**USP - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INTERUNIDADES EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS
DOS MATERIAIS**

**Fabricação de elementos vítreos porosos para o depósito de
polímeros visando a obtenção de membranas com superfícies ativas**

Delia do Carmo Vieira

Tese apresentada junto ao Programa de
Interunidades em Engenharia e Ciências
dos Materiais, da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Doutor
em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Orientador: Dr.Odílio Benedito Garrido de Assis

**São Carlos-SP
2002**

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia se concretizar sem a participação de diversas instituições e pessoas que auxiliaram durante sua execução, portanto quero expressar meus agradecimentos a todos que de alguma forma me apoiaram, em particular:

Ao Programa de pós-graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da USP, pela oportunidade de ter sido aceita pelo programa.

Ao Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis, da Embrapa Instrumentação Agropecuária, pela orientação, sugestões e experiência profissional transmitida durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Embrapa Instrumentação Agropecuária pela utilização de sua infraestrutura e laboratórios, em especial ao técnico Renê de Oste por todo auxílio durante todo este período e também a José Ferrazini Jr pela paciência e auxílio durante todo o doutorado.

A todos os demais funcionários e bolsistas da Embrapa Instrumentação Agropecuária pelo apoio e amizade.

Às secretárias da pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelos serviços prestados e favores concedidos.

Ao Dr. Paulo Sergio Campana Filho do grupo de Química Orgânica do IQSC pela disponibilidade de ter utilizado os laboratórios do grupo, pela gentileza de ter cedido todas as amostras dos polissacarídeos utilizados nesse trabalho e por algumas sugestões. Também aos estudantes e técnico do grupo, em especial a pós-graduanda Roberta Signini por toda ajuda.

Ao Geraldo pelas análises de porosimetria por intrusão de mercúrio, ao Dr. Gallo pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura, ao Augusto pelas análises de difração de raios-X, todos do IFSC/USP.

Ao Dr. Rubens Bernardes Filho da Embrapa Instrumentação Agropecuária que me auxiliou nas análises de microscopia de força atômica.

A Dra. Eny M. Vieira do grupo de Radioquímica do IQSC pela utilização de suas dependências e laboratório na realização das análises de cromatografia gasosa e aos estudantes do grupo, em especial a estudante Renata Portugal por toda ajuda.

Ao técnico Paulo pelas análises de cromatografia gasosa e também ao Mauro, ambos do IQSC.

Ao Centro de Manufatura por Auxílio de Plasma da Universidade de Wisconsin-Madison, pela gentileza das análises de espectroscopia de fotoelétrons (XPS).

A Dra. Ana Rita da Embrapa Pecuária Sudeste pela utilização do laboratório e dependências nas análises de espectroscopia de absorção atômica, assim como a sua aluna de doutorado Gisele por todas as análises realizadas.

Às bibliotecárias pela amizade e constante ajuda quanto ao material bibliográfico.

Ao professor Dr. Oscar Peitl Filho do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar pelas análises de refletância difusa (DRIFTS) e sugestões.

Ao professor Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho do IQSC-USP, pela atenção e valiosas sugestões na interpretação de alguns resultados.

Aos meus amigos Rafael, Jane e Mary.

À FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio financeiro (processo n. 97/10715-2).

Enfim, a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ix
1.INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Conceitos básicos de hidrofili­cidade e hidrofobicidade em superfícies.....	6
2.1.1 Conceito geral de superfície e interface.....	6
2.1.2 Fenômenos de superfície.....	7
2.1.3 Mecanismos de aquisição de carga na superfície.....	8
2.1.3.1 Conceitos de hidrofili­cidade e hidrofobicidade.....	9
2.1.4 Materiais poliméricos em solução.....	11
2.2 Sinterização.....	16
2.2.1. Aspectos gerais da sinterização.....	17
2.2.2 Sinterização no estado sólido.....	19
2.2.3 A viscosidade em vidros.....	22
2.2.4 Sinterização viscosa ou fluxo viscoso.....	23
2.2.4.1 Modelo de sinterização viscosa de Frenkel.....	25
2.2.4.2 Considerações gerais da sinterização viscosa.....	27
2.3 Herbicida atrazina.....	27
2.4 Os polissacarídeos avaliados: Quitosana (CHI) e Carboximetilcelulose (CMC).....	29
3. OBJETIVO.....	31
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	32
4.1 Processamento dos pós de vidro.....	32

4.2. Processamento das membranas.....	32
4.2.1 Membranas processadas com cloreto de sódio.....	32
4.2.2 Membranas com carbonato de magnésio.....	33
4.2.3 Tratamento químico de ativação das membranas sinterizadas e dos pós de vidro.....	34
4.3 Caracterização das membranas.....	35
4.3.1 Difractometria de raios-X.....	35
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por espectroscopia dispersiva de raios –X (EDX).....	35
4.3.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	36
4.4 Caracterização superficial dos filmes poliméricos por microscopia de força atômica (AFM).....	36
4.5 Testes de remoção.....	37
4.5.1 Análise da interação dos filmes depositados sobre membranas sinterizadas.....	40
4.5.2 Variações das condições experimentais dos ensaios de remoção.....	42
4.5.2.1 Avaliação da interação da atrazina com os filmes de CHI e CMC em colunas compostas.....	42
4.5.3 Avaliação complementar da interação entre superfície vítrea e ATZ.....	43
4.6 Avaliação da interação do herbicida com os polieletrólitos em solução.....	44
4.7 Caracterização das interações com CHI.....	45
4.7.1 CHI-Superfície vítrea.....	45
4.7.2 CHI–ATZ.....	45
4.8 Análises das composições superficiais por espectroscopia de fotoelétrons (XPS).....	46
4.9 Isoterma de adsorção do herbicida atrazina sobre as superfícies vítreas por cromatografia gasosa.....	47

vítreas por cromatografia gasosa.....	
4.9.1 Determinação de curvas de calibração.....	47
4.10 Testes de remoção de cádmio por filtragem em filmes de CHI depositado sobre a membrana vítrea.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1 Processamento das membranas porosas.....	50
5.1.1 Aspectos gerais.....	50
5.1.2 Avaliação das densidades sinterizadas.....	50
5.2 Caracterização das membranas.....	52
5.2.1 Difractometria de raios-X.....	52
5.2.2 Caracterização estrutural por MEV.....	58
5.2.2.1 Membranas processadas com NaCl - Sinterização a 700°C.....	58
5.2.2.2 Membranas processadas com NaCl - Sinterização a 750°C.....	64
5.2.2.3 Membranas processadas com carbonato de magnésio (MgCO ₃).....	68
5.2.2.3.1 Adição de 10% de MgCO ₃	68
5.2.2.3.2 Adição de 20% de MgCO ₃	70
5.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios -X (EDX).....	72
5.2.3.1 Membrana processada com 20% de NaCl, sinterizada a 700 °C.....	72
5.2.3.2 Membrana processada com 20% de NaCl, sinterizada à 750 °C.....	73
5.2.3.3 Membrana processada com 20% de MgCO ₃	75
5.2.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	76

5.3 Caracterização da superfície dos filmes depositados sobre a superfície vítrea por microscopia de força atômica (AFM).....	80
5.4 Avaliação por espectrofotometria de ultravioleta da interação entre o herbicida com os materiais em estudo.....	86
5.4.1 Filmes depositados sobre pó de vidro funcionalizado.....	86
5.4.2 Filmes depositados sobre membranas.....	88
5.4.3 Avaliação da interação da ATZ com os filmes de CHI em colunas compostas.....	90
5.4.4 Avaliação da interação entre ATZ e a superfície vítrea funcionalizada.....	91
5.4.4.1 Ensaios de remoção com pós de vidro.....	91
5.4.5 Avaliação por imersão de membranas processadas com $MgCO_3$ sem depósitos em solução do herbicida.....	94
5.4.6 Ensaios de remoção com a membrana processada com 20% NaCl.....	98
5.5 Avaliação das interações por espectrofotometria de infravermelho (FTIR).....	99
5.5.1 Bandas Características.....	99
5.5.2 Espectros da interação ATZ – Membranas.....	103
5.5.3 Interação ATZ – pó de vidro funcionalizado.....	105
5.6. Avaliação da interação da ATZ com os polímeros em meio aquoso.....	111
5.6.1 Avaliação por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta.....	111
5.6.2 Avaliação por espectrofotometria de infravermelho (FTIR)....	114
5.6.2.1 Interação CHI-membranas.....	114
5.6.2.2 Interação CHI – ATZ.....	118

5.7 Avaliação das interações por espectrometria de refletância difusa (DRIFTS).....	125
5.8. Alteração das concentrações atômicas superficiais por espectroscopia de fotoelétrons (XPS).....	127
5.9 Investigação da interação do herbicida com as superfícies vítreas por cromatografia gasosa.....	131
5.10 Avaliação na remoção de cádmio por filtração em membrana-CHI.....	133
6. CONCLUSÕES.....	136
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139

LISTAS DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Princípio de filtragem simples por retenção.....	3
Figura 2. Representação esquemática de um sistema de filtragem por contenção e uma interação química simultânea de um polímero.....	4
Figura 3. Representação esquemática de ligações químicas na superfície de um vidro alcalino [17].....	10
Figura 4. Representação esquemática do modelo de deposição dos materiais poliméricos sobre uma superfície sólida. (a) deposição de um segmento direto na superfície; (b) deposição com a formação de alças e caudas.....	12
Figura 5. Representação esquemática do mecanismo de floculação via “pontes”.....	14
Figura 6. Representação esquemática do mecanismo de floculação através de interação eletrostática.....	15
Figura 7. Representação esquemática da superfície vítrea com os grupos silanóis e ligações siloxanas.....	16
Figura 8. Representação esquemática da formação do pescoço.....	17
Figura 9. O modelo de sinterização para duas esferas.....	18
Figura 10. Exemplificação dos estágios na sinterização de pó de alumina reativa.....	20
Figura 11. Mecanismo de transporte pela superfície por volume.....	21
Figura 12. Variação da viscosidade em função da temperatura para vidro silicato alcalino ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$).....	22
Figura 13. Representação esquemática do fluxo viscoso por ativação térmica.....	23
Figura 14. Representação esquemática da microestrutura. (a) hierárquica; (b) anárquica ou bimodal.....	24
Figura 15. Representação esquemática do movimento de átomos devido ao fluxo viscoso (a); difusão em função do próprio fluxo(b), segundo Kuczynski.....	26
Figura 16. Representação da molécula de atrazina (ATZ) e de seus principais metabólitos.....	28
Figura 17. Representação esquemática da estrutura da quitosana. $\text{R} = \text{H}$ ou $\text{R} = -\text{CO}-\text{CH}_3$	29
Figura 18. Representação esquemática da estrutura química da carboximetilcelulose (CMC).....	30

Figura 19. Etapas do processamento pela técnica do preenchimento.....	33
Figura 20. Ciclos térmicos empregados no processamento das membranas com adições dos diferentes sais.....	34
Figura 21. Esquema da montagem da coluna dos ensaios de remoção para os experimentos com pós de vidros ativados quimicamente e filmes montados.....	38
Figura 22. Curva de calibração do herbicida atrazina (ATZ).....	39
Figura 23. Esquema do sistema de filtração idealizado para os experimentos com membranas sinterizadas.....	41
Figura 24. Detalhes das membranas fixadas no suporte e das colunas de filtração.....	41
Figura 25. Disposição das membranas e meio intermediário nas colunas compostas.....	43
Figura 26. Curva de calibração para a determinação por cromatografia gasosa das concentrações das soluções de atrazina.....	48
Figura 27. Representação esquemática do procedimento geral para análise por cromatografia gasosa.....	48
Figura 28. Ilustração esquemática do mecanismo de formação de poros pela técnica do preenchimento [28]: em (1) compacto com presença do sal; (2) ao longo do aquecimento e (3) após a remoção do sal.....	50
Figura 29 Curva da densidade para a membrana processada com 20% de NaCl.....	51
Figura 30 Curva da densidade para a membrana processada com 20% de $MgCO_3$	52
Figura 31. Difratomogramas de raios-X do compacto antes e após sinterização, ausente de sais. Em (a) banda amorfa do pó de vidro e em (b) após a sinterização com a formação da fase cristobalita. Radiação $CuK\alpha$	53
Figura 32. Difratomogramas de raios-X. (a) vidro moído anterior a sinterização; (b) pó de vidro mais 50% de NaCl anterior a sinterização.....	53

- Figura 33. Difrátogramas da membrana sinterizada a 750°C. (a) membrana processada sem a presença de NaCl; (b) membrana sinterizada com 20% NaCl; (c) membrana sinterizada após a remoção do sal e (d) membrana após a ativação química. **Identificação:** * = NaCl; o = SiO₂..... 54
- Figura 34. Difrátogramas da membrana com 20% NaCl sinterizada a 700°C. (a) membrana sinterizada; (b) membrana sinterizada após imersão em água por 24 h (c) membrana após a ativação química e (d) membrana processada sem a presença do NaCl. Identificação: * = NaCl; o = SiO₂..... 55
- Figura 35 Difrátogramas de raios-X das membranas processadas com 10% de MgCO₃. (a) pó de vidro; (b) peça conformada, anterior a sinterização, os picos identificados correspondem à estrutura do MgCO₃; (c) após o processo de sinterização; (d) membrana sinterizada após o fluxo de água; (e) membrana sinterizada e ativada quimicamente..... 56
- Figura 36 Difrátogramas de raios-X das peças com 20% de MgCO₃. (a) pó de vidro sem a adição do sal; (b) peça conformada, anterior a sinterização, os picos identificados correspondem à estrutura do MgCO₃; (c) após o ciclo térmico; (d) peça sinterizada após fluxo de água; (e) peça sinterizada após ativação química..... 58
- Figura 37 Micrografias (MEV) para as membranas sinterizadas com 20% de NaCl. Aspectos gerais da estrutura: (a) aspecto da superfície da membrana; (b) região de poros circulares na matriz vítrea, decorrente de sinterização sem interferência do sal, predominante nas regiões periféricas da amostra; (c) detalhe de grãos fraturados, cujo aspecto suave dos contornos da matriz indica sinterização viscosa; (d) secção fraturada apresentando alta conectividade entre os poros..... 60
- Figura 38. Micrografia do pó de sal utilizado como agente não sinterizável. No destaque duas ampliações que mostram exemplos de cristais de NaCl com faces predominantemente planas..... 61
- Figura 39 Poros com predominância de faces regulares, decorrentes da remoção de sal da estrutura sinterizada..... 61
- Figura 40 Condição hipotética da distribuição aleatória de poros com faces paralelas aleatoriamente distribuídos na estrutura. Em (A) ilustra o aumento do caminho devido à tortuosidade proporcionando uma maior tempo de residência do permeado na estrutura (B)..... 62
- Figura 41. Estrutura de poros formados pela sinterização sem a presença de sal, diferindo dos gerados pela solubilização do NaCl..... 63

Figura 42. Micrografias (MEV) para superfícies de fratura de membranas sinterizadas com 20% de NaCl. (a) aspecto geral da secção fraturada; (b) Detalhe de grão fraturado indicando densificação dos pós na sinterização; (c) poros típicos formados pela solubilização do sal e (d) demais poros (fechados) gerados na sinterização viscosa.....	64
Figura 43 Micrografias MEV para as membranas sinterizadas com 20% de NaCl a 750°C. (a e b) aspecto da superfície da membrana; (c e d) região mostrando um poro quadrado devido a remoção do NaCl.....	65
Figura 44. Micrografias da estrutura sinterizada a 750 °C. (a) Superfície de fratura de região periférica apresentando formação de uma estrutura de poros conectada, mas de distribuição aleatória, decorrente da sinterização viscosa sem o efeito do sal. (b) Parede de poro com indicio de estrutura formada por fluxo viscoso e (c e d) Poro formado pela solubilização do sal após a sinterização.....	67
Figura 45. Micrografias (MEV) para as membranas sinterizadas a 750°C com 20% de NaCl. (a) Aspecto da superfície fraturada com poros gerados pela remoção de sal; (b) detalhes da estrutura interna de um poro.....	67
Figura 46. Micrografias (MEV) para as membranas sinterizadas com 10% de MgCO ₃ . (a) aspecto da superfície da membrana; (b) região ampliada com detalhe da matriz e poros.....	68
Figura 47. (a) aspecto de região densa com poros gerados pela dissolução de fase em sinterização com MgCO ₃ ; (b) região de poros interconectados.....	69
Figura 48. Micrografias de regiões de fraturas para as membranas com 10% de MgCO ₃ . (a) aspecto geral da superfície fraturada; (b) detalhe do interior de um poro.....	69
Figura 49. (a) Aspecto geral da superfície; (b) Ampliação de região superficial indicando estrutura de poros. Membranas sinterizadas com 20% de MgCO ₃	70
Figura 50. (a) Aspecto “nodular” da matriz para as membranas sinterizadas com 20% de MgCO ₃ ; (b) Ampliação da matriz indicando estrutura de poros.....	71
Figura 51. (a) superfície de fratura, com aparência de rompimento intergranular; (b) detalhe de poros gerados pela dissolução de fases junto a matriz vítrea. Membranas sinterizadas com 20% de MgCO ₃	72

Figura 52. Micrografias (MEV) para as membranas sinterizadas a 750°C com 20% de NaCl, apresentando regiões com aspecto cristalino.....	74
Figura 53. Distribuição do tamanho dos poros para membranas processadas com 20% NaCl sinterizada a 750°C/1 h.....	76
Figura 54. Distribuição do tamanho dos poros para membranas com 20% NaCl sinterizada a 700°C/1 h.....	77
Figura 55. Distribuição do tamanho de poros, 10% MgCO ₃ sinterização a 400°C/1 h – 750°C/1 h.....	78
Figura 56. Distribuição de tamanhos de poros para membrana com 20% MgCO ₃ , sinterizada a 400°C/1 h - 750°C/1 h.....	78
Figura 57. Curva de histerese no ciclo de pressurização – despressurização; (a) membrana com NaCl; (b) membrana com MgCO ₃	79
Figura 58. Imagem de AFM da superfície vítrea funcionalizada (a esquerda dados da área varrida e escala de altura).....	81
Figura 59. Imagem gerada da superfície de uma camada de quitosana sobre a superfície anterior.....	81
Figura 60. Superfície de um filme composto por uma camada de quitosana e uma segunda camada de carboximetilcelulose.....	82
Figura 61. Superfície de um filme composto por uma camada de quitosana, uma segunda de carboximetilcelulose e uma terceira de lisozima.....	82
Figura 62. Curva da rugosidade em função das camadas depositadas.....	83
Figura 63. Representação esquemática da seqüência dos filmes depositados.....	84
Figura 64. Imagem em 3 dimensões do filme de CHI sobre lâmina de vidro.....	85
Figura 65. Análise realizada para obtenção da distribuição do tamanho dos poros para o filme de CHI. (a) exemplo de secção transversal interpolada; (b) curva de distribuição de tamanhos de poros medidos.....	86
Figura 66. Remoção da atrazina em função dos filmes depositados sobre o pó de vidro ativado quimicamente.....	87
Figura 67. Remoção da atrazina em função dos filmes depositados sobre a membrana sinterizadas ativadas quimicamente. ATZ = 3,0 mgL ⁻¹ a pH ≅ 6,5.....	89

Figura 68. Espectros de absorção da ATZ ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3$), anterior e após passagem em coluna. Sistema de remoção: pós de vidro entre duas membranas (meio ácido). Com o filme de CHI.....	90
Figura 69. Espectros de absorção, (a) herbicida ATZ; (b) após passagem em coluna contendo 25 g de pós de vidro ativado (c) após passagem em coluna contendo 50 g de pós de vidro ativado. $[\text{ATZ}] = 1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,0$ e os pós foram equilibrados em meio ácido.....	92
Figura 70. Espectros de absorção, (a) herbicida ATZ; (b) após passagem em coluna contendo 25 g de pós de vidro ativado (c) após passagem em coluna contendo 50 g de pós de vidro ativado. $[\text{ATZ}] = 1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,0$ e os pós foram equilibrados em meio aquoso.....	93
Figura 71. Espectros de absorção, (a) herbicida ATZ; (b) após passagem em coluna com pós de vidro ativado e equilibrado em meio ácido (c) após passagem em coluna de uma solução de HCl $\text{pH} = 3,0$	94
Figura 72. Espectros de absorção da solução de ATZ e da solução sobrenadante.....	95
Figura 73. Espectros de absorção da solução de ATZ ($0,5 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 3,0$) e da solução sobrenadante.....	96
Figura 74 Representação esquemática de uma cadeia vítrea desordenada, segundo o modelo de Zachariasen – Warren.....	97
Figura 75. Representação esquemática de uma superfície vítrea hidratada.....	97
Figura 76. Espectro de absorção do herbicida atrazina; (-) Solução do herbicida ATZ (controle); (-) solução sobrenadante após o equilíbrio de 24 h. ($1,0 \text{ mg/L}$ e $\text{pH} = 3,0$).....	99
Figura 77. Espectros FTIR: pó de vidro moído; pó de vidro funcionalizado e equilibrado em $\text{pH} = 3,0$ e pó de vidro funcionalizado e equilibrado em meio aquoso.....	102
Figura 78. Espectro de infravermelho (FTIR) do herbicida ATZ com bandas típicas identificadas.....	103
Figura 79. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) membrana processada com MgCO_3 ; (-) membrana após 24 h de equilíbrio na solução de ATZ ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$ a $\text{pH} = 3,0$).....	104
Figura 80. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) membrana vítrea processada com NaCl; (-) membrana processada com NaCl após 24 h de equilíbrio na solução de ATZ ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,0$).....	105

- Figura 81. Espectro FTIR: (-) pó de vidro funcionalizado e equilibrado em solução de HCl pH= 3,0; (-) pó de vidro + ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ – pH = 3,0); (-) pó de vidro + ATZ, ($1,0\text{mgL}^{-1}$ - pH= 3,0)..... 106
- Figura 82. Espectro FTIR: (-) pó de vidro funcionalizado e equilibrado em solução de HCl pH= 3,0; (-) pó de vidro + ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ – pH = 3,0); (-) pó de vidro + ATZ, ($1,0\text{mgL}^{-1}$ - pH= 3,0)..... 106
- Figura 83. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) pó de vidro funcionalizado e equilibrado em meio aquoso; (-) pó de vidro + ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e a pH = 3,0); (-) pó de vidro + ATZ ($1,0\text{mgL}^{-1}$ - pH = 3,0)..... 107
- Figura 84. Representação esquemática das interações propostas para compostos aromáticos com a superfície da sílica hidratada..... 110
- Figura 85. Espectros de absorção da ATZ anterior e posterior a passagem em membrana sinterizada. [ATZ] = $3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0..... 111
- Figura 86. Espectros de absorção do ATZ = $3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0 e após interação. Massa de quitosana adicionada em uma solução do herbicida ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0) = 30 mg..... 112
- Figura 87. Espectros de absorção do ATZ = $3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0 e após interação. Massa de carboximetilcelulose adicionada em uma solução do herbicida ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0): 30 mg..... 112
- Figura 88. Espectros de absorção da ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0) e após interação com CHI. Massas de CHI adicionadas em uma solução do ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH = 4,0): 60; 90, 130; e 160 mg..... 113
- Figura 89. Espectros de absorção da ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0) e após interação com CMC. Massa de CMC adicionadas e uma solução do ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0): 60; 70; 90, 120; mg..... 114
- Figura 90. Espectro de FTIR: (-) membrana vítrea (-) membrana vítrea equilibrada em CHI por 40 min; (-) membrana vítrea equilibrada por um período de 24 h na solução de CHI. 10^{-3} M e pH= 3,0..... 115
- Figura 91. Espectro de FTIR: (-) membrana vítrea (-) membrana vítrea equilibrada em CHI por 40 min; (-) membrana vítrea equilibrada por um período de 24 h na solução de CHI. 10^{-3} M e pH= 3,0..... 116
- Figura 92. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) sol. CHI isolada; (-) sol. sobrenadante CHI após o equilíbrio de 40 min; (-) sol. sobrenadante de CHI após o equilíbrio de 24 h. [CHI] = 10^{-3} M e pH= 3,0..... 117
- Figura 93. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) sol. CHI isolada; (-) sol. sobrenadante CHI após o equilíbrio de 40 min; (-) sol. sobrenadante de CHI após o equilíbrio de 24 h. [CHI] = 10^{-3} M e pH= 3,0..... 118

Figura 94. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) espectro da CHI isolada; (-) CHI-ATZ 100:1; (-) CHI-ATZ 200:1. Após 24 h de interação.....	119
Figura 95. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) espectro da CHI isolada; (-) CHI-ATZ 100:1; (-) CHI-ATZ 200:1. Após 24 h de interação.....	120
Figura 96. Espectro FTIR: (a) CHI; (b) CHI-ATZ 300:1 pH 4,0; (c) CHI-ATZ 300:1 pH 3,0.....	121
Figura 97 Espectros FTIR: (a) espectro da CHI isolada; (b) CHI-ATZ 100:1; (c) CHI-ATZ 300:1; (d) CHI-ATZ 200:1. O valor do pH da mistura igual 3,0 e o tempo de equilíbrio de 24 h.....	122
Figura 98 Espectros de infravermelho (FTIR): (a) espectro da CHI isolada; (b) CHI-ATZ 300:1; (c) CHI-ATZ 100:1; (d) CHI-ATZ 200:1. O valor do pH da mistura igual 3,0 e o tempo de equilíbrio de 24 h.....	123
Figura 99 Modelo proposto para a formação do complexo CHI-ATZ, tendo por base o trabalho de Choudry.....	124
Figura 100 Espectro de refletância difusa, membrana processada com 20% de NaCl (700 °C) ativada quimicamente e após interações (lado A).....	126
Figura 101 Espectros de refletância difusa, membrana processada com 20% de NaCl (700 °C) e ativada quimicamente e após interações, lado B.....	127
Figura 102 Espectro de XPS para a membrana processada com 20% de NaCl e sinterizada a 700 °C, após tratamento químico, sem depósito.....	128
Figura 103 Espectro de XPS para a membrana cuja superfície foi depositada a CHI.....	129
Figura 104 Espectro de XPS para a membrana cuja superfície foi depositada a CHI após imersão numa solução do herbicida ATZ (1,0 mgL ⁻¹ e pH = 3,0).....	130
Figura 105 Concentração atômica relativa (em %) nas superfícies varridas através das análises de XPS de alta resolução.....	131
Figura 106 Cromatograma de herbicida ATZ (5,0 mg/L).....	132

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 1	Determinação semiquantitativa por EDX da composição atômica (%) para membrana processada com 20% de NaCl - sinterizada 700°C.....	73
Tabela 2	Determinação semiquantitativa por EDX da composição atômica (%) para membrana processada com 20% de NaCl - sinterizada 750°C.....	74
Tabela 3	Determinação semiquantitativa por EDX da composição atômica (%) para membrana processada com 20% de Carbonato de Magnésio.....	75
Tabela 4	Resultados de cromatografia gasosa (CG) das soluções sobrenadante.....	133
Tabela 5	Avaliação da remoção do Cd por filtração com membranas ativadas quimicamente.....	134
Tabela 6	Avaliação da remoção do Cd por filtração cuja superfície das membranas foram depositadas a CHI (valores médios de 3 colunas).....	134

RESUMO

Este trabalho tem como foco dois aspectos principais: *i*) O processamento e caracterização de elementos porosos vítreos, a partir de vidro reciclado e *ii*) A deposição de filmes de quitosana (CHI) e carboximetilcelulose (CMC). O objetivo é a avaliação da interação superficial desses filmes com o herbicida atrazina (ATZ) em meio aquoso. O processamento seguiu o princípio do preenchimento (*filler principle*), fazendo uso dos sais NaCl e o MgCO_3 como fases formadoras de poros. A caracterização mostra que o NaCl, age como um elemento solúvel, inerte, exceto na interface NaCl-matriz vítrea, cuja estrutura cristalina final é a cristobalita. Contrariamente, o MgCO_3 reage com a matriz introduzindo novas fases como o $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. A estrutura final, de poros e da matriz, é distinta para cada um dos sais utilizados, principalmente quanto ao aspecto morfológico dos poros e as análises semiquantitativas mostraram que o cátion Na^+ na interface vidro-NaCl e o íon Mg^{++} atuam como modificadores de cadeia. Medidas de porosimetria indicam que nos materiais processados com NaCl apresentam estruturas dos poros abertos com uniformidade na distribuição dos tamanhos e com certa regularidade de formatos quando comparados com os materiais processados com MgCO_3 . Com respeito à interação herbicida – materiais vítreos, esta foi avaliada por técnicas espectroscópicas, podendo-se inferir que há interação entre as superfícies ativadas quimicamente e a ATZ. A remoção do herbicida por filtragem simples através dos filmes de CHI e filmes de CHI+CMC depositados sobre as membranas foram inferiores numericamente aos valores obtidos pela ação da superfície vítrea ausente de filmes. Entretanto, os resultados indicam que ocorre uma melhor interação entre a CHI e o ATZ, quando ambos estão em solução a $\text{pH} = 3,0$. Por espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios-X (XPS) houve o aumento das espécies O (1s), C (1s), N (1s) e Cl (2s) confirmando as interações com o herbicida, porém não sendo possível inferir se esta se dá por algum grupo proveniente da CHI ou por sítios livres disponíveis na superfície vítrea. Análises numéricas indicam remoções de ATZ na ordem de 10-12% com respeito às medidas realizadas em sistemas contendo uma única membrana. Avaliação complementar da remoção do metal (Cd) confirmam a

vantagem das superfícies depositadas com CHI, para este tipo de interação, indicando que sistemas compostos podem ser vantajosos na remoção de diversos contaminantes.

ABSTRACT

This work is focused in two main aspects: *i*) The processing and characterization of porous vitreous pieces, produced from waste glass and *ii*) The deposition of chitosan (CHI) and carboxymethylcellulose (CMC) on the vitreous surface. The evaluation of the active aspects aiming at interactions with the herbicide atrazine (ATZ) was realized in aqueous medium. The processing follows the *filler principle* making use of NaCl and MgCO₃ as porous phases formation. Characterization showed that NaCl acts as a soluble, inert phase, with interaction over NaCl-Matrix interface, resulting in cristobalite phase as final structure. Conversely, the MgCO₃ reacts along the matrix generating new phases such as CaMg(SiO₃)₂. The final porous and matrix structure also differs to each used salt, mainly concerning morphological aspects of the porous where semiquantitative analysis point to the Na⁺ in glass-NaCl interface and to Mg⁺⁺ as the main chain modifiers. Measurements by porosimetry has showed that in the materials processed with NaCl the porous structure are typically open with uniform size distribution and present a certain regularity of forms when compared with the membranes processed with MgCO₃. Concerning an herbicide interaction, which was evaluated by spectroscopic techniques inferring interaction between chemically active surfaces and ATZ. The herbicide removal through CHI and CHI+CMC deposited films resulted numerically lower than those values attained to glass surface absent of films. Nevertheless, the results point that to a better interaction between CHI and ATZ when both are dissolved at pH 3,0. By XPS scanning it was possible to follow the variation of the surface concentration with increasing of the elements O (1s), C (1s), N (1s) e Cl (2s) confirming surface interaction, despite not being feasible to define what functional groups take place in the interaction. Numerical analysis presents herbicide removal in the order of 10-12% concerning measure performed over a single membrane. Complementary tests of metal removal (Cd) confirmed the advantage of CHI surface in this type of interaction, making evident that composed filtration system could be ideal in the removal of distinct contaminants.

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da demanda, e paralelamente, a redução da disponibilidade de fontes potáveis, o tratamento e recuperação de águas apropriadas ao consumo humano têm se tornado cada vez mais uma necessidade primária. O desenvolvimento de novas técnicas e de dispositivos de purificação de baixo custo e para operação em pequena escala é de considerável importância neste contexto, principalmente para uso em regiões isoladas ou carentes de sistemas de tratamentos convencionais. Este se constitui em um dos temas de pesquisa que a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) tem implementado em alguns de seus centros, sendo uma linha em desenvolvimento na área de materiais junto à unidade da Embrapa Instrumentação Agropecuária, em São Carlos, SP, onde este trabalho foi orientado e desenvolvido.

A preocupação principal é pela contaminação de águas por resíduos de origem agroindustrial, em especial da presença de fertilizantes e defensivos agrícolas, que em nosso país tem crescido significativamente nos últimos anos em decorrência da expansão das áreas agricultáveis e igualmente do uso indiscriminado desses insumos. Não são raros também os rejeitos do processamento agropecuário, seja em média ou mesmo em pequena escala, que são diretamente acumulados “in natura” promovendo a absorção pelo solo e conseqüentemente ocorrendo à contaminação de lençóis freáticos ou ainda eliminados diretamente em rios sem qualquer tratamento prévio. O emprego de agrotóxicos não degradáveis e a eliminação de resíduos originários de pocilgas e matadouros têm sido responsáveis por altos teores de contaminantes presentes em águas destinadas ao consumo humano [1]. O impacto gerado por esses procedimentos atinge várias escalas de degradação ambiental, sendo geralmente de difícil recuperação em curto prazo.

A matéria orgânica em suspensão nas águas superficiais é uma outra contaminação bastante séria. Esta consiste de misturas de resíduos animais e vegetais em vários estágios de decomposição, sendo responsáveis pelo crescimento de microrganismos. Também os complexos organo-minerais como os nitratos e silicatos são responsáveis por altos teores de toxicidade em águas potáveis [2], sendo que as concentrações de resíduos químicos e de matéria orgânica em fontes potáveis,

principalmente em regiões rurais ou semi-urbanizadas do Brasil, apresentam índices bem superiores aos aceitos pela Organização Mundial de Saúde, chegando a ser em algumas condições, impróprias a um consumo direto. Segundo Guttierrez [3], cerca de 80% das doenças e 65% do total das internações no Brasil estão relacionados com a água, sendo as principais incidências a disenteria bacilar, cólera, febre tifóide, febre paratifóide, gastroenterite, diarreia infantil, esquistossomose e leptospirose, vindo em seguida às contaminações por poluentes químicos e derivados de diversas origens.

De um modo geral, o tratamento e a recuperação de águas contaminadas por poluentes diversos não é simples, requerendo não somente uma filtragem do ponto de vista da retenção de materiais em suspensão, como também uma ação direta por agentes biológicos ou químicos que possam interagir com os contaminantes. A separação mecânica (retenção simples de materiais) é realizada por meio de filtrações pelo escoamento confinado entre meios porosos. Neste sistema, o elemento filtrante consiste de um meio poroso composto por uma ou mais membranas (filtros) sobrepostos, com permeabilidades específicas para cada meio. O princípio básico de quase todos os filtros é a contenção fracionada ou contínua de partículas ou colóides em suspensão, pela interrupção de sua passagem por orifício de menor diâmetro que suas dimensões. Ou seja, uma filtragem por “peneiramento” na qual tem-se uma fração retida e uma fração permeada (Figura 1). Esta tecnologia, embora simples é amplamente aplicada na indústria alimentícia para a concentração de sucos e de proteínas; na separação de proteínas do sangue bovino e suíno; na dessalinização para irrigação e de um modo geral empregada no tratamento em grande escala de águas residuárias e para a obtenção de água apropriada para o consumo humano [4,5].

A eficiência desse tipo de separação é de certa forma limitada considerando a capacidade real de retenção, isto é, o volume de material retido, especialmente quando em operação em meios com um amplo espectro de tamanhos de partículas em suspensão. Outra consideração importante é que a maioria dos materiais utilizados na confecção de filtros apresenta características inertes, havendo apenas a separação mecânica sem nenhuma interação com o filtrado, ou seja, a filtragem ocorre devida à contenção física e não por uma interação direta com o contaminante.

Figura 1. Princípio de filtragem simples por retenção.

Sistemas baseados no princípio de retenção mecânica simples não são plenamente eficientes na remoção de contaminantes orgânicos, como herbicidas e demais agrotóxicos dissolvidos em meio aquoso. Uma possibilidade para elevar a ação purificadora desses sistemas é torná-los reativos, pois além do aspecto convencional de filtragem é proporcionada uma interação química ou bioquímica simultânea ao escoamento do fluido ao longo do meio poroso. Este efeito pode ser conseguido pela presença de um filme com certa atividade, crescido ou depositado ao longo das superfícies de poros do elemento filtrante, conforme esquematicamente ilustrado na Figura 2. A construção de meios com estas características é área de desenvolvimento relativamente recente no que tange à construção e testes de dispositivos de pequeno porte. Contudo, sua consecução torna-se plenamente viável tendo em vista os avanços acumulados em áreas específicas, especialmente no campo de processamento de materiais porosos e de processos biotecnológicos.

A produção de filmes ultrafinos sobre superfícies sólidas, cujas propriedades podem ser controladas em nível molecular, tem sido estudada pela Embrapa Instrumentação Agropecuária fazendo uso de técnicas que tem por base a adsorção espontânea por interações eletrostáticas. A simples imersão de um substrato sólido carregado negativamente em uma solução de um material carregado positivamente produzirá a formação de uma monocamada sobre o suporte, caracterizando a

formação de um filme. Essa metodologia tem ainda a vantagem de não requerer equipamentos ou procedimentos sofisticados.

Figura 2. Representação esquemática de um sistema de filtragem por contenção e uma interação química simultânea de um polímero.

Vários polímeros sintéticos ou naturais podem ser depositados por adsorção sobre um material poroso de forma a conferir um caráter reativo a um meio. A quitosana (CHI) e a carboximetilcelulose (CMC) são alguns dos materiais que apresentam estas características. Esses polissacarídeos apresentam diferentes graus de afinidade por cátions e ânions metálicos, por compostos orgânicos e mesmo materiais de origem radioativa ou partículas carregadas [6,7,8]. Esses materiais serão os meios ativos a serem avaliados neste trabalho. Além das propriedades específicas que os caracterizam como polieletrólitos, pois a quitosana (CHI) torna-se catiônica em meio ácido e a carboximetilcelulose (CMC) é um polieletrólito aniônico, apresentam características importantes de interesse como: hidrofiliabilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e ação antibactericida. Uma propriedade importante da CHI é ser um bom sorvente efetivo na remoção de íons metálicos de transição [9,10]. A CMC é bastante empregada como agente espessante, aglutinante e demais aplicações em indústrias alimentícias e de papel, couro, etc [8].

O principal propósito deste trabalho contudo, é confeccionar e caracterizar meios e membranas porosas simples, processadas por sinterização a partir de vidro reciclado, assim como avaliar ações conjugadas com os polissacarídeos na remoção do herbicida atrazina. A atrazina é um composto de amplo uso em escala mundial, de

difícil remoção do meio ambiente, fartamente empregada no Brasil e apresenta características altamente tóxicas, como será mais bem descrito adiante.

O estabelecimento de meios filtrantes de baixíssimo custo, ainda que com relativa eficiência, é sem dúvida de interesse e potencialmente estratégico como uma solução coadjuvante a demais técnicas de purificação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica realizada neste trabalho foi centrada principalmente em dois tópicos básicos considerados fundamentais para o entendimento conceitual das práticas envolvidas. O primeiro item enfoca conceitos de superfície e interface e o segundo item busca compreender os fundamentos envolvidos no processo de sinterização, principalmente de materiais vítreos (sinterização viscosa). Também foi realizada uma revisão sucinta sobre o herbicida atrazina (ATZ) que é o contaminante teste a ser avaliado neste trabalho.

2.1 Conceitos básicos de hidrofiliabilidade e hidrofobicidade em superfícies

2.1.1 Conceito geral de superfície e interface

Superfície e interface são definidas como regiões que apresentam uma transição de uma fase para outra, sendo considerada como uma região de descontinuidade. Os dois termos freqüentemente indicam situações distintas, porém na prática são utilizados alternadamente para definir uma ou outra. Geralmente, a designação do termo superfície é aplicada para a região entre uma fase condensada (líquida ou sólida) e uma fase gasosa ou propriamente no vácuo, entretanto, a interface normalmente é aplicada nos sistemas envolvidos por duas fases condensadas. Nos sistemas condensados, as partículas que se encontram na superfície ou na interface estão numa situação diferente das que se encontram no interior do sistema. As partículas do interior estão sujeitas a forças em todas as direções, resultando em força nula, enquanto que as da superfície possuem forças oriundas só do interior. Portanto, a força resultante do interior do sistema atua como se estivesse puxando para o interior as partículas que constituem a superfície. Desta forma, as espécies na superfície possuem um excesso de energia, denominadas de energia superficial, responsável esta pela tensão superficial dos líquidos e pela adsorção de um fluido sobre um sólido [11, 12]. Já uma superfície sólida é definida como o local de contato com o meio circundante, representando uma descontinuidade na estrutura do sólido, pois os átomos na superfície têm uma força molecular residual que não é satisfeita pelos átomos vizinhos [13].

Os fenômenos envolvidos na superfície ou interface são vários e importantes em diversas aplicações tecnológicas, como em processos de adsorção/dessorção, lixiviação e intumescimento da superfície e efeitos de segregação.

Existem vários tipos de interfaces de importância tecnológica (sólido–vapor; sólido–líquido; líquido–vapor; líquido–líquido) e os fenômenos existentes nestas são diversos e alguns complexos. Porém, esta revisão está centrada principalmente em processos de adsorção numa superfície sólida, em particular do vidro, que é o material básico utilizado no processamento das membranas.

2.1.2 Fenômenos de superfície

O processo da adsorção de átomos e/ou moléculas em interfaces sólidas é tópico de relevada importância em sistemas coloidais. Na colisão de uma molécula sobre uma superfície podem ocorrer vários fenômenos, porém se há perda de energia no processo, a molécula pode se ligar à superfície com forças de intensidade e natureza variáveis, o que depende do tipo de átomos ou espécies envolvidas [13]. Nestas condições as espécies são ditas adsorvidas. Na nomenclatura usual denomina-se o sólido como adsorvente e o material adsorvido como adsorbato, sendo que o processo de adsorção pode ocorrer de duas formas diferentes: processos de natureza física (fisissorção) e processo de natureza química (quimissorção).

A fisissorção se caracteriza por uma interação fraca entre a superfície e a espécie adsorvida (adsorbato). Este tipo de interação não envolve transferência de carga da superfície para a molécula adsorvida ou vice versa. É um processo exotérmico e o calor de adsorção está na ordem de $1 - 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ [14]. Devido à baixa energia de interação com a superfície e a inexistência de uma energia de ativação para que ocorra a adsorção, atinge-se rapidamente o equilíbrio, assim, o processo é classificado como reversível. Contrariamente, a quimissorção ocorre uma troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e a superfície, podendo ocorrer também a ruptura da molécula em átomos ou radicais, caracterizando uma interação forte entre as moléculas e a superfície sólida. Na quimissorção o processo é exotérmico, porém, o calor de adsorção geralmente é da mesma magnitude que o calor de uma reação química, da ordem de $10 - 100 \text{ kcal mol}^{-1}$ [14], sendo usualmente considerada como uma reação irreversível. Em algumas circunstâncias,

pode ocorrer um outro fenômeno denominado de absorção, ou seja, a incorporação ou a penetração de uma substância em uma outra substância. Se ambos fenômenos ocorrem simultaneamente, ou devido à dificuldade em distinguí-los, o termo sorção é utilizado. Por exemplo, no tratamento de águas residuais por carvão ativado, ocorrem os dois fenômenos, contudo o processo unitário é referido usualmente como adsorção.

Os fenômenos envolvidos em uma superfície sólida estão relacionados com as características da superfície que podem ser carregadas negativamente/positivamente, neutras, hidrofóbicas ou hidrofílicas. As membranas porosas vítreas em estudo possuem uma superfície hidrofílica, mas para determinadas aplicações tem-se a necessidade de modificar essa característica, gerando características hidrofóbicas. As características de superfície serão discutidas nos itens seguintes, buscando compreender as interações estabelecidas entre os materiais dissimilares em estudo (membranas vítreas, polímero e herbicida).

2.1.3 Mecanismos de aquisição de carga na superfície

Uma superfície sólida pode desenvolver carga elétrica principalmente em três formas [15]:

1) Reações químicas na superfície:

Muitas superfícies contêm grupos funcionais ionizáveis como: - OH, -COOH e -SH, sendo que a densidade de carga depende do grau de ionização (transferência de próton), conseqüentemente da interação com o pH de um meio. A carga elétrica de um óxido hidratado pode ser explicada pelo comportamento ácido/base dos grupos hidroxil (-OH) na superfície. No exemplo a seguir temos a representação de uma superfície hidratada de dióxido de silício (SiO₂), que é o principal constituinte dos materiais porosos processados:

Muitos óxidos e hidróxidos exibem comportamento anfótero, cujo desenvolvimento de cargas na superfície é fortemente dependente dos valores de pH. Para estes, em baixos valores de pH tem-se uma superfície carregada positivamente e

para valores alto obtêm-se uma superfície com cargas negativas. O pH cuja densidade de cargas superficial é zero denomina-se de ponto de carga zero (PZC) e o seu valor depende da estrutura cristalina do sólido, composição química e da concentração de impurezas [16]. O vidro apresenta ponto de carga zero em torno do pH = 2 [17].

2) Imperfeições nas matrizes:

Uma interface carregada pode também ser originada por imperfeições na superfície sólida e por recolocação isomórfica na matriz, como por exemplo, se no arranjo do dióxido de silício tetraedral (SiO_2) um átomo de silício (Si) é substituído por um átomo de alumínio (Al). Como o átomo de Al tem um elétron a menos do que o átomo de Si, esta substituição resulta em uma carga negativa na cadeia, como exemplificado na malha:

3) Adsorção de íons:

Uma outra forma de estabelecer uma carga na superfície é através da adsorção de uma espécie hidrofóbica ou íons surfactantes. A adsorção preferencial de um íon de “superfície ativa” pode ocorrer devido às ligações hidrofóbicas, ligação de hidrogênio ou interação de van der Waals.

2.1.3.1 Conceitos de hidrofiliidade e hidrofobicidade

A superfície de um material pode apresentar características hidrofílicas ou hidrofóbicas de acordo sua afinidade com a água. Os materiais hidrofílicos têm uma alta afinidade pela água devido à existência de grupos polares em sua superfície. Os principais grupos funcionais que conferem esta propriedade são os aminos ($-\text{NH}_2$); carboxílicos ($-\text{COOH}$), os sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$) e hidroxila ($-\text{OH}$), sendo estes que conferem a formação de uma camada ou filme de água, freqüentemente referida como *hidratação* ou *água de ligação*. Geralmente, as partículas coloidais orgânicas,

Já os materiais hidrofóbicos são definidos como aqueles que apresentam pouca ou nenhuma tendência em adsorver moléculas de água. Nestes as ligações de hidrogênio não são favorecidas e possuem uma energia superficial baixa. Exemplos de materiais hidrofóbicos são as partículas de óleo, hidrocarbonetos de cadeia longa, etc. Geralmente, os compostos orgânicos podem ser adsorvidos envolvendo a remoção da molécula do soluto da solução, portanto, a remoção do solvente da superfície sólida faz com o soluto adsorva na superfície sólida. Os mecanismos envolvidos nessa interação podem ser por ligação covalente, interação hidrofóbica, ligação de hidrogênio, efeitos estérico ou de orientação, forças atrativa de van der Waals e eletrostáticas. Muitas substâncias hidrofóbicas de baixa solubilidade em água são adsorvidas em superfícies sólidas, como os íons orgânicos de cadeia molecular longa e dipolos orgânicos são preferencialmente adsorvidos na interface solução-sólido, principalmente por causa da cadeia dos hidrocarbonetos. Porém, os íons inorgânicos simples (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^-) ainda que atraídos para a superfície sólida, permanecem em solução devida a rápida hidratação. O oposto ocorre com os íons menos hidratados (Cs^+ , cátions orgânicos e muitos ânions), pois estes adsorvem na interface em maior extensão do que os íons facilmente hidratados.

Tais considerações são baseadas na regra qualitativa de que um adsorvente polar adsorve preferencialmente o componente mais polar de uma solução não polar, enquanto que um adsorvente não polar adsorve mais o componente não polar de uma solução polar. Estas generalizações e a consequência do efeito hidrofóbico são conhecidas como a regra de Traube e dita que a tendência da adsorção de substâncias orgânicas em meio aquoso aumenta sistematicamente com aumento da massa molecular para uma série homóloga de solutos. A não ser que exista uma afinidade especial da superfície para o soluto orgânico (por exemplo, atração eletrostática), o efeito hidrofóbico é predominante na adsorção de substâncias orgânicas em superfícies de alta energia [18].

2.1.4 Materiais poliméricos em solução

Materiais poliméricos em solução são adsorvidos rapidamente sobre uma superfície sólida, pois a macromolécula ou íon polimérico pode ter muitos grupos ou segmentos que potencialmente podem ser adsorvidos sobre a superfície. Geralmente,

a massa molecular do polímero exerce influencia no processo de adsorção, porém não necessariamente na velocidade de adsorção. Também, o processo de adsorção é afetado pelo número e tipo de grupos funcionais na molécula do polímero. Por exemplo, o poliestireno é adsorvido rapidamente na superfície de sílica carregada negativamente, enquanto que o monômero não adsorve de uma solução 10^{-4} M [19]. Já a especificidade da interação química está relacionada aos grupos funcionais presentes na cadeia polimérica, tais como fosforil, hidroxil, carboxil, etc. O polímero avaliado neste trabalho é a quitosana (CHI), parcialmente catiônico quando colocado em meio ácido devido a protonação dos grupos aminos (NH_2).

De forma oposta às espécies monomoleculares é altamente improvável que todo o seguimento monomérico de uma cadeia polimérica possa estar simultaneamente em contato com a superfície ou interface. A partir de dados estatísticos (comprimento das ligações permitidas, ângulos, etc.), obtém-se a informação da existência de alguma configuração em equilíbrio que poderia descrever o comportamento médio em solução [20]. A Figura 4 apresenta um modelo de configuração para a cadeia polimérica adsorvida sobre a superfície sólida.

Figura 4. Representação esquemática do modelo de deposição dos materiais poliméricos sobre uma superfície sólida. (a) deposição de um segmento direto na superfície; (b) deposição com a formação de alças e caudas [20].

Uma das aplicações dos materiais poliméricos em solução é a estabilização ou desestabilização de partículas coloidais, cujos conceitos de alças e caudas são mais

bem compreendidos. Neste caso a estabilidade de dispersões coloidais é fortemente influenciada pela presença de polímeros adsorvidos. Pode-se estabilizar ou desestabilizar o sistema dependendo de fatores como a razão entre concentração de polímero e das partículas, os mecanismos de adsorção do polímero e o sistema de agitação, área superficial dos colóides, a carga dos polímeros e colóides, a massa molecular do polímero, etc.

A adsorção de polímeros numa superfície ou substrato pode aumentar a estabilidade de uma dispersão pelo decréscimo da força atrativa entre os colóides, aumentando a força repulsiva ou introduzindo um componente estérico ou eletroestérico de repulsão. Quando a interação polímero-polímero é termodinamicamente mais favorável que a interação polímero-solvente, as partículas recobertas tenderão a se agrupar pela interpenetração das cadeias, resultando em floculação [21, 22]. Na estabilização estérica, os polímeros devem ser fortemente adsorvidos sobre a superfície das partículas e ter alta afinidade com o solvente, favorecendo assim a solvatação das cadeias poliméricas, resultando em um estado termodinâmico de menor energia criando-se uma componente de repulsão entre as partículas pela camada polimérica [22].

As “alças” e “caudas” aqui desempenham papel importante por serem segmentos da molécula polimérica que se projetam para a solução, permanecendo solvatadas pelo líquido. Quando duas partículas recobertas por materiais poliméricos se aproximam, as alças e caudas podem, dependendo do tipo de interação com a superfície e com o líquido, proporcionar uma energia de repulsão impedindo a desestabilização. Os segmentos que se adsorvem sobre a superfície das partículas (segmentos fixos), ligando-se alguns sítios superficiais com os quais possui alta afinidade, são os responsáveis pelo ancoramento das moléculas sobre a superfície das partículas.

As alças e caudas devem apresentar grande afinidade com o líquido e uma baixa afinidade com a superfície, resultando assim na solvatação das moléculas pelo líquido. À medida que a afinidade entre o polímero e o solvente se torna mais elevada, pode resultar em uma conformação mais estendida e menos enovelada (Figura 4).

As partículas coloidais também podem ser estabilizadas pelo efeito simultâneo dos mecanismos eletrostático e estérico e quando isto ocorre denomina-se estabilização eletroestérica. Neste caso os polímeros utilizados podem se dissociar em água fornecendo cadeias carregadas tanto positiva ou negativamente que se adsorvem sobre a partícula alterando a carga da superfície.

Deve-se destacar que estes mecanismos de estabilização são válidos para sistemas nos quais o polímero está firmemente ancorado à partícula coloidal, a fim de que não ocorra a dessorção do mesmo devido a colisões. Ainda, a partícula deve estar totalmente recoberta para impedir movimentos laterais das cadeias quando a aproximação ocorre. Se não totalmente recoberta, as alças e caudas de uma cadeia podem formar “pontes” com outra partícula resultando em floculação. Na Figura 5 tem uma representação esquemática deste mecanismo via “pontes”.

Figura 5. Representação esquemática do mecanismo de floculação via “pontes” [23].

Um outro modelo para a floculação por materiais poliméricos fundamenta-se na interação eletrostática, como mostrado na Figura 6. O polímero neste caso se adsorve nos domínios de cargas opostas em relação às suas cargas, resultando um excesso de cargas associadas com o polímero [23]. Quando polieletrólitos têm uma alta concentração de cargas, provavelmente se adsorvem sobre as partículas em uma conformação mais estendida, tendo domínios com excesso de cargas localizadas.

Nestas condições ocorre atração eletrostática entre as partículas e esses domínios de cargas oposta existentes nas partículas adjacentes, resultando na formação de aglomerados.

Figura 6. Representação esquemática do mecanismo de floculação através de interação eletrostática [23].

Embora os processos de filtração aqui estudados não objetivem a formação de aglomerados ou a floculação em solução, os conceitos de adsorção de polímeros em superfícies são os mesmos, e contribuem para o entendimento de formação de filme e posterior interação com as alças.

De um modo geral, as características de uma superfície sólida podem ser alteradas para uma determinada aplicação, seja para aumentar ou evitar interações em sua superfície. Nos processos de separação e permeação de macromoléculas utilizando membranas pode ocorrer o entupimento dos poros devido ao fenômeno da adsorção. A formação de uma monocamada por adsorção pode resultar em uma redução da permeabilidade da ordem de 20 a 35% [5]. Geralmente, uma superfície hidrofílica adsorve menos fortemente que uma hidrofóbica. O vidro, como já foi citado, tem uma superfície hidrofílica. Entretanto, o caráter hidrofílico pode ser aumentado por meio de ataque nucleofílico (OH^-) às ligações siloxanas (Si-O-Si),

desta forma, após a ruptura dessas ligações, tem-se uma distribuição maior dos grupos silanois (Si-OH) em relação ao material não atacado. Na Figura 7 está esquematizada uma superfície vítrea com estes grupos.

O vidro popularmente é visto como um material inerte, porém apresenta a capacidade de estabelecer interações com diversas substâncias (água, aminas, ácidos carboxílicos, mercaptanas, etc.). Essas interações podem ser das seguintes formas: ligação de van der Waals, ligação de hidrogênio, ataque nucleófilo e eletrofílico [17]. Assim, tratamentos químicos e a introdução de grupos funcionais são facilitados devido ao caráter reativo da estrutura vítrea, principalmente pelos grupos silanóis (Si-OH) da superfície.

Figura 7. Representação esquemática da superfície vítrea com os grupos silanóis e ligações siloxanas [5].

2.2 Sinterização

Um dos objetivos principais deste trabalho foi a obtenção de materiais porosos vítreos sinterizados com porosidade controlada, que sejam apropriados ao uso como meio de filtração e/ou como suporte para imobilização de polímeros. Assim, para definir as condições de processamento procurou-se compreender as etapas do processo de sinterização, desde a conformação até o estabelecimento da microestrutura final, cujos conceitos básicos são aqui revistos.

2.2.1. Aspectos gerais da sinterização

Pós metálicos, cerâmicos ou vítreos quando compactados e aquecidos a uma temperatura, de aproximadamente a metade da temperatura absoluta de fusão, podem ser fisicamente unidos. Este fenômeno é chamado de sinterização. A sinterização pode ser genericamente definida como um processo de união entre duas ou mais partículas sem a fusão das partes decorrente da transferência de átomos de uma partícula à outra [24]. Sob o aspecto do processamento de materiais cerâmicos, nos quais o vidro se encaixa, a definição é colocada em função da remoção de poros entre as partículas, a partir da compactação inicial, acompanhada por uma retração dimensional [25]. Assim, a microestrutura resultante durante o processo de sinterização se faz pela união entre as partículas com o desenvolvimento inicial de um “pescoço”. A Figura 8 mostra o modelo hipotético da formação deste pescoço.

O crescimento do pescoço introduz mudanças importantes nas propriedades durante o processo de sinterização, sendo que o mecanismo envolvido no crescimento é um processo complexo e diretamente relacionado com a energia superficial. Pós apresentam alta área superficial e contém um excesso de energia e sendo associado a uma temperatura suficientemente alta, favorece o transporte de massa por processos difusivos pela matriz, por difusão por contorno do grão e por fluxo viscoso. O movimento de um átomo para a região do pescoço é favorecido no aquecimento pois há uma redução na energia superficial, devido ao decréscimo da área superficial total, caracterizando assim o início do processo de sinterização.

Figura 8. Representação esquemática da formação do pescoço [26].

Na difusão por ativação térmica há a necessidade de vencer um potencial de energia de ativação, necessária ao início do deslocamento atômico. No processo cerâmico, tanto a formação de vacâncias quanto o movimento de átomos depende sobre o número de átomos com energia igual ou acima da energia de ativação. O

número de átomos com energia superior à energia de ativação segue a lei de Arrhenius, de acordo com a clássica equação:

$$\frac{N}{N_0} = \exp[-E/kT] \quad (1)$$

Sendo:

N/N_0 = razão do número de átomos ativados em relação ao número de átomos total;

E = energia de ativação;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta.

Como a energia de ativação para a difusão de um átomo através de uma estrutura cristalina é caracterizada pelo “pulo” por uma barreira de energia (E) [24], assume-se que após o movimento este esteja em uma posição energeticamente similar à anterior, não havendo um ganho ou perda da energia total com a mudança de posição de um átomo, ou seja, uma barreira simétrica.

Teoricamente estabelece-se como início da sinterização quando a razão entre o tamanho do pescoço, num determinado tempo pelo diâmetro da partícula (X/R) (Figura 9) é menor que 0,3.

Figura 9. O modelo de sinterização para duas esferas [24].

Em alguns casos, uma maior pressão de compactação gera um compacto com uma maior densidade a verde (anterior a sinterização), embora no processo nem

sempre é encontrada uma relação linear entre a densidade a verde e a densidade após sinterização [24]. As principais características do compacto a verde são a composição, a densidade e o tamanho, a distribuição e o formato do pó. Parâmetros experimentais que interferem na sinterização são a composição, temperatura, incluindo, a taxa de aquecimento e resfriamento e o tempo de aquecimento. Todas estas características estão de uma forma ou de outras inter-relacionadas e devem ser consideradas isoladamente. A sinterização pode de uma ampla forma ser classificada como [27]:

- **Sinterização em estado sólido:** compreende essencialmente o mecanismo de transporte atômico em estado sólido;
- **Sinterização com fase líquida:** presença de uma fase líquida minoritária fundida no processo. A constituição dos materiais envolvidos na sinterização está no estado sólido (fração líquida < 20%);
- **Sinterização vítrea ou viscosa:** é o mecanismo que rege a sinterização de compostos amorfos, por exemplo, o vidro, também denominado durante o processo de **fluxo viscoso**.

2.2.2 Sinterização no estado sólido

Na sinterização no estado sólido, três estágios são estabelecidos, embora não existe, na prática, uma distinção clara entre esses estágios, conforme ilustrado na curva da Figura 10, usando como modelo a sinterização da alumina (Al_2O_3) [25].

1. **Estágio inicial:** envolve a formação de interface e início de formação do pescoço entre as partículas primárias, estabelecidas pela relação da Figura 9, ou seja, $X/R < 0,3$.
2. **Estágio intermediário:** há o desenvolvimento do pescoço e a porosidade decresce substancialmente.
3. **Estágio final:** os poros tendem a torna-se esféricos e são eliminados vagorosamente. Em muitos casos, a microestrutura exhibe poros isolados no interior do grão sinterizado, resultando em um decréscimo da taxa de densificação. A formação de poros isolados e esféricos indica o estágio final de

sinterização. A presença de um gás retida nos poros pode limitar a densificação nesse estágio.

Geralmente, o estágio inicial corresponde à formação da microestrutura com uma variação grande na curvatura, com poucas ou nenhuma densificação. No estágio final, há uma estabilização da densidade, cujos poros remanescentes são dificilmente removidos. A confecção de peças por sinterização de um modo geral busca elementos de alta densidade com materiais e parâmetros que procurem eliminar a totalidade dos poros, o que não é o objetivo deste trabalho.

Figura 10. Exemplificação dos estágios na sinterização de pó de alumina reativa [25].

Mecanismos de Transporte Atômico

O fluxo de átomos entre duas partículas durante o aquecimento em estado sólido pode ocorrer por dois mecanismos predominantes: i) transporte pela superfície e ii) transporte pela matriz, ilustrados na Figura 11 e brevemente comentados a seguir:

Transporte pela superfície: este mecanismo envolve o movimento atômico por deslocamento superficial, não ocasionando uma variação no espaçamento entre as massas envolvidas (sem densificação), pois o fluxo de massa se origina e termina

sobre a superfície da partícula. O movimento atômico pode ocorrer por evaporação-condensação (E-C); difusão superficial (DS) ou difusão por volume (DV). A difusão de superfície e evaporação - condensação são os dois principais mecanismos de transporte de superfície que controlam a sinterização da maioria dos materiais cerâmicos, em especial sólidos covalentes como o SiC e Si₃N₄ [25]. O mecanismo de evaporação condensação envolve a evaporação de átomos da parte convexa (energeticamente instável) do sistema para posterior condensação sobre as áreas côncavas, ou seja, na região do pescoço (energeticamente estável), não sendo este um processo determinante em sinterização em fase sólida.

Transporte pela matriz ou volume: neste o crescimento do pescoço se faz por intermédio do movimento atômico pelo interior da partícula, depositando-se na região do pescoço. Dentro desta classe, os principais mecanismos de transporte pela matriz, são: fluxo plástico (FP); difusão por contorno de grão (CG); difusão por volume (DV) e fluxo viscoso (FV), sendo este último determinante na sinterização de vidros.

Figura 11. Mecanismo de transporte pela superfície por volume [24].

As difusões por contorno de grão ou por volume são os principais mecanismos em escala atômica que levam a densificação e promovem o fluxo viscoso, se uma fase vítrea está presente.

2.2.3 A viscosidade em vidros

- **Dependência da temperatura – modelo microscópico**

Nos materiais amorfos e nos vidros em particular, a variação da viscosidade (η) é fortemente dependente da temperatura. A Figura 12 apresentam um gráfico da variação logarítmica de η em função da temperatura para um vidro silicato alcalino [26].

Figura 12. Variação da viscosidade em função da temperatura para vidro silicato alcalino ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) [26].

A ocorrência de fluxo viscoso pode ser considerada como um processo dominado por um estado de transição de maior energia, em função do incremento energético fornecido durante a sinterização. A Figura 13 dá uma idéia esquemática do modelo atômico para o fluxo viscoso. Ao considerarmos que duas camadas moleculares são separadas por uma distância λ_1 , assume-se que uma camada desliza em relação à outra, sob a ação de uma força aplicada por unidade de área (τ_t). Se Δu é a diferença na velocidade entre essas duas camadas, então por definição:

$$\eta = \tau_t \frac{\lambda_1}{\Delta u} \quad (5)$$

Figura 13. Representação esquemática do fluxo viscoso por ativação térmica [26].

Essa força por ser oriunda de pressão externa, gerada pela junção das partículas sólidas na compactação ou como ocorre no aquecimento de vidro, devido à ação da gravidade. Assumindo que no curso do movimento, os átomos na mesma camada, passa de uma posição de equilíbrio para outra, separadas por uma distancia $\lambda \approx \lambda_3$ na mesma direção do movimento.

2.2.4 Sinterização viscosa ou fluxo viscoso

A união entre as partículas de vidro se consolida no estágio inicial da sinterização, sendo que, neste caso, o pescoço se forma por mecanismos diversos daqueles inicialmente apresentados. Não há um transporte átomo a átomo na direção de menor energia e sim um fluxo viscoso produzido pela tensão superficial, neste caso mais fortemente influenciada pela dimensão dos pós.

Vejamos algumas características genéricas com respeito à influência da dimensão dos pós. Por exemplo, na Figura 14 temos duas configurações diferentes, em 14 (a), temos agregados de partículas monodispersos, sendo que no final da sinterização teremos formado uma hierarquia de tamanhos de poros, ou seja, poros

pequenos entre as partículas primárias e poros grandes entre os aglomerados. Esta condição é geral e independente do movimento viscoso. Vemos que se o compacto inicial possuir partículas de um mesmo tamanho, a sinterização, independente do mecanismo dominante, causa uma retração homogênea nos diversos grupos de poros. Então, a retração é assim inicialmente determinada pela taxa de coalescência entre partículas primárias e no estágio final pela coalescência dos aglomerados densificados [28].

Na Figura 14 (b), tem-se uma distribuição que é denominada de anárquica ou bimodal, pois apresenta um arranjo caótico de pequenas e grandes partículas. As partículas pequenas tendem, evidentemente, a coalecer mais rapidamente e são impedidas pela coalescência mais lenta das maiores. As partículas menores, dessa forma impõem uma força compressiva sobre as partículas maiores acelerando a coalescência destas partículas por movimento viscoso. Já, as partículas maiores impõem uma força contrária à imposta pelas partículas menores [28]. Ou seja, diferenças nas dimensões dos pós geram tensões que, de certa forma, estabelecem o início do fluxo viscoso no sistema.

Alguns modelos tentam quantificar estas forças e prever a taxa de densificação para os processos no qual o fluxo viscoso predomina durante a sinterização, como o conhecido modelo de sinterização por fluxo viscoso de Frenkel apresentado a seguir.

Figura 14. Representação esquemática da microestrutura. (a) hierárquica; (b) anárquica ou bimodal [28].

2.2.4.1 Modelo de sinterização viscosa de Frenkel

O fundamento da teoria de sinterização por fluxo viscoso tem como base o modelo proposto por Frenkel, em 1945 [29,30]. Este modelo considera que a energia dissipada em fluxo viscoso é igual à energia ganha pelo decréscimo da área superficial durante o processo de densificação. Existe uma diferença entre o mecanismo de fluxo viscoso e o mecanismo por difusão de volume, embora a formação também possa ser causada por processos difusivos. Na sinterização por fluxo viscoso, que ocorre nos vidros, há a necessidade de uma força para desencadear o processo, que é gerada pela tensão superficial. A definição de fluxo viscoso, segundo o modelo de Frenkel, é dada pela seguinte equação:

$$F = \eta \dot{\epsilon} \quad (14)$$

Sendo:

F = força atuante;

$\dot{\epsilon}$ = taxa de cisalhamento;

η = coeficiente de viscosidade.

Na Figura 15, temos a ilustração proposta por Kuczynski [31] que explica parte do movimento no fluxo viscoso. Se a difusão ocorre pelo movimento de átomos na direção das vacâncias vizinhas, então, no fluxo viscoso (Figura 15 a), os átomos “saltariam” preferencialmente na direção de uma força atuante (tensão superficial). A concentração média de vacâncias na matriz, no movimento viscoso, permanece constante, pois o movimento se dá como um todo. Pode ocorrer simultaneamente uma difusão interna devido ao próprio fluxo (neste caso na ausência de uma força atuante), existindo assim um gradiente de vacâncias (Figura 15 b) que proporciona o movimento dos átomos preferencialmente na direção de maior concentração de vazios.

Figura 15. Representação esquemática do movimento de átomos devido ao fluxo viscoso (a); difusão em função do próprio fluxo(b), segundo Kuczynski [31].

O modelo proposto por Frenkel, assume que a união entre duas esferas de vidro de diâmetro uniforme ocorre predominantemente por esse movimento, no qual a relação entre o crescimento do pescoço(x) e o tempo de sinterização(t) é obtida por:

$$(x/R)^2 = (3/2)(\gamma t / \eta R) \quad (15)$$

Sendo:

γ = energia superficial do material;

R = raio original das partículas;

t = tempo de sinterização;

η = viscosidade.

Pelo modelo de Frenkel, existe uma relação linear entre x^2 e o tempo t . Este modelo permite estimar de forma rápida a viscosidade a uma determinada temperatura, assumindo que a temperatura é uma função linear do tempo e que a energia de ativação e a tensão superficial são independentes da temperatura.

2.2.4.2 Considerações gerais da sinterização viscosa

O fluxo viscoso é assim caracterizado como um movimento “em bloco”, sendo que a temperatura e o tamanho das partículas tem papéis fundamentais no processo. Uma vez iniciada a sinterização viscosa, o controle externo é limitado e na prática não temos um domínio real do processo. Para a produção de peças porosas vítreas por sinterização, a obtenção de porosidade e dimensões definidas e reproduzíveis, não é possível apenas pelo estabelecimento e controle de parâmetros físicos. A introdução de uma fase não sinterizável a ser posteriormente removida, prática adotada na Técnica do Preenchimento, foi inicialmente proposta por Siebers [32], e de certa forma tira proveito das características do movimento viscoso, possibilitando o envolvimento da fase viscosa moldando os poros na peça o que permite a produção de elementos com certo controle de porosidade. Esta metodologia será empregada no processamento das membranas aqui estudadas, sendo essa técnica melhor discutida nos capítulos seguintes.

2.3 O Herbicida Atrazina

O contaminante teste a ser avaliado é o herbicida de nome comercial atrazina (ATZ) (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina). Este é uma substância tóxica, porém um dos compostos mais utilizados no controle geral de ervas daninhas, principalmente nas plantações de cana de açúcar, milho, cítricos e trigo, com uma estimativa de consumo mundial da ordem de 70.000 t por ano [33]. O herbicida atrazina faz parte do grupo das s-triazinas, que são derivados nitrogenados heterocíclicos. A maioria das triazinas é simétrica (s-triazinas), ou seja, possuem átomos de N e C alternados no anel. Na Figura 16 está a representação da molécula do herbicida ATZ, seguido de seus principais metabólitos.

A ATZ é um sólido cristalino branco e possui as seguintes propriedades físico-química [33]: massa molecular: $215,69 \text{ g mol}^{-1}$; solubilidade em água: 30 mgL^{-1} a 20°C ; pressão de vapor: $4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ a 20°C ; coeficiente de partição n-octanol/água ($\log P$) = 2,34; ponto de fusão = 174°C e o pK_a = 1,70.

Composto	R	R ₁	R ₂
Atrazina	Cl	NHCH(CH ₃) ₂	NHCH ₂ CH ₃
Deetilatrastina (DEA)	Cl	NHCH(CH ₃) ₂	NH ₂
Deisopropilatrastina (DIA)	Cl	NH ₂	NHCHCH ₃
Didealquilatrastina (DDA)	Cl	NH ₂	NH ₂
Hidroxiatrastina (HÁ)	OH	NHCH(CH ₃) ₂	NHCHCH ₃
Deetilhidroxiatrastina	OH	NHCH(CH ₃) ₂	NH ₂
Deisopropilhidroxiatrastina	OH	NH ₂	NHCHCH ₃

Figura 16. Representação da molécula de atrastina (ATZ) e de seus principais metabólitos [34].

A ATZ pura é relativamente estável e pode ser estocada por vários anos [34], apresenta alta mobilidade e persistência em águas e solos. Resíduos e metabólitos têm sido encontrados em águas subterrâneas mesmo após longos períodos da sua aplicação [35]. As ocorrências mais comuns são a hidroxiatrastina (HA); deetilatrastina (DEA), deisopropilatrastina (DIA); didealquilatrastina (DDA) e deetilhidroxiatrastina (DEHA).

Em países cuja preocupação ambiental está mais fortemente presente, com o estabelecimento de legislações mais rigorosas para controle e monitoramento de contaminantes, índices aceitáveis de pesticidas foram estabelecidos, como 0,5 µg L⁻¹ na comunidade européia e de 3,0 µg L⁻¹ nos Estados Unidos [36]. No Brasil embora ainda não se tenha um levantamento concreto do grau de contaminação causado pelo uso de defensivos, a dosagem e a manipulação correta de agrotóxicos é regulado por legislação federal (sob nº 7802/89).

Segundo a ANDEF (Associação Nacional de Defensivos Agrícolas) o Brasil gastou na década de 80, cerca de 10 bilhões de dólares com o mercado interno de

pesticidas. Destes, os mais utilizados foram a ATZ, seguidos dos inseticidas e dos fungicidas. Levantamento de 1989 acusam um total de 151.757 toneladas de pesticidas empregados em culturas diversas como soja, cana-de-açúcar, algodão, café, citros, arroz, trigo e outros [35].

2.4. Os polissacarídeos avaliados: Quitosana (CHI) e Carboximetilcelulose (CMC)

A quitosana (CHI) é um polímero natural obtido através do processo de desacetilação da quitina que é amplamente encontrada na natureza e comercialmente é extraída a partir das carapaças de alguns crustáceos (camarão, caranguejo. etc.).

A CHI e outros materiais poliméricos vêm sendo amplamente citados como agentes floclulantes com grande potencial para aplicações em processos de purificação de águas [7,37]. Em função de suas demais propriedades, incluindo solubilidade, comportamento eletrolítico, viscosidade, capacidade de formar filmes e sorção de metais, também vem sendo avaliada em outras aplicações, tais como: pré-tratamento e recuperação de proteínas e ácidos graxos de águas residuárias [8], imobilização de enzimas [38], pré-concentração de íons metálicos [9], entre outras. A CHI é um copolímero de 2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose e 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopirranose de composição variável em função do grau residual de acetilação e em meio ácido, apresenta grupos positivos (NH_3^+) devido a protonação dos grupos aminos. Na Figura 17 temos uma representação esquemática da estrutura química deste polímero.

Figura 17. Representação esquemática da estrutura da quitosana. R= H ou R= -CO-CH₃ [39]

A carboximetilcelulose (CMC) é também um polissacarídeo que em solução tem características de polieletrólito aniônico do tipo éter de celulose, solúvel em água, formando soluções homogêneas e de diversas viscosidades. A CMC é obtida a partir da reação entre a celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloraacético (ou monocloraacetato de sódio) [40]. Na Figura 18 está a representação da estrutura desse polímero aniônico. A CMC tem sido bastante utilizada como agente espessante, aglutinante e aplicações similares [40], em vários setores industriais como alimentos, papel, couro, cosméticos, etc.

Figura 18. Representação esquemática da estrutura química da carboximetilcelulose (CMC).

Em função das propriedades específicas destes polieletrólitos, a CHI um polieletrólito catiônico e a CMC um aniônico, as interações por cargas podem ser potencializadas. Esses materiais têm sido processados e caracterizados no Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP), sendo aqui eleitos para análise devido a suas propriedades de interação, assim como pela facilidade de formação de filmes estáveis por simples deposição. A principal escolha, contudo, recai na abundância e facilidade de obtenção desses polímeros, portanto promover interações com ATZ e conseqüentemente a remoção de agrotóxicos do meio aquoso torna-se extremamente vantajoso em todos os sentidos.

3. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo principal processar e caracterizar meios porosos permeáveis a partir de pó de vidro reciclado, utilizando a sinterização para a confecção de membranas com porosidade controlada. Também, realizou-se a investigação dessas membranas funcionalizadas e modificadas com a deposição dos polímeros quitosana e a carboximetilcelulose, visando avaliar a remoção de agrotóxico do meio aquoso. Os estudos foram realizados com ênfase na interação química superficial dos materiais avaliados.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Processamento dos pós de vidro

A matéria-prima utilizada na confecção das membranas porosas foi o pó de vidro transparente oriundo de material reciclado, cuja composição média, expressa em massa é SiO_2 (72,8%); Na_2O (13,2%); CaO (11,2%); MgO (0,16%); Al_2O_3 (2,13%); $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ (0,039%); K_2O (0,09%), segundo determinação da Saint-Gobain (Centro Técnico de Elaboração do Vidro).

Os pós foram obtidos a partir da fragmentação manual de garrafas transparentes, previamente limpas, seguidas de classificação em malhas: 500 Mesh (Tyler/Mesh = 32), 212 Mesh (Tyler/Mesh = 65) e 53 Mesh (Tyler/Mesh = 270). Para a confecção das membranas selecionou-se pós de granulometria entre 212 mesh (0,250 mm) e 53 mesh (0,053 mm).

4.2. Processamento das membranas

O processamento das membranas se deu por processo cerâmico seguindo a técnica do preenchimento (*filler principle*) [32], segundo seqüência apresentada na Figura 19. Dois tipos de sais (P.A.), NaCl (Synth) e MgCO_3 (Ecibra) foram independentemente avaliados como fase solúvel, não sinterizável geradora de poros.

4.2.1 Membranas processadas com cloreto de sódio (NaCl)

Adições de NaCl em 20% e 5-6% de água destilada (% em massa) foram empregadas na confecção das membranas com a presença deste sal. Após homogeneização mecânica, a mistura foi compactada em matriz de formato cilíndrico em pressões de 95 MPa. Discos compactados nas dimensões de 3,3 cm de diâmetro por 0,33 cm de espessura foram encaminhados à sinterização. Duas temperaturas de sinterização foram avaliadas: 700° e 750°C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriadas no forno. Após o ciclo de

sinterização, as membranas foram lavadas em um fluxo de água corrente por aproximadamente 24 h para solubilização da fase salina seguida de lavagens em água destilada.

Figura 19. Etapas do processamento pela técnica do preenchimento.

4.2.2 Membranas com carbonato de magnésio (MgCO_3)

Membranas porosas com adições de MgCO_3 como fase geradora de poros também foram preparadas nas proporções de 10, 15 e 20% de MgCO_3 com 5-6% de água destilada (% em massa). Após homogeneização a mistura foi compactada no mesmo formato anterior (3,3 cm x 0,3 cm).

O ciclo térmico para as peças com MgCO_3 seguiu um aquecimento primário a 400°C por 1 hora e então sinterizadas a 750°C por 1 h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera não controlada e resfriamento no forno. Após sinterização, as membranas foram submetidas ao mesmo procedimento anterior de lavagem.

O patamar de 400°C por 1 hora foi utilizado para proporcionar a decomposição MgCO_3 em MgO . A Figura 20 sumariza os ciclos térmicos

empregados no processamento das membranas com adições dos diferentes sais, a partir dos quais foram obtidas curvas de densificação.

Figura 20. Ciclos térmicos empregados no processamento das membranas com adições dos diferentes sais.

4.2.3 Tratamento químico de ativação das membranas sinterizadas e dos pós de vidro

O tratamento químico realizado nas membranas e nos materiais vítreos trata-se fundamentalmente em uma limpeza que eleva a exposição dos sítios silanóis superficiais disponíveis, favorecendo assim a adesão de agentes orgânicos através de ligações por grupos hidroxilas. Neste tratamento seguiu-se a seqüência proposta por Kern [41], conhecida como técnica “piranha”, que consiste na imersão dos materiais em uma solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3 v/v). Seguidos de limpeza no ultra-som por 1 hora. Após este período o material é exaustivamente lavado com água ultrapura, seguido de imersão em solução de $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ (5:1:1 v/v/v), levados ao ultra-som por 40 minutos e novamente limpos com água ultrapura. Os materiais tratados foram secados em dessecador contendo sílica gel.

4.3 Caracterização das membranas

4.3.1 Difratometria de raios-X

Com o objetivo de acompanhar a ocorrência de cristalização e da formação de fases decorrentes do aquecimento e da adição de sais na matriz vítrea, foram obtidos difratogramas de Raios-X (Rigaku – Modelo RU 200) em radiação $\text{CuK}\alpha$, para as seguintes condições:

1 – Pó de vidro moído sem adição de sais e amostras com adições de MgCO_3 nas proporções de 10 e 20% anterior à sinterização;

2 – Peças sinterizadas com MgCO_3 , nas proporções de 10 e 20%, anterior e posterior à remoção do sal;

3 – Peça sinterizada (MgCO_3) lavada e tratada quimicamente.

Para os materiais preparados com adição de NaCl, os difratogramas obtidos foram:

4 – Pó de vidro com adição de 50% de NaCl;

5 – Peças sinterizadas (700 e 750°C por 1 h) com 20% de NaCl

6 – Peça sinterizada (NaCl) e lavada (24 h);

7 - Peça sinterizada (NaCl), lavada e quimicamente ativada.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por espectroscopia dispersiva de raios -X (EDX)

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas para as membranas sinterizadas com 10 e 20% de MgCO_3 e para as os materiais com NaCl sinterizados e após lavagem e ativação química. Utilizou-se equipamento DSM 960 da Zeiss. As amostras foram coladas no suporte padrão e metalizadas com ouro. As distribuições elementares das diferentes regiões foram obtidas em um sistema EDX (modelo QX-2000 - Link Analytical) acoplado ao microscópio eletrônico.

4.3.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio

As diversas concentrações de sais adicionados e as condições de processamento resultam em diferentes graus de porosidade volumétrica. Essas relações foram avaliadas nas amostras descritas no item 4.3.1 por análise de porosimetria por intrusão de mercúrio. Empregou-se um porosímetro da Micromeritics modelo Pore Sizer 9320.

4.4 Caracterização superficial dos filmes poliméricos por Microscopia de Força Atômica (AFM)

A formação dos filmes ativos se deu pela imersão dos substratos tratados por 3 minutos em soluções dos polissacarídeos quitosana (CHI) e carboximetilcelulose (CMC), além de testes realizados com a enzima lisozima (LYZ). A deposição seguiu o princípio de adsorção por atração eletrostática [42], nas concentrações de 10^{-3} M para CHI e de 10^{-4} M para a CMC, ambos em pH = 3,0 e a pH = 6,4 para a LYZ. Estas condições foram escolhidas por estabelecerem a forma polication para a CHI e a LYZ em solução e a forma de poliânion para a CMC, possibilitando assim a formação de filmes alternados por simples atração de cargas.

A morfologia resultante dos filmes formados foi avaliada por Microscopia de Força Atômica (AFM). Em função das limitações apresentadas pelo sistema de varredura por AFM tornou-se inviável a análise *in loco* no suporte poroso. Assim, para caracterizar a deposição dos compostos sobre as superfícies vítreas, os depósitos foram simulados em lâminas planas de vidros (Microscope slides – TEGET) de composição similar a das membranas e em procedimentos de deposição idênticos. As lâminas foram previamente ativadas, segundo tratamento descrito no item 4.2.3.

Após o período de imersão as lâminas foram lavadas em solução de ácido clorídrico a pH = 3,0 e secas por meio de uma linha de ar (ventilador). Foram obtidas as seguintes montagens: i) filme de CHI; ii) filme composto por uma

camada de CHI e outra de CMC; iii) filme composto por CHI/CMC e uma terceira camada de LYZ. A CHI utilizada é de origem Fluka Biochemika ($750.000 \text{ g mol}^{-1}$ e o grau médio de desacetilação de 83,5%), segundo dados do fabricante e a massa molecular média da forma cloridrato é $198,6 \text{ g mol}^{-1}$ (20% resíduos acetilados). Esta quitosana também foi caracterizada em outro trabalho, o grau de acetilação obtido foi de 18,6%, a viscosidade intrínseca igual a 1045 e massa molecular média foi de $29 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ [43]. A CMC empregada possui uma massa molecular média de 222 g mol^{-1} (75 % $\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$).

A cada material depositado, repetiu-se todo o procedimento (imersão, lavagem e secagem) para deposição subsequente. Os filmes foram mantidos em dessecador contendo sílica gel até o momento da análise da superfície. As imagens foram geradas por um microscópio de força atômica (TopoMetrix Discover modelo TMX2010) no modo não-contato. Foram utilizadas agulhas de nitreto de silício modelo 1660 TopoMetrix e os resultados analisados por programa TOPOSPM.

4.5 Testes de remoção

Como o objetivo do processamento desses materiais compostos é avaliar uso potencial como elementos interativos com contaminantes orgânicos, em especial agrotóxicos. Testes de filtragem pela passagem pelas membranas ou simples contato com o herbicida atrazina (ATZ) em meio líquido foram realizados. Em uma primeira análise, os polissacarídeos e a proteína foram avaliados depositados sobre pós de vidro na condição moída, sem a etapa de sinterização ou a presença de sais. Este teste consistiu em estabelecer um meio permeável pelo acondicionamento de duas frações distintas de pós em uma coluna. 20 gramas do pó de vidro, previamente ativado, foram posicionados sobre pós de granulometria maiores (Tyler 32), igualmente ativados. Estes serviam como sustentação para o pó mais fino na coluna. Três colunas foram preparadas para obtenção de dados comparativos.

A cada coluna adicionou-se 35 mL das soluções de CHI, CMC e LYZ separadamente. O tempo de permanência de cada soluções em cada etapa foi de 20 minutos. Após esse período, toda a solução contida na coluna foi escoada para em seguida adicionar o novo material a ser depositado, sendo todo procedimento repetido. A seqüência obtida foi à mesma avaliada por AFM, ou seja: i) colunas com pó ativado sem depósito; ii) colunas com filme de CHI; iii) colunas com filme composto por uma camada de CHI e outra de CMC e iv) colunas com filme composto por camadas de CHI/CMC/LYZ. Após a formação desta seqüência de filmes as colunas foram lavadas com água deionizada para retirada de excessos. Para avaliar a interação com o herbicida foram passados 200 mL de uma solução diluída de atrazina (ATZ) a uma concentração de $6,0 \text{ mgL}^{-1}$, preparada a partir da solução estoque (25 mgL^{-1}). A vazão foi de aproximadamente 35 mL/min . A representação esquemática do sistema utilizado nestes ensaios de filtração está ilustrada na Figura 21.

Figura 21. Esquema da montagem da coluna dos ensaios de remoção para os experimentos com pós de vidros ativados quimicamente e filmes depositados.

As concentrações de ATZ, tanto inicialmente e quanto após a passagem foram determinadas por espectroscopia eletrônica no comprimento de onda de 223 nm, correspondente ao comprimento de máxima absorbância da ATZ [44]. As medidas tiveram por base a curva de calibração (Figura 22) previamente estabelecida para concentrações conhecidas. Utilizou-se espectrofotômetro Hitachi modelo U-110.

Figura 22. Curva de calibração do herbicida ATZ.

Pós de vidro ativados e sem depósitos também foram avaliados em colunas distintamente equilibradas em meio ácido (solução de HCl a pH = 3,0) e equilibradas com água deionizada. Após a secagem completa dos pós, foram adicionados 100 mL de uma solução de ATZ da seguinte forma: i) para colunas equilibradas em meio ácido, solução de ATZ na concentração de 1,0 mgL⁻¹ (pH= 3,0) e ii) para colunas equilibradas em meio aquoso, com solução de ATZ na concentração de 1,0 mgL⁻¹ (pH= 5,3).

Após a separação, amostras dos pós foram transferidos para uma placa de petri, protegidos da luz e deixados secar a temperatura ambiente, para posteriormente serem analisados por espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer, modelo Paragon 1000. A faixa espectral utilizada foi à compreendida entre os números de onda 4000 e 400 cm^{-1} , sendo utilizada resolução de 4 cm^{-1} . Seguiu-se os procedimentos convencionais de preparação de pastilhas das amostras para análise em espectrofotometria de infravermelho com meio aglutinante de KBr.

4.5.1 Análise da interação dos filmes depositados sobre membranas sinterizadas

Membranas processadas com NaCl, sinterizadas a 750 °C, tiveram a interação avaliada de forma similar em relação ao herbicida ATZ. As membranas ativadas sem depósito foram equilibradas em soluções do respectivo pH de cada material a ser depositado, até leitura praticamente constante, ou seja, equilibradas a pH = 3,0 para depósito de CHI e CHI/CMC e em água deionizada para os filmes conjugados de CHI/CMC/LYZ.

A deposição se deu pelo procedimento adotado, com imersão isolada em cada solução diluída dos polissacarídeos (10^{-3} M e pH = 3,0) e da proteína (10^{-4} M e pH = 6,4) por 20 minutos. Para avaliação da filtragem, foi confeccionado um sistema de colunas em acrílico cujas membranas após secagem eram isoladamente coladas em suportes plásticos (PVC) e acondicionadas ao longo da coluna. Foram filtrados 200 ml de solução do herbicida a uma concentração de 3,0 mgL^{-1} em cada coluna com os respectivos meios filtrantes. As Figuras 23 e 24 detalham a coluna e a montagem final.

Figura 23. Esquema do sistema de filtração idealizado para os experimentos com membranas sinterizadas.

Figura 24. Detalhes das membranas fixadas no suporte e das colunas de filtração.

4.5.2 Variações das condições experimentais dos ensaios de remoção

Modificações nas condições de montagem experimental nas colunas de filtração foram conduzidas com o objetivo de avaliar e otimizar as condições de interação da CHI e da CMC. Colunas conjugadas, com disposição de duas membranas e um região de partículas não consolidadas em posições intermediárias foram montadas. Descrevemos aqui essas condições examinadas.

4.5.2.1 Avaliação da interação da atrazina com os filmes de CHI e CMC em colunas compostas

Neste ensaio a filtração de uma solução do herbicida ATZ foi realizada em colunas montadas nas seguintes condições:

- **Coluna n. 1:** composta somente de uma membrana ativada;
- **Coluna n. 2:** composta por duas membranas separadas por 30 g de pó de vidro. Todos os materiais foram previamente ativados quimicamente e equilibrados em solução de ácido clorídrico;
- **Coluna n. 3:** condição da coluna 1 com filme de CHI depositado;
- **Coluna n. 4:** condição da coluna 2 com deposição de CHI.

Figura esquemática da coluna compostas (condição 2) está apresentada na Figura 25.

A deposição se deu por saturação do meio com solução de CHI por 40 minutos. Após esse tempo, a solução foi esgotada, sendo o volume substituído por solução aquosa a $\text{pH} = 3,0$ (HCL). A solução de atrazina filtrada foi de 200 mL a uma concentração de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$, ajustadas para um valor de $\text{pH} = 3,0$ com uma vazão de 10 mL/min. Tanto as concentrações iniciais como as resultantes do processo de filtração foram analisadas por espectroscopia de ultravioleta (UV).

Figura 25. Disposição das membranas e meio intermediário nas colunas compostas.

Para os ensaios com filmes de CMC, a mesma sequência de colunas foram empregadas. Como no pH de trabalho, isto é $\text{pH} = 3$, a CHI é positiva e a CMC negativa, as deposições seguiram a sequência: membrana ativada (-) $\rightarrow$ CHI $\rightarrow$ CMC. A passagem da solução contaminada com o herbicida seguiu o procedimento descrito acima.

4.5.3 Avaliação complementar da interação entre superfície vítrea e ATZ

Para uma melhor avaliação das interações entre a superfície vítrea (ausente dos polímeros) com a ATZ, alguns experimentos adicionais foram conduzidos. Membranas processadas com 10% MgCO_3 e com 20% de NaCl, sem depósitos, foram equilibradas em solução de ácido clorídrico $\text{pH} = 3,0$ ou em água ultrapura. Após secagem a cada membrana foi adicionado 100 mL de uma solução de ATZ e agitadas moderadamente por um período de 24 horas. As concentrações das soluções de herbicida avaliadas foram 3,0 e 1,0 mg L^{-1} a $\text{pH} = 3,40$. Após o período de equilíbrio, as membranas foram retiradas e as soluções sobrenadantes analisadas por espectroscopia de ultravioleta. Análise similar foi realizada com as

membranas processadas com 10% de MgCO_3 para as concentrações de atrazina: 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mL^{-1} .

Espectros foram obtidos por espectrofotometria de absorção na região do infravermelho na geometria de transmissão para as membranas processadas com 20% de NaCl e com 10% de MgCO_3 . Também na geometria de refletância difusa para a membrana processada com NaCl (700°C). Sendo as varreduras realizadas em duplicatas para os espectros de transmissão. Os espectros de refletância foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer, modelo Paragon 2000 e analisadas as duas faces das membranas.

4.6. Avaliação da interação do herbicida com os polieletrólitos em solução

Assim como a interação entre o herbicida e a superfície vítrea foi investigada, foram conduzidas análises entre a ATZ e soluções dos polissacarídeos em meio aquoso, isto é, na condição não imobilizada. Nestes ensaios, soluções dos materiais poliméricos foram adicionadas em 200 ml de solução de ATZ (concentração de 3,0 mgL^{-1} e a $\text{pH}= 4$) e mantidos sob agitação moderada por 24 horas na temperatura ambiente. Para controle do experimento, frasco contendo isoladamente solução de ATZ foi mantido sob agitação pelo mesmo período para referência dos ensaios. Todos os recipientes foram vedados para evitar o efeito da luz. As massas dos polissacarídeos avaliadas foram 30; 60; 90; 130 e 160 mg de CHI e 30; 60; 70; 90; e 120 mg de CMC. Após o período de equilíbrio foram retirados 2,0 mL de cada frasco e analisados por espectroscopia de ultravioleta. Compostos com 30 mg dos polissacarídeos foram igualmente analisados após passagem pelas membranas.

Foram obtidos espectros das seguintes condições: i) ATZ após o período de 24h; ii) ATZ-CHI e ATZ-CMC após interação de 24 h e iii) após passagem por membrana.

4.7 Caracterização das interações com CHI

4.7.1 CHI-Superfície vítrea

A deposição da CHI sobre as membranas vítreas foi objeto de análise por espectrofotometria de infravermelho. As análises se deram após equilíbrio em uma solução de CHI a 10^{-3} M e pH = 3,0, nos períodos de 40 minutos e 24 h sob agitação moderada. Foi utilizada a CHI purificada na forma neutra [45]. Após a retirada das membranas, porções de soluções remanescentes de CHI foram congeladas, liofilizadas e as pastilhas de KBr foram conformadas de acordo com o procedimento seguido. A aquisição dos espectros foi conduzida para avaliar se as soluções remanescentes após os respectivos períodos de equilíbrio pudessem apresentar indícios de uma interação com a superfície vítrea.

Os espectros de refletância também foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer, modelo Paragon 2000. Sendo analisado os dois lados das membranas. As análises se deram após o período de equilíbrio de 24 h.

4.7.2 CHI-ATZ

A análise das interações entre a CHI e ATZ foram realizadas na condição de pó e na forma de solução. Para a primeira adicionou-se CHI em uma solução de ATZ de forma que a relação de massa fosse 100:1 e 200:1. O pH da solução da ATZ não foi ajustado e colocadas em equilíbrio por 24 h sob agitação moderada. Após este período, as amostras foram liofilizadas e as pastilhas foram preparadas. O espectro da CHI foi obtido a partir de uma mistura de 40 mg do pó de CHI (purificada na forma neutra) com 120 mg de KBr e mantidas em estufa a 80°C por um período mínimo de 12 h [46]. A faixa espectral varrida está entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

Para a interação com a CHI em solução um volume determinado de solução foi misturado a solução diluída do herbicida ATZ, de forma que a relação

massa CHI-ATZ fosse 300:1. Os volumes necessários da solução do herbicida foram ajustados para um valor de $\text{pH} = 3$ e a $\text{pH} = 4$. As misturas (CHI+ATZ) foram colocadas em equilíbrio por 24 horas sob agitação moderada. Após este período as amostras foram liofilizadas e confeccionadas pastilhas para obtenção dos espectros de FTIR. Espectros de dissoluções nas proporções CHI-ATZ (relação massa) de 100:1; 200:1 e 300:1 equilibradas por 24 horas sob agitação moderada também foram obtidos.

4.8 Análises das composições superficiais por espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

As análises complementares por espectroscopia de fotoemissão por Raios-X (XPS) foram realizadas nas superfícies após adsorção da quitosana e do herbicida atrazina. Através do sistema XPS torna-se possível obter a relativa proporcionalidade dos elementos na superfície estabelecendo proporção de composição atômica (AC %) nas diversas condições experimentais avaliadas neste trabalho. Foram analisadas as seguintes condições: i) superfície sinterizada (NaCl a 700°C) funcionalizada; ii) superfície sinterizada após interação com o herbicida ATZ; iii) membrana com filme de CHI depositada e iv) membrana com filme de CHI após interação com ATZ. A interação com ATZ se deu por imersão em solução do herbicida a uma concentração de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ a $\text{pH} = 3,0$ durante 24 horas, sob agitação moderada.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram realizadas em sistema da Perkin Elmer Physical Electronics, modelo PHI 5400 (fonte de magnésio 1258 eV, 15 kV, 300 W, ângulo de coleta de elétrons de 45°). Os espectros de XPS foram varridos na faixa de energia de ligação de 0-1000 eV, com uma resolução de 1,0 eV, energia de passagem foi fixada em 89,45 eV. A composição atômica da superfície foi calculada utilizando-se o software baseado na intensidade do pico corrigida por fatores de sensibilidade atômica.

4.9 Isoterma de adsorção do herbicida atrazina sobre as superfícies vítreas por cromatografia gasosa

Com o objetivo de melhor avaliar as interações que ocorrem entre a ATZ e as superfícies vítreas, ensaios investigatórios por cromatografia gasosa foram realizados. As condições de equilíbrio foram as mesmas anteriores com membranas processadas com 20 % de NaCl. Após o equilíbrio a solução sobrenadante foi adsorvida em coluna C-18 (previamente ativada com acetato de etila) e posteriormente foi analisada por cromatografia gasosa (Hewlett Packard 5890, série II). A coluna capilar utilizada é de polidimetilsiloxano com ligações cruzadas. A sequência de procedimentos iniciou-se com a ativação da coluna por passagem de 20,0 mL de acetato de etila e injeção de 20,0 mL de água ultrapura. Amostra do herbicida ATZ analisada foi 10,0 mL, sob vácuo não controlado.

A eluição se deu com 10,0 mL de acetato de etila e o detector empregado foi o detector para fósforo e nitrogênio (NPD). A temperatura de injeção e detecção foi de 300°C e o volume injetado foi de 2 µL. Gás de arraste: hidrogênio sob um fluxo de 1,0 mLmin⁻¹. A coluna C-18 foi recuperada pela passagem de 20,0 mL de hexano, adicionou-se após o uso do solvente, 20,0 mL de acetato de etila seguido de 20,0 mL de metanol.

4.9.1 Determinação da curva de calibração

Para determinação quantitativa das análises, obteve-se a curva de calibração para o herbicida (Figura 26) para diversas concentrações de ATZ, indicando ótima correspondência entre concentrações injetadas e detectadas por cromatografia.

Figura 26. Curva de calibração para a determinação por cromatografia gasosa das concentrações das soluções de atrazina.

De uma forma geral os procedimentos adotados nas análises por cromatografia gasosa estão resumidos na Figura 27.

Figura 27. Representação esquemática do procedimento geral para análise por cromatografia gasosa.

4.10 Testes de remoção de cádmio por filtração em filmes de CHI depositado sobre a membrana vítrea

A CHI é amplamente citada como um bom adsorvente para metais [47,48] e aqui esta capacidade foi avaliada na interação com Cd por passagem de uma solução de nitrato de cádmio por membranas com filme depositado. Foram utilizadas as membranas com NaCl (700°C) para a deposição da CHI (a partir de uma solução 10^{-3} M a pH = 3,0) por 40 minutos, seguido de lavagem em solução ácido clorídrico pH = 3,0, secas e acopladas no sistema de filtração (Figura 24). Membranas sem deposição serviram de referência aos ensaios.

Inicialmente passou-se 10 mL de solução de HNO_3 $1,4 \text{ Mol L}^{-1}$, seguido de lavagem com água ultrapura e então filtrados em seguidas (2 vezes) 50 mL de uma solução de Cd ($100 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,0) separadamente em cada coluna. Após as filtrações passaram-se novamente 10 mL de solução HNO_3 $1,4 \text{ Mol L}^{-1}$ (2 x) para avaliar a dessorção do Cd. A concentração adsorvida foi obtida por balanço de massas (Concentração Inicial – Concentração Final), determinadas por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Processamento das membranas porosas

5.1.1 Aspectos gerais

Com o uso da técnica de preenchimento espera-se que a constituição da estrutura porosa seja razoavelmente controlada pelo envolvimento da fase solúvel pelo vidro aquecido durante a sinterização viscosa. Nestas condições, como será mais bem caracterizados e discutidos adiante, o formato e aglomerações do sal desempenham papel importante na conformação dos poros durante o processo. Na prática, a técnica faz uso das características do fluxo viscoso para estabelecer peças com porosidades de certa forma pré-definidas. A Figura 28 ilustra o princípio da formação de poros por este princípio. Neste processo, o controle da temperatura não é fundamental somente para o estabelecimento de um movimento viscoso apropriado, mas igualmente importante na introdução ou não de cristalinidade na estrutura o que altera as condições de sinterização.

Figura 28. Ilustração esquemática do mecanismo de formação de poros pela técnica do preenchimento: em (1) compacto com presença do sal; (2) ao longo do aquecimento e (3) após a remoção do sal.

5.1.2 Avaliação das densidades sinterizadas

Na Figura 29 temos apresentada a curva de densificação em função do tempo de aquecimento para membranas processadas com adições de NaCl, na qual pode-se observar claramente os diversos estágios de sinterização. A densidade no caso do vidro, atinge um máximo experimental logo nos primeiros minutos de sinterização, indicando a rapidez do processo no mecanismo de fluxo viscoso. Esses valores

reafirmam o difícil controle, por parâmetros externos, de uma estrutura definida na ausência de fase controladora de poros.

Figura 29. Curva da densidade para a membrana processada com 20% de NaCl

Na Figura 30 temos a mesma evolução para a sinterização com 20% de MgCO_3 . Nesta temos dois patamares térmicos (400 e 750°C) mostrando uma maior influência do tempo na variação da densidade. Em função deste ciclo térmico maior, o estágio intermediário estende-se de 50 até 150 minutos, com máxima densidade alcançada acima de 150 minutos. Comparando as curvas de sinterização, nota-se que a membrana com carbonato de magnésio é mais densa, em função principalmente de uma menor granulometria do sal inicial e das reações que tomam lugar durante o aquecimento.

Ambos materiais contudo, foram empregados como elementos porosos, plenamente sinterizados com densificação máxima obtida dentro dos procedimentos experimentais adotados.

Figura 30. Curva da densidade para a membrana processada com 20% de MgCO_3

5.2 Caracterização das membranas

5.2.1 Difratometria de raios-X

A técnica de preenchimento, como já citada, está baseada no movimento viscoso ao longo da temperatura, sendo que a cristalinidade induzida termicamente e/ou a formação de fases por interação com os sais pode interferir neste processo. Alterações de fases foram assim qualitativamente acompanhadas por difratograma de raios-X nas diversas etapas do processo. Temos na Figura 31 as alterações nos difratogramas decorrente da sinterização do vidro, na ausência de sais, cujo espectro (a) apresenta a condição amorfa do pó anterior à sinterização e no difratograma (b) a mesma amostra após o aquecimento. A comparação permite observar uma redução da característica amorfa do vidro, com a presença de picos da fase identificada como cristobalita, um polimorfismo do dióxido de silício (SiO_2). Este resultado é esperado e assumido como não determinante nas características superficiais almejadas para o meio filtrante.

Figura 31. Difratomogramas de raios-X do compacto antes e após sinterização, ausente de sais. Em (a) banda amorfa do pó de vidro e em (b) após a sinterização com a formação da fase cristobalita. Radiação $\text{CuK}\alpha$.

Na Figura 32 temos a comparação dos difratogramas da amostra do pó de vidro com 50% de NaCl anterior ao aquecimento. O difratograma do pó de vidro moído em 32 (a) está colocado para comparação. Os picos que aparecem foram identificados como correspondendo ao NaCl. A presença de banda amorfa correspondente ao pó de vidro ficou neste caso reduzida pelas intensidades proporcionais.

Figura 32. Difratomogramas de raios-X. (a) vidro moído anterior a sinterização; (b) pó de vidro mais 50% de NaCl anterior a sinterização.

Na Figura 33 estão os resultados para o ciclo de processo para as membranas com 20% de NaCl, sinterizadas a 750 °C. Em (a) está colocado, a título de comparação, o difratograma de membrana processada sem sal. Em (b) temos a sinterizada com NaCl, em (c) esta após lavagem em água para remoção de fases solúveis e finalmente em (d) após tratamento químico de químico.

Observamos que o sal promove um volume de cristalização considerável (cristobalita), o que não é observado sem a presença de NaCl. Após a solubilização em água, e conseqüente remoção do NaCl, a característica amorfa fica novamente significativamente visível no espectro, embora picos identificados como do NaCl ainda permaneçam no difratograma. Com o tratamento químico (d), a totalidade das fases solúveis é removida, resultando em uma membrana com matriz vítrea e porções de fases cristalinas.

Figura 33. Difratogramas da membrana sinterizada a 750°C. (a) membrana processada sem a presença de NaCl; (b) membrana sinterizada com 20% NaCl; (c) membrana sinterizada após a remoção do sal e (d) membrana após a ativação química. **Identificação:** * = NaCl; O = SiO₂

Na Figura 34 estão apresentadas as mesmas seqüências para membranas sinterizadas a 700°C. Os resultados são idênticos, com a diferença que para essas a solubilização da fase salina em água aparenta ser completa.

Figura 34. Difratomogramas da membrana com 20% NaCl sinterizada a 700°C. (a) membrana sinterizada; (b) membrana sinterizada após imersão em água por 24 h (c) membrana após a ativação química e (d) membrana processada sem a presença do NaCl. **Identificação:** * = NaCl; ○ = SiO₂

Esses resultados, principalmente os observados para a membrana sinterizada a 700°C são importantes, pois estabelecem a neutralidade do NaCl como agente gerador de poros e comprovam que o tratamento ácido atua somente superficialmente, não alterando características estruturais. Alterações dos ângulos e/ou comprimento das ligações (Si-O-Si), assim como hidratação e remoção de demais fases são passíveis de ocorrência no processo, porém não detectáveis por difratometria de raios-X.

Além do NaCl, investigamos também o MgCO₃ como fase geradora de poros. Este foi selecionado em função de algumas características específicas como insolubilidade em água e etanol e solubilidade em meio ácido [49]. O MgCO₃ é encontrado comercialmente em distribuição de tamanhos bastante fina e homogênea,

se decompõe a temperaturas ao redor de 350°C. Outro fator importante é que após a sinterização, teoricamente todo o carbonato será transformado em óxido de magnésio (MgO), sendo este solúvel em água [49]. As difrações correspondentes à sequência de processamento com 10% MgCO_3 estão na Figura 35. Em 35 (b) temos o compacto com 10% de MgCO_3 conformado, anterior a queima, revelando a estrutura cristalina do carbonato de magnésio. A Figura 35 (c) apresenta os padrões após o ciclo de sinterização, com alterações nas fases difratadas. Reação decorrente do aquecimento entre 350-400 °C, correspondente a decomposição do MgCO_3 em $\text{MgO} + \text{CO}_2$ deve estar presente. O óxido de magnésio (MgO) é um composto de baixa solubilidade em água e o CO_2 é eliminado no processo e pode interferir na formação dos poros. Não foi possível, porém, uma clara identificação dos picos correspondentes a estrutura do óxido de magnésio (MgO).

Figura 35. Difratomogramas de raios-X das membranas processadas com 10% de MgCO_3 . (a) pó de vidro; (b) peça conformada, anterior a sinterização, os picos identificados correspondem à estrutura do MgCO_3 ; (c) após o processo de sinterização; (d) membrana sinterizada após o fluxo de água; (e) membrana sinterizada e ativada quimicamente.

Identificação: * = SiO_2 ; ○ = $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$; ● = $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Nota-se pelos resultados que algumas das fases formadas durante a sinterização são removidas ou transformadas em fases hidratadas durante o procedimento da lavagem dos materiais. Pela Figura 35 (e) constata-se que, diferentemente do que ocorre nos materiais processados com NaCl, o tratamento químico introduz mudanças na estrutura sinterizada com MgCO_3 . Estas são detectadas pela presença de vários picos de baixa intensidade nos difratogramas. As principais fases são os silicatos cristalinos, tais como o $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, o $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, e o SiO_2 , identificados nos difratogramas.

Na Figura 36 temos os difratogramas das amostras com 20% de MgCO_3 . A seqüência das difrações foi a mesma das amostras com adição de 10% de MgCO_3 , sendo que as mesmas fases podem ser identificadas. Um pico mais intenso a $2\theta = 43,5$ foi identificado como a estrutura de silicato de sódio-cálcio $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Figura 36 (c).

O processamento de materiais com poros abertos, seguindo o princípio do preenchimento, depende evidentemente das características do pó de vidro e da composição dos sais inorgânicos utilizados na conformação dos poros. O sal pode apresentar um comportamento inerte ou ocorrer uma reação química com a matriz vítrea. Observamos que os dois eventos são então passíveis de ocorrência quando da confecção das peças vítreas pela técnica de preenchimento, ou seja, a cristalização devido aos efeitos térmicos e aqueles proporcionados por uma reação química.

Temos que há a formação de fase cristalina devida apenas a efeitos térmicos que resultam na formação da fase cristobalita. Esta mesma fase é inalterada com adição de NaCl, indicando a inatividade deste sal. Por outro lado, para as amostras processadas com MgCO_3 , que é um composto mais fino e melhor se distribui na matriz, fases intermediárias são produzidas durante o processo de aquecimento. Obviamente, o carbonato de magnésio reage com a matriz vítrea, promovendo a formação de novas fases como silicatos e compostos óxidos.

Figura 36. Difratomogramas de raios-X das peças com 20% de MgCO_3 . (a) pó de vidro sem a adição do sal; (b) peça conformada, anterior a sinterização, os picos identificados correspondem à estrutura do MgCO_3 ; (c) após o ciclo térmico; (d) peça sinterizada após fluxo de água; (e) peça sinterizada após ativação química.

Identificação: * = SiO_2 ; ○ = $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$; ● = $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

As fases geradas pela presença do MgCO_3 podem estar sendo hidratadas durante a etapa de lavagem com subsequente remoção durante a ativação ácida. Isto é mais bem observado para a fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ que é praticamente removida da matriz pelo procedimento de lavagem. Os materiais finais com carbonato têm uma estrutura mista na qual se identifica vidro amorfo residual, a estrutura cristobalita e a fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$.

5.2.2 Caracterização estrutural por MEV

5.2.2.1. Membranas processadas com NaCl - Sinterização a 700°C

A Figura 37 apresenta uma série de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de regiões distintas de amostras processadas com 20% de

NaCl (700°C/1 h) e ativadas quimicamente. Podemos observar que a estrutura resultante é composta por morfologias distintas com regiões de aspecto aparentemente liso e áreas corrugadas. A porosidade de um modo geral apresenta-se distribuída irregularmente pela estrutura, não sendo possível identificar pela análise de imagens da superfície uma característica predominante de poros.

Na sinterização do vidro, como previamente citado, há o predomínio do mecanismo de fluxo viscoso, que uma vez iniciado torna difícil o controle experimental do processo. Mesmo com o uso da técnica do preenchimento espera-se encontrar na estrutura final uma combinação de poros resultantes de mecanismos diversos, ou seja, poros gerais resultantes da interrupção térmica, sem influência de sais; poros formados pela retração de gases ou por estágio final de sinterização, que geralmente são isolados e de formato esféricos e os poros decorrentes do envolvimento e solubilização dos grãos de sais, como os esquematizados na Figura 28.

A superfícies das membranas apresenta certa heterogeneidade estrutural decorrente do empacotamento irregular dos pós nessa região e da ação imediata da pressão de compactação. A estrutura torna-se consideravelmente mais homogênea no interior da peça. O vidro utilizado é do tipo silicato alcalino apresentando o ponto de amolecimento (softening point) entre 536 – 696 °C [50,51], temperatura que indica o início de movimento viscoso. A temperatura de sinterização aqui empregada está neste intervalo e análise estrutural indica características claras de sinterização viscosa, como aspectos de fluência de material e arredondamento de contornos.

A matriz vítrea após a sinterização tem aspecto predominantemente liso indicando a contigüidade da estrutura com ausência visual de contornos de grãos (Figura 37 (b) e (c)). A distribuição e a conectividade entre os poros são fatores determinantes em processos de filtração e estas características podem ser mais bem observadas em regiões internas das membranas como a mostrada na Figura 37 (d), confirmando o uso da técnica do preenchimento como metodologia apropriada para um controle mínimo sobre a formação de poros durante a sinterização.

Figura 37. Micrografias (MEV) para as membranas sinterizadas com 20% de NaCl. Aspectos gerais da estrutura: (a) aspecto da superfície da membrana; (b) região de poros circulares na matriz vítrea, decorrente de sinterização sem interferência do sal, predominante nas regiões periféricas da amostra; (c) detalhe de poro formado pela presença de sal, cujo aspecto suave dos contornos da matriz indica sinterização viscosa; (d) secção fraturada apresentando uma maior homogeneidade estrutural e alta conectividade entre os poros no interior da membrana.

Uma análise mais detalhada e seletiva dos poros que constituem a maioria da estrutura sinterizada, confirma o modelo da Figura 28. A solubilização do sal após a sinterização provoca poros que são moldados pelos formatos dos grãos de sal. O NaCl possui rede primária cúbica sendo que grãos e aglomerados tendem a apresentar empacotamentos com faces planas e paralelas. A Figura 38 apresenta o aspecto do sal utilizado como formador de poros.

Figura 38. Micrografia do pó de sal utilizado como agente não sinterizável. No destaque duas ampliações que mostram exemplos de cristais de NaCl com faces predominantemente planas.

As fotomicrografias da Figura 39 apresentam exemplos claros de poros formados pela remoção do sal da matriz sinterizada.

Figura 39. Poros com predominância de faces regulares, decorrentes da remoção de sal da estrutura sinterizada.

A formação de poros com características planas vai de encontro ao uso dessas membranas, uma vez que o objetivo de sua confecção é empregá-las em reações de interface, ou seja, como suportes para formação de filmes poliméricos ou para interações com contaminantes químicos. Assis & Claro [52] demonstraram que a distribuição de poros de formatos regulares em meio filtrante pode elevar o “tempo de residência” do permeado no meio, ou seja, o grau de interação entre o líquido e a superfícies de poros é incrementado pelo aumento da tortuosidade proporcionada por poros regulares na estrutura, conforme o modelo da Figura 40.

Figura 40. Condição hipotética da distribuição aleatória de poros com faces paralelas aleatoriamente distribuídos na estrutura. Em (A) ilustra o aumento do caminho devido à tortuosidade proporcionando uma maior tempo de residência do permeado na estrutura (B).

A maioria dos poros na estrutura que não foram gerados pela presença de sal apresenta uma morfologia distinta. Esses normalmente estão situados nas regiões periféricas das peças ou nas paredes dos poros maiores e apresentam baixas ou nenhuma conectividade. A Figura 41 exemplifica esses poros em uma série de micrografias. Embora contribuam para a medida de porosidade volumétrica, não apresentam características ideais de filtrações como as conseguidas pelos gerados pelo princípio do preenchimento.

Figura 41. Estrutura de poros formados pela sinterização sem a presença de sal, diferindo dos gerados pela solubilização do NaCl.

Temos na Figura 42 uma série de fotomicrografias com detalhes de superfícies de fratura de membranas processadas com NaCl. De um modo geral essas estruturas não diferem das apresentadas anteriormente, confirmando, contudo, as características de fratura do tipo frágil, com indicações de estágio avançado de sinterização alcançado no processo.

É possível aqui também distinguir os poros resultantes da lixiviação do sal na microestrutura e demais poros fechados decorrentes do processo de sinterização viscosa.

Figura 42. Micrografias (MEV) para superfícies de fratura de membranas sinterizadas com 20% de NaCl. (a) aspecto geral da secção fraturada; (b) Detalhe de grão fraturado indicando densificação na sinterização; (c) poros típicos formados pela solubilização do sal e (d) demais poros (fechados) gerados na sinterização viscosa.

5.2.2.2 Membranas processadas com NaCl - Sinterização a 750°C

A sinterização a 750°C introduz algumas modificações estruturais nas membranas comparadas com a sinterização a 700°C. Embora de um modo geral a estrutura porosa decorrente dos diversos poros formados se mantém, alguns efeitos sobre a superfície vítrea são observados, possivelmente devido a alterações decorrentes da taxa de cristalização. É o que indica as imagens da Figura 43 que

apresentam aspectos da superfície e de paredes de poros resultante da sinterização com 20% de NaCl a 750°C.

Figura 43. Micrografias MEV para as membranas sinterizadas com 20% de NaCl a 750°C. (a e b) aspecto da superfície da membrana; (c e d) região mostrando um poro quadrado devido a remoção do NaCl.

É possível observar que a superfície resultante nesta temperatura é distinta das discutidas anteriormente. Nesta a rugosidade superficial é elevada reduzindo a aparência suave encontrada nas membranas processadas a 700°C. O aspecto de inclusões por cristalização é mais intenso e presente inclusive nas paredes internas dos grãos, o que era pouco observado anteriormente. Essas observações estão de

certa forma em concordância com os espectros de raios-X que apresentam uma cristalinidade mais intensa a 750°C.

Diaz–Mora et al. [53] em estudo recente acompanharam a cristalização superficial de vidro do tipo cordierita, que apresentam aspectos muito similares aos aqui observados, indicando três processos distintos de cristalização: (i) pela nucleação de cristais devido a uma inclusão sólida no interior do vidro; (ii) pela nucleação de cristais isolados na superfície externa, crescendo paralelamente a superfície e (iii) pela formação de uma camada cristalina compacta na superfície, crescendo para o interior do vidro. A condição (ii) gera formações idênticas as aqui observadas, ou seja, a cristalização em forma hexagonal com crescimentos laterais proporcionais formando estruturas do tipo “rosetas”.

Embora, em princípio, a presença ou não de fases cristalinas não seja de relevância em nossos objetivos, este aspecto é um ponto interessante por alterar a morfologia superficial e poderão ser objeto de futuros estudos para melhor compreensão dos mecanismos envolvidos.

De um modo geral a 750°C a viscosidade do vidro é reduzida, mas a condição geral de sinterização por fluxo viscoso se mantém, como pode ser observado pelos detalhes da estrutura nas imagens da Figura 44, indicam claramente a formação da estrutura por movimento viscoso (em 44 (b)) e a geração de poros por envolvimento de grãos de sal, em 44 (c e d).

Figura 44. Micrografias da estrutura sinterizada a 750 °C. (a) Superfície de fratura de região periférica apresentando formação de uma estrutura de poros conectada, mas de distribuição aleatória, decorrente da sinterização viscosa sem o efeito do sal. (b) Parede de poro com indicio de estrutura formada por fluxo viscoso e (c e d) Poro formado pela solubilização do sal após a sinterização.

Na Figura 45 temos a imagem de duas regiões fraturadas de uma mesma amostra sinterizada a 750°C. Essas regiões diferem entre si por apresentarem estruturas distintas e igualmente diferentes das características das fraturas observadas nas amostras processadas a 700°C (Figura 42).

Figura 45. Micrografias (MEV) para as membranas sinterizadas a 750°C com 20% de NaCl. (a) Aspecto da superfície fraturada com poros gerados pela remoção de sal; (b) detalhes da estrutura interna de um poro.

A 750 °C a matriz apresenta-se mais densificada e internamente sem os padrões de cristalização observados nas regiões superficiais. Em 45 (a) temos poros

formados pela remoção do sal, conectados por poros menores e em 45 (b), a estrutura de fratura, com ampliação de parede de poro, com detalhes da estrutura interna.

5.2.2.3 Membranas processadas com carbonato de magnésio (MgCO_3)

5.2.2.3.1 Adição de 10% de MgCO_3

Os materiais processados com adições de MgCO_3 , como agente formador de poros na técnica empregada, resultam em estruturas diferenciadas das apresentadas nas mesmas condições com NaCl. Observamos pelas micrografias da Figura 46 o aspecto geral da superfície para uma amostra com 10% de MgCO_3 , sendo esta diferente em relação às membranas processadas com cloreto de sódio (NaCl). De um modo geral, observamos que o carbonato de magnésio gera uma estrutura de poros de menores dimensões, não uniformes com reflexos na matriz vítrea, resultando em superfícies com topografias distintas. Provavelmente este seja o resultado da reação de decomposição do carbonato ($\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$) e da reação simultânea do óxido de magnésio (MgO) com o vidro gerando novas fases, como confirmado pela difratometria de raios-X.

Figura 46. Micrografias para as membranas sinterizadas com 10% de MgCO_3 . (a) aspecto geral da superfície da membrana; (b) região ampliada com detalhe da matriz e poros.

Na Figura 47 é apresentado o aspecto característico dos poros gerados pela remoção de fases solúveis. Estes diferem do comportamento observado quando da remoção do NaCl e, como era esperado, não apresentam formatos definidos sendo

mais bem distribuídos na estrutura. Em 47(a) temos os aspectos dos poros gerados pela dissolução em água do produto de reação do MgCO_3 na matriz vítrea e em 47(b), detalhe da estrutura de poros conectados.

Figura 47. (a) aspecto de região densa com poros gerados pela dissolução de fase em sinterização com MgCO_3 ; (b) região de poros interconectados.

Assim como a superfície, a estrutura interna das membranas processadas com MgCO_3 difere das obtidas com NaCl . Na Figura 48 (a) está a superfície de fratura de uma região central, na qual é possível observar a alta densidade final da peça sinterizada com uma distribuição estreita de poros na estrutura, consideravelmente diferente da estrutura final observada para a sinterização com NaCl (Figura 42 e 45). Em 48 (b) temos detalhes da estrutura interna de um poro.

Figura 48. Micrografias de regiões de fraturas para as membranas com 10% de MgCO_3 . (a) aspecto geral da superfície fraturada; (b) detalhe do interior de um poro.

5.2.2.3.2 Adição de 20% de MgCO_3

As características observadas na estrutura das membranas sinterizadas com 10% são intensificadas com a adição de 20% de MgCO_3 . A estrutura decorrente das reações pela presença de MgCO_3 tornam-se mais evidentes neste material, como pode ser mais bem observado nas micrografias da Figura 49. Em 49 (a) temos a superfície na qual a heterogeneidade é mais acentuada que a observada em 10% de MgCO_3 . Detalhe em 49 (b) apresenta aspecto de formação de uma estrutura descontínua composta por “grãos”, diferente da matriz vítrea observada nos materiais processados com NaCl.

Figura 49. (a) Aspecto geral da superfície; (b) Ampliação de região superficial indicando estrutura de poros. Membranas sinterizadas com 20% de MgCO_3 .

Detalhes da estrutura granular ou “nodular” desses materiais são apresentados na Figura 50, com destaque para a morfologia dos grãos em 50(a) e uma ampliação para observação da textura resultante em 50(b), ressaltando o aspecto heterogêneo da membrana. De um modo geral a estrutura decorrente da adição de 20 % MgCO_3 tem o aspecto granular sendo constituída de uma matriz altamente porosa.

Figura 50. (a) Aspecto “nodular” da matriz para as membranas sinterizadas com 20% de MgCO_3 ; (b) Ampliação da matriz.

A influência da razão CaO/MgO em um vidro a base de sílica foi objeto de estudo de Oliveira, et al.[54] que avaliaram a estrutura resultante por digestão ácida e o efeito da substituição de íons Ca^{+2} por íons Mg^{+2} , observaram que o aumento no teor de MgO provoca um decréscimo na formação de fases dispersas na matriz elevando porém, o tamanho médio dos agregados identificados como sílica pura. A análise do resíduo da digestão ácida indicou que tratamentos químicos atacam seletivamente a matriz vítrea, sendo os resíduos compostos de silício e oxigênio. A temperatura de transição vítrea decresce com o aumento do teor do MgO e se a substituição é responsável pelo enfraquecimento da matriz vítrea, tem-se que o número do oxigênio não ligante deve estar aumentando. Com base nesses resultados propuseram que deve ocorrer a ruptura da cadeia de silicatos (Si-O-Si), ou seja, os íons Mg atuam como modificadores, não ocorrendo simplesmente uma substituição pelos íons Ca . Mecanismos similares provavelmente ocorreram com os materiais aqui processadas com carbonato de magnésio.

Na Figura 51 temos o aspecto da superfície da membrana fraturada, sendo consideravelmente irregular e indicando fraturas do tipo intergranular. A superfície de fratura permite igualmente inferir sobre a estrutura porosa do material, que aparentemente é superior aos materiais processados com NaCl . Em 51 (b) temos detalhes da formação de poros pela dissolução de fases junto a matriz vítrea.

Figura 51. (a) superfície de fratura, com aparência de rompimento intergranular; (b) detalhe de poros gerados pela dissolução de fases junto a matriz vítrea. Membranas sinterizadas com 20% de MgCO_3 .

Nos materiais com MgCO_3 podemos afirmar que a estrutura porosa resultante é decorrente de mecanismos conjuntos de processos de troca iônica, ruptura das ligações siloxanas (Si-O-Si) e do princípio do preenchimento (remoção de algumas das fases formadas). O primeiro se dá em função de uma interação com a matriz vítrea e o segundo a partir da dissolução de fases combinadas que reagem ao longo do aquecimento. Essa combinação resulta em estrutura e grau de porosidade distinta, como será mais bem inferida nos testes de porosimetria de mercúrio.

5.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios -X (EDX)

5.2.3.1 Membrana processada com 20% de NaCl , sinterizada a 700 °C

A espectroscopia de energia de raios-X foi utilizada na determinação semiquantitativa da composição elementar das diferentes regiões dessa membrana, sendo analisadas tanto a superfície da membrana, assim como a superfície de fratura. Na superfície foram analisados as regiões com aspecto “liso” (matriz) e as regiões com caráter poroso, enquanto na superfície de fratura foram analisadas também as proximidades dos poros resultantes da remoção do NaCl .

A Tabela 1 sumariza a composição para as respectivas regiões, na qual pode-se observar que na superfície de fratura tem-se um ligeiro acréscimo no teor de sódio (Na) com diminuição do silício (Si), quando comparada com a superfície. Nota-se também que na região de fratura há um aumento da concentração de cloro em torno de 20 vezes em relação à matriz fraturada. Desses resultados podemos inferir que na interface do sal com o vidro ocorre uma interação do NaCl com a matriz vítrea, ou seja, o NaCl não possui um caráter totalmente inerte na formação dos poros. O mecanismo provável é que interações coulombicas fortes (eletrostáticas) entre os íons de cargas opostas do cristal não estejam compensadas, permitindo assim, o rompimento das ligações iônica nessa interface, o que possibilita à difusão dos cátions (Na^+) e dos ânions (Cl^-). Provavelmente o cátion (Na^+) atue como um modificador da cadeia promovendo a quebra das ligações siloxanas (Si-O-Si) na matriz, enquanto que o ânion (Cl^-) consegue deslocar o átomo de oxigênio ocorrendo a incorporação do cloro na matriz vítrea e, conseqüentemente, a formação de defeitos nessa região.

Tabela 1. Determinação semiquantitativa por EDX da composição atômica (%) para membrana processada com 20% de NaCl - sinterizada 700°C.

Área analisada	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)	Fe (%)
Superfície Região “lisa”	24,69	ND	1,54	61,95	0,6313	0,41	10,72	0,06
Superfície Região porosa	31,20	ND	1,59	59,37	0,38	0,31	7,12	0,04
Matriz Fraturada	33,83	0,23	1,48	57,15	0,04	0,33	6,94	ND
Região Fraturada porosa	28,21	0,52	1,47	58,46	0,805	0,54	9,97	0,02

ND = não detectável

5.2.3.2 Membrana processada com 20% de NaCl, sinterizada à 750 °C

Na Tabela 2 está a distribuição obtida para a membrana sinterizada a 750°C. Esses materiais, como discutido pelas micrografias eletrônicas de varredura,

apresentam tanto na superfície como nas faces internas regiões cristalinas. Na Figura 52 está indicada a região analisada por EDX.

Tabela 2. Determinação semiquantitativa por EDX da composição atômica (%) para membrana processada com 20% de NaCl - sinterizada 750°C.

Área analisada	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)	Fe (%)
Superfície “lisa” Matriz	27,68	0,10	1,54	56,41	1,93	0,18	12,06	0,09
Núcleo	26,61	0,21	2,13	63,42	0,595	0,29	6,59	0,15
Região “roseta”	15,39	0,47	2,52	58,68	2,84	0,60	19,10	0,39
Matriz Fraturada	30,31	ND	1,66	59,70	0,13	0,31	7,90	ND
Região Fraturada Porosa	29,72	ND	2,02	50,27	1,08	0,81	15,91	0,18

ND = não detectável

Figura 52. Micrografias (MEV) para as membranas sinterizadas a 750°C com 20% de NaCl, apresentando regiões com aspecto cristalino.

Pode-se observar que na região descrita como “roseta” há uma diminuição no teor de sódio e apresenta uma maior concentração dos demais átomos metálicos, principalmente de cálcio. Igualmente uma maior porcentagem do átomo de cloro é detectada nessa região, principalmente quando comparado com a matriz fraturada. Já na região do núcleo a composição é próxima à encontrada na superfície. Para a região fraturada porosa detecta-se uma redução de silício ao compararmos com a matriz, com o correspondente aumento no teor de cálcio e cloro. Os argumentos aqui são os mesmos colocados anteriormente, sendo que a difusão de íons está relacionada com a temperatura (equação de Arrhenius), portanto, com um aumento na temperatura de sinterização pode-se favorecer uma maior difusão dos íons, explicando desta forma o aumento de cloro nos materiais processados a 750 °C.

5.2.3.3 Membrana processada com 20% de MgCO_3

Na Tabela 3 está disposta a análise para a membrana processada com 20% de carbonato de magnésio. A concentração de cloro nessa membrana é caracterizada por traços, sendo evidentemente, bem menor do que as encontradas nos materiais processados com NaCl, reforçando a ocorrência de uma interação na interface vidro-NaCl.

Tabela 3. Determinação semiquantitativa por EDX da composição atômica (%) para membrana processada com 20% de Carbonato de Magnésio.

Área analisada	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)	Fe (%)
Superfície Região “lisa”	30,72	5,91	1,63	51,77	0,29	0,22	9,43	0,027
Região porosa	23,70	15,75	1,45	52,48	0,02	0,33	6,2	0,05
Matriz Fraturada	33,40	2,19	1,45	56,27	0,04	0,38	6,24	0,04
Região porosa	11,92	52,46	1,24	30,69	0,07	0,07	3,57	0,06

Pode-se observar uma diminuição significativa de Si, Na e Ca na região porosa (fratura) e uma maior porcentagem de átomos de Mg. Essas análises juntamente com a difratometria de raios-X confirmam que o íon Mg atua como um modificador de cadeia. Provavelmente o mecanismo de troca iônica também ocorra, pois há também uma diminuição considerável no teor de cálcio e do sódio, sugerindo o deslocamento desses íons pelo íon Mg^{+2} , sendo que a incorporação de um íon Mg^{+2} na matriz deslocará dois íons Na^{+} , já para o íon Ca^{+2} a relação é 1:1.

5.2.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Na Figura 53 está apresentada a curva de distribuição de tamanhos de poros em função da frequência (%), para a membrana processada com 20% de NaCl, sinterizada a 750°C/lh. Os dados experimentais distribuídos na forma de histogramas com relação a frequência, indicam uma distribuição aparentemente do tipo bi-modal com médias em 6,7 μm e 34,6 μm .

Figura 53. Distribuição do tamanho dos poros para membranas processadas com 20% NaCl sinterizada a 750°C/1 h.

Na Figura 54 temos a curva de distribuição de tamanhos dos poros para membranas igualmente com 20% de NaCl, porém sinterizadas a 700°C/lh. Nestas os dados ajustam-se a uma distribuição monomodal, com tamanho médio dos poros em 45 μm . Observamos que o incremento de 50 °C na temperatura de sinterização proporciona (mantendo as demais condições experimentais) uma redução em torno de 20% no tamanho médio de poros dos materiais processados. Essa redução é esperada e indica não somente uma maior densificação da peça, mas também a possibilidade de encapsulamento dos grãos de sal pela matriz vítrea no estado viscoso.

Na Figura 55 está representado a distribuição obtida para a membrana com 10% de MgCO_3 . Confirmando as observações realizadas por microscopia, temos que o uso de MgCO_3 permite a obtenção de materiais com menor distribuição de tamanhos de poros (média em torno de 5 μm) quando comparados com as membranas obtidas por NaCl.

Figura 54. Distribuição do tamanho dos poros para membranas com 20% NaCl sinterizada a 700°C/1 h.

Na Figura 56 está a curva de distribuição obtida para uma membrana com 20% de MgCO_3 . Observamos que com o aumento da concentração de MgCO_3 elevamos ligeiramente a dimensão média dos poros (em torno de 9 μm) e uma mais acentuada distribuição de tamanhos. Esses resultados de uma forma geral confirmam

a ação de fases não sinterizáveis como controladores de poros na sinterização viscosa. Os dados de porosimetria de mercúrio associados às análises por microscopia indicam que as características do sal empregado na técnica do preenchimento exercem papel fundamental na estrutura resultante.

Figura 55. Distribuição do tamanho de poros, 10% MgCO_3 sinterização a $400^\circ\text{C}/1\text{ h}$ - $750^\circ\text{C}/1\text{ h}$.

Figura 56. Distribuição de tamanhos de poros para membrana com 20% MgCO_3 , sinterizada a $400^\circ\text{C}/1\text{ h}$ - $750^\circ\text{C}/1\text{ h}$.

Na Figura 57 temos a curva de histerese do ciclo de pressurização–despressurização para a membrana processada com NaCl (750°C) e para a processada com 20% de MgCO_3 . Através dessas curvas, a conectividade desses poros fica indiretamente evidenciada. Pode-se observar que não há uma diferença significativa na pressão para a retirada do mercúrio dos poros, revelando uma característica de poros abertos interconectados. Este efeito foi mais pronunciado para a membrana processada com NaCl e atribuído aos poros formados pela remoção do NaCl. A caracterização da permeabilidade dessas membranas foi objeto de estudo recente junto a Embrapa Instrumentação Agropecuária em trabalho realizado por Vasques [55]. Os resultados de uma forma geral confirmam novamente a ação de fases não sinterizáveis como controladores de poros na sinterização viscosa, com forte influência na estrutura resultante.

Figura 57. Curva de histerese no ciclo de pressurização – despressurização; (a) membrana com NaCl; (b) membrana com MgCO_3 .

5.3 Caracterização da superfície dos filmes depositados sobre a superfície vítrea por microscopia de força atômica (AFM)

Além das propriedades permeáveis, um dos objetivos do processamento de elementos vítreos porosos é seu uso como suporte à imobilização de agentes ativos e seu possível uso como filtros ativados. A caracterização dos filmes formados se deu por análise por AFM em filmes obtidos sobre lâminas de vidro em condições idênticas as realizadas nas membranas porosas, dando ênfase maior a quitosana e sua combinação com outros polímeros naturais.

As lâminas de vidro foram ativadas quimicamente com a finalidade de remover alguma contaminação presente na superfície e aumentar a carga superficial do vidro, proporcionando assim uma maior distribuição de grupos silanóis na superfície (Si-OH) [41]. Em solução aquosa os sítios silanóis (SiOH) comportam-se como ácido fraco do tipo de Brønsted, cujo ponto isoelétrico é próximo a $\text{pH} = 2$. Já a natureza desses agrupamentos silanóis em meio aquoso depende do pH do meio [17], ou seja, para valores de pH acima do ponto isoelétrico tem-se uma superfície carregada negativamente. Portanto, a superfície do vidro após tratamento químico apresenta cargas negativas favorecendo a atração de moléculas predominantemente positivas em solução, sendo a formação de filme decorrente da interação eletrostática, podendo, contudo, como apresentado na revisão bibliográfica, estabelecer ligações de vários tipos, tanto as provenientes de cargas como ligações de hidrogênio.

A Figura 58 está a imagem tomada como referência, da superfície do vidro após o tratamento químico. Podemos observar alguma irregularidade topográfica na lâmina, embora não acentuada como acusado pela escala de alturas posicionada a esquerda. Na Figura 59 temos a mesma superfície após imersão em solução de CHI, seguida da imagem obtida para uma camada de quitosana e uma segunda camada de CMC (Figura 60), e na Figura 61 a superfície resultante de um filme composto por uma camada de CHI, uma segunda de CMC e uma terceira da enzima LYZ.

Pelas imagens observa-se que a deposição se dá pela formação de núcleos, não preenchendo totalmente a superfície (presença de pontos escuros). Na lâmina tratada o valor da rugosidade média quadrática (rms) está em concordância com os valores citados na literatura para superfícies vítreas limpas [17]. O aspecto mais

importante nessas análises é que os filmes, principalmente o de CHI, que é o polímero que será mais investigado neste trabalho, não forma um filme contínuo na condição experimental adotada.

Figura 58. Imagem de AFM da superfície vítrea funcionalizada (a esquerda dados da área varrida e escala de altura).

Figura 59. Imagem gerada da superfície de uma camada de quitosana sobre a superfície anterior.

Uma certa rugosidade da superfície é de certa forma desejada, pois como almejamos a interação superficial, o aumento da área eleva o grau de interação com o

meio líquido. Embora de um modo geral os filmes não apresentem rugosidade significativa, pode-se observar um crescimento nas dimensões médias dos “núcleos” depositados a partir da CHI.

Figura 60. Superfície de um filme composto por uma camada de quitosana e uma segunda camada de carboximetilcelulose.

Figura 61 Superfície de um filme composto por uma camada de quitosana, uma segunda de carboximetilcelulose e uma terceira de lisozima.

Na Figura 62 está disposto a variação da rugosidade superficial obtida em função da natureza das camadas depositadas, notando que na média a rugosidade

aumenta à medida que aumenta o número de camadas. Os conceitos de rugosidade média e a rugosidade média quadrática estão apresentados na literatura [56]. O incremento na rugosidade pode ser explicado em função de uma distribuição uniforme das cargas negativas na a superfície do vidro, pois à medida que os materiais são depositados diminui os sítios ativos disponíveis para a próxima deposição. Desta forma, para o primeiro material depositado ocorre uma distribuição mais homogênea sobre a superfície do que em relação aos próximos depósitos. Outro possível parâmetro é que as diferentes rugosidades são decorrentes da deposição de forma diferenciada. A CHI e a CMC são polieletrólitos lineares e nas condições experimentais ($\text{pH} = 3,0$) esses polímeros tendem a estarem numa conformação relativamente estendida devido às repulsões eletrostáticas intramoleculares [8,57]. Já, a LYZ é uma enzima globular, desta forma, os polieletrólitos formam filmes mais organizados e se distribuem de forma mais uniforme quando comparados com os filmes de uma proteína globular.

Figura 62. Curva da rugosidade em função das camadas depositadas.

Lvov et al [58] estudaram a formação de estruturas similares por *automontagem*, com monocamada e multicamadas de proteínas e polímeros lineares e constataram igualmente que os polímeros resultavam em filmes mais bem distribuídos sobre a superfície vítrea. Filmes de proteínas ou combinações foram

tidos de difícil organização e com presença de defeitos aleatoriamente distribuídos na superfície.

Cabe ressaltar que as soluções de polieletrólito CHI e da proteína LYZ foram preparadas de forma a constituir um policátion em solução, enquanto que a solução da CMC foi preparada de forma a constituir um poliânion, sendo a interação mais provável ocorra inicialmente por interação eletrostática. Geralmente, quando se tem compostos com carga contrária é esperado que o mecanismo eletrostático seja predominante, porém, como veremos nas análises espectroscópicas, outros mecanismos ocorrem no processo. A Figura 63 mostra uma representação esquemática da seqüência de deposição examinada, considerando as cargas e a conformação dos polímeros e da enzima.

Figura 63. Representação esquemática da seqüência dos filmes depositados.

A principal característica observada nas imagens é que a deposição, após secagem compreende por uma série de núcleos individuais. Nos filmes de CHI provavelmente esses núcleos são aglomerados moleculares que são mantidos juntos

formando uma estrutura do tipo “montanha e vale” (Figura 64), com espessura do filme não excedente a 20 nm e o valor médio desses núcleos está na ordem de 30 nm.

Uma característica importante observada e já citada, a formação de uma estrutura porosa no filme de CHI, o que permite em uma filtragem uma interação tanto com o material polimérico quanto com a superfície vítrea. O tamanho médio desses poros, determinado por análise quantitativa de secções transversais, aponta ser aproximadamente 12 nm (Figura 65). A profundidade dos poros parece estar relacionada com as dimensões e a deposição característica dos núcleos isolados de CHI cujo tamanho médio dos poros medidos é levemente menor que o tamanho médio dos núcleos, isto é não excede a espessura do filme (20 nm).

Figura 64. Imagem em 3 dimensões do filme de CHI sobre lâmina de vidro.

Embora análises similares não são possíveis de serem realizadas sobre as membranas, acredita-se que estruturas parecidas ocorram nos filmes depositados sobre as membranas sinterizadas. A morfologia e distribuição dos filmes têm importância na interação com o agrotóxico a ser testado. Filmes com superfícies irregulares e porosas apresentam evidentemente uma maior área para reação, contudo impedimentos estéricos podem ocorrer para porosidades desta ordem.

Embora neste trabalho esses aspectos não sejam tratados, uma noção da morfologia dos filmes depositados é sempre útil para conceituar os tipos de depósitos que foram conseguidos.

Figura 65. Análise realizada para obtenção da distribuição do tamanho dos poros para o filme de CHI. (a) exemplo de secção transversal interpolada; (b) curva de distribuição de tamanhos de poros medidos.

5.4 Avaliação por espectrofotometria de ultravioleta da interação entre o herbicida com os materiais em estudo

5.4.1 Filmes depositados sobre pó de vidro funcionalizado

A Figura 66 apresenta os resultados numéricos dos ensaios de remoção do herbicida ATZ por passagem em coluna com CHI, CMC e LYZ depositados sobre pó de vidro funcionalizado. A solução do herbicida se deu por filtragem sendo o pó sem

depósito, tomado como referência (branco) do experimento. Análises tanto das soluções antes como após a filtragem foram realizadas e as frações removidas foram obtidas por balanço de massa.

Figura 66. Remoção da atrazina em função dos filmes depositados sobre o pó de vidro ativado quimicamente.

Observamos que a máxima remoção se deu com a CHI depositada. Tanto a CHI quanto a CMC são polieletrólitos e apresentam alta interação com metais e outros compostos em solução, embora o depósito CHI/CMC apresente uma baixa interação. Baixa interação também era esperada para a LYZ que apresenta fundamentalmente características bactericidas. A idéia da formação de filmes distintos objetivou em uma primeira avaliação conseguir a deposição e observar a estrutura de filmes compostos com potencial aplicação em filtros de espectros mais amplos de interação. Temos aqui, contudo, o interesse específico em avaliar a interação com o herbicida atrazina (ATZ) e os experimentos que seguiram objetivaram essencialmente em definir qual o polímero (entre os aqui avaliados) que apresentassem uma melhor resposta com a ATZ.

5.4.2 Filmes depositados sobre membranas

Nesses ensaios empregou-se a mesma sequência de filmes, depositados sobre membranas processadas com NaCl sinterizadas a 750°C. A interação se deu por filtragens independentes em cada membrana, sendo os resultados dispostos na Figura 67. Estes indicam que além da CHI uma remoção significativa ocorre no material vítreo na condição sinterizada. Este é um dado importante e de certa forma inesperado, pois esperávamos que assim como ocorreu com os ensaios com o pó, a CHI apresentasse comparativamente a melhor eficiência. Esse resultado direcionou o trabalho a uma mais apurada investigação da interação entre a superfície vítrea e a ATZ em solução. Uma boa interação entre membranas sem filmes e herbicida seria um resultado altamente desejável, pois objetivamos exatamente a formação de sistemas simples que permitam a remoção de ATZ em meio líquido.

A ATZ pertencente à família das s-triazinas que são compostos citados na literatura como receptores de prótons e tornam-se carregados positivamente quando colocados em meio aquoso [59, 60], principalmente próximo do seu pKa (1,70). Segundo Dombek, et al., [61] 33% da ATZ é protonada a pH = 2; 5% a pH = 3 e somente 1% a pH = 4. Assim, de forma similar aos mecanismos de interação com os polieletrólitos, a interação do herbicida com outros compostos pode ocorrer também devido à presença de cargas. Entretanto interações hidrofóbicas assim como, as ligações de hidrogênio e formação de complexos evidentemente devem ser consideradas.

Um aspecto a ser considerado na interação é a característica de formação dos filmes sobre superfície sólida. Segundo o modelo de deposição da LYZ apresentado por Wahlgren et al., [62], a adsorção da primeira camada é de origem eletrostática, nesta situação a dessorção é menos favorecida. Entretanto a adsorção nas camadas subjacentes é controlada por fatores como interação hidrofóbica entre os sítios das moléculas, sendo neste caso a dessorção mais favorecida.

Figura 67. Remoção da atrazina em função dos filmes depositados sobre a membrana sinterizadas ativadas quimicamente. ATZ = $3,0 \text{ mgL}^{-1}$ a $\text{pH} \cong 6,5$

Assim, o efeito de dessorção deve ser considerado, pois o tempo de retenção do material a ser filtrado na coluna foi muito pequeno, talvez não sendo o suficiente para estabelecer uma interação completa entre os filmes formados e o herbicida. Este aspecto será mais bem avaliado nos ensaios seguintes, mas cabe ressaltar que o mesmo tempo de filtração se deu na membrana sem depósito, o que reforça as interações na superfície vítrea.

Com respeito à interação com a CHI, a literatura apresenta resultados obtidos por Wang & Spencer [63], que estudaram a rejeição e a permeabilidade da albumina serosa bovina através de filmes de CHI depositados sobre TiO_2 . O principal resultado observado foi um aumento significativo do fluxo após lavagem ou presença de água. A causa deste aumento na permeação foi atribuída a compressão do filme devido ao aumento do pH, resultando em uma redução dos números de grupos aminos carregados positivamente ($-\text{NH}_3^+$) no filme depositado. Ou seja, filmes de CHI tendem a comprimir-se na presença de meio aquoso devido à redução das forças repulsivas entre as cadeias moleculares da CHI. Provavelmente, isto poderia estar ocorrendo em nossos ensaios, uma vez que estamos trabalhando em meio aquoso,

proporcionando assim uma redução da disponibilidade de sítios no filme para interação.

5.4.3. Avaliação da interação da ATZ com os filmes de CHI em colunas compostas

Nesse teste o meio permeável foi incrementado pela associação do pó de vidro entre as membranas com o objetivo de elevar a área de interação. Na Figura 68 temos os espectros de UV-Vis resultantes da filtragem do herbicida pela associação contendo a deposição da CHI.

Figura 68. Espectros de absorção da ATZ ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3$), anterior e após passagem em coluna. Sistema de remoção: pós de vidro entre duas membranas (meio ácido). Com o filme de CHI.

Observa-se uma ligeira redução no pico de absorbância após filtragem, porém é ainda um efeito pequeno. Esses resultados não permitem concluir se essa remoção deve-se a uma interação com grupos funcionais do polímero ou com sítios na superfície da membrana, remanescente após imobilização da CHI. Contudo, os dados

sugerem que o filme de CHI comporta-se como “isolante” entre a superfície vítrea e as moléculas ATZ em solução. Evidente que inicialmente era esperado que a CHI elevasse a interação por meio de ligações entre os grupos orgânicos. Na realidade temos experimentalmente que o filme da CHI inibe as interações com a ATZ em solução. Possíveis razões recaem em impedimentos por efeitos estéricos ou na possibilidade de que os sítios ativos sejam os mesmo, tanto para interação CHI-vidro, quanto para a interação CHI-ATZ.

Ensaio similares foram realizados com as membranas com depósitos CHI → CMC e demais associações do pó de vidro com as membranas, mostrando um comportamento semelhante ao da CHI. Interação entre CMC e ATZ em solução tem sido comprovada por estudos polarográficos [64] apresentando significativa resposta eletroquímica da CMC. Na condição imobilizada, contudo, não foram possíveis obter os mesmos graus de interação quando medidos por espectroscopia eletrônica. Como estamos trabalhando com altas concentrações de contaminante, a interação pode se dar em frações pequenas não sendo possível uma mensuração pela técnica empregada. Complementar a estes experimentos foi realizada investigação por cromatografia gasosa na tentativa de obter dados adicionais, cujos resultados serão descritos adiante.

5.4.4 Avaliação da interação entre ATZ e a superfície vítrea funcionalizada

5.4.4.1 Ensaio de remoção com pós de vidros

Os ensaios de remoção aqui foram realizados apenas com o pó de vidro ativado quimicamente. Os pós foram equilibrados em água ultrapura ou em solução de HCl pH = 3 por 7 dias. A concentração do herbicida avaliada foi de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$, tanto para pH = 3,0 como para o pH da dissolução da ATZ. As concentrações iniciais e após filtração foram analisadas por espectroscopia eletrônica.

A Figura 69 apresenta o espectro da solução do herbicida a pH = 3,0 e os espectros após passagem em coluna da solução do herbicida a pH = 3,0. Neste observa-se um aumento da absorbância no comprimento de máxima absorbância característico do herbicida, que é mais acentuado quanto maior a quantidade de pó utilizado no meio filtrante. Este efeito foi regularmente observado quando se

trabalhou com associações com o pó de vidro e principalmente com as membranas com carbonato de magnésio. As medidas das absorbâncias foram realizadas em duplicatas e sendo os resultados reprodutíveis.

Figura 69 Espectros de absorção, (a) herbicida ATZ; (b) após passagem em coluna contendo 25 g de pós de vidro ativado (c) após passagem em coluna contendo 50 g de pós de vidro ativado. $[ATZ] = 1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,0$ e os pós foram equilibrados em meio ácido.

Na figura 70 estão apresentados os resultados obtidos após passagens de solução de ATZ no pH da dissolução do herbicida nas colunas, com pó previamente equilibrado em água ultrapura, sendo observado o mesmo efeito anterior (Figura 69). Os pHs das soluções sobrenadantes dos pós antes da passagem da solução do herbicida nas colunas foram controlados diariamente. O pó equilibrado em meio ácido apresentava pH em torno de 3,0 e o pó equilibrado em meio aquoso (água ultrapura) em torno de 7,5. Contudo, após a passagem pelo meio houve uma variação considerável do pH nas soluções do herbicida ($>10,0$).

Considerações sobre a composição do vidro, principalmente das características superficiais não podem ser desconsideradas. De um modo geral a estrutura química dos vidros comerciais é constituída por cátions formadores da cadeia (Si, B, em alguns casos o Pb) e por cátions modificadores da cadeia (Li, Na, K, Pb, etc). Um aspecto importante é que nesses materiais ocorre a liberação de

cátions quando colocados em contato com uma solução aquosa. As principais reações químicas envolvidas nesta liberação estão relacionadas com as posições dos cátions na cadeia (formadores ou modificadores). Em caso de ocorrência de lixiviação na estrutura vítrea, cátions modificadores são seletivamente extraídos da matriz por uma reação de troca iônica entre o próton hidrogênio da solução aquosa, geralmente em meio ácido. Enquanto que os cátions formadores da cadeia, por exemplo, o Si, são mais estáveis, passando para a solução aquosa quando ocorrem reações de erosão.

Figura 70. Espectros de absorção, (a) herbicida ATZ; (b) após passagem em coluna contendo 25 g de pó de vidro ativado (c) após passagem em coluna contendo 50 g de pó de vidro ativado. $[ATZ] = 1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,0$ e os pó foram equilibrados em meio aquoso.

Algumas condições do meio como pH da solução circundante, tempo, forma do material, etc., podem influenciar em ambos processos [65]. A condição de erosão do Si dificilmente tomaria lugar em nossos experimentos, mas demais reações de troca iônica são passíveis, pois as membranas testadas foram equilibradas tanto em meio neutro, quanto em solução aquosa de ácido clorídrico a $\text{pH} = 3,0$.

Em experimento seguinte avaliou-se se os materiais vítreos poderiam estar liberando algum desses composto para o meio, o que justificaria as mudanças observadas nos espectros. Duas colunas foram empacotadas com pó de vidros

ativados quimicamente, em uma foi passada uma solução de ATZ ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,0$) e na outra coluna foi passada uma solução de HCl $\text{pH} = 3,0$. Os respectivos espectros de absorção estão apresentados na Figura 71, podendo-se observar que para a solução de HCl $\text{pH} = 3,0$ após passagem pelo meio, temos um espectro de absorção com a máxima absorbância em 266 nm.

Figura 71. Espectros de absorção, (a) herbicida ATZ; (b) após passagem em coluna com pó de vidro ativado e equilibrado em meio ácido (c) após passagem em coluna de uma solução de HCl $\text{pH} = 3,0$.

Estes resultados reforçam a necessidade do emprego de técnicas mais sensíveis e quantitativas para melhor avaliar as possíveis interações fracas da superfície vítrea com o herbicida em estudo.

5.4.5 Avaliação por imersão de membranas processadas com MgCO_3 sem depósitos em solução do herbicida

Membranas processadas com MgCO_3 nas proporções de 10, 15 e 20% foram imersas separadamente em soluções de ATZ e mantidas por agitação moderada por 24 horas, após este se analisou as soluções sobrenadantes. Um aspecto importante observado na realização desses experimentos é a dificuldade em manter a neutralidade da solução. Embora as soluções com as membranas fossem equilibradas

em solução a $\text{pH} = 3,0$ (HCl), os valores de pH medidos nas soluções sobrenadantes foram próximos a 10,0. Como apresentado na caracterização microestrutural, a presença de MgCO_3 introduz novas fases durante o processo de sinterização, e provavelmente, algumas das fases formadas são hidratadas durante a lavagem e na etapa do tratamento químico pode ocorrer a precipitação de algum composto, provavelmente hidróxidos. Esse precipitado pode ficar retido nos poros e lixiviados quando em contato com o meio aquoso, justificando assim, a variação do pH para valores altos.

Para as membranas processadas com 15 % e 20 % de MgCO_3 não foram conclusivos as análises por absorvância para a solução do herbicida após o período de equilíbrio. O melhor resultado alcançado ocorreu com a membrana processada com 10 % de MgCO_3 . A Figura 72 apresenta os espectro para o herbicida ATZ obtidos a partir de uma solução a uma concentração de $3,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,40$ e o espectro da solução sobrenadante após o equilíbrio com esta membrana.

Figura 72. Espectros de absorção da solução de ATZ e da solução sobrenadante.

Por simples proporcionalidade de pico de absorvância no máximo comprimento de onda (222 nm), temos semiquantitativamente, o resultado numérico de 16,38 % de ATZ removida, demonstrando a reatividade desses materiais. Esse

valor é de certa forma considerável, indicando que em um sistema composto por múltiplas membranas, a interação e conseqüente remoção de ATZ pode ser incrementada. Ensaios adicionais foram realizados com membranas processadas com 10% de magnésio, equilibradas com água deionizada, investigando interações para concentrações variadas de ATZ, em soluções de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 mgL^{-1} em $\text{pH} = 3,0$ e o tempo de equilíbrio de 24 horas. Nestes experimentos constatou-se que houve um aumento de intensidade no comprimento de máxima absorbância do herbicida ATZ ao invés de sua redução.

Na Figura 73 tem-se o espectro de uma solução de ATZ, na concentração de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,0$ que exemplifica os resultados obtidos. Embora as variações sejam de pequena intensidade, os valores aqui apresentados são reprodutivos. Contudo, nos espectros obtidos não se observou mudança no formato dos picos ou aparecimento de novas bandas, geralmente relacionadas à hidrólise do composto em estudo. A tentativa de explicação para o aumento da absorbância recai novamente na consideração da composição química, principalmente da superfície do vidro. O vidro é composto por uma mistura de óxidos, sendo que a composição majoritária é o dióxido de silício (SiO_2), portanto, as principais ligações presentes são do tipo siloxanas (Si-O-Si). Existem também as ligações referentes aos átomos de oxigênio não ligantes (SiO^-R^+), sendo que o R é o cátion proveniente dos outros óxidos, como óxidos alcalinos e alcalinos terrosos [17,26].

Figura 73. Espectros de absorção da solução de ATZ ($0,5 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 3,0$) e da solução sobrenadante.

Na Figura 74 temos uma representação esquemática de uma cadeia vítrea desordenada, segundo o modelo proposto por Zacharasen – Warren [26].

Figura 74. Representação esquemática de uma cadeia vítrea desordenada, segundo o modelo de Zachariasen – Warren [26].

Já, a superfície do vidro é constituída principalmente por grupos silanóis (Si-OH) pela incorporação da molécula de água aos silicatos, que podem estar adsorvidos quimicamente ou na forma de um filme de moléculas de água adsorvidas fisicamente [50]. Uma representação esquemática dessas condições está na Figura 75.

Figura 75. Representação esquemática de uma superfície vítrea hidratada [17].

Devido ao caráter polar e a variedade de sítios presentes na superfície vítrea várias interações são possíveis entre o vidro e o meio (Van der Waals, ligações de hidrogênio, ataque nucleófilo e eletrófilo). Outra propriedade importante é a característica anfótera do vidro, que dependendo do meio pode apresentar caráter ácido ou básico. A natureza dos sítios silanóis em meio aquoso depende do pH do meio [17], sendo que o ponto isoelétrico ocorre em torno de $\text{pH} = 2$. Ou seja, para valores de pH acima do ponto isoelétrico este constituirá em uma superfície carregada negativamente.

As principais reações envolvidas na superfície do vidro podem então ser descritas como:

Sendo o processo de ativação química em que submetemos nossas membranas consiste de um ataque nucleofílico do grupo hidroxila (OH^-) as ligações siloxanas (Si-O-Si), conseqüentemente, após a ruptura dessas ligações, tem-se uma distribuição maior de grupos silanóis (Si-OH) em relação ao material bruto. Portanto, o vidro e principalmente após o tratamento químico, não é um material inerte. Assim, os resultados obtidos estão relacionados a uma interação entre a superfície dos poros e o herbicida.

5.4.6 Ensaios de remoção com a membrana processada com 20% NaCl

Novos ensaios de remoção foram realizados com as membranas processadas com NaCl (700°C), para reavaliar o efeito da superfície vítrea na interação com o herbicida. Na Figura 76 apresentamos o espectro de absorção de uma solução de

ATZ a uma concentração de 1,0 mg/L e pH = 5,66 e o espectro de absorção da solução sobrenadante após equilíbrio com a membrana. Esse é o valor do pH da solução de ATZ quando dissolvido em água ultrapura, de acordo com os dados da literatura, o herbicida está na forma não protonada [61].

Figura 76. Espectro de absorção do herbicida atrazina; (-) Solução do herbicida ATZ (controle); (-) solução sobrenadante após o equilíbrio de 24 h. (1,0 mg/L e pH = 3,0).

Por comparação observamos uma ligeira redução na absorbância da solução após filtragem, provavelmente devido a uma interação entre o herbicida e grupos reativos da superfície vítrea. Como os sítios silanóis (Si-OH) são sítios ácidos, conferem reatividade a esses materiais, porém dependendo das condições operacionais, os próprios grupos siloxanos (Si-O-Si) também são reativos e são considerados como sítios hidrofóbicos [66].

5.5 Avaliação das interações por espectrofotometria de infravermelho (FTIR)

5.5.1 Bandas Características

A análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho tem como princípio a interação do campo elétrico da radiação infravermelha incidente

com o momento de dipolo oscilante molecular, levando a uma alteração no movimento vibracional das moléculas numa faixa de energia. Para os compostos orgânicos está entre 10.000 a 100 cm^{-1} , compreendendo as regiões espectrais do infravermelho próximo ($0,8 - 2,0\mu\text{m}$), infravermelho ($2,0 - 16\mu\text{m}$) e infravermelho distante ($16 - 300\mu\text{m}$) [67].

Os espectros resultantes em geral não são utilizados para a quantificação em valores absolutos da concentração de um determinado grupamento químico, mas permitem a comparação da intensidade de picos, formação de bandas características tornando possível averiguar interações de forma qualitativa, sendo aqui empregada como técnica complementar. No experimento em questão avaliamos quais são as bandas de infravermelho assinaladas na interação ATZ – superfície vítrea permitindo identificar possíveis sítios de interação. A análise inicial do espectro do vidro é, neste contexto, fundamental para acompanhamento de alterações.

A superfície dos materiais vítreos é composta por ligações siloxanas (Si-O-Si) e principalmente por grupos silanóis (SiOH). Os grupos silanóis se distribuem aleatoriamente na superfície e dependendo da maneira como esses grupos estão dispostos, são denominados de vicinais, geminais ou isolados [68]. Os grupos silanóis apresentam absorção da radiação no infravermelho em uma ampla região ($3800-3000\text{ cm}^{-1}$). O grupo silanol livre apresenta uma banda de absorção na região de $3730-3750\text{ cm}^{-1}$, considerado um sítio mais ácido em relação aos outros grupos silanóis, portanto adsorvem fortemente aminas, também a banda em $3760-3735$ está relacionada com o grupo silanol geminal [66,69]. A banda em $3580-3540$ deve-se a presença do grupo silanol vicinal, enquanto que a banda relacionada com o grupo silanol interno tem sido assinalada em 3660 ou 3650 cm^{-1} [66]. Uma outra banda em 3030 cm^{-1} é relacionada à água adsorvida fisicamente [66] e a banda de absorção em $3620-3200$ é devida aos grupos silanóis ligados [66,69].

Ligações com grupos carbônicos são identificadas como correspondentes às bandas em 870 a 750 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação Si-C do grupo Si-CH₃ e na região de $1460-1375\text{ cm}^{-1}$ devida à deformação assimétrica do grupo Si-CH₃ [70]. Também é conhecido que a banda resultante do estiramento da ligação Si-Cl ocorre nas regiões abaixo de 666 cm^{-1} [71].

A banda de estiramento mais importante no espectro de materiais vítreo, entretanto, se dá com máxima absorção em torno de 1000 cm^{-1} , estando relacionada com o número de coordenação do silício ($n = 4$) e conseqüentemente com a estrutura fundamental da sílica (SiO_4) [26]. A posição desta banda depende primariamente do ângulo médio das ligações Si-O-Si ($\theta_{\text{Si-O-Si}}$), sendo fortemente dependente das alterações estruturais que possa sofrer o material [72].

Na Figura 77 apresentamos os espectros de transmitância dos pós de vidros nas diversas condições avaliadas neste trabalho, sendo identificadas as principais bandas comentadas. Observa-se que para o pó moído, ausente de funcionalização, a maioria das bandas no intervalo configuram o espectro típico do vidro. Em relação aos pós após tratamento químico é notada uma mudança na banda fundamental da estrutura (Si-O-Si) do vidro. Está banda para o pó de vidro sem tratamento está posicionada em 1049 cm^{-1} , enquanto que após o processo químico desloca-se para 1052 e 1035 cm^{-1} , para pó equilibrado em meio aquoso e em solução acida respectivamente. O tratamento químico introduz certa modificação na estrutura dos materiais vítreos, pois um dos objetivos do tratamento, além da remoção de impurezas orgânicas, é promover a quebra das ligações siloxanas (Si-O-Si) com hidróxido de amônio concentrado (segunda etapa do tratamento).

Também, vidro silicato alcalino pode ser atacado pela água da seguinte maneira [73]:

As reações (1) e (2) ocorrem em meio ácido, neutro e soluções alcalinas moderadas, e a reação (3) se dá para maiores valores de pH, podendo, contudo, com o aumento do pH local, decorrente das reações (1) e (2), promover a reação (3) [71]. Quando as duas primeiras ocorrem, tem-se uma mudança na composição do vidro devida a remoção dos cátions modificadores, sendo substituídos pelos íons H^+ . A

reação (3) também pode causar mudanças estruturais, pois ocorre a formação de uma camada hidratada (gel) “expandida” com alto teor de sílica [74].

Essas reações certamente ocorrem durante o tratamento químico no qual os materiais vítreos foram aqui submetidos, sendo para o pó equilibrado em solução de ácido clorídrico (pH = 3,0), a remoção dos cátions modificadores da cadeia é provavelmente o mecanismo mais favorecido.

Figura 77. Espectros FTIR: pó de vidro moído; pó de vidro funcionalizado e equilibrado em pH= 3,0 e pó de vidro funcionalizado e equilibrado em meio aquoso.

O herbicida ATZ também tem sido plenamente caracterizado por espectroscopia de infravermelho, com bandas e perfil identificados. Na Figura 78, apresentamos o espectro de absorvância para este herbicida que apresenta bandas típicas em 1555-1580 e 1622 cm^{-1} . Essas bandas são caracterizadas como relativas às vibrações de deformação no plano do anel (vCN) na estrutura da ATZ. A banda em

800 cm^{-1} é caracterizada como devida à deformação fora do plano do anel aromático, (vC-H) [60].

Figura 78. Espectro de infravermelho (FTIR) do herbicida ATZ com bandas típicas identificadas.

5.5.2 Espectros da interação ATZ – Membranas

Na Figura 79 temos o espectro característico dos materiais processados com MgCO_3 no qual é possível identificar uma banda em 3696 cm^{-1} , que está relacionada ao estiramento do grupo SiOH interno e também uma banda em 3438 cm^{-1} relacionada aos grupos silanóis ligados ou devida as camadas de água adsorvidas fisicamente [66]. A banda a 2350 cm^{-1} citada como resultante da presença do dióxido de carbono praticamente não é observada nesses materiais. Quando da interação de uma membrana com a solução do herbicida, o espectro resultante da membrana não apresenta muitas alterações significativas. Pode-se constatar que a banda silanol (3438 cm^{-1}) mantém-se inalterada, provavelmente não sendo um sítio ativo nessa interação. É conhecido que tanto a incorporação do íon Al^{3+} como do íon Mg^{2+} resulta em sítios mais ácidos, portanto, são mais reativos em relação aos grupos silanóis [66].

Figura 79. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) membrana processada com MgCO_3 ; (-) membrana após 24 h de equilíbrio na solução de ATZ ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$ a $\text{pH}=3,0$).

Porém, após o equilíbrio há um aumento na absorbância na banda atribuída ao estiramento assimétrico do grupo Si-CH_3 (870 a 750 cm^{-1}) e na banda em 460 cm^{-1} . Também se observa uma modificação sutil na região de 1618 cm^{-1} e a formação de um ombro na região de 1368 cm^{-1} . Como já citado, a ATZ tem sua máxima absorbância em 1550 cm^{-1} , sendo atribuída às vibrações de deformação no plano do anel (ν_{CN}) e em 800 cm^{-1} está relacionada com a deformação fora do plano do anel aromático.

Para a interação com membranas processadas com 20% de NaCl temos o espectro identificado na Figura 80. Nesse material não é observada a banda na região de $3724 - 3676 \text{ cm}^{-1}$, tomada como relativa à presença dos grupos silanóis interno. Nesta membrana se observa uma diminuição na intensidade da banda na região de 3400 cm^{-1} assinalando água adsorvida fisicamente ou silanóis ligados, tendo-se portanto a participação dos grupos silanóis nesta interação entre ATZ-superfície vítrea.

Figura 80. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) membrana vítrea processada com NaCl; (-) membrana processada com NaCl após 24 h de equilíbrio na solução de ATZ ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $\text{pH}=3,0$).

Em relação aos demais grupos, as modificações não são significativas, indicando, em uma primeira avaliação, que a substituição de fase formadora de poros altera estruturalmente as membranas processadas, como caracterizada, mas não interfere nas interações de superfície.

5.5.3 Interação ATZ – pó de vidro funcionalizado

Os espectros seguintes referem-se ao experimento detalhado no item 4.5. Os pós de vidro, após a filtragem, foram transferidos para uma placa de petri, secados e então obtidos os espectros das Figuras 81 a 83. Na Figura 81 praticamente tem-se a mesma constatação em relação às membranas sinterizadas, sendo mais notável uma modificação na região em torno de 600 cm^{-1} , sendo que esta região é assinalada a ligação Si-Cl (Figura 82) principalmente para menor concentração do herbicida avaliada, reforçando que realmente há uma interação com a superfície vítrea.

Figura 81 Espectro FTIR: (-) pó de vidro funcionalizado e equilibrado em solução de HCl pH= 3,0; (-) pó de vidro + ATZ (3,0mgL⁻¹ – pH = 3,0); (-) pó de vidro + ATZ, (1,0mgL⁻¹ - pH= 3,0).

Figura 82 Espectro FTIR: (-) pó de vidro funcionalizado e equilibrado em solução de HCl pH= 3,0; (-) pó de vidro + ATZ (3,0mgL⁻¹ – pH = 3,0); (-) pó de vidro + ATZ, (1,0mgL⁻¹ - pH= 3,0).

Na Figura 83 temos o espectro de um pó funcionalizado e equilibrado com água deionizada e o resultante após equilíbrio com uma solução de ATZ, no qual também não se observa a banda na região de $3724 - 3676 \text{ cm}^{-1}$ relativa à presença dos grupos silanóis livre. Porém, observa-se a formação de um ombro em 1384 cm^{-1} e em 674 cm^{-1} . As alterações no espectro das membranas processadas com NaCl e dos próprios pós após equilíbrio, de certa forma indicam que as camadas de hidratação ou grupos silanóis ligados (Si-OH) presentes na superfície, assim como os demais grupos também atuam como sítios potenciais para a adsorção de moléculas de ATZ.

Figura 83. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) pó de vidro funcionalizado e equilibrado em meio aquoso; (-) pó de vidro + ATZ ($3,0 \text{ mgL}^{-1}$ e a $\text{pH} = 3,0$); (-) pó de vidro + ATZ ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$ - $\text{pH} = 3,0$).

As moléculas de ATZ podem ser degradadas tanto por via abiótica (hidrólise e fotólise), quanto por via biótica. Na literatura encontramos que os dois principais produtos de degradação de origem microbiana são: 2-cloro-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina (DEA) e 2-cloro-4-etilamino-6-etilamino-s-triazina (DIA)

[75]. Porém, em estudos recentes realizados por Cheney et al. [76], foi observada a degradação via abiótica da ATZ por interação com óxido de manganês sintético, gerando como principais produtos da reação a deetil-atrazina (DEA) e deisopropil-atrazina (DIA), considerados até então, produtos decorrentes somente de uma degradação biológica. Ou seja, mostraram que a ATZ é adsorvida sobre a superfície do δ -MnO₂ e sofre transformação em DIA e DEA após certo período de reação. Os argumentos para justificar a interação fundamentam-se em que as moléculas de ATZ apresentam uma forte tendência de transferência de prótons com o nitrogênio do anel na posição três e com os grupos aminos. Portanto, estes grupos podem unir fracamente o herbicida à superfície ácida do δ -MnO₂, facilitando assim a transferência de elétrons. Em uma primeira etapa de reação a oxidação parcial da ATZ se dá por troca de elétrons com os sítios na superfície reativa do Mn (IV). Especula-se também que a remoção de elétrons ocorre por ligação N-Mn (IV), entretanto o anel do herbicida não seria clivado.

Embora nos testes realizados neste trabalho não permite afirmar quais sejam, ou se há produtos de reação com a superfície, podemos afirmar contudo, que interações, ainda que fracas, ocorrem entre a superfícies do vidro reciclado e a ATZ em solução. Essa afirmação consolida-se na análise comparativa dos espectros (Figuras 81 e 83), nos quais podemos acompanhar algumas modificações nos espectros. Esperávamos inicialmente uma interação mais significativa com os polímeros na forma imobilizada e ausente de reações sobre a superfície vítrea. Esses resultados introduzem um aspecto positivo com respeito da eficácia das membranas processadas por pós de vidros reciclados, que poderão, se otimizadas e serem utilizadas “per si” como material de interação na recuperação de águas contaminadas por resíduos químicos.

Ringwald & Pemberton [77] realizaram um estudo interessante sobre a adsorção de compostos aromáticos e heteroaromáticos sobre a superfície da sílica (SiO₂) hidratada e desidratada por espectroscopia de FTIR e Raman e que pode ser de utilidade para o entendimento dos mecanismos aqui envolvidos. Os aromáticos estudados na interação foram o benzeno e o tolueno, os heteroaromáticos foram a 2-picolina e a 4-picolina.

Para o benzeno foi observado que quase todas as bandas dos espectros Raman ocorreram a frequências próximas em relação ao benzeno puro, sendo uma característica de adsorção fraca. Já, as intensidades relativas também não mudaram, exceto para o modo vibracional do anel (992 cm^{-1}), que decresceu levemente em intensidade quando adsorvido sobre a superfície da sílica. O único comportamento notável no espectro é a mudança de $9,0\text{ cm}^{-1}$ para uma frequência maior relacionada com a banda de estiramento $(\text{CH})_{\text{anel}}$, característico para o sistema aromático. As constatações para o tolueno são similares ao benzeno, ou seja, quando adsorvido, as bandas estavam em frequência próximas em relação ao tolueno puro, exceto para a banda em 1380 cm^{-1} , que ocorre uma mudança de $4,0\text{ cm}^{-1}$ para uma frequência maior sobre adsorção. O estiramento $(\text{CH})_{\text{anel}}$ muda de 3055 para 3062 cm^{-1} sobre sílica hidratada e para 3061 cm^{-1} sobre sílica desidratada, o estiramento (CH_3) a 2919 cm^{-1} também mudou para uma frequência maior em aproximadamente 10 cm^{-1} sobre ambas sílicas. Estas mudanças são consistentes com uma ligação de hidrogênio com sistema- π do anel através dos grupos silanóis da superfície da sílica.

Para a 4- picolina, o espectro de uma solução aquosa mudou para uma frequência maior no intervalo de $2 - 17\text{ cm}^{-1}$ em todas as bandas, quando comparado com o composto puro. Já, a protonação do composto (solução a $\text{pH} < 3,0$), levou tanto o modo vibracional, quanto o estiramento para frequências maiores, a deformação do anel muda para uma frequência maior (18 cm^{-1}) e também mudou para uma frequência maior, o estiramento $(\text{CH})_{\text{anel}}$. Em solução pode-se dizer que há uma interação do tipo ligação de hidrogênio devida a protonação do nitrogênio (N) do anel, que resulta em espécies tipo ácido de Bronsted. A adsorção da 4-Picolina sobre a superfície da sílica hidratada e desidratada causou uma mudança superior à $8,0\text{ cm}^{-1}$ em relação à solução aquosa, enquanto que para o composto puro, houve uma mudança superior a 25 cm^{-1} , isto indica uma interação relativamente forte entre a 4-picolina e a superfície da sílica (Si-OH). Uma outra indicação de interação está relacionada com a banda de estiramento do anel, que causou uma mudança para uma frequência maior para o composto adsorvido, houve uma alteração de aproximadamente 22 cm^{-1} , enquanto que para a solução aquosa essa mudança foi 14 cm^{-1} . Provavelmente, ocorre uma interação entre a 4-picolina e os grupos silanóis da superfície da sílica, sendo uma interação mais forte do que a ligação de hidrogênio

formada em meio aquoso. Com a sílica desidratada houve um comportamento similar, uma interação idêntica foi proposta.

Chega-se a conclusão que ocorrem ligações de hidrogênio com grupos silanóis da superfície, pois os espectros do composto adsorvido e em meio aquoso são similares, exceto para o modo vibracional do anel e a magnitude dessa mudança é entorno de 20 cm^{-1} , isto implica em uma interação levemente mais forte do que uma simples ligação de hidrogênio ou uma interação com caráter de Brønsted. O modelo proposto está representado na Figura 84.

Figura 84. Representação esquemática das interações propostas para compostos aromáticos com a superfície da sílica hidratada [79].

Este trabalho vai de encontro aos dados aqui obtidos, suportando os argumentos discutidos. Temos ainda que nossas membranas são porosas, portanto possuindo uma grande área superficial e tem sua hidrofilicidade elevada pelo tratamento químico, tornando assim um material ainda mais reativo.

5.6. Avaliação da interação da ATZ com os polímeros em meio aquoso

5.6.1 Avaliação por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta

Temos na Figura 85 os espectros comparativos (U.V) de uma solução de ATZ que não contém os polieletrólitos, anterior e posterior a passagem em uma única membrana (30% de NaCl) como referencia de medidas. Nas Figuras seguintes, 86 e 87, estão mostrados os espectros de absorção para os experimentos, nos quais foram previamente adicionados 30 mg de CHI e CMC, respectivamente, a uma solução de concentração conhecida do herbicida atrazina.

Figura 85. Espectros de absorção da ATZ anterior e posterior a passagem em membrana sinterizada. [ATZ] = $3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0.

Figura 86. Espectros de absorção do ATZ = $3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0 e após interação. Massa de quitosana adicionada em uma solução do herbicida ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0) = 30 mg.

Figura 87. Espectros de absorção do ATZ = $3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0 e após interação. Massa de carboximetilcelulose adicionada em uma solução do herbicida ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e pH= 4,0): 30 mg.

Destes experimentos pode-se observar que há alterações, embora não expressivas nas concentrações interagidas. Nos espectros de U.V. resultantes não foram também observadas mudanças nas regiões referidas ao principal produto de fotodegradação da ATZ (hidroxiatrazina), nos comprimentos de 240 e 215 nm.

Com a finalidade de avaliar a influência da massa dos polieletrólitos na interação variou-se a quantidade adicionada, separadamente de CHI e CMC, a uma solução de concentração conhecida de ATZ. A Figura 88 apresenta assim os diversos espectros de absorção para as concentrações de CHI, no qual é acusado um aumento na absorbância, para o comprimento de máxima absorbância da ATZ, à medida que aumenta a quantidade de CHI adicionada em solução. Este aumento observado é altamente reprodutivo, podendo-se inferir que há a interação entre o herbicida e os polieletrólitos em solução, provavelmente pela formação de complexos ATZ-macromoléculas de maior densidade ótica, conforme acusada pelas absorbâncias medidas. Constatações similares ocorrem para adições variadas de CMC, Figura 89.

Figura 88. Espectros de absorção da ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,0$) e após interação com CHI. Massas de CHI adicionadas em uma solução do ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,0$): 60; 90, 130; e 160 mg.

Figura 89. Espectros de absorção da ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e $\text{pH}=4,0$) e após interação com CMC. Massa de CMC adicionadas e uma solução do ATZ ($3,0\text{mgL}^{-1}$ e $\text{pH}=4,0$): 60; 70; 90, 120; mg.

5.6.2 Avaliação por espectrofotometria de infravermelho (FTIR)

5.6.2.1 Interação CHI – membranas

Com o mesmo intuito de avaliar a interação da ATZ com a superfície vítrea, a espectroscopia de infravermelho foi novamente empregada com o objetivo de inferir sobre a alteração correspondente na interação CHI-vidro e identificar os possíveis sítios de adsorção.

Temos na Figura 90 o espectro da membrana vítrea, no qual pode-se observar as principais bandas características já apresentadas, observando que após equilíbrio com a solução de CHI, tanto para um período de 40 min quanto para o período de 24 horas, ambos acusam uma diminuição nas absorbâncias para algumas regiões (3440 ; 780 e 472 cm^{-1}). A banda de absorção em 780 cm^{-1} é relacionada com os estiramentos das ligações referentes aos átomos de oxigênio não ligantes (SiO^-R^+), que indica uma interação do polímero com a matriz vítrea. Também é assinalada

como resultante da deformação assimétrica da ligação Si-CH₃, provavelmente indicando a participação dos grupos acetamida da CHI. Já, a região abaixo de 666 cm⁻¹ está relacionada com estiramentos da ligação Si-Cl, sendo que os grupos silanóis da superfície vítrea, passíveis de serem recolocados parcialmente pelo íon cloreto (Figura 91), segundo Messing [78] essa é uma ligação instável.

O íon cloreto (Cl⁻) está presente no meio reagente pois a dissolução do polieletrólito foi realizada em meio ácido (HCl), essa diminuição na intensidade pode ser um efeito tanto do solvente como da interação Si-Cl que é instável, podendo se configurar como um sítio para uma reação posterior com algum grupo funcional da CHI. Também como já discutido na caracterização do material (EDX), ocorre à incorporação do íon cloreto na membrana quando processada com NaCl.

Figura 90 Espectro de FTIR: (—) membrana vítrea (—) membrana vítrea equilibrada em CHI por 40 min; (—) membrana vítrea equilibrada por um período de 24 h na solução de CHI. 10⁻³ M e pH= 3,0.

Figura 91 Espectro de FTIR: (-) membrana vítrea (-) membrana vítrea equilibrada em CHI por 40 min; (-) membrana vítrea equilibrada por um período de 24 h na solução de CHI. 10^{-3} M e pH= 3,0.

Os espectros resultantes dos materiais vítreos após o contato com soluções de CHI apontam que os sítios de interação da CHI com a superfície vítrea são os mesmo que tomam lugar na interação CHI-ATZ, pois as modificações ocorridas nos espectros são similares, principalmente na alteração observada em torno de 600 cm^{-1} (Figura 82 e 91). Isto de certa forma já havia sido especulado a partir dos resultados obtidos por ultravioleta.

Os espectros das Figuras 92 e 93 foram obtidos a partir das soluções sobrenadantes após os respectivos tempos de equilíbrio e uma solução controle contendo somente a CHI. Pode-se observar uma modificação na região de 1400 cm^{-1} , principalmente para o período de 24 horas. A região entre $1420\text{--}1435\text{ cm}^{-1}$ está relacionada com a deformação do grupo CH_2 , que segundo Focher et al., [79] a intensidade na deformação desta banda sugere arranjos diferentes dos grupos

hidroxil. Pode-se constatar um alargamento da banda de absorção na região em torno de 1000 cm^{-1} , também é observado um alargamento da banda em 3400 cm^{-1} após o período de 24 h de equilíbrio sendo que a região de $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$ (Figura 92) é atribuída aos estiramentos vibracionais dos grupos OH e NH [79, 80]. Uma modificação na região da amida II (1550 cm^{-1}) também ocorre, indicando que o grupo acetamida da CHI, devido ao grupo carbonil ($\text{C}=\text{O}$), provavelmente atua como um dos sítios dessa interação (Figura 93). As análises indicam não apenas um simples depósito por ação eletrostática, mas sim interações com matriz vítrea, sendo que os mecanismos de troca iônica parecem não serem primordiais nestas interações.

Figura 92. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) sol. CHI isolada; (-) sol. sobrenadante CHI após o equilíbrio de 40 min; (-) sol. sobrenadante de CHI após o equilíbrio de 24 h. $[\text{CHI}] = 10^{-3}\text{ M}$ e $\text{pH} = 3,0$.

Figura 93. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) sol. CHI isolada; (-) sol. sobrenadante CHI após o equilíbrio de 40 min; (-) sol. sobrenadante de CHI após o equilíbrio de 24 h. $[CHI] = 10^{-3}$ M e $pH = 3,0$.

5.6.2.2 Interação CHI – ATZ

Também por FTIR a interação entre a CHI e a ATZ em meio aquoso foi avaliada, após equilíbrio de 24 horas nas proporções de CHI-ATZ de 100:1 e 200:1 (relação massa). Após o equilíbrio o pH medido estava em $\cong 6,5$ com dissolução incompleta da CHI, o que é esperado neste intervalo de acidez [81,82]. Os espectros obtidos estão nas Figuras 94 e 95, cujo espectro da CHI isolada foi tomado como referência. Os espectros mostram ligeiras mudanças após interação com a ATZ que consistem em alterações perceptíveis na região compreendida entre 1619 a 1558 cm^{-1} , a formação de um ombro suave na região de 1460 cm^{-1} , uma modificação na região de 1023 e um ombro mais bem resolvido na região de 600 cm^{-1} .

O espectro de infravermelho da CHI tem sido caracterizado por vários pesquisadores [77,78], sendo que as bandas de absorção entre $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ são devidas às vibrações dos grupos OH e NH e a banda 2960 cm^{-1} é devida ao estiramento do grupo $-\text{CH}_3$. Segundo Shigemasa et al., [83] as bandas de absorção em 1655 , 1550 e 1310 cm^{-1} são conseqüências do estiramento dos grupos carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) relacionadas com os resíduos da N-acetilglucosamina, relativas às bandas amida I, II, III, respectivamente. A banda de absorção próxima 1420 cm^{-1} está relatada a região de deformação simétrica $-\text{NH}_3^+$ e pode estar relacionada com resíduos de glucosamina protonada [83].

Figura 94. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) espectro da CHI isolada; (-) CHI-ATZ 100:1; (-) CHI-ATZ 200:1. Após 24 h de interação.

Todas as amidas apresentam banda de absorção em função do estiramento dos grupos carbonilas ($\text{C}=\text{O}$), conhecidos como amida I. A posição do pico no espectro está relacionada ao grau da ligação de hidrogênio. Por sua vez, a amida II está relacionada à absorção de todas as amidas primárias em solução diluída, sendo resultante da deformação da ligação NH a uma frequência mais baixa do que a banda da carbonila. São vibrações no plano da ligação N-H e do estiramento C-N. Amida

III corresponde às vibrações devido estiramento C-N e a deformação N-H. A região de $750 - 500 \text{ cm}^{-1}$ é conhecida como sensível à variação da cristalinidade dessas estruturas (quitinas e quitosanas), assim como uma banda em 690 cm^{-1} é atribuída a deformação fora do plano da ligação NH (amida V) [79].

De um modo geral, os resultados indicam a ocorrência de interações entre a CHI e a ATZ, certamente com o grupo acetamida participando, sendo inferido pela mudança acusada nos espectros na região da amida II (1572 cm^{-1}). Porém a CHI possui outros grupos funcionais que provavelmente também participam da interação.

Figura 95. Espectro de infravermelho (FTIR): (-) espectro da CHI isolada; (-) CHI-ATZ 100:1; (-) CHI-ATZ 200:1. Após 24 h de interação.

Para a completa dissolução da CHI, a solução foi ajustada a pHs 3 e 4, elevando neste teste a relação CHI:ATZ para 300:1. Os espectros resultantes estão na Figura 96 nos quais torna-se possível acompanhar mudanças notadamente nas bandas entre $1600-1500 \text{ cm}^{-1}$, principalmente para solução a $\text{pH} = 3,0$. Para a mistura a $\text{pH} = 4,0$ não é possível visualizar interações, cujo o espectro nessa região é similar ao da CHI isolada.

Nas condições desse experimento (CHI dissolvida em meio ácido), estabelece-se sítios positivos em função da protonação dos grupos aminos. Como o grau de desacetilação geralmente não é 100%, pode-se definir assim a CHI como um copolímero de composição variável em função do grau médio de acetilação de suas cadeias [10]. Uma explicação plausível para a interação em baixo pH e o comportamento observado para pH superior a 4, pode ser pautada no fato da CHI ser um polieletrólito linear e a baixos pHs, nos quais ocorrem repulsões eletrostáticas, uma conformação espacial relativamente estendida do polímero é favorecida. Esta conformação disponibiliza os sítios da CHI favorecendo a interação com a ATZ. Por outro lado, para o valor de pH = 4,0 a configuração esperada é de forma mais enovelada, cuja disposição dos sítios seria menos favorável a interação.

Figura 96. Espectro FTIR: (a) CHI; (b) CHI-ATZ 300:1 pH 4,0; (c) CHI-ATZ 300:1 pH 3,0.

Dos experimentos anteriores conclui-se então que para valores de pH = 3, provavelmente em função da repulsão intramolecular máxima do polieletrólito, é favorecida uma maior interação CHI-ATZ. Esta condição foi assim escolhida na avaliação da proporção de CHI em relação à massa do herbicida que proporciona uma maior interação entre os compostos. Na Figura 97 temos os espectros resultantes

dessa avaliação após o equilíbrio de 24 horas para as proporções CHI-ATZ de 100:1; 200:1; 300:1 (relação massa). Os espectros, com destaque para a região de $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (vibrações dos grupos OH e NH), apresentam várias bandas provavelmente como efeito da interação, indicando a proporção de 200:1 como a razão mais efetiva avaliada. Podemos observar também, principalmente para essa proporção o alargamento das bandas nas regiões próximas de 3428 cm^{-1} .

Figura 97 Espectros FTIR: (a) espectro da CHI isolada; (b) CHI-ATZ 100:1; (c) CHI-ATZ 300:1; (d) CHI-ATZ 200:1. O valor do pH da mistura igual 3,0 e o tempo de equilíbrio de 24 h.

Na Figura 98 temos o espectro para o intervalo de $2000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ permitindo uma melhor observação da contribuição do grupo amida da CHI na interação CHI-ATZ, principalmente pela formação de um ombro em 1542 e 1398 cm^{-1} , mais evidente para a proporção 200:1. Pode-se observar também o alargamento das bandas na região 1068 cm^{-1} . Um outro aspecto relevante é o próprio perfil do espectro, pois o herbicida apresenta um espectro com muitas bandas na região de $1500 - 500 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 78).

Como as modificações ocorridas nos espectros estão mais relacionadas com os grupos da região da amida (N-acetil-glucosamina residuais), estas sugerem que o mecanismo de interação, realmente não está fundamentado numa reação de troca

iônica, ou seja, o grupo amino protonado ($-\text{NH}_3^+$) não exerce um papel fundamental nessa interação.

Isto também é reforçado pelos resultados do experimento da Figura 95, no qual observou-se uma modificação similar no espectro. Porém, naquele ensaio os valores do pH do meio reacional era de 6,5; provavelmente neste valor os grupos aminos da CHI não estão protonados. As amins por apresentarem características nucleofílicas, o par de elétrons não compartilhados do nitrogênio pode sofrer reações com vários eletrofílicos. Provavelmente o valor do pH do meio deve influir nessa interação, pois a CHI quando dissolvida em meio ácido (abaixo do seu pK_a de 6,3), apresenta grupos aminos protonados ($-\text{NH}_3^+$). Ou seja, para o valor do $\text{pH} = 3$, ocorre a repulsão eletrostática intramolecular entre os grupos adjacentes em uma molécula individual, a cadeia polimérica assume uma conformação mais estendida, disponibilizando melhor os sítios de interação. Portanto, essa conformação deve favorecer a interação CHI-ATZ. Esses resultados indicam claramente uma interação entre a CHI e a ATZ com a participação de grupos acetilados (NH-CO-CH_3).

Figura 98. Espectros de infravermelho (FTIR): (a) espectro da CHI isolada; (b) CHI-ATZ 300:1; (c) CHI-ATZ 100:1; (d) CHI-ATZ 200:1. O valor do pH da mistura igual 3,0 e o tempo de equilíbrio de 24 h.

Encontramos na literatura diversas análises gerais sobre a interação da ATZ com matéria orgânica [44,84]. Um estudo interessante neste sentido é o proposto por Choundry [85] que apresenta um modelo para a hidrólise do herbicida ATZ catalisada por ácido fúlvico. Esse trabalho mostrou que a taxa de hidrólise torna-se elevada, devida às interações de grupos funcionais ácidos presentes na estrutura do ácido fúlvico, com o átomo de nitrogênio do anel adjacente a ligação C-Cl, resultando no enfraquecimento da ligação C-Cl e no abaixamento da energia de ativação para a hidrólise.

A ATZ apresenta uma alta tendência para reações de transferência de prótons com átomos de nitrogênio do anel na posição 3 e com os grupos aminos [86]. Por sua vez, a CHI (Figura 17) é um copolímero de 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose e 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose de composição variável em função do grau residual de acetilação e em meio ácido apresenta grupos positivos devido a protonação dos grupos aminos (NH_3^+), contendo também o grupo funcional N-acetil-D-glucosamina (NH-CO-CH_3), proveniente da quitina.

Como as principais mudanças observadas nos espectros de infravermelho notadamente se dão nas bandas relacionadas com o grupo amidas da CHI, então, com base nesses resultados e principalmente pelo modelo proposto para o ácido Fúlvico-ATZ, então podemos supor a ocorrência de mecanismo similar por ligações de hidrogênio na interação CHI-ATZ, conforme apresentado na Figura 99.

Figura 99. Modelo proposto para a formação do complexo CHI-ATZ, tendo por base o trabalho de Choundry [85].

Porém, esta suposição é válida somente na formação de complexos CHI–ATZ, pois não foi possível identificar a formação de algum produto derivado dessa interação. Este é um modelo puramente especulativo, pois outros grupos existentes na estrutura da CHI são igualmente capazes de formar ligações de hidrogênio.

5.7 Avaliação das interações por espectrometria de refletância difusa (DRIFTS)

A espectrometria por refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) também foi utilizada na avaliação da interação da membrana vítrea, ativada quimicamente, com a CHI e com a ATZ. Essa técnica foi empregada por ser uma forma efetiva de obter os espectros de infravermelho diretamente sobre as amostras com mínima preparação e ausência de modificação superficial [67].

A refletância difusa é um processo complexo, consistindo na penetração da radiação incidente no interior de um substrato sólido, sendo que múltiplos espalhamentos ocorrem após absorção parcial nas interfaces das partículas individuais da matriz sólida [67,87]. Em nossas medidas foram analisadas ambas as faces de cada membrana, sendo os espectros obtidos para a face denominada como lado A, apresentados na Figura 100. Distorções resultantes da alta porosidade da amostra foram corrigidas pelo emprego da equação de Kubelka-Munk [67,87]. Nota-se nas figuras que não há mudanças significativas nos espectros, podendo-se observar, contudo leves variações nas regiões entre 2000 a 1500 cm^{-1} , na região próximo a 600 cm^{-1} e abaixo de 500 cm^{-1} .

Uma alteração mais visual é o deslocamento que ocorre na banda localizada próxima a 1100 cm^{-1} , sendo esta relacionada com o estiramento assimétrico da ligação Si-O [72]. Para a membrana ativada quimicamente, essa banda está posicionada em 1103 cm^{-1} , enquanto que para as membrana após o equilíbrio na solução do herbicida a pH = 6 e a pH = 3, desloca-se para 1071 cm^{-1} . Com CHI (10^{-3}M e pH = 3,0) está localizada em comprimento ligeiramente inferior, em 1069 cm^{-1} ou seja, uma mudança de 34 cm^{-1} para uma frequência mais baixa com relação ao material sem depósito.

Figura 100. Espectro de refletância difusa, membrana processada com 20% de NaCl (700 C°) ativada quimicamente e após interações (lado A).

Na Figura 101 temos os espectros obtidos para a outra face da membrana, denominado de lado B. Os gráficos de refletância também encontravam-se distorcidos sendo correlacionados com a equação de Kubelka-Munk. Nesta face não é observada nenhuma mudança notável, com exceção para a região de 3400 cm^{-1} , principalmente para a membrana que foi equilibrada com CHI. Os resultados de refletância difusa de uma forma geral não trouxeram informações adicionais sobre a interação das membranas com a CHI e com o herbicida ATZ. Porém as modificações observadas nos espectros corroboraram para a afirmação da ocorrência de interações entre os compostos e a superfície vítrea.

Figura 101. Espectros de refletância difusa, membrana processada com 20% de NaCl (700 C°) e ativada quimicamente e após interações, lado B.

5.8. Alteração das concentrações atômicas superficiais por espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

O acompanhamento das alterações nas concentrações atômicas dos elementos na superfície vítrea pode melhor definir as interações que ocorrem, oferecendo dados adicionais às medidas realizadas por espectroscopia ótica. As concentrações superficiais foram determinadas semiquantitativamente por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) nas condições experimentais adotadas neste trabalho. O XPS é uma técnica analítica de alta precisão para determinação de composição de superfícies, possibilitando a detecção no máximo de 100 Å de profundidade. Embora a técnica possa proporcionar diversos tipos de análises, foi aqui empregada apenas para identificar os elementos predominantes na superfície e estabelecer uma relação proporcional.

Tomando por base a superfície sinterizada, temos na Figura 102 o espectro de XPS com predominâncias das espécies Na1s; O1s; Si2s e Si2p3 em aproximadamente 50, 450, 865 e 870 eV, respectivamente. Impurezas como C1s, N1s e Cl2s também são observadas.

Figura 102. Espectro de XPS para a membrana processada com 20% de NaCl e sinterizada a 700 °C, após tratamento químico, sem depósito.

Na Figura 103 apresentamos a mesma superfície após deposição da CHI com alterações nas intensidades dos elementos predominantes, com resultante incremento nos picos de O1s, C1s e N1s, e correspondente redução nos picos do Si e Na. Este resultado é esperado uma vez que a análise é superficial com pouca profundidade de análise devido à auto-absorção dos fotoelétrons. Esta distribuição de intensidades confirma a formação de filme de CHI sobre a superfície, pois os elementos

predominantes correspondem essencialmente aos formadores da estrutura do polissacarídeo.

Figura 103. Espectro de XPS para a membrana cuja superfície foi depositada a CHI.

Na figura seguinte, 104, temos o espectro de XPS para a membrana com filme de CHI após imersão por 24 horas em solução de ATZ ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,0$). Comparando o perfil com o da varredura anterior, constatou-se o aumento nas intensidades de O (1s), N (1s), C(1s), Cl (2s). Esse aumento, principalmente das espécies N1s e Cl2s sugerem vínculo entre a estrutura da CHI e o do herbicida ATZ, as quais foram dificilmente detectadas pelas demais técnicas empregadas neste trabalho. Cabe lembrar que o filme formado apresenta uma morfologia porosa existindo a possibilidade de interação da ATZ, porém além de grupos específicos da CHI, também podem existir os sítios ativos remanescentes da superfície vítrea.

Através do espectro de XPS torna-se possível levantar a distribuição relativa dos elementos varridos estabelecendo proporção de composição atômica (AC %). Esses dados, nas diversas condições varridas, são dispostos de forma comparativa na Figura 105, incluindo aí a interação da superfície ativada (ausente de filme) com a ATZ em solução a pH = 3,0.

Figura 104. Espectro de XPS para a membrana cuja superfície foi depositada a CHI após imersão numa solução do herbicida ATZ ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e pH = 3,0).

De um modo geral, o aumento na concentração das espécies N 1s e C 1s a partir da superfície vítrea correspondem à formação de filme e interação com moléculas de ATZ com redução relativa na detecção dos elementos típicos do vidro como o Si e o Na.

Para a membrana sem filme polimérico tratado com o herbicida ATZ, as alterações se dão essencialmente numa maior concentração de N e C na superfície com manutenção na proporção dos demais elementos.

Figura 105. Concentração atômica relativa (em %) nas superfícies varridas através das análises de XPS de alta resolução.

5.9 Investigação da interação da ATZ com as superfícies vítreas por cromatografia gasosa

A cromatografia compreende uma importante classe de métodos analíticos que permite a separação dos componentes de misturas complexas, tendo por base de medida a diferença de mobilidade entre duas fases principais [67]. Geralmente, os compostos cloro-triazina são analisados preferencialmente com detectores seletivos de nitrogênio [88] e a retirada de compostos orgânicos em meio aquoso realizada por extração em fase sólida [89,90].

Para nossas análises alguns ensaios foram inicialmente realizados para a determinação dos parâmetros operacionais do cromatógrafo (temperatura do detector, temperatura do injetor, fluxo do gás de arraste, quantidade injetada, etc), resultando em uma condição de trabalho adotada, cuja Figura 106 apresenta o cromatograma obtido para a ATZ com um tempo de retenção de 13,46 min.

Figura 106. Cromatograma de herbicida ATZ (5,0 mg/L).

As membranas utilizadas foram as processadas com 20% de NaCl, 10 mL de solução sobrenadante foram adsorvidas em colunas C-18, (previamente ativadas com acetato de etila) e deixadas em dessecador por 4 dias, então eluídas com acetato de etila. Todas as amostras apresentaram água residual.

As concentrações foram calculadas a partir da curva de calibração ajustada a seguinte equação: $[ATZ] = A_p/17596,63$, com um coeficiente de correlação linear $r = 0,9985$. A percentagem removida foi calculada pela diferença entre a concentração da solução controle (A_{p0}) e a concentração da solução que continha as membranas após o período de equilíbrio (A_{pf}). Na tabela 4 estão apresentados os resultados obtidos para solução que continha as membranas após o equilíbrio de 24 horas.

Os resultados expressos não representam a totalidade dos experimentos realizados, mas sim os mais reprodutivos. Embora a cromatografia seja uma técnica muito sensível, podendo-se determinar impurezas da ordem de microgramas a fentogramas [84], a metodologia, contudo, não é trivial e várias etapas da análise podem induzir em erros.

Tabela 4. Resultados de cromatografia gasosa (CG) das soluções sobrenadante.

Ensaio	A_{p_f}/A_{p_0}	Conc. (mg/L)	Remoção (%)
1	22154	1,259	11,46
	25027	1,422	
2	21705	1,233	8,77
	23785	1,352	
3	17842	1,014	21,91
	22849	1,298	
4	21795	1,238	8,41
	23785	1,352	
Remoção média dos ensaios			$12,65 \pm 3,16$

A_{p_0} e A_{p_f} : área do pico resultante da análise cromatográfica para a solução controle do herbicida atrazina e depois de equilibrada com a membrana, respectivamente.

De um modo geral não obtivemos uma boa reprodutibilidade entre os dados, porém, os resultados são numericamente semelhantes aos obtidos por espectroscopia de ultravioleta, com uma média de remoção dentro do esperado e compatível com os demais experimentos.

Por cromatografia gasosa, nas condições estudadas, também não foi possível detectar a formação de produtos proveniente da interação.

5.10 Avaliação na remoção de cádmio por filtragem em membrana-CHI

Como experimento final, apenas com o intuito exploratório em avaliar o grau de complexação de metais pela CHI imobilizada, mediu-se a retenção do cádmio (Cd) nos sistemas de filtragem compostos por filme de CHI depositado sobre a superfície da membrana vítrea. A membrana utilizada nesse experimento foi processada com 20 % de NaCl e as análises foram realizadas por espectrometria de absorção atômica.

Na Tabela 5 estão os resultados da avaliação da remoção de cádmio quando o sistema de filtragem foi composto unicamente por membrana ativada quimicamente e as correspondentes eluições com solução de ácido nítrico, antes da filtragem e após as filtrações. A primeira eluição mostrou uma pequena contaminação de Cd, talvez da própria solução do ácido nítrico. O valor médio da remoção (dois filtros) ficou em 24,07 % com um erro de $\pm 1,85$.

Tabela 5. Avaliação da remoção do Cd por filtragem com membranas ativadas quimicamente.

	1ª eluição Sol. HNO ₃ (ppb)	1ª filtragem sol. Cd (ppb)	2ª eluição Sol. HNO ₃ (ppb)	Cd adsorvido (ppb)	Cd removido (%)
Filtro 1	0,2 $\pm$ 12 %	80 $\pm$ 13,5%	6,1 $\pm$ 0,2 %	28	25,92
Filtro 2	0,2 $\pm$ 8 %	84 $\pm$ 12 %	8,3 $\pm$ 12,1 %	24	22,22

Concentração da solução de cádmio inicial (pH = 5,0) = 108 ppb

Na tabela 6 estão apresentados os resultados da filtragem de solução de Cd com um sistema de filtragem contendo o filme de CHI, sendo que o valor médio da remoção entre as seis filtrações realizadas é 33,86 % com um erro de $\pm 10,57$. Comparativamente, o sistema com filme de CHI acusa uma remoção maior, indicando que no caso de interação com metal, a CHI imobilizada tem atuação superior à encontrada para a interação com herbicida, confirmando os dados da literatura, nos quais a CHI apresenta alto potencial em interação com metais em solução.

Tabela 6. Avaliação da remoção do Cd por filtragem cuja superfície das membranas foram depositadas a CHI (valores médios de 3 colunas).

	1ª eluição (ppb)	1ª filtragem (ppb)	2ª filtragem (ppb)	2ª eluição (ppb)	3ª eluição (ppb)	Cd adsorv. 1ª filtrag. (ppb)	Cd adsorv. 2ª filtrag. (ppb)
Filtros com CHI	0,785 $\pm$ 4,3*	120,66 $\pm$ 4,5*	113,46 $\pm$ 3,9*	25,63 $\pm$ 0,5*	0,36 $\pm$ 1,5*	56,33	63,33

Concentração da solução Cd inicial (pH = 5) = 177 ppb (rsd: 5,8%); * rsd: %.

5.11 Considerações Finais

De um modo geral, as análises realizadas neste trabalho tentam definir as condições em que as membranas possam ser empregadas apresentando um maior potencial de interação. Um aspecto que deve ser levado em consideração na análise dos dados é que a maioria das medidas foi realizada em uma única membrana isoladamente (pastilhas cilíndricas nas dimensões 3,3 cm X 0,33 cm) ainda que surpreendentemente apresente em quase todas as condições avaliadas, interações próximas e em alguns casos superiores a 10% com a ATZ o que é considerável em se tratando de uma única pastilha. Segundo relatório do Departamento de Agricultura dos EUA [91], remoções de atrazina em solução acima de 15% são consideravelmente difíceis de se obter e praticamente estabelecido como um valor limite quando do emprego de uma única técnica.

O objetivo em avaliar uma única peça foi estabelecido para facilitar e melhor relacionar o processamento, depósito e filtragem, embora em alguns experimentos as conclusões não tenham sido plenamente satisfatórias, principalmente com respeito aos mecanismos envolvidos.

O processamento de elementos porosos a partir de vidro reciclado empregando a *técnica de preenchimento* é relativamente simples e extremamente barato, o que permite uma produção em série de peças com características previamente reproduzíveis. No caso da interação com o herbicida, a superfície vítrea tratada apresenta grau de interação considerável o que permite indicar o pleno uso dessas membranas em filtrações de compostos químicos em meio aquoso. O uso de filmes de quitosana e demais polímeros podem auxiliar no processo de filtragem elevando o espectro de interações.

Resultados numéricos superiores evidentemente serão conseguidos em montagens com múltiplas membranas ou módulos compostos com membranas dispostas *in line* em sistema de fluxo e circulação contínua. O que será avaliado oportunamente em continuidade a este trabalho.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se chegar as seguintes conclusões:

1. Pelas análises de difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura, pode-se concluir que as membranas processadas com MgCO_3 apresentam estrutura e composição finais distintas das processadas com NaCl . Nas membranas preparadas com NaCl , o sal age como um elemento solúvel com interação localizada na interface NaCl -matriz vítrea, cuja estrutura cristalina final é a cristobalita induzida pelo aquecimento. Nas membranas processadas com MgCO_3 , este reage com a matriz vítrea gerando, além da cristobalita, uma série de metassilicatos de magnésio. Para as membranas processadas com NaCl , temos uma certa regularidade nos formatos de poros, diferenciando das membranas com MgCO_3 .
2. As análises por espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDX) para a membrana processada com NaCl , permitem inferir que na interface vidro- NaCl , a interação se dá provavelmente por meio do cátion Na^+ , atuando como um modificador de cadeia, promovendo assim a quebra das ligações siloxanas (Si-O-Si) na matriz vítrea. O carbonato de magnésio também atua intensamente como um modificador de cadeia cujo íon magnésio se distribui fundamentalmente na região dos poros. O mecanismo de troca iônica também deve ocorrer, pois há uma diminuição na composição dos elementos sódio e cálcio nessa membrana.
3. O uso de microscopia de força atômica permite visualizar o aspecto e morfologia dos filmes gerados, indicando um aumento de rugosidade superficial proporcional à formação das camadas. Todos os filmes avaliados apresentam estrutura porosa caracterizando depósitos irregulares.

4. Pode-se afirmar com bases nas análises realizadas que, por espectroscopia de ultravioleta (nas condições avaliadas), não foi possível quantificar definitivamente a intensidade das reações ocorridas entre a superfície dos materiais vítreos e soluções com o herbicida. Embora os resultados conseguidos por cromatografia gasosa, para a interação com a superfície vítrea, apresentaram resultados que são numericamente semelhantes aos obtidos por espectroscopia de ultravioleta. Pode-se contudo, concluir que os materiais biopoliméricos estudados não apresentam interação significativa quando imobilizados sobre suporte sólido. Este fato pode estar relacionado com impedimentos estéricos ou pela inatividade dos sítios ativos da cadeia polimérica por ligação prévia com a matriz vítrea.
5. As análises por espectroscopia de infravermelho (FTIR), indicam por sua vez interações entre a quitosana e a atrazina, sendo que os grupos acetilados (NH-CO-CH_3) participam da interação. Embora não totalmente conclusivos, os resultados apontam para mecanismo de interação não fundamentado simplesmente em uma reação de troca iônica, ou seja, entre os grupos protonados (NH_3^+) da quitosana.
6. No estudo conjunto por FTIR e por refletância difusa (DRIFTS) da superfície vítrea–quitosana mostra que os sítios de interação da quitosana com a membrana são os mesmos da interação CHI-ATZ. Ou seja, o grupo acetamida da quitosana opera como um dos sítios de interação tanto para o herbicida quanto para membrana vítrea. Na superfície vítrea, confirma-se que os grupos silanóis (Si-OH) são um dos sítios potenciais para a adsorção do herbicida e interação como os biopolímeros.
7. Análise complementar por espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios-X (XPS) quantifica as alterações ocorridas nas superfícies após cada interação. O aumento nas concentrações de oxigênio, carbono e nitrogênio confirmam as

interações com a atrazina, porém não é possível inferir se esta se dá por algum grupo proveniente da quitosana ou a sítios livres na superfície vítrea.

8. Análises da interação com cádmio por membranas contendo o filme de quitosana indicam que, ao menos para a interação com metais, a quitosana na condição imobilizada ainda apresenta uma boa interação com metais em solução.
9. De um modo geral conclui-se que as membranas funcionalizadas apresentaram uma capacidade potencial de interação com as moléculas de atrazina em meio líquido e que os polissacarídeos apresentam uma maior interação quando em solução.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HOPMAN, R., et al. The impact of NOM presence on pesticide removal by adsorption: problems and solutions. In: **Proceedings of the Natural Organic Matter: Influence of Natural Organic Matter Characteristics on Drinking Water Treatment and Quality**, Poltiers, France, p. 52.1-52.5, 1996.
2. REYNOLDS, T. D. & RICHARDS, P. A. **Unit operations and processes in environmental engineering** 2. ed. Boston, PSW, 1996. 798p.
3. GUTTIERREZ, A.S.D., A contribuição do agricultor para o abastecimento de água urbana. **Informações Econômicas**, SO., v. 27, n. 1, p. 5-7, 1997.
4. GARRIDO, A.; DARCIA, P.; BRENES, M. The recycling of table of live brine using ultrafiltration and activated carbon adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 17, p. 291, 1992.
5. BHAVE, R. R. **Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics, and Applications**, Chapman & Hall, New York 312p., 1991.
6. MUZZARELLI, R. A. A.; Chitin, In: **Naturally Chelating Polymers**, p. 83, Pergamon Press. 1973.
7. ROBERT, G. In: **Chitin Chemistry**, The Macmillan Press LTD, 1992.
8. AGUAYO, E. Filmes Automontados de Polianilina, Carboximetilcelulose e Quitosana. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1996-1998, (Relatórios 1-4)
9. MONTEIRO JR, O. A. C. AND AIROLDI, C. Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions. **Journal Colloid Interface Sci.** 212, p. 212-219, 1999.
10. KLUG, M.; SANCHES, M. N. M.; LARANJEIRA, M. C.M.; FÁVERE, V.T. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Ni(II) e Zn(II) pela N-(3,4-dihidroxibenzil)quitosana empregando o método de regressão não linear. **Química Nova**, v.21, n. 4, p.410-413, 1998.
11. WATKINS, P., **General Chemistry**, Scientific American Books, p. 989. New York, 1940.
12. CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**, Departamento de Engenharia Química de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 226 p. 1987.

13. COULSON, J.M. & RICHARDSON, J.F. **Chemical Engineering**. 4.ed. G.B., Ed. Butterworth Heinemann, 979p. 2v. 1996.
14. FOYLER, H. S.; **Elements of Chemical Reaction Engineering**, Prentice Hall PTR, New Jersey, Second Edition, 970 p., 1992.
15. STUMM, W. **Chemistry of the Solid-Water Interface, Processes at the Mineral - Water and Particle - Water Interface in Natural Systems**, JOHN WILEY & SONS, New York, . 780 p. 1992.
16. ORTEGA, F.S., et al. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte II: Mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica. **Cerâmica**, v.43, n. 280, p. 77-83, Mar/Abr, 1997.
17. CHARTIER, P. La surface du verre: bases scientifiques pour la recherche industrielle. **Verre**, v. 3, n. 3, p. 5-13, 1997.
18. STUMM, W.; & MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters**. JOHN WILEY & SONS, New York, 780p., 1981.
19. OVERBEEK, J. T. G. Polyelectrolytes, Past, Present, and Future. **Pure Appl. Chem.** 46, p. 91 – 101, 1976.
20. MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids**, New York, N. Y. VCH Publishers, 433p., 1991.
21. ORTEGA, F. DOS S. Polieletrólitos na estabilização de sistemas coloidais: Efeitos de ácidos poliacrílicos em suspensões de α -alumina. **Anais ASSOC. BRAS. QUIM.** v.47, n. 1, p.1-9, 1998.
22. MITSUE Y., M. Atuação de polímeros na estabilização de dispersões de alumina. São Carlos, 1996, 109p. Instituto de Química - Universidade de São Paulo,. (Dissertação)
23. BOLTO, B.A. Soluble polymers in water purification **Environmental Science & Technology**, v.28, n. 11, p. 1867-1873, 1994.
24. GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. Metal Powder Industries Federation. Princeton, NY, 1984.
25. LEE, E. W.; RAINFORTH, M. W. **Ceramic Microstructures: Property control by processing**. London, Chapman & Hall, 590p. 1994.
26. ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge, Cambridge University Press, 505 p. 1991.

27. SHI, L. J. Solid state sintering of ceramics: pore microstructure models, densification equations and applications, **Journal of Materials Science**, v. 34 p. 3801-381, 1999.
28. SCHERER, W. G. Viscous Sintering of a Bimodal Pore-Size Distribution, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67 n. 11, p. 709-715, 1984.
29. REED, S. J. **Principles of ceramics processing**. New York, John Wiley & Sons Inc, Second Edition, 658 p. 1995.
30. CUTLER, B. I. Sintering of Glass Powders During Constant Rates of Heating, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52 n. 1 p. 14-17, 1968.
31. KUCZYNSKI, G. C. Study of the Sintering of Glass. **Journal of Applied Physics** v. 20, p. 1160-1163, 1949.
32. SIEBERS, F. B., GREIULICH, N., KIEFER, W. Manufacture, properties and application of open-pore sintered glasses and open-pore sintered glass-ceramics. **Glstech. Ber.** V. 62, n.2, p.63-73, Dezembro, 1988.
33. BINTEIN, S., DEVILLERS, J. Evaluating the Environmental Fate of Atrazine in France, **Chemosphere**, v. 32, n. 12, p. 2441-2456, 1996
34. GRAYMORE, M., STAGNITTI, F., ALLINSON, G., Impacts of Atrazine in Aquatic Ecosystems, **Environment International**, v. 26, p. 483-495, 2001.
35. CRESTANA, S.. Transporte, previsão do destino e balanço de pesticidas no solo, São Carlos, **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, 1990. (documento interno), 76p
36. DEVITT, E. C., et al. Effects of natural organic matter and the raw water matrix on the rejection of atrazine by pressure-driven membranes. **Wat Res**, v. 32 n. 9 p. 2563-2568, 1998.
37. SELMEROLSEN, E.; RATNAWERA, H.C.; PERHSON, R. A Novel Treatement Process for Dairy Wastewater with Chitosan Produced from Shrimp-Shell Waste, **Water Sci. Technol.**, G.B., v.34, n. 11, p. 33, 1996.
38. MI, F.L., SHYU, S.S., CHEN, C.T., SCHOUNG, J.Y., Porous Chitosan Microsphere for Controlling the antigen release of Newcastle Disease Vaccine: Preparation of Antigen-Adsorbed Microsphere and in vitro release, **Biomaterials**, v. 20, p. 1603-1612, 1999.

39. KJONIKSEN, A. L.; NYSTRÖM, B.; IVERSEN, C.; NAKKEN, T.; PALMGREN, O.; TANDE, T. Viscosity of Dilute Aqueous Solutions of hydrophobically Modified Chitosan and Its Unmodified Analogue at Different Conditions of Salt and Surfactant Concentrations. **Langmuir**, v. 13 p.4948-4952, 1997.
40. CARASCHI, C. J., Estudo das Relações Estrutura/Propriedades de Carboximetilcelulose Obtida por Derivatização de Polpa de bagaço de cana-de-açúcar São Carlos, Universidade de São Paulo, p.188. (Tese Doutorado).
41. W. KERN, Semiconductor International. April, 294. 1984
42. FERREIRA, M. Filmes poliméricos ultrafinos fabricados pelas técnicas de Langmuir-Blodgett e automontagem. São Carlos, Universidade de São Paulo, 1994. 124. (Tese)
43. CURTI, E. Estudo de obtenção e caracterização de quitosanas e de N,N,N-trimetilquitosona. São Carlos, Universidade de São Paulo, 1999. 100. (Dissertação)
44. TRAGHETTA, D. G. Estudos de mecanismo de reação da atrazina e hidroxiatrazina com substâncias húmicas por técnicas espectroscópicas e polarografia. , São Carlos, Universidade de São Paulo, 1996, p.188. (Tese)
45. VIEIRA, D.C., Fabricação de membranas vítreas porosas para o depósito de biopolímeros automontados visando a obtenção de filtros biologicamente ativos. Embrapa Instrumentação Agropecuária, Universidade de São Paulo, 1998, 67p (Relatório Científico n. 2 - FAPESP 97/10715-2-Doutorado).
46. SANNIS, S.; BLOCK, H. L.; Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of N-deacetylation of chitosan of chitosan. **Polymer Bulletin**, v.39. p.67-71. 1997.
47. GUIBAL, E., MILOT, C., ETERRADOSSI, O., GAUFFIER, C., Study of Molybdate Ion Sorption on Chitosan Gel Beads by Different Spectrometric Analyses. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 24, p. 49-59, 1999.
48. PIRON, E., DOMARD, A., Interaction between Chitosan and Uranyl Ions. Part. 2. Mechanism of Interaction. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 22, p. 33-4-, 1998
49. LIDE, D.R., **CRC Handbook of chemistry and Physics** 76.ed, New York, CRC Press, 1995-1996.

50. PULKER, H. K. **Coatings on Glass: Thin film science and technology.** Amsterdam, Elsevier, v.6 3 edition, 484p.1987.
51. RICHERSON, W. D. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design.** New York, Marcel Dekker, Inc. Second Edition, 860p.1992.
52. ASSIS, O.B.G., CLARO, L.C. Processing of soda-lime glass membranes by filler principle for the enzyme coupling applications., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247 p. 237-240, 1999
53. DIAZ-MORA, N., ZANOTTO, E.D., HERGT, R., MULLER, R. Surface crystallization and texture in cordierite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids. Solids** v.273, p.81-93, 2000.
54. OLIVEIRA, J.M.; CORREIA, R. N.; FERNANDES, M.H.; ROCHA, J. Influence of the CaO/MgO ratio on the structure of phase separated glasses: a solid state ^{29}Si and ^{31}P MAS NMR study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 265, p.221-229, 2000.
55. VASQUES, R. A., Preparação e Caracterização de Elementos Vítreos porosos para Uso em Microfiltração, São Carlos, Universidade de São Paulo, p.117. (Dissertação).
56. BERNARDES FILHO., ASSIS, O.B.G., PESSOA, J.D.C. Relação entre parâmetros de rugosidade obtidos por microscopia de força atômica e por microscopia eletrônica de varredura. **Brazilian Journal of Vacuum Application**. 17, v. 2, 0. 3 – 7. 1998.
57. CAMPANA FILHO, S.P., et al. Self -assembly films of polyacids and doped poly(O-alkoxyanilines). **Synthetic Metals**, v.71, p.2037-2038, 1995.
58. LVOV, Y. et al. Assembly of Multicomponent Protein Films by Means of Electrostatic Layers-by-Layer Adsorption. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 117, n. 22, p. 6117-6123, 1995.
59. AHLRICHS, J.L., et al. **Pesticides in soil and water.** 2 ed, Wisconsin, USA. Soil Science Society of America, Inc., publisher, p.562, 1974
60. KHAN, S.U. **Pesticides in the environment.** 2 ed, Amsterdam, Elsevier Scieentific Publishing Company, p.240, 1980
61. DOMBEK, T., DOLAN, E., SCHULTZ, J., KLARUP, D., Rapid Reductive Dechlorination of Atrazine by Zero-Valent Iron under Acidic Condition, **Environmental Pollution**, v. 111, p. 21-27, 2001.

62. WAHLGREN, M; ARNEBRANT; T E LUNDSTRÖM The adsorption of lysozyme to hydrophilic silicon oxide surfaces: comparison between experimental data and models for adsorption kinetics. **Journal of colloid and interface science**, v. 175, p. 506-514, April, 1995.
63. WANG, X. & SPENCER, H.G. Formation and characterization of chitosan formed-in-place ultrafiltration membranes. **Journal of Applied Polymers Science**, v.67, p.513-519, 1998.
64. FLORES, A. M., ALVES, C. R., CAMPANA-FILHO, S. P., ASSIS, O.B.G. Carboxymethylcellulose Interaction with chemical solutes in Water: A polarographic study. In Proceedings of the 3rd International Symposium on Natural Polymers and Composites, ISNAPOL, Sao Pedro, SP., 2000.p93-96
65. AHMED, A. A. & YOUSSEF, I. M. Effect of repeated leaching on the release of lead and other cations from lead crystal glass (24% PbO) by acid solutions and water, **Glass Technology**, v. 38, n.5 p. 171-178, 1997.
66. NAWROCKI, J., The Silanol Group and its Role in Liquid Chromatography, **Journal of Chromatography A**, v. 779, p. 29-71, 1997.
67. SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, T. A.; **Principles of Instrumental Analysis**. Philadelphia, Harcourt Brace & Company, 5 edition, 1998. 849p.
68. AIROLDI, C., FARIAS, R. F., O Uso de Sílica Gel Organofuncionalizada como Agente Seqüestrante para Metais, **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.
69. BIANCHINI, G. G.; GEIBLER, H.; KRÄMER, F.; SMITH, I. H. Recommended procedure for the IR spectroscopic determination of water in soda-lime-silica glass, Report of the International Commission on glass(ICG), Technical Committee 14 "asses in Glass, Glastech. Ber. **Glass Sci. Technol.**, n. 4, p. 103-111 1999.
70. STEVENS, N. S. M.; & REZAC, M. E. Nonoporous organic/inorganic hybrid materials produced from poly(dimethyl siloxane), **Polymer** n. 40, p.4289-4298, 1999.
71. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T.C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5 edition, 419p. 1991.
72. AGARWAL, A., TOMOZAWA, M., Correlation of Silica Glass properties with the infrared spectra, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 209, p. 166-174, 1997.

73. PAUL, A., **Chemistry of Glasses**, 2nd Edition, Chapman and Hall, London, 1990.
74. BRANDA, F., Weathering of a Roman Glass. A New Hypothesis for Pit Formation on Glass Surfaces, **Glass Technology**, v. 40, n. 3, p. 89-91, 1999.
75. MA, L.; SPALDING, R.F. Herbicide Persistence and Mobility in Recharge Lake Watershed in York, Nebraska. **J. Environ. Qual.**, v. 26, p.115-125, 1997.
76. CHENEY, M. A.; SHIN, J. Y.; CROWLEY, D. E.; ALVEY, S.; MALENGREAU, N.; SPOSITO, G. Atrazine dealkylation on a manganese oxide surface, **Colloids and Surfaces A**, v. 137, p 267-273, 1998.
77. RINGWALD, S. C.; PEMBERTON, J. E. Adsorption Interactions of aromatics and Heteroaromatics with Hydrated and Dehydrated Silica Surfaces by Raman and FTIR Spectroscopies, **Environmental Science & Technology**, v. 34, n.2, 2000.
78. MESSING, R. A. **Immobilized Enzymes for Industrial Reactors**, Academic Press, INC, New York, p. 39-60, 1975
79. FOCHER, B.; NAGGI, A., TORRI, G.; COSANI, A.; TERBOJEVICH, M. Chitosans From *Euphausia superba*. 2: Characterization of solid state structure, **Carbohydrate Polymers**, n. 18, p. 43-49, 1992.
80. FOCHER, B.; BELTRAME, P.L.; NAGGI, A., TORRI, G. Alkaline N-Deacetylation of Chitin Enhanced by Flash Treatments. Reaction Kinetics and Structure Modifications, **Carbohydrate Polymers**, n. 12, p. 405-418, 1990.
81. CURTI, E. N-alquilação de quitosanas extensivamente desacetiladas: obtenção, caracterização e comportamento viscosimétrico em solução aquosa. São Carlos, USP, 1997, 45p. (Relatório 1)
82. KUMAR, G.; SMITH, P. J.; PAYNE, G. F. Enzymatic Grafting of a Natural Product onto Chitosan to Confer Water Solubility Under Basic Conditions. **Biotechnology and bioengineering**, v. 63, n. 2, p. 154-165 1999.
83. SHIGEMASA, Y.; MATSUURA, H.; SASHIWA, H.; SAIMOTO, H. Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin, **Int. J. Biol. Macromol.** V.18, p.237-242, 1996

84. SANTISTEBAN, A. M. J. Caracterização do ácido húmico extraído de vermicomposto e estudo de adsorção/dessorção deste e outras matrizes com o herbicida atrazina, São Carlos, Universidade de São Paulo, p.79. (Dissertação).
85. CHOUNDRY, G. C.; **In Reaction Mechanisms in environmental Organic Chemistry**. Larson, R. A.; Weber E, Boca Raton, CRC Press, Inc., p.103-167, 1994.
86. MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E. M.; SPOSITO, G. Mechanism of Atrazine Sorption by Humic Acid: Spectroscopic Study. **Environmental Science & Technology**, v.28, n. 11, p. 1867-1873, 1994.
87. GHAUCH, A., RIMA, J., CHAREF, A., SUPTIL, J., FACHINGER, C., MARTIN-BOUYER, M. Quantitative Measurements of Ammonium, Hydrogenphosphate and Cu (II) by Diffuse Reflectance Spectrometry, **Talanta**, v. 48, p. 385-392, 1999.
88. MOYE, A H. **Analysis of Pesticide Residues**, Malabar: R.E. Krieger, 467p., 1990.
89. VAN DER HOFF, G. R.; 7 VAN ZOONEM, P.; Trace analysis of pesticides by gas chromatography, **J. of Chromatography A**, n. 843, p. 301- 322, 1999
90. ZHANG, X. C.; NORTON, L. D.; HICKMAN, M.; Rain Pattern and Soil Moisture Content Effects on Atrazine and Metolachlor Losses in Runoff, **J. Environ. Quality** n. 26, p. 1539 – 1547, 1997.
91. RIBAUDO, M.O., BOUZAHER, A. **Atrazine: Environmental Characteristics and Economics of Management**. United States Departament of Agriculture, Agricultural Economic Report Number 699 (Atrazine/AER-699), Washington 1994, 16p.