PVC - origin, growth, and future. Journal Of Vinyl And Additive Technology, [s.l.], v. 7, n. 4, p.168-176, dez. 2001. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/vnl.10288.

BRUCH, L.W.; COLE, M.W.; ZAREMBA, E. Physical adsorption: forces and phenomena., Oxford University Press Inc., New York, 1997.

BULUT, Y., AYDIN, H. A KINETICS AND THERMODYNAMICS STUDY OF METHYLENE BLUE ADSORPTION ON WHEAT SHELLS. Desalination.[S. I.], v.194, n 1–3, p 259-267, 10 June 2006, Elsevier, DOI: 10.1016/j.desal.2005.10.032

CARDOSO, Natali F. *et al.* Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. Journal Of Environmental Management, [s.l.], v. 92, n. 4, p.1237-1247, abr. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.12.010.

CASTELLAN, G. Fundamentos de físico-química. Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, 1986.

CLARK, H. L. M. Remoção de fenilanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. Dissertação em Ciência dos Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 115 p. 2010.

DAVIDSON J. H., McMURRY P. H. Adsorption. 2000

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; SULAK, M.t.. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 99, n. 13, p.5368-5373, set. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.11.019.

DERYŁO-MARCZEWSKA, Anna; MARCZEWSKI, Adam W. Effect of adsorbate structure on adsorption from solutions. *Applied Surface Science*, [s.l.], v. 196, n. 1-4, p.264-272, ago. 2002. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0169-4332(02)00064-8.

DEZHAMPANAH, H.; MOHAMMAD-KHAH, A.; AGHAJANI, N. Equilibrium and thermodynamic studies of thionine adsorption from aqueous solution onto rice husk. *Eur. Chem. Bull.* 2013, 2, 709-714. DOI: 10.17628/ecb.2013.2.709-714

FANGMEIER, Michele; HOEHNE, Lucélia. Avaliação de carvão ativado e de sílica como adsorventes para amostras com corantes e com sódio. *Revista Destaques Acadêmicos*, S.l., v. 4, n. 4, p.41-49, 2012.

FARMACOPÉIA Brasileira. 3. ed. São Paulo: Andrei Editora S/a, 1977.

FEBRIANTO, Jonathan *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal Of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 162, n. 2-3, p.616-645, mar. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.042.

FERNANDES, Andreia N et al . Remoção dos hormônios 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 34, n. 9, p. 1526-1533, Sept. 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000900009.

FLEISCHMANN, Carolin; LIEVENBRÜCK, Melanie; RITTER, Helmut. Polymers and Dyes: Developments and Applications. *Polymers*, [s.l.], v. 7, n. 4, p.717-746, 15 abr. 2015. MDPI AG. DOI: 10.3390/polym7040717

FOO, K.y.; HAMEED, B.h.. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 156, n. 1, p.2-10, 1 jan. 2010. Elsevier BV. DOI:

FU, Rong-qiang *et al.* Sulfonated polystyrene/polyvinyl chloride composite membranes for PEMFC applications. *Journal Of Membrane Science*, [s.l.], v. 309, n. 1-2, p.156-164, fev. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.10.013.

GAO, Xiaoming *et al.* Effective adsorption of phenolic compound from aqueous solutions on activated semi coke. *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, [s.l.], v. 102, p.142-150, mar. 2017. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jpcs.2016.11.023.

GEORGESCU, Irina *et al.* Adsorptive Removal of Cadmium and Copper from Water by Mesoporous Silica Functionalized with N-(Aminothioxomethyl)-2-Thiophen Carboxamide. *Journal Of Environmental Engineering*, [s.l.], v. 139, n. 10, p.1285-1296, out. 2013. American Society of Civil Engineers (ASCE). DOI: 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000742

GONÇALVES, M., GERREIRO, M. C., BIANCHI, M. L., OLIVEIRA, L. C. A., PEREIRA, E. I., DALLAGO, R. M., Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso, Ciênc. agrotec., Lavras, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, 2007

GOODELL, B.; QIAN, Y.; JELLISON, J.; RICHARD. M.; Decolorization and degradation of dyes with mediated fenton reaction.; *Water Environ. Res.*, 76, 2703-7, 2004. DOI: 10.2307/25045826

GUARANTINI, C.; ZANONI, M.; Corantes Têxteis, Quim. Nova.; v 23, 71- 78, 2000.

GUO, L.; SHI, G., LIANG, Y. High-quality polyene films prepared by poly (ethylene glycol)s catalyzed dehydrochlorination of poly (vinyl chloride) with potassium hydroxide. *Eur. Polym. J.*1999, 35, 215-220. DOI: 10.1016/s0014-3057(98)00130-x.

GUO, Lin; SHI, Gaoquan; LIANG, Yingqiu. Poly(ethylene glycol)s catalyzed homogeneous dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) with potassium hydroxide. *Polymer*, [s.l.], v. 42, n. 13, p.5581-5587, jun. 2001. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0032-3861(01)00037-4.

GUPTA, V.k.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal Of Environmental Management*, [s.l.], v. 90, n. 8, p.2313-2342, jun. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.

HAMIDZADEH, S., TORABBEIGI, M., SHAHTAHERI, S. J. Removal of crystal violet from water by magnetically modified activated carbon and nanomagnetic iron oxide. *J. Environ. Health Sci. Eng.*2015, 13, 1-7. DOI: 10.1186/s40201-015-0156-4.

HAN, Sancan *et al.* Superior Adsorption and Regenerable Dye Adsorbent Based on Flower-Like Molybdenum Disulfide Nanostructure. *Scientific Reports*, [s.l.], v. 7, p.43599-43609, 8 mar. 2017. Springer Nature. DOI: 10.1038/srep43599.

HAO, Shiyu *et al.* Optimal synthesis of amino-functionalized mesoporous silicas for the adsorption of heavy metal ions. *Microporous And Mesoporous Materials*, [s.l.], v. 236, p.250-259, dez. 2016. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.09.008.

HEIDARY, Farhad; KHODABAKHSI, Ali Reza; KHARAT, Ali Nemati. Novel ion-exchange nanocomposite membrane containing in-situ formed FeOOH nanoparticles: Synthesis, characterization and transport properties. *Korean Journal Of Chemical Engineering*, [s.l.], v. 33, n. 4, p.1380-1390, 13 fev. 2016. Springer Nature. DOI: 10.1007/s11814-015-0275-8.

HERRERO, Miguel *et al.* PVC modification with new functional groups. Influence of hydrogen bonds on reactivity, stiffness and specific volume. *Polymer*, [s.l.], v. 43, n. 9, p.2631-2636, abr. 2002. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0032-3861(02)00064-2.

HIDALGO, Manuel; REINECKE, Helmut; MIJANGOS, Carmen. PVC containing hydroxyl groups. *Polymer*, [s.l.], v. 40, n. 12, p.3535-3543, jun. 1999. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0032-3861(98)00568-0.

HO, Y.s; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, [s.l.], v. 34, n. 5, p.451-465, jul. 1999. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0032-9592(98)00112-5.

HO, Y. S.; MCKAY, G.. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, [s.l.], v. 76, n. 4, p.822-827, ago. 1998. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/cjce.5450760419.

IAEA, Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers. 2002, International Atomic Energy Agency. p. 115. Acesso: http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TRS408_scr.pdf

ISENMANN, A. F.; Corantes, Ed. 1, Timóteo, 2013 ISBN 978-85-913050-6-3

JUANG, R. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. *Water Research*, [s.l.], v. 36, n. 12, p.2999-3008, jul. 2002. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0043-1354(01)00537-1.

KACHA, S.; DERRICHE, Z.; ELMALEH, S.. Equilibrium and Kinetics of Color Removal from Dye Solutions with Bentonite and Polyaluminum Hydroxide. Water Environment Research, [s.l.], v. 75, n. 1, p.15-20, 1 jan. 2003. Water Environment Federation. DOI: 10.2175/106143003x140782.

KAMEDA, Tomohito; GRAUSE, Guido; YOSHIOKA, Toshiaki. Chemical modification of flexible poly(vinyl chloride) by nucleophilic substitution. Spe Plastics Research Online, [s.l.], p.1-3, 26 maio 2010. Society of Plastics Engineers. DOI: 10.2417/spepro.002868.

KANEKO, Masashi; SATO, Hisaya. Sulfonation of Poly(propylene) Films with Fuming Sulfuric Acid. Macromolecular Chemistry And Physics, [s.l.], v. 206, n. 4, p.456-463, 21 fev. 2005. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/macp.200400312.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C.. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. Chemical Engineering Journal, [s.l.], v. 139, n. 3, p.453-461, 15 jun. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2007.08.011.

KRISHNAN, Palanichamy *et al.* Sulfonated poly(ether ether ketone)-based composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells. Journal Of Power Sources, [s.l.], v. 163, n. 1, p.2-8, dez. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.112.

LĂZĂROAIE, Claudiu *et al.* Chemical modification of pvc for polymer matrices with special properties. U.p.b. Sci. Bull, S I, v. 72, n. 2, p.1454-2331, 2010.
https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/full1347.pdf

LEE, Duckhee. Preparation of a Sulfonated Carbonaceous Material from Lignosulfonate and Its Usefulness as an Esterification Catalyst. Molecules, [s.l.], v. 18, n. 7, p.8168-8180, 10 jul. 2013. MDPI AG. DOI: 10.3390/molecules18078168.

LEI, Yin-lin *et al.* Sulfonation Process and Desalination Effect of Polystyrene/PVDF Semi-Interpenetrating Polymer Network Cation Exchange Membrane. Polymers, [s.l.], v. 6, n. 7, p.1914-1928, 7 jul. 2014. MDPI AG. DOI: 10.3390/polym6071914.

LIMA, E. Determination of ytterbium in animal faeces by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. Talanta. 1998, 47, 613-623. DOI: 10.1016/s0039-9140(98)00087-3

MACHADO, Helena M. de A. M. M. S. *et al.* Chemical recycling of poly(vinyl chloride): Application of partially dehydrochlorinated poly(vinyl chloride) for producing a chemically modified polymer. Journal Of Applied Polymer Science, [s.l.], v. 115, n. 3, p.1474-1479, 7 out. 2009. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/app.31070.

MARONGIU, A. *et al.* Thermal degradation of poly(vinyl chloride). Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, [s.l.], v. 70, n. 2, p.519-553, dez. 2003. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0165-2370(03)00024-x.

MASEL.I.R.; Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, John Wiley e Sons, Illinois, 1996.

MERCHANT RESEARCH & CONSULTING (Reino Unido). Polyvinyl Chloride (PVC): 2017 World Market Outlook and Forecast up to 2027. Disponível em: <<https://mcgroup.co.uk/researches/polyvinyl-chloride-pvc>>. Acesso em: 26 ago. 2016

MEZZARI, I. A. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas,. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MICRO SERVICE (São Paulo). Tecnologica em Micronização, Produtos e Processos Industriais. Disponível em: <<http://www.microservices.com.br/servicos>>. Acesso em: 11 nov. 2016.

MINAS GERAIS. UFJF - QUÍMICA EAD. . Introdução a espectroscopia. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/quimicaead/files/2013/05/ESPECTROSCOPIA-NO-INFRAVERMELHO-PARTE-2.pdf>>. Acesso em: 26 set. 2017

MULA, Soumyaditya *et al.* Design and Development of a New Pyrromethene Dye with Improved Photostability and Lasing Efficiency: Theoretical Rationalization of Photophysical and Photochemical Properties. The Journal Of Organic Chemistry, [s.l.], v. 73, n. 6, p.2146-2154, mar. 2008. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/jo702346s.

MULDER, Karel; KNOT, Marjolijn. PVC plastic: a history of systems development and entrenchment. Technology In Society, [s.l.], v. 23, n. 2, p.265-286, abr. 2001. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0160-791x(01)00013-6.

NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. Encyclopedia of PVC. V. 1, p. 271, New York: Marcel Dekker, 1976.

NAUSHADA, M., ALOTHMANA,Z. A., AWUALB, M. R., ALFADULC, S. M., AHAMADA, T. Adsorption of rose Bengal dye from aqueous solution by amberlite Ira-938 resin: kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. Desalin. Water Treat. 2015, 57, 13527-13533. DOI: 10.1080/19443994.2015.1060169

NOLL (Alemanha). MICRONISATION. Disponível em: <<http://www.noll.eu/en/mikronisieren.php>>. Acesso em: 15 set. 2017.

NUNES, L. R.; RODOLFO, A. Jr.; ORMANJI, W., *Tecnologia do PVC*. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2002.

OSCIK, J., *Adsorption: Ellis Horwood series in physical chemistry Physical Chemistry Series*, E. Horwood, 1982.

ÖZER, Ayla; AKKAYA, Gönül; TURABIK, Meral. Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on Enteromorpha prolifera in a batch system. *Journal Of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 126, n. 1-3, p.119-127, nov. 2005. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.018.

PADMESH, T.v.n. *et al.* Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga Azolla filiculoides. *Journal Of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 125, n. 1-3, p.121-129, out. 2005. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.014

PAGANINI, P. P.; Síntese e caracterização de trocadores iônicos inorgânicos a base de óxidos mistos Estanho-Titânio para utilização na recuperação de Cádmio e Níquel e estudos fotoluminescentes; Dissertação de mestrado, São Paulo, IPEN, 2007.

PANT, Deepak; SINGH, Ritu; KUMAR, Sunil. Management of waste poly vinyl chloride (PVC) through chemical modification. *Journal Of Scientific & Industrial Research*. S.i., p. 181-186. mar. 2012. <http://hdl.handle.net/123456789/13616>

PAULINO, Alexandre T. *et al.* Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. *Journal Of Colloid And Interface Science*, [s.l.], v. 301, n. 1, p.55-62, set. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.04.036.

PAVAN, Flávio A. *et al.* Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes And Pigments*, [s.l.], v. 76, n. 1, p.64-69, jan. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.08.027.

PAVAN, Flávio A. *et al.* Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal Of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 150, n. 3, p.703-712, fev. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.023.

PENNAFORT JUNIOR, Luiz Carlos G.; SILVA, Frederico Rozendo da; DEUS, Enio Pontes de. Avaliação e caracterização de tubos fabricados com PVC reciclado. *Polímeros*, São Carlos, v. 23, n. 4, p.547-551, 27 ago. 2013DOI: 10.4322/polimeros.2013.045.

POLYVIN (Minas Gerais). DEFOFO. Disponível em: <<http://www.polyvin.com.br/>>. Acesso em: 9 nov. 2016.

REDLICH,O; PETERSON D.L.;A Useful Adsorption Isotherm;J. Phys. Chem.,63 (6),1024–1024, 1959.

ROCHA, Otidene Rossiter Sá da *et al.* Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. Química Nova, [s.l.], v. 35, n. 7, p.1369-1374, 2012. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422012000700016.

RODRÍGUEZ, J. C. S.; GARCIA, R. G., Diccionario Akal del Color, Fuenlabrada; Madrid, 2001.

ROOS, A.j. de *et al.* Colorectal Cancer Incidence Among Female Textile Workers in Shanghai, China: A Case-cohort Analysis of Occupational Exposures. Cancer Causes & Control, [s.l.], v. 16, n. 10, p.1177-1188, dez. 2005. Springer Nature. DOI: 10.1007/s10552-005-0398-z.

ROUDMAN, Anna R.; KUSY, Robert P.. UV-visible spectroscopic study of the reaction kinetics of methylpiperazine-modified poly(vinyl chloride)s for use as fixed-state proton carrier membranes. Polymer, [s.l.], v. 39, n. 16, p.3641-3649, jun. 1998. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0032-3861(97)10304-4.

ROYER, B.; Remoção de corantes têxteis utilizando casca de sementes de Araucária Angustifolia como biosorvente; dissertação de mestrado apresentada UFRGS, 2008.

ROYER, B.; Uso de silicatos modificados na remoção de corantes de efluentes aquosos; Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 2012.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: Ed. John Wiley&Sons, 1984.

SACRISTÁN, J.; REINECKE, H.; MIJANGOS, C.. Surface modification of PVC films in solvent–non-solvent mixtures. Polymer, [s.l.], v. 41, n. 15, p.5577-5582, jul. 2000. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0032-3861(99)00784-3.

SALLEH, Mohamad Amran Mohd *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. Desalination, [s.l.], v. 280, n. 1-3, p.1-13, out. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.desal.2011.07.019.

SHIN, Shun-myung; YOSHIOKA, T.; OKUWAKI, A.. Dehydrochlorination behavior of rigid PVC pellet in NaOH solutions at elevated temperature. *Polymer Degradation And Stability*, [s.l.], v. 61, n. 2, p.349-353, jan. 1998. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0141-3910(97)00221-8.

SIEKIERKA, Anna *et al.* Modification of poly(vinyl chloride) films by aliphatic amines to prepare anion-exchange membranes for Cr (VI) removal. *Separation Science And Technology*, [s.l.], p.1-7, 26 jul. 2017. Informa UK Limited. DOI: 10.1080/01496395.2017.1358746.

SILVA, Mariana Altenhofen da *et al.* Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. *Polymer Testing*, [s.l.], v. 30, n. 5, p.478-484, ago. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2011.03.008.

SILVA., Ameliana Guirelli C. A. *et al.* Reciclagem do policloreto de vinila (PVC) através da modificação química, visando à aplicação em processos de separação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 52., 2012, Recife. Trabalhos. Recife: Associação Brasileira de Química, 2012. p. 1 - 1. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/13/697-8173.html>>. Acesso em: 07 out. 2017.

SIN, Mei Chan *et al.* Thermal behaviour and thermodegradation kinetics of poly(vinyl chloride) plasticized with polymeric and oligomeric medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoates). *Polymer Degradation And Stability*, [s.l.], v. 97, n. 11, p.2118-2127, nov. 2012. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.020.

SIPS,R.,On the Structure of a Catalyst Surface.;J. Chem. Phys. 16, 490, 1948.

SOBREIRA, Henrique de Araujo. PREPARAÇÃO DE CATALISADORES PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO BASEADOS EM MATRIZES POLÍMERICAS SULFONADAS POLI(1-FENILETILENO) (PS) E POLI(1-CLOROETILENO) (PVC). 2016. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Biocombustíveis, Ufu, Ubderlândia, 2016.

SONG, di *et al.* Polysulfone/sulfonated polysulfone alloy membranes with an improved performance in processing mariculture wastewater. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 304, p.882-889, nov. 2016. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2016.07.009

STROMBERG, Robert R.; STRAUS, Sidney; ACHHAMMER, Bernard G. Infrared Spectra of Thermally Degraded Poly(Vinyl Chloride). *Journal Of Research Of The National Bureau Of Standards*, Washington, v. 60, n. 2, p.147-152, fev. 1958.
http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/60/jresv60n2p147_A1b.pdf

SULAK, Meral Topcu; YATMAZ, H. Cengiz. Removal of textile dyes from aqueous solutions with eco-friendly biosorbent. Desalination And Water Treatment, [s.l.], v. 37, n. 1-3, p.169-177, jan. 2012. Informa UK Limited DOI: 10.1080/19443994.2012.661269.

TAN, I.a.w.; AHMAD, A.I.; HAMEED, B.h.. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal Of Hazardous Materials, [s.l.], v. 154, n. 1-3, p.337-346, jun. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.031.

VAGHETTI, J.; Utilização de biosorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos, Tese de doutorado apresentada UFRGS, 2009.

VALORTECS SAS (França). Micronization. Disponível em:
<<https://valortecs.com/en/micronization/>>. Acesso em: 15 set. 2017.

VINHAS, G. M; SOUTO-MAIOR, Rosa M.; ALMEIDA, Yeda M. B. de. Estudo de propriedades de PVC modificado com grupos alquila e benzila. Polímeros, [s.l.], v. 15, n. 3, p.207-211, jul. 2005. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0104-14282005000300011.

VLASENKO, Nina V et al. Adsorption–desorption of ethanol on sulfonated resin catalysts for ethyl-tert-butyl ether synthesis. Adsorption Science & Technology, [s.l.], v. 35, n. 7-8, p.630-640, 25 abr. 2017. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0263617417703758>.

WACHINSKI, A. M., ETZEL, J. E., Environmental ion Exchange: principles and design, CRC Lewis, Boca Raton, New York., 1997.

WANG, Zhe et al. Sulfonated poly(ether ether sulfone) copolymers for proton exchange membrane fuel cells. Journal Of Applied Polymer Science, [s.l.], v. 104, n. 3, p.1443-1450, 2007. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/app.24933.

WHEATON, R.M., LEFEVRE, L.J., Dow Liquid Separations: DOWEX Ion Exchange Resins—Fundamentals of Ion Exchange, The Dow Chemical Company, Form No. 177-01837-600QRP, June 2000. http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0032/0901b803800326ca.pdf.

WHITE, Dwain M.. Stereospecific Polymerization in Urea Canal Complexes1. Journal Of The American Chemical Society, [s.l.], v. 82, n. 21, p.5678-5685, nov. 1960. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/ja01506a031.

WILDING, M. A.. Introduction: The structure of fibres. Chemistry Of The Textiles Industry, [s.l.], p.1-45, 1995. Springer Netherlands. DOI: 10.1007/978-94-011-0595-8_1.

XING, Peixiang *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. Journal Of Membrane Science, [s.l.], v. 229, n. 1-2, p.95-106, fev. 2004. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.09.019

XU, Li; LEE, Hian Kee. Sulfonated polyvinyl chloride fibers for cation-exchange microextraction. Journal Of Chromatography A, [s.l.], v. 1216, n. 38, p.6549-6553, set. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.07.056.

YANG, Jing *et al.* Sulfonation of polyvinylidene difluoride resin and its application in extraction of restriction enzymes from DNA digestion solutions. Analytical Biochemistry, [s.l.], v. 322, n. 1, p.99-103, nov. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2697\(03\)00463-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2697(03)00463-9).

YASUZAWA, Tohru *et al.* Structure of a novel Ca²⁺ and calmodulin-dependent cyclic nucleotide phosphodiesterase inhibitor KS-619-1. The Journal Of Antibiotics, [s.l.], v. 40, n. 8, p.1111-1114, 1987. Japan Antibiotics Research Association. DOI: 10.7164/antibiotics.40.1111.

YI, Ju-zhen; ZHANG, Li-ming. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels. Bioresource Technology, [s.l.], v. 99, n. 7, p.2182-2186, maio 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.05.028.

YOUNES, Mohamed M. *et al.* A review on adsorbent-adsorbate pairs for cooling applications. Applied Thermal Engineering, [s.l.], v. 114, p.394-414, mar. 2017. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.11.138.

ZAIONCZ, Soraia. Estudo da plastificação interna do PVC quimicamente modificado. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.