

Joana Filipa Cardoso

Adsorção de Detergentes em Efluentes Aquosos usando Aerogéis de Sílica

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pelo Professor Doutor Artur José Monteiro Valente, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Coimbra
Fevereiro 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Joana Filipa Cardoso

Adsorção de Detergentes em Efluentes Aquosos usando Aerogéis de Sílica

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Prof.^a Doutora Luísa Maria Rocha Durães

Prof. Doutor Artur José Monteiro Valente

Instituições:

DEQ/FCTUC - Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias
da Universidade de Coimbra

DQ/FCTUC - Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da
Universidade de Coimbra

Coimbra

Fevereiro 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

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

José de Alencar



A autora agradece as ideias partilhadas
ao longo da realização deste trabalho.

Agradecimentos

Agora que esta etapa está quase concluída, chegou o momento de agradecer a todos aqueles que estiveram sempre do meu lado.

Em primeiro lugar, quero agradecer à minha querida mãe, foi graças a ela que me tornei na pessoa que sou hoje. Ter uma mãe que nos apoia e aquece o coração sempre que precisamos é sem dúvida um empurrão para nunca desistir. Depois à minha rica avó, que para mim sempre foi uma mãe...muito me mimou e acarinhou estes anos. Ao meu irmão que está lá sempre quando é necessário. À minha prima Aida que é como se fosse minha irmã e claro, ao resto da família. Obrigada pelo vosso apoio!

À minha segunda família em Coimbra: Márcia, Raquel e Inês. Não há palavras para descrever o que estou a sentir neste preciso momento, uma mistura de felicidade, tristeza, saudade, euforia...estes anos em Coimbra proporcionaram-me memórias inesquecíveis e vocês estão presentes na maioria delas. Para além das brincadeiras, quando me deparei com situações difíceis vocês sempre, sempre estiveram lá para mim. Amizades assim ficam para a vida e agradeço a Deus por vos ter conhecido.

Um obrigado especial para a minha *darling* do DEQ, Fabíola, que sem dúvida é das melhores pessoas que entraram na minha vida. Tornaste-te numa das minhas melhores amigas, nunca vou esquecer as risadas, conselhos e histórias que proporcionaste ao longo destes 5 anos académicos. As longas noites de estudo para frequências, exames, trabalhos, projetos...ai aqueles reatores que nos deram tantas dores de cabeça...memórias que ficam para a vida.

Rita, és das pessoas que conheço há mais tempo... esta amizade é daquelas que até já têm raízes. Obrigada por tudo! Tanto que já passamos juntas que é impossível descrever por palavras o que significas para mim. Tu estás lá para mim assim como eu estou lá para ti!

Obrigada Dorin, Décio, Sara, Inês, Marta, Rafael, João, Leonor, Telmo, Nuno, Ângela, João Miranda, Xavier, Liliana, Denise, César, Rodrigo, Sofia e a todos os meus amigos e colegas que apesar de não estarem mencionados, de alguma forma me ajudaram e estiveram lá. Obrigado do fundo do coração.

Quero agradecer em especial à professora Luísa Durães e ao professor Artur Valente por todo o tempo e paciência que tiveram comigo na orientação desta dissertação de Mestrado. Tenho perfeita noção de que sem a vossa dedicação e disponibilidade teria sido muito mais complicado conseguir concretizar este trabalho.

Resumindo...foi difícil chegar até aqui, muitas desilusões e frustrações pelo meio, mas o que importa é que nunca desisti e consegui encontrar o caminho. Tudo graças a vocês, obrigada!

Resumo

Os detergentes são produtos químicos sintéticos utilizados para retirar a sujidade em todo o tipo de superfícies. Consoante seja a sua aplicação, estes têm formulações diferentes existindo produtos para limpeza de roupas, casa de banho, cozinha, higiene pessoal, *etc.* Das matérias-primas usadas na formulação de detergentes, os tensoativos são o composto principal e nas últimas décadas observa-se um aumento da sua produção, na sequência do desenvolvimento de uma sociedade cada vez mais exigente.

A crescente preocupação ambiental relacionada com a deterioração dos recursos hídricos deve-se sobretudo à descarga de materiais poluentes para os cursos naturais, nomeadamente tensoativos. Deste modo, a adsorção é frequentemente utilizada no sentido de remover ou diminuir a concentração de compostos poluentes existentes na água.

Atualmente, os aerogéis de sílica têm sido estudados como potenciais adsorventes de poluentes em efluentes líquidos. Neste âmbito, o presente trabalho pretende explorar o pré-tratamento de efluentes contaminados por tensoativos, utilizando estes materiais como material adsorvente.

Os materiais adsorventes utilizados ao longo da parte experimental foram aerogéis à base de sílica, obtidos a partir de diferentes quantidades de tetrametilortosilicato e metiltrimetoxisilano, de forma a variar potenciais interações hidrofóbicas e hidrofílicas com o adsorvato. Os aerogéis apresentaram um ângulo de contacto com água de 36 a 142° confirmando-se a alteração da hidrofobicidade do aerogel. Durante a fase experimental, procedeu-se à avaliação da capacidade de adsorção destes adsorventes relativamente ao dodecil sulfato de sódio, que é um dos tensoativos mais utilizados na formulação de detergentes. Concluiu-se que os aerogéis apresentam capacidades adsorptivas máximas de 55 mg.L⁻¹. Este valor encontra-se na mesma ordem de grandeza dos adsorventes reportados na literatura.

Na avaliação das isotérmicas de adsorção, o modelo de BET e Freundlich apresentaram melhores previsões comparativamente com o de Langmuir, demonstrando que este processo de adsorção física ocorre em múltiplas camadas. Adicionalmente foi possível verificar que o modelo da cinética que melhor descreve o mecanismo de adsorção é o de pseudo-1ª ordem para os aerogéis hidrofóbicos e de pseudo-2ª ordem para o aerogel hidrofílico. Estes resultados mostram que o fator que influencia o processo de adsorção nos aerogéis hidrofóbicos é a concentração de adsorvato e no aerogel hidrofílico é a sua porosidade.

Palavras-chave: detergentes, adsorção, aerogéis de sílica, dodecil sulfato de sódio.

Abstract

The detergents are synthetic chemical products commonly used for cleaning surfaces. There are different formulations for detergents, depending on their application such as washing, household cleaning, personal care, *etc.*, where tensioactive components are the most important component.

In the last decades, the production of tensioactives has increased due to continuous development of products for a more demanding society. Those components, however, when released into hydric resources lead to a deterioration of the quality of water and thus to a concerning environmental problem. Adsorption process has been appointed as solution for the removal or reduction in concentration of such pollutants.

Recently, silica based aerogels have been studied as potential adsorbents of pollutants in liquid effluents. In this work, in an effort to reduce water pollution, the use of aerogel materials was explored for the treatment of tensioactive-contaminated water effluents.

The adsorbent materials used in this particular study are silica-based aerogels synthesized with different quantities of methyltrimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate precursors to change hydrophobic and hydrophilic interactions between the aerogel and adsorbate. The aerogels showed a contact angle in water between 36 to 142° confirming the alteration of the hydrophobicity of the aerogel as expected.

During the experimental phase, the adsorption capacity for sodium dodecyl sulphate (SDS), one of the most commonly used tensioactives in detergent formulations, was evaluated. It was concluded that aerogels show a maximum adsorption capacity of 55 mg.g⁻¹. This value is similar when compared with other adsorbents reported in literature.

Adsorption isotherms studies were also made noticing that BET and Freundlich models demonstrated a better fit than Langmuir. This suggest that there is a multilayer adsorption, which cannot be explained by the Langmuir model.

To further study the adsorption process of tensioactives onto silica-based aerogels, kinetic studies were also carried out. It was concluded that, for hydrophobic aerogel, the pseudo-first order kinetic model had the best fit whereas for the hydrophilic aerogel it was the pseudo-second order kinetic model which obtained the best fitting. These two different fits for those two materials indicates that aerogel's porosity is an important parameter when considering the adsorption of SDS and that it should be taken into account.

Keywords: detergents, adsorption, silica-based aerogels, sodium dodecyl sulphate

Índice

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação e Objetivos do Trabalho	1
1.2 Estrutura do Trabalho	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 Detergentes - Breve História e Formulação Base	5
2.1.1 Tensioativos.....	6
2.1.2 Agentes coadjuvantes	7
2.1.3 Enzimas	8
2.1.4 Agentes oxidantes.....	9
2.1.5 Corantes.....	9
2.1.6 Fragrâncias	10
2.2 Tensioativos	12
2.2.1 Classificação.....	14
2.3 Impacto Ambiental	18
2.3.1 Legislação na UE e Portugal	20
2.4 Processo de Adsorção.....	21
2.4.1 Adsorção física	22
2.4.2 Adsorção química	23
2.4.3 Fatores que influenciam o processo de adsorção.....	23
2.4.5 Isotérmicas de adsorção.....	25
2.4.7 Cinética de adsorção.....	29
2.5 Materiais Adsorventes.....	31
2.5.1 Características relevantes	31
2.5.2 Adsorventes usados na indústria.....	31
2.5.3 Aerogéis como potenciais adsorventes.....	32
2.6 Estado da Arte	36
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	39
3.1 Produtos Químicos Utilizados.....	39
3.2 Síntese e Preparação do Material Adsorvente.....	39

3.3	Caracterização dos Adsorventes.....	40
3.3.1	FTIR-ATR	40
3.3.2	Potencial zeta.....	41
3.3.3	Ângulo de contacto.....	42
3.3.4	Área de Superfície	44
3.3.5	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	44
3.4	Testes de Adsorção do SDS nos Aerogéis e Diferentes Métodos Utilizados na Quantificação do SDS	45
3.4.1	Técnica de análise termogravimétrica	45
3.4.2	Conduímetria	46
3.4.3	Método colorimétrico de MBAS	49
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	53
4.1	Caracterização dos Adsorventes.....	53
4.1.1	FTIR-ATR	53
4.1.2	Potencial zeta.....	54
4.1.3	Caracterização estrutural dos aerogéis usados no processo de adsorção de SDS.....	55
4.2	Testes de Adsorção do SDS nos Aerogéis e Diferentes Métodos Utilizados na Quantificação do SDS	57
4.2.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	57
4.2.2	Isotérmicas de adsorção para o sistema aerogel/SDS.....	61
4.2.3	Cinética de adsorção para o sistema aerogel/SDS pelo método de conduímetria. ..	65
5	CONCLUSÕES	69
6	BIBLIOGRAFIA.....	71
7	ANEXOS	I
	Anexo A – Procedimento experimental do método colorimétrico de MBAS	I
	Anexo B - Simplificação do método de MBAS.....	IV
	Anexo C - Análise termogravimétrica (TGA).....	VI
	Anexo D - <i>Script</i> MatLab para ajuste não linear das isotérmicas de Freundlich e BET e avaliação de condições iniciais.	VIII
	Anexo E - Cinética de adsorção para o sistema aerogel/SDS pelo método de conduímetria.....	XIV

Índice de Figuras e Tabelas

Figura 1. Esquemática da reação de saponificação.....	5
Figura 2. Percentagem global anual de vendas de tensoativos em 2006.....	6
Figura 3. Ilustração da estrutura de um tensoativo.....	12
Figura 4. Representação esquemática dos tipos de micelas.	13
Figura 5. Esquema representativo de uma emulsão óleo em água pela adição de tensoativo.	14
Figura 6. Tensoativos aniônicos usados na formulação de detergentes.....	14
Figura 7. Tensoativos catiónicos usados na formulação de detergentes.	15
Figura 8. Tensoativos anfotéricos usados na formulação de detergentes.....	16
Figura 9. Tensoativos não-iônicos usados na formulação de detergentes.....	16
Figura 10. Esquemática das reacções de sulfatação e neutralização para produção de SDS.....	18
Figura 11. Esquema representativo da biodegradação do tensoativo LAS.	20
Figura 12. Processo de adsorção/dessorção e seus termos básicos.	22
Figura 13. Representação do fenómeno de adsorção física.....	22
Figura 14. Formas genéricas das isotérmicas de adsorção para sistemas líquido-sólido. .	25
Figura 15. Passos envolvidos no processo de adsorção.	29
Figura 16. Esquemática das reacções de hidrólise, condensação e policondensação na síntese de um aerogel com MTMS e TMOS como precursores.....	34
Figura 17. Representação de aerogéis constituídos à base de sílica.....	35
Figura 18. Aerogel 20M80T obtido após o processo de secagem, sob a forma de monólito, e após processo de moagem e peneiração, sob a forma de partículas.	40
Figura 19. Equipamento de análise por FTIR.	41
Figura 20. Equipamento de análise do potencial zeta.	42
Figura 21. Equipamento de análise do ângulo de contacto.	43
Figura 22. Ângulo de contacto para materiais hidrofílicos e hidrofóbicos.	43
Figura 23. Equipamento de avaliação de áreas de superfície – ASAP 2000.....	44
Figura 24. FESEM para análise da morfologia das partículas de aerogel.....	44
Figura 25. Equipamento da análise	46
Figura 26. Equipamento usado na análise de condutimetria.	47
Figura 27. Curva de calibração obtida segundo o método da condutimetria.	48
Figura 28. Complexo entre o azul-de-metileno e um surfatante aniônico.	49

Figura 29. Espectrofotómetro UV-Vis utilizado na técnica colorimétrica de MBAS.....	50
Figura 30. Curva de Calibração para o complexo Azul de metileno - SDS.....	51
Figura 31. Análise de FTIR-ATR aos aerogéis.....	53
Figura 32. Distribuição de poros dos aerogéis.....	56
Figura 33. Imagens SEM dos aerogéis: a) 20M80T, b) 50M50T e c) 80M20T.....	56
Figura 34. Comparação dos perfis de TG para as amostras dos aerogéis e SDS no seu estado puro.....	57
Figura 35. Comparação dos perfis de TG e DTG para as amostras dos aerogéis após o processo de adsorção em solução de 1442 mg.L ⁻¹ de SDS.....	58
Figura 36. Comparação dos perfis de TG e DTG para as amostras dos aerogéis após o processo de adsorção em solução de 2884 mg.L ⁻¹ de SDS.....	59
Figura 37. Comparação dos perfis de TG para o aerogel 50M50T após o processo de adsorção com concentrações de SDS de 6, 14, 29, 58, 144 e 288 mg.L ⁻¹ e perfil DTG para a concentração de 288 mg.L ⁻¹	60
Figura 38. Isotérmicas de adsorção pelo método: a) da condutimetria para os aerogéis 20M80T, 50M50T e 80M20T, a 25°C; b) colorimétrico de MBAS para o aerogel 50M50T, a 20°C, e respectiva % de remoção para a maior concentração de SDS utilizado nos testes de adsorção.....	62
Figura 39. a) Cinéticas de adsorção para o sistema aerogel/SDS para concentração inicial de SDS igual a 1000 mg.L ⁻¹ a 25°C; b) Ajustes dos modelos cinéticos de pseudo 1 ^a ordem e pseudo 2 ^a ordem, a 25°C.....	66

Tabela 1. Funções dos diferentes tipos de enzimas e respetivas reações de hidrólise.....	8
Tabela 2. Composição de detergentes para diferentes tipos de aplicações.....	11
Tabela 3. Propriedades dos vários tipos de tensoativos.....	17
Tabela 4. Propriedades de alguns adsorventes comerciais porosos.....	31
Tabela 5. Uso de diferentes aerogéis de sílica para tratamento de diferentes tipos de poluentes.....	37
Tabela 6. Tipos de adsorventes usados, q _{máx} , isotérmica de equilíbrio e cinética encontrados na adsorção de SDS.....	38
Tabela 7. Critérios de estabilidade de suspensões baseados no potencial zeta.....	42
Tabela 8. Potencial zeta dos aerogéis em estudo em solução aquosa.....	54
Tabela 9. Caracterização estrutural dos aerogéis usados no processo de adsorção de SDS.....	55

Tabela 10. Resultados obtidos a partir de TG para as amostras dos aerogéis e SDS no seu estado puro.....	57
Tabela 11. Resultados obtidos a partir de TG para os três tipos de aerogel após o processo de adsorção nas soluções com 1442 e 2884 mg.L ⁻¹ de SDS.	60
Tabela 12. Resultados obtidos a partir do TG para o aerogel 50M50T após o processo de adsorção de SDS com concentrações de SDS de 6, 14, 29, 58, 144 e 288 mg.L ⁻¹	61
Tabela 13. Parâmetros das isotérmicas de Freundlich e BET para os aerogéis 20M80T, 50M50T e 80M20T.	63
Tabela 14. Parâmetros cinéticos da adsorção do SDS nos aerogéis, a 25 °C.	66

Abreviaturas

- AES – Alquil éter sulfato
- AM – Azul-de-metileno
- ASE – Accelerated solvent extraction (extração por solvente acelerada)
- ATR – *Attenuated total reflection* (reflexão total atenuada)
- B-DBS – *Branched-chain dodecylbenzenesulfonates*
- BET – *Brunauer–Emmett–Teller*
- BOD – *Biological Oxygen Demand* (carência bioquímica de oxigênio)
- COD – *Chemical Oxygen Demand* (carência química de oxigênio)
- CMC – Concentração micelar crítica
- DEEDMAC – *Diethyl ester dimethyl ammonium chloride* (cloreto de dietilester dimetilamônio)
- DTG – *Derivative of thermogravimetric analysis* (derivada da análise termogravimétrica)
- EDTA – *Ethylenediamine tetraacetic acid* (ácido etilenodiamino tetra-acético)
- EHDP – *Ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate* (etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato)
- ELS – *Electrophoretic light scattering* (espalhamento eletroforética de luz)
- EPA – *Environmental Protection Agency*
- EUA – Estados Unidos da América
- FTIR – *Fourier Transform Infrared spectroscopy* (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)
- GC – *Gas Chromatography* (cromatografia gasosa)
- HPLC – *High performance liquid chromatography* (cromatografia líquida de alta resolução)
- IRAR – Instituto Regulador de Águas e Resíduos
- ISO – *International Standardization Orgazniation*
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- LAS – *Linear alkylbenzene sulphonate* (sulfonato de alquilbenzeno linear)
- LLE – *Liquid – Liquid extraction* (extração líquido-líquido)
- MBAS – *Methylene blue active substances* (substâncias ativas ao azul-de-metileno)
- MES – Metil éster sulfonato
- MMA – Ministério do Meio Ambiente do Brasil
- MTMS – Metiltrimetoxisilano
- PEPAS – *Western Pacific Regional Centre for the Promotion of Environmental Planning and Applied Studies*

POA – Processos oxidativos avançados
RMSE – *Root mean of the squared error* (raiz quadrada do quadrado dos resíduos)
SAS – *Secondary alkane sulfonate* (alcano sulfonato secundário)
SDS – *Sodium dodecyl sulfate* (dodecil sulfato de sódio)
SDBS – *Sodium dodecylbenzenesulfonate* (dodecil benzeno sulfonato de sódio)
SEM – *Scanning electron microscope* (microscopia eletrônica de varrimento)
SPC – *Sulfo phenyl carboxylate* (sulfofenil carboxilato)
SPE – *Solid phase extraction* (extração em fase sólida)
SSE – *Sum of squared error* (soma do quadrado dos resíduos)
STPP - *Sodium triphosphate* (tripolifosfato de sódio)
TGA – Thermogravimetric analysis (análise termogravimétrica)
TMOS – Tetrametilortossilicato
TOC – *Total organic carbon* (carbono orgânico total)
UV-Vis – *Ultraviolet to visible*
VOC – *Volatile Organic Compounds* (compostos orgânicos voláteis)
WHO – *World Health Organization*

1 Introdução

1.1 Motivação e Objetivos do Trabalho

Os detergentes são produtos químicos sintéticos cuja formulação consiste em diferentes matérias-primas, as quais podem ser classificadas de forma diferente dependendo da sua função e propriedades^[1].

Os tensoativos são compostos anfifílicos (contêm grupos hidrofóbicos e hidrofílicos) e são o principal componente na formulação de todos os tipos de produtos de limpeza e higiene pessoal. Nas últimas décadas a produção destes compostos tem vindo a aumentar consideravelmente, na sequência do desenvolvimento de uma sociedade cada vez mais exigente. Na década de 1980 a produção de tensoativos era cerca de 1,7 milhões de toneladas, em 2006 de aproximadamente 13 milhões de toneladas e para 2020 é previsto que chegue aos 22 milhões de toneladas^{[2], [3]}.

Devido à sua extensa aplicação, diariamente são libertadas no ambiente consideráveis quantidades de detergentes e, conseqüentemente, grandes quantidades de tensoativos causando sérios problemas de poluição. Estes tensoativos são os causadores da espuma nos rios, afetam as propriedades físico-químicas e biológicas dos solos e podem permanecer no meio ambiente durante um longo período de tempo^[2].

Em paralelo ao aumento do consumo de detergentes, observa-se cada vez mais uma consciencialização para a necessidade de diminuir ou eliminar a poluição das águas, solos e atmosfera no nosso Planeta. A Humanidade começou gradualmente a estar mais alerta para este problema e tem-se feito um esforço para mitigar as conseqüências que a poluição traz para os diferentes ecossistemas.

Das diversas técnicas existentes para a remediação ambiental, estas podem ser classificadas de acordo com o local onde são implementadas e o método físico-químico de atuação. De acordo com o local, as técnicas de remediação ambiental podem ser *in situ* (onde o material contaminado é tratado no local) ou *ex situ* (o material contaminado é transportado para um centro de tratamento). De acordo com o método físico-químico de atuação, classificam-se em métodos físicos (decantação, filtração e adsorção), métodos químicos (incineração, processos de oxidação avançados (POA) e eletroquímicos) e métodos biológicos (aeróbio, anaeróbio e enzimático)^{[4]-[9]}.

As indústrias usam processos de tratamento de efluentes que englobam um pré-tratamento por sistemas físico-químicos, como por exemplo a adsorção, seguindo-se um tratamento biológico, principalmente o sistema de lodos ativados.

A eficácia do tratamento é avaliada segundo diversos parâmetros tais como a carência bioquímica de oxigénio (BOD), carência química de oxigénio (COD) e carbono orgânico total (TOC), contudo a quantificação direta de poluentes, nomeadamente tensoativos e fosfatos, é a mais complexa.

A adsorção por si só não resolve o problema do ponto de vista ambiental, pois este método permite apenas a transferência entre fases dos compostos poluentes, sendo frequentemente necessário o tratamento através de sistemas biológicos, onde ocorre a degradação dos poluentes^{[10], [11]}. Contudo, a adsorção é um dos métodos mais usados industrialmente devido às suas vantagens face a outros métodos, tais como a possibilidade de reutilizar os adsorventes através de processos de regeneração, ser um processo simples de operar e não ter custos elevados^{[12], [13]}.

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho é estudar a adsorção, em aerogéis de sílica, do tensoativo aniónico dodecil sulfato de sódio (SDS), por este tensoativo ser, de longe, o mais usado na formulação de detergentes, podendo representar até 60% do consumo total^[13]. Contudo, devido à extrema dificuldade de quantificação do referido tensoativo, a primeira fase do trabalho teve como propósito testar e implementar, sempre que viável, diversas estratégias de quantificação do SDS em soluções aquosas.

O adsorvente escolhido, o aerogel de sílica, é muito promissor para processos industriais de adsorção, pois apresenta diversas características únicas, tais como a elevada área de superfície e porosidade, baixa densidade, grande versatilidade química e possibilidade de regeneração^{[14], [15]}. A possibilidade de juntar diversos precursores de sílica que permitem modificar/ajustar a química de superfície do aerogel confere uma vantagem importante a este tipo de material. Neste trabalho usaram-se três formulações de aerogel, com diferentes quantidades de tetrametilortosilicato (TMOS) e metiltrimetoxisilano (MTMS), de forma a obter diferentes quantidades relativas de grupos -CH₃ e -OH na superfície do aerogel, e assim um balanço variável entre potenciais interações hidrofóbicas e hidrofílicas com o adsorvato. Este trabalho é assim inovador uma vez que até agora não foram estudados aerogéis de sílica na adsorção de tensoativos, o que torna o estudo mais motivante e interessante.

1.2 Estrutura do Trabalho

O presente trabalho encontra-se organizado em 5 capítulos, para que o leitor siga com facilidade todos os passos efetuados na elaboração deste estudo, desde a pesquisa inicial até aos resultados finais.

No Capítulo 1 apresenta-se a motivação para a realização deste trabalho bem como os objetivos do mesmo e, por fim, a descrição da sua estrutura.

No Capítulo 2 faz-se um enquadramento geral relativamente ao uso de tensioativos na indústria, à importância da utilização do processo de adsorção e referem-se os fundamentos teóricos essenciais à compreensão do mesmo. Além disso, também são referidos os tipos de adsorventes atualmente utilizados, mostra-se a potencialidade do aerogel como material adsorvente e, no final do capítulo, apresenta-se o estado da arte. Esta última parte contém um resumo da informação encontrada relativamente à utilização do aerogel à base de sílica como material adsorvente, quais os adsorventes até agora usados na adsorção do tensioativo em estudo e as respetivas capacidades de adsorção.

No Capítulo 3 são descritos os materiais adsorventes e os reagentes utilizados, bem como a descrição dos procedimentos experimentais de síntese dos aerogéis e de adsorção, assim como uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas.

No Capítulo 4 analisam-se e discutem-se os resultados obtidos no âmbito desta dissertação e comparam-se os mesmos com os apresentados no capítulo do estado da arte.

O Capítulo 5 contém as principais conclusões obtidas durante o desenvolvimento deste trabalho. Por fim, são apresentadas sugestões para dar seguimento a este tema no futuro.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Detergentes - Breve História e Formulação Base

Nos primórdios da Humanidade, há cerca de 3000 anos a.C., o sabão foi o primeiro produto a ser usado como produto de limpeza^[1]. Este era produzido através de uma reação denominada saponificação, representada na figura 1, onde existe a hidrólise de lípidos (gorduras e óleos de origem vegetal e animal) mediante a adição de uma base forte (por exemplo hidróxido de sódio) e aquecimento da mistura^[16].

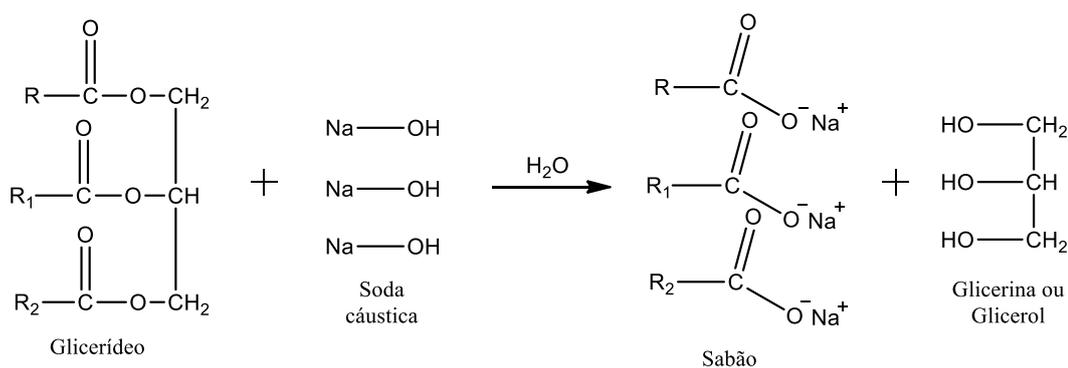


Figura 1. Esquemática da reação de saponificação.

Ao longo do tempo a produção de sabão foi ficando cada vez mais desenvolvida e nos séculos XV-XVI foi até considerado um produto de luxo, sendo a sua produção mais acentuada na Itália e França. Durante a 1ª Guerra Mundial, devido à escassez de gordura, os alemães desenvolveram o primeiro detergente sintético; contudo, o verdadeiro avanço aconteceu na década de 1940 com a produção de detergentes nos EUA^[17].

Nos dias de hoje é possível encontrar uma vasta gama de produtos de limpeza para dar resposta às mais variadas necessidades dos consumidores. Consoante a aplicação e sofisticação do detergente, este é composto por diferentes tensoativos, agentes coadjuvantes, agentes oxidantes, enzimas, corantes e fragrância. Existem por isso produtos que diferem na sua forma final (líquido, pó, gel, *etc.*), no seu objetivo de limpeza (cozinha, casa de banho, roupa branca, roupa com cor, *etc.*), nos benefícios existentes para além da limpeza (desinfetar, amaciar, *etc.*) ou então na estética do mesmo (cor, fragrância).

De seguida apresenta-se uma breve explicação de qual é o papel de cada um dos compostos existentes na formulação de um detergente.

2.1.1 Tensioativos

Os diferentes tipos de detergentes que existem atualmente no mercado estão diretamente relacionados com o tipo de tensioativo utilizado, pois este é o principal componente da sua formulação. A principal função do tensioativo é “remover a sujidade” de forma segura e eficaz, por isso este tem de ser pouco tóxico (tanto para as pessoas como para o meio ambiente), apresentar um volume adequado de espuma, ser bom humectante e ter poder detergente^[18]. No subcapítulo 2.2 encontra-se uma explicação mais detalhada sobre este tipo de componente.

✓ Produção mundial de tensioativos

Desde que surgiram os tensioativos sintéticos que se observou uma procura crescente no mercado a nível global. Através de estudos realizados^{[3], [19]}, verificou-se que em 2006 a produção global de tensioativos rondava os 13 milhões de toneladas, e os EUA, a Europa e a Ásia eram de longe as regiões onde se vendiam mais tensioativos, com percentagens de venda de 34%, 33% e 20%, respetivamente – figura 2. Da produção total de tensioativos, cerca de 60% eram do tipo aniónico uma vez que é o tipo de tensioativo mais utilizado na formulação de detergentes^[13].

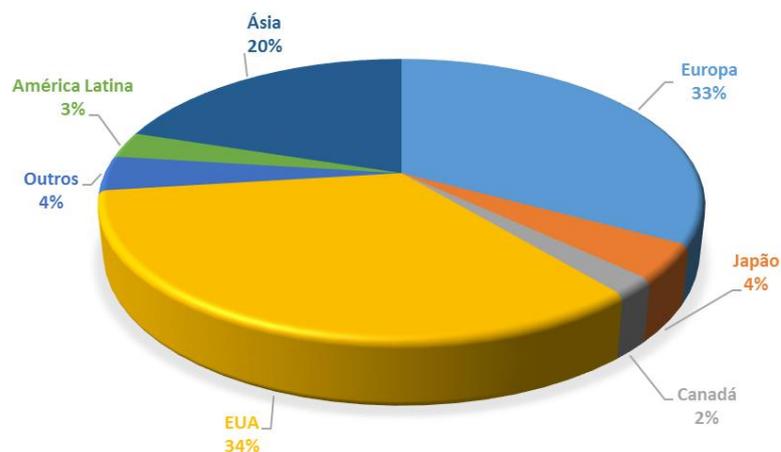


Figura 2. Percentagem global anual de vendas de tensioativos em 2006.

Os tensioativos são mundialmente usados numa imensidão de aplicações, tanto a nível doméstico como industrial. Algumas categorias de aplicação e usos incluem^{[3], [20]}:

- ⇒ Detergente e amaciador para a roupa;
- ⇒ Produtos de limpeza doméstica;

- ⇒ Higiene pessoal e cosméticos;
- ⇒ Produtos de limpeza industriais;
- ⇒ Tintas, revestimentos e adesivos;
- ⇒ Produtos agrícolas que contenham inseticidas, herbicidas e fungicidas;
- ⇒ Produtos de lubrificação e limpeza de metais;

Para 2020 estima-se que a produção de tensioativos chegue aos 22 milhões de toneladas. Este aumento deve-se à crescente procura por produtos de limpeza nos países desenvolvidos (em especial na Ásia) e à expansão de aplicações dos tensioativos devida à investigação que é feita com o intuito de desenvolver estes compostos; são um exemplo os tensioativos Gemini, que têm duas caudas hidrofóbicas e dois grupos polares ligados covalentemente entre si através de um grupo espaçador, geralmente ao nível da cabeça polar^{[3], [19]}.

2.1.2 Agentes coadjuvantes

Uma forma de melhorar a performance dos tensioativos é o uso de agentes coadjuvantes. Estes formam soluções tampão alcalinas durante a lavagem e previnem a deposição da sujidade nos diversos tipos de fibras têxteis. Estes estão subdivididos em espessantes, sequestrantes, conservantes e hidrótopos^{[18], [21]}.

Os espessantes, na forma de sais ou polímeros, têm como objetivo aumentar a viscosidade da formulação sendo o cloreto de sódio o mais usado. Os agentes sequestrantes têm a função de aumentar a estabilidade dos sistemas, complexando os iões responsáveis pela dureza da água, tais como iões cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e ferro (Fe^{3+}). Dos sequestrantes mais utilizados nas formulações detergentes de cozinha encontram-se o ácido etilenodiamino tetra acético (EDTA), etano-1-hidroxi-1,1-difosfanato (EHDP) e o tripolifosfato de sódio (STPP). O conservante atua como um componente bacteriostático, isto é, inibe a reprodução de bactérias de forma a manter a eficiência do detergente. Dos conservantes mais utilizados, o formaldeído é o que se destaca mais devido à sua efetividade e baixo custo. Os hidrótopos são adicionados de forma a estabilizar formulações de detergentes líquidos ou outros sistemas com altas concentrações de sais inorgânicos e tensioativos. A utilização de hidrótopos elimina problemas de separação de fases, potencia a ação do tensioativo, aumenta a solubilização dos mesmos em água e diminui o ponto de turvação. Entre os hidrótopos mais usados temos a ureia, o cumeno sulfonato de sódio (40%), tolueno sulfonato de sódio (35%) e o xileno sulfonato de sódio (34%)^{[1], [22]}.

2.1.3 Enzimas

O uso de enzimas em detergentes é cada vez mais visível devido às características que apresentam, nomeadamente^[1]:

- ⇒ Elevado desempenho mesmo em baixas concentrações, o que permite que os detergentes sejam vendidos em formas concentradas;
- ⇒ A relação custo/eficácia para baixas concentrações é favorável;
- ⇒ São 100% biodegradáveis;
- ⇒ Substituição de produtos cáusticos, ácidos e solventes tóxicos, que agridem o meio ambiente e que provocam o desgaste de materiais e de instrumentos.

Consoante a ligação que as enzimas hidrolisam, podem classificar-se em amilases, celulases, lipases e proteases, sendo que as últimas são as mais usadas na formulação de detergentes. De seguida, na tabela 1, são descritas as suas funções e as reações de hidrólise associadas^{[1], [18], [21], [22]}.

Tabela 1. Funções dos diferentes tipos de enzimas e respetivas reações de hidrólise.

Amilases	<p><i>Função</i> Atuam sobre manchas que contém amido, tais como molhos, chocolate, <i>etc.</i> Hidrolisam o amido transformando-o em oligómeros de cadeia curta, solúveis em água.</p> <p><i>Reação</i></p> $\begin{array}{c} R_1-O \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R \end{array} \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ R_2 \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} R_1-O \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R \end{array} \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ H \end{array} + HO-R_2$
Celulases	<p><i>Função</i> Atuam nas ligações glicosídicas da celulose. Diferem do resto das enzimas pois para além de facilitarem a remoção de partículas sólidas do tecido, são capazes de eliminar as microfibrilas de algodão presentes no mesmo, melhorando a aparência, brilho e maciez.</p> <p><i>Reação</i></p> $\begin{array}{c} R_1-O \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R \end{array} \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ R_2 \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} R_1-O \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R \end{array} \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ H \end{array} + HO-R_2$
Lipases	<p><i>Função</i> Atuam sobre manchas que contém gorduras, transformando os triglicerídeos numa mistura de monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol, que são mais fáceis de remover pelos tensoativos.</p> <p><i>Reação</i></p> $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R_1 + H_2O \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-H + HO-R_1$
Proteases	<p><i>Função</i> Removem impurezas proteicas transformando-as em peptídios e aminoácidos, que são muito mais fáceis de remover pelos tensoativos.</p> <p><i>Reação</i></p> $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N-H-R_1 + H_2O \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-H + H_2N-R_1$

2.1.4 Agentes oxidantes

Manchas de sangue, fruta, vinho, café e chá não são, por vezes, retiradas com tanta eficácia se a formulação do detergente tiver apenas o tensioativo e o agente coadjuvante. Os agentes oxidantes são usados para tratar este tipo de manchas através da sua oxidação (branqueamento) e podem ser à base de cloro (hipoclorito de sódio) ou oxigénio (percarbonato de sódio)^{[1], [22]}.

2.1.5 Corantes

A cor que a maioria dos detergentes apresenta resulta dos corantes que são adicionados na sua formulação, pois estes absorvem radiação eletromagnética na faixa da luz visível. A intensidade da cor do composto está diretamente relacionada com o número de insaturações conjugadas, isto é, quantas mais insaturações conjugadas tiver, mais intensa é a cor. Compostos com insaturações conjugadas são compostos com ligações simples (σ) e duplas (σ e π) alternadas que permitem a transição dos eletrões entre os átomos ^[23].

Existe no mercado uma grande variedade de corantes e a sua escolha não é fácil, pois para uma dada aplicação, este tem de respeitar diversos fatores, tais como: solubilidade, compatibilidade, estabilidade a um determinado pH e temperatura, resistência à luz e tingimento^[1].

De acordo com a sua origem, estes são designados de^{[23], [24]}:

- ⇒ Corantes naturais: de origem vegetal ou animal.
- ⇒ Corantes artificiais: obtidos por processos de síntese, tendo composição química definida.
- ⇒ Corantes sintéticos idênticos aos naturais: as suas estruturas químicas são semelhantes às dos corantes naturais, mas são sintetizados em laboratório.
- ⇒ Corantes inorgânicos ou pigmentos: obtidos a partir de substâncias minerais e submetidos a processos de purificação adequados para aplicação em alimentos.

Das diversas indústrias que usam corantes, a indústria têxtil é sem dúvida a que usa mais este tipo de compostos, podendo estes também ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou com o tipo de aplicação.

Olhando para a estrutura química, os corantes são agrupados de acordo com certas características estruturais químicas comuns. Os corantes e pigmentos orgânicos mais

importantes pertencem à classe azo (N = N), carbonilo (C = O) (incluindo antraquinonas), ftalocianina, trifenilmetano, de enxofre, de polimetina e nitro.

O *Colour Index*, publicação feita pela *Society of Dyers and Colourists*, é uma compilação de todos os corantes e pigmentos usados na indústria têxtil, onde se dividem de acordo com o tipo de aplicação. Estes podem ser ácidos, básicos, solventes, dispersos, diretos, à cuba, reativos e poliméricos. Na indústria dos detergentes os corantes mais usados são os ácidos e os poliméricos (ex: Liquitint®), pois têm elevada solubilidade e não tingem^{[1], [25]–[27]}.

2.1.6 Fragrâncias

As fragrâncias usadas nos mais diversos tipos de detergentes têm um papel fundamental, isto porque, seja qual for a sua aplicação, o consumidor irá sempre optar pelo produto que cheira melhor. O objetivo final é ter um produto com cheiro agradável, onde os componentes na sua formulação que possam ter um cheiro desagradável sejam mascarados, e os maus odores que possam existir na superfície ou têxtil que vai ser limpo sejam eliminados.

Com o desenvolvimento dos detergentes, verificou-se uma melhoria na qualidade de vida, pois graças a eles o nível de higiene pessoal melhorou bastante, prevenindo-se doenças e infeções, o que tornou a descoberta dos detergentes não só de grande importância a nível económico mas também para a sociedade em geral^[1]. Na tabela 2 são apresentados exemplos de composições de detergentes com aplicações diferentes, onde se pode verificar que o tensoativo aniónico é o composto principal em todas elas^[28]. Assume assim particular relevância à sua remoção das correntes aquosas despejadas nos ecossistemas.

Tabela 2. Composição de detergentes para diferentes tipos de aplicações.

Família	Tipo	Gama (%)
Detergente para lavar louça à mão (líquido)		
Adjuvantes	Ácido Cítrico/Citratos	0 - 2
Agentes de controlo da viscosidade		0 - 0.5
Água		para 100
Conservantes		0 - 1
Corantes		< 0.1
Fragrâncias		< 0.5
Hidrótópos		0 - 0.5
Solventes	Álcool	0 - 3
Tensioativos	Tensioativo anfotérico	0 - 3
	Tensioativo aniónico	10 - 20
	Tensioativo não iónico	0 - 10
Detergente de lavagem de roupa - lavagem à mão (normal)		
Adjuvantes	Sabão	1-5
Auxiliares do Processo	Sulfato de Sódio	para 100
Enzimas	Amílase	0.2-0.5
	Celulase	
	Lípase	
	Mananase	
	Outras Enzimas	
	Protease	
Fragrâncias		0.2-0.5
Sequestrantes	Fosfanatos	0.2-0.5
Tensioativos	Tensioativo aniónico	5-15
	Tensioativo não iónico	1-5
Detergente de lavagem de roupa para máquina – pó normal		
Adjuvantes	Policarboxilatos	1-15
	Sabão	1-5
	Zeólitos	1-5
Agentes Oxidantes	Agentes de branqueamento à base de oxigénio	5-15
Auxiliares do Processo	Sulfato de Sódio	para 100
Branqueadores Ópticos	Branqueadores Ópticos	0.2-0.5
Enzimas	Amilase	0.2-0.5
	Celulase	
	Lipase	
	Mananase	
	Outras Enzimas	
	Protease	
Fontes de Alcalinidade	Carbonato, Silicato	15-30
Fragrâncias		0.2-0.5
Percursos Branqueadores	Ativadores Branqueadores	1-5
Sequestrantes	Fosfanatos	0.2-0.5
Tensioativos	Tensioativo aniónico	5-15
	Tensioativo não iónico	1-15

2.2 Tensioativos

A palavra tensioativo deriva da contração, em inglês, dos termos superfície, ativo e agente. São moléculas anfifílicas que, quando estão presentes em solução (aquosa ou não aquosa), modificam as propriedades interfaciais da mesma, diminuindo a tensão superficial, pois têm a capacidade de adsorver em superfícies ou interfaces entre fases diferentes. São constituídas por uma parte polar e outra parte apolar, tal como se esquematiza na figura 3. Se o solvente for água, a parte polar e apolar designam-se por parte hidrofílica e hidrofóbica, respetivamente. Desta forma, substâncias que por si só são imiscíveis, com a presença de um tensioativo podem “misturar-se”^{[16], [18]}.

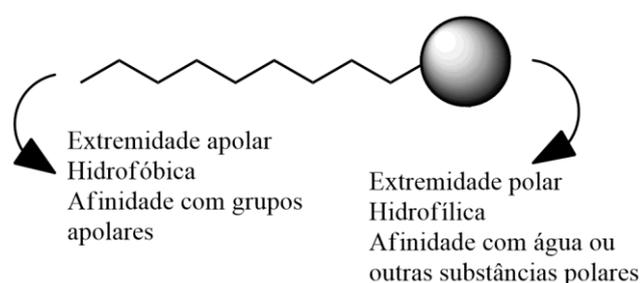


Figura 3. Ilustração da estrutura de um tensioativo.

Além de solucionarem o problema de tensão superficial, os tensioativos exercem outras funções muito importantes no processo de lavagem, pois ajudam a deslocar a sujidade através da formação de micelas e promovem a dispersão das partículas de sujidade^[17].

As micelas formam-se a partir do momento em que se atinge a concentração micelar crítica (CMC), sendo que abaixo desta o tensioativo está presente na solução principalmente sob a forma de monómeros. No entanto, as micelas em solução só se formam a partir de uma dada temperatura, denominada temperatura de Krafft, que pode ser definida como a temperatura mínima a partir da qual a solubilidade do tensioativo iguala a CMC. A CMC é uma propriedade característica de cada tensioativo e é influenciada por diversos fatores, tais como: grupo hidrofílico, grupo hidrofóbico, pH, contra-íão e temperatura. É de salientar que a partir da CMC não se verifica mais a redução de tensão superficial, e que para muitos tensioativos iónicos esta varia de forma não monótona entre os 0 e os 70°C, tendo um mínimo próximo da temperatura ambiente^{[16], [29], [30]}.

Cada micela é composta por um número de moléculas de tensioativo a que se chama número de agregação, o qual dita a estrutura e o tamanho micelar. Consoante o solvente presente no sistema seja polar ou apolar, as micelas apresentam uma configuração diferente, formando-se micelas normais ou invertidas, respetivamente. No caso das micelas invertidas, o

grupo polar fica direcionado para o interior do agregado, tal como se pode observar na figura 4^[16].

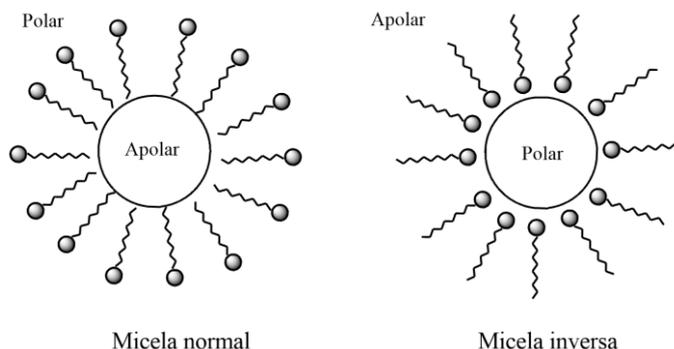


Figura 4. Representação esquemática dos tipos de micelas.

Os tensoativos têm diversas aplicações, nomeadamente a preparação de emulsões e a detergência. No entanto, essas duas funções dos tensoativos provocam também a formação de espuma.

Com a mistura de dois líquidos imiscíveis através de agitação forte, ocorre a formação de pequenas gotículas que, após algum tempo, sofrem coalescência até à completa separação de fases. Isto ocorre porque a área de contacto e, conseqüentemente, o efeito de tensão superficial entre estes dois líquidos diminuem à medida que as gotículas se juntam novamente umas com as outras. Os tensoativos são usualmente utilizados neste tipo de sistemas devido à sua capacidade de diminuir a tensão superficial, e assim levar à formação de emulsões. As emulsões são misturas heterogêneas de pelo menos duas fases líquidas imiscíveis, tal como se representa na figura 5, onde uma das fases - fase dispersa (por exemplo, o óleo), se encontra estabilizada na outra fase - fase contínua (por exemplo, a água), devido ao uso de um emulsificante que irá permitir a formação de gotículas com dimensões $\geq 0,1 \mu\text{m}$. É importante referir que o tensoativo tem de estar presente no sistema com uma concentração superior à CMC para que, quando o sistema é agitado, as micelas que se encontram na solução se direcionem para as novas superfícies óleo-água que se formam com a agitação, e assim, formarem-se gotículas estáveis no sistema. Se a tensão superficial entre dois líquidos é suficientemente reduzida pela adição de tensoativos podem formar-se microemulsões. As microemulsões são sistemas semelhantes às emulsões mas as dimensões das gotículas são inferiores a $0,1 \mu\text{m}$, fazendo com que o sistema seja transparente/translúcido, e são termodinâmica e cineticamente estáveis^{[1], [31], [32]}.

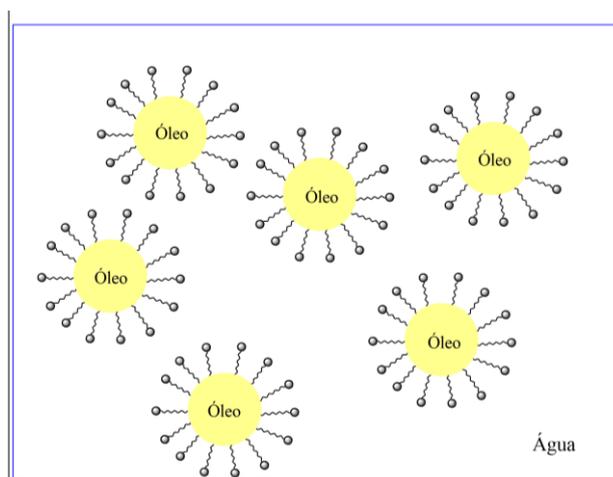


Figura 5. Esquema representativo de uma emulsão óleo em água pela adição de tensoativo.

2.2.1 Classificação

Os tensoativos podem ser divididos em aniônicos, catiónicos, anfotéricos e não-iônicos, dependendo da natureza da parte polar da molécula.

✓ Tensoativos aniônicos

Este tipo de tensoativos são os mais comuns e foram dos primeiros a serem produzidos. São muito eficazes na remoção de sujidade e possuem uma grande capacidade de detergência. São usados em formulações de detergentes lava-roupas, lava-louças, higienizadores, champôs para automóvel e sabonetes líquidos. Neste tipo de tensoativos o grupo funcional está carregado negativamente, e para manter a neutralidade de cargas este encontra-se sempre com um catião associado. Normalmente o grupo polar é de um dos seguintes grupos: carboxilato (-COO^-), sulfonato (-SO_3^-), sulfato (-SO_4^{2-}) ou fosfato (-PO_4^{3-})^{[1], [33]}. Alguns dos tensoativos deste tipo mais usados encontram-se representados na figura 6^[34].

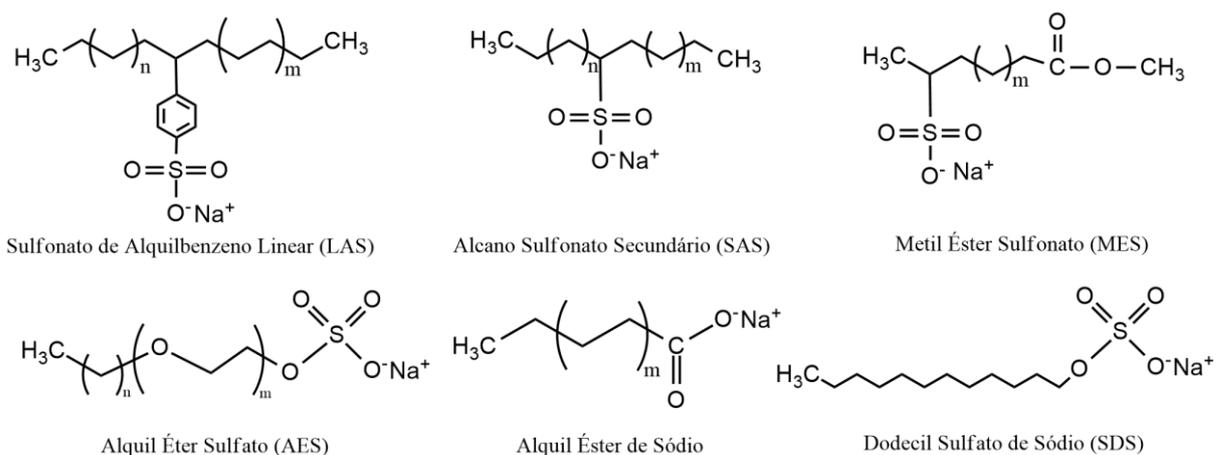


Figura 6. Tensoativos aniônicos usados na formulação de detergentes.

✓ Tensioativos catiónicos

Este tipo de tensioativos têm uma elevada substantividade em diversos substratos, principalmente nos carregados negativamente. São muito usados em produtos para o cabelo ou como agentes de amaciamento para tecidos. Em produtos de limpeza domésticos, nomeadamente casas de banho e cozinha, contribuem com propriedades desinfetantes. Estes tensioativos têm o grupo funcional carregado positivamente, e para manter a neutralidade de cargas este tem um anião associado. Na grande maioria dos casos o grupo polar possui o catião amónio ($-\text{NH}_4^+$)^{[1], [22]}. Alguns exemplos de tensioativos desta categoria estão representados na figura 7^[34].

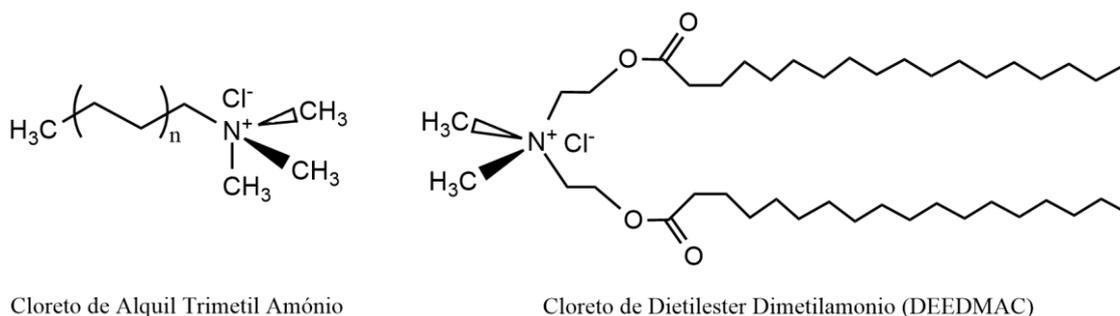


Figura 7. Tensioativos catiónicos usados na formulação de detergentes.

✓ Tensioativos anfotéricos

Normalmente este tipo de tensioativos são usados com outro tipo de tensioativos, sejam eles aniónicos ou catiónicos, para melhorar certas propriedades como, por exemplo, a detergência, a espuma, promover o espessamento e conferir suavidade à formulação. São usados em produtos de cuidado pessoal tais como shampoos, sabonetes líquidos e produtos para banho, lava-roupas, lava-louças e sabonetes líquidos, uma vez que a sua atividade é máxima em meios onde o pH é neutro^{[1], [35], [36]}.

Estes tensioativos têm um grupo funcional carregado negativamente e outro carregado positivamente. Normalmente a parte apolar da molécula é um grupo alquilo e a parte polar contém um grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) e um catião amónio ($-\text{NH}_4^+$). Alguns dos tensioativos mais usados deste tipo estão representados na figura 8^{[1], [34]}.

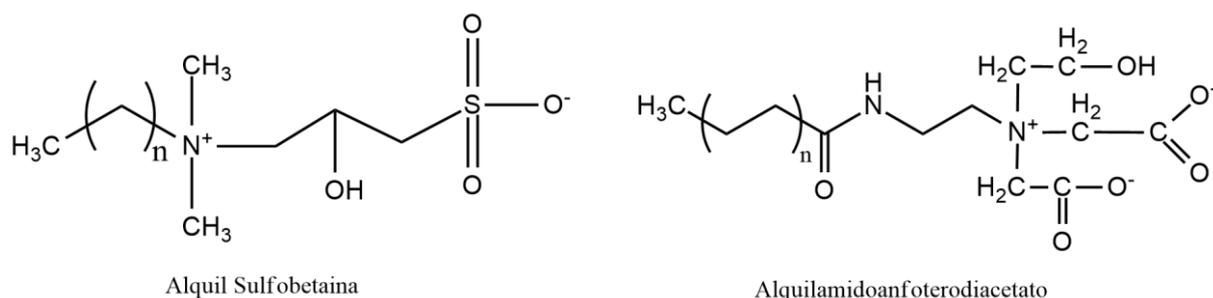


Figura 8. Tensioativos anfotéricos usados na formulação de detergentes.

✓ Tensioativos não-iônicos

Os tensioativos não-iônicos são pouco sensíveis à dureza da água e pH. São úteis para ajudar a solubilizar sais de cálcio ou magnésio, uma vez que estes tensioativos são compatíveis com moléculas carregadas e podem ser misturados com outros tensioativos iônicos. Estes tensioativos não têm grupos dissociáveis, sendo o grupo polar normalmente constituído por um álcool ou éter (R-O-R')^{[1], [22], [34]}. Alguns dos tensioativos mais usados desta categoria estão representados na figura 9^[34].

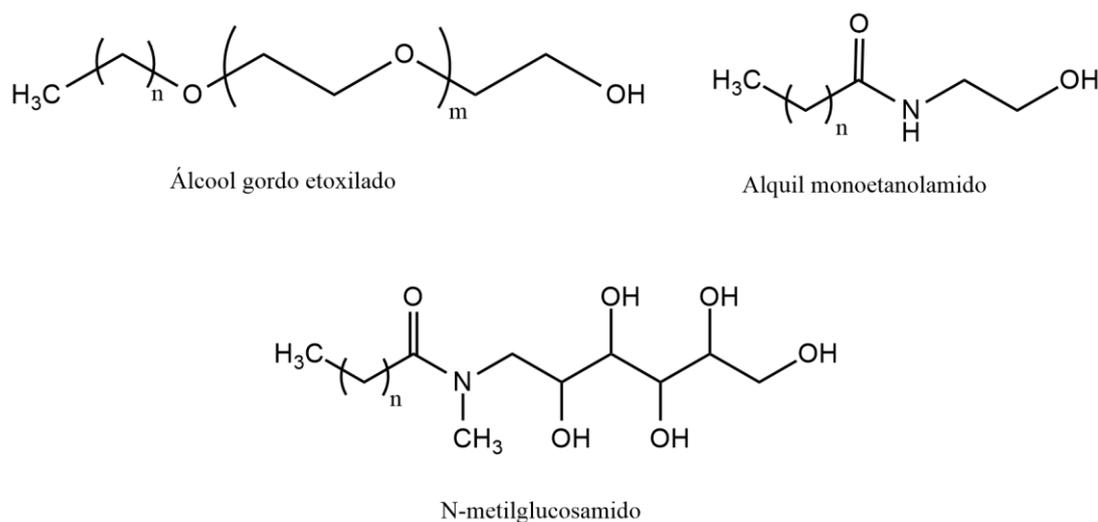


Figura 9. Tensioativos não-iônicos usados na formulação de detergentes.

Na tabela 3 encontram-se de forma resumida as propriedades mais importantes de cada tipo de tensioativo^[36].

Tabela 3. Propriedades dos vários tipos de tensoativos.

Propriedades	Anfotérico	Aniônico	Não-Iônico	Catiônico
Fazer espuma	Bom	Bom	Fraco a moderado	Moderado a bom
Molhante^(a)	Fraco	Bom a muito bom	Bom	Fraco
Emulsificação	Bom	Bom	Bom a muito bom	Fraco
Compatibilidade com:				
Eletrólitos	Muito bom	Fraco a bom	Fraco	Fraco
Ácidos	Muito bom	Fraco	Fraco	Bom
Bases	Muito bom	Fraco	Fraco	Fraco
Constituintes da dureza da água	Muito bom	Bom	Fraco a moderado	Fraco a moderado
Outros tipos de tensoativo	Compatível com catiônicos	Incompatível com catiônicos	Compatível com todos os tipos	Incompatível com aniônicos
Detergência	Bom	Bom	Bom	Bom
Irritação da pele e/ou mucosa	Fraco	Fraco a forte	Fraco a forte	Fraco a forte
Efeito hidrotópico^(b)	Muito bom	Fraco a bom	Não presente	Não presente
Biodegradável	Sim	Não todos	Não todos	Não todos
Efeito sinérgico^(c)	Muito bom com não-iônicos, catiônicos e aniônicos	Geralmente não presente	Bom a muito bom com aniônicos e anfotéricos	Não presente

(a) Substâncias adicionadas com a finalidade de diminuir a tensão superficial na interface sólido/líquido. Age diminuindo o ângulo de contato entre a água e as partículas sólidas.

(b) Aumento da solubilidade de uma espécie pouco solúvel em água pela adição de hidrótopos.

(c) Refere-se à capacidade de reforçar as suas propriedades na presença de outros tensoativos.

Neste trabalho selecionou-se como tensoativo a ser estudado o SDS. O SDS (Dodecil Sulfato de Sódio), cuja estrutura está representada na figura 6, é um tensoativo aniônico composto por uma cadeia de 12 carbonos (parte apolar da molécula) ligado a um grupo sulfato (parte polar da molécula). Sendo uma molécula de carga negativa, esta tem como catião associado o sódio, que permite neutralizar as cargas e tornar a estrutura estável. Este tensoativo a 25°C tem como valor teórico de CMC, reportado na literatura, $8,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, e tem uma gama de aplicações muito alargada, nomeadamente em pasta dos dentes, champôs, géis de banho, produtos de barbear, produtos de limpeza (detergentes) e aspirinas solúveis^{[37]-[40]}.

As reações representadas na figura 10 permitem ilustrar como o SDS é produzido. Existe uma primeira fase onde se dá a reação de sulfatação do álcool láurico com ácido sulfúrico, formando-se ácido de dodecil sulfato; numa segunda fase ocorre a neutralização com hidróxido de sódio, obtendo-se o SDS^[3].

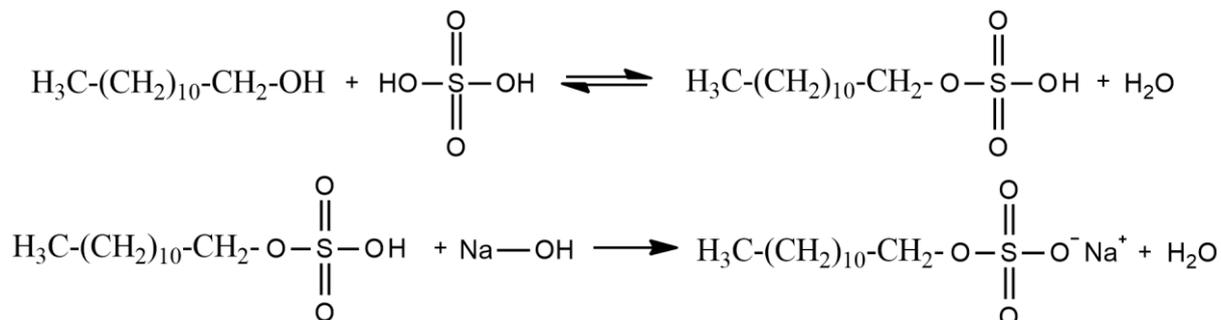


Figura 10. Esquematização das reacções de sulfatação e neutralização para produção de SDS.

2.3 Impacto Ambiental

Apesar da indústria de detergentes ter tanta importância no que diz respeito ao progresso científico, tecnológico, económico, *etc.*, o seu impacto ambiental será sempre uma questão de grande preocupação. A indústria tem que optar sempre pela prevenção e ver o que deve ser feito no futuro para garantir o desenvolvimento sustentável.

Existe uma relação bastante complexa entre os tensoativos/detergentes e o tratamento de esgotos/efluentes. Durante os processos de lavagem, os componentes que fazem parte da formulação de detergentes são libertados para os esgotos, tornando-se um problema para o ambiente e para as estações de tratamento de águas. O impacto ambiental provocado por estes efluentes difere muito entre si, pois a composição e concentração dos efluentes domésticos são diferentes dos efluentes industriais.

Os principais problemas ambientais causados pela presença de tensoativos são^[39]:

- ⇒ Formação de espumas e propagação de impurezas, bactérias e vírus;
- ⇒ Diminuição das trocas gasosas entre a atmosfera e a superfície da água pela formação de uma película isolante na superfície da água;
- ⇒ Eutrofização dos corpos hídricos pela adição de agentes sequestrantes em combinação com os tensoativos, que quando são compostos baseados em fosfatos, são nutrientes para as algas e favorecem a sua proliferação;
- ⇒ Elevada toxicidade em organismos aquáticos.

Nos tratamentos com sistemas aeróbios, os tensoativos interferem nas taxas de transferência de oxigênio, pois existe uma diminuição da tensão superficial do meio. Os compostos sulfonados e sulfatados são fontes de enxofre para bactérias sulfato-redutoras, que elevam os odores das estações de tratamento e corroem as tubagens de equipamentos. Já os compostos derivados de amônia são fontes de azoto, interferindo na nitrificação de lagoas biológicas^{[39], [41]}.

Os primeiros problemas graves observados pela utilização de tensoativos ocorreram por volta da década de 50, onde as espumas nos rios estavam a aumentar consideravelmente. Depois de alguns estudos, verificou-se que os tratamentos de efluentes na altura não eram eficazes para a eliminação de tensoativos. Em 1960, na Alemanha, apareceu a primeira legislação direcionada a detergentes, conhecida como a primeira lei dos detergentes. Esta lei impunha uma biodegradabilidade no mínimo de 80% para todo o tipo de tensoativos. Com a imposição desta lei, foram realizados testes de biodegradabilidade e descobriu-se que os LAS (*linear alkylbenzenesulfonates*) se degradavam muito mais rapidamente do que os B-DBS (*branched-chain dodecylbenzenesulfonates*), sendo estes, por isso, substituídos na totalidade. Com esta lei muitos dos problemas observados na altura foram resolvidos^{[42], [43]}.

A biodegradação é um processo que ocorre em dois passos. O primeiro passo é a biodegradação primária, onde existe modificação da estrutura química da substância orgânica, resultante de uma ação biológica que faz com que o material remanescente já não seja um tensoativo. O segundo passo corresponde à biodegradabilidade total, que na presença de oxigénio (condições aeróbias) representa o nível final de degradação na qual uma substância é consumida pelos microrganismos para produzir dióxido de carbono, água, sais minerais e biomassa^[43]. No caso da biodegradação do LAS, ocorre a quebra da cadeia linear alquilo, do grupo sulfonato e finalmente do anel benzeno. Em termos gerais, a biodegradação do LAS, ilustrada na figura 11, pode-se dividir em quatro processos^[44]:

- ⇒ Conversão oxidativa de um ou dois grupos metilo da cadeia alquilo num grupo carboxílico, neste caso, sulfofenil carboxilatos (SPC) - (ω - oxidação);
- ⇒ Diminuição oxidativa da cadeia alquilo em duas unidades de carbono (β - oxidação);
- ⇒ Destruição oxidativa do anel aromático;
- ⇒ Rutura da ligação carbono-enxofre, com liberação de sulfato.

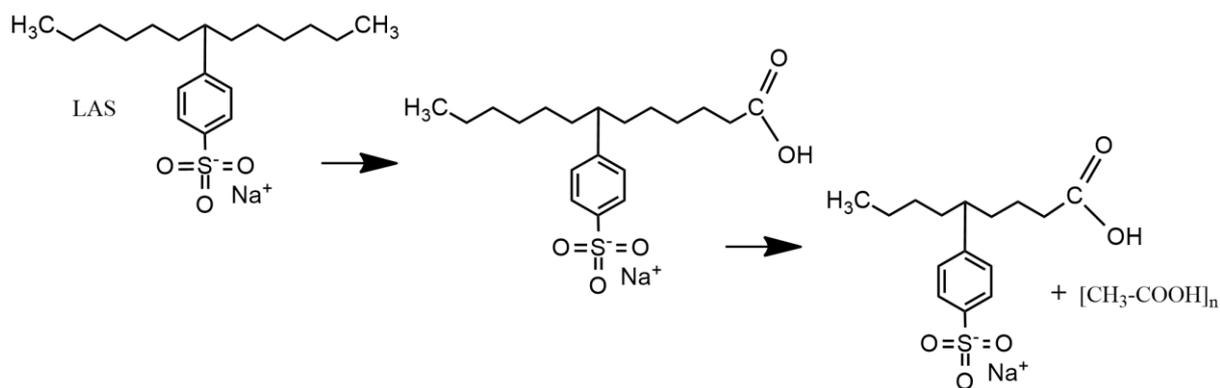


Figura 11. Esquema representativo da biodegradação do tensoativo LAS.

Apesar de existirem tensoativos que podem ser biodegradados sob condições aeróbicas, a maioria não o é, sendo necessário aplicar um método que seja eficaz no tratamento das águas^[5]. Os processos químicos não são adequados para tratamento deste tipo de compostos uma vez que são demasiado dispendiosos, tornando-se economicamente inviáveis quando se fala em escalas industriais e, além disso, muitas vezes não se consegue atingir os limites de concentração de tensoativos permitidos após tratamento^{[5], [45]}. Os métodos físicos podem ser a escolha certa para tratamento destes poluentes em efluentes, incluindo tensoativos. A adsorção é um método físico convencional para a remoção de poluentes em efluentes e águas, uma vez que é um método eficaz e relativamente simples.

A qualidade da água é um tema de grande importância, existindo muitas organizações ambientais, ministérios e agências, tais como a *World Health Organization, Western Pacific Regional Centre for the Promotion of Environmental Planning and Applied Studies* ((WHO)/PEPAS) da Malásia, Ministério do Meio Ambiente (MMA) do Brasil, *Environmental Protection Agency* (EPA) dos Estados Unidos da América, *etc.*, que definem o limite permitido de tensoativos aniónicos em águas de consumo entre 0,5 a 1 mg.L⁻¹ de LAS, de forma a garantir a qualidade das mesmas^{[46]–[50]}.

2.3.1 Legislação na UE e Portugal

A legislação europeia e nacional nos sectores dos detergentes e águas tem como objetivo principal garantir a segurança para o consumidor e para o ambiente. A legislação mais importante que afeta a indústria dos detergentes e a qualidade das águas é a seguinte^{[43], [51]–[54]}:

- ⇒ Diretivas e Decretos-Lei que estabelecem o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano (Diretiva n.º 98/83/CE, Decreto-Lei n.º 306/2007);

- ⇒ Regulamentos e Decretos-Lei da biodegradabilidade de tensioativos (Regulamento (CE) n.º 648/2004, Regulamento (CE) n.º 907/2006, Regulamento (CE) n.º 551/2009, Decreto-Lei n.º 49/2007);
- ⇒ Diretivas e Decretos-Lei para a classificação, embalagem e rotulagem de preparações perigosas, substâncias e misturas (Regulamento (CE) n.º 1272/2008, Regulamento (CE) n.º 790/2009, Decreto-Lei n.º 82/2003, Decreto-Lei n.º 63/2008).

Os valores de tensioativos aniónicos permitidos em águas destinadas à produção de água para consumo humano, em águas de consumo humano e águas residuais estão definidos no Decreto-Lei n.º 236/1998^[55]. Segundo este decreto, o valor máximo de tensioativos admissíveis nas águas para consumo humano é de 200 µg.L⁻¹ LAS, o valor limite de emissão de detergentes na descarga de águas residuais é de 2 mg.L⁻¹ LAS e o valor de substâncias tensioativas para garantir a qualidade mínima nas águas superficiais é de 0,5 mg.L⁻¹. Convém realçar que apesar destes valores mencionados permanecerem iguais, este decreto foi revogado pelo Decreto-lei n.º 243/2001 (que transpôs para ordem jurídica interna a Diretiva n.º 98/83/CE do Conselho de 3 de Novembro de 1998) e, por último, este decreto foi revogado pelo Decreto-Lei n.º 306/2007 (onde se fizeram algumas revisões e a criação de uma autoridade competente, o Instituto Regulador de Águas e Resíduos (IRAR), responsável pela coordenação da implementação do diploma), que é o que se encontra atualmente em vigor.

A determinação dos tensioativos aniónicos, segundo o Regulamento (CE) n.º 648/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho Europeu de 31 de Março de 2004 relativo aos detergentes, deve ser efetuada pela análise que utiliza azul-de-metileno como substância ativa (MBAS). No caso dos tensioativos aniónicos que não apresentam reação no método MBAS ou se, por motivos de eficiência ou precisão, tal se afigurar mais adequado, podem aplicar-se métodos específicos de análise instrumental, como a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) ou a cromatografia gasosa (GC).

2.4 Processo de Adsorção

A adsorção é um fenómeno superficial, tal como se pode verificar na figura 12, onde ocorre a adesão das moléculas de uma fase fluida (adsorvato) na superfície de um sólido (adsorvente). É um fenómeno baseado na velocidade de transferência de massa, na presença ou não de reação química, existindo contacto entre duas fases (sólido-líquido ou sólido-gás). Os objetivos principais de aplicação do processo de adsorção são a purificação de correntes (tratamento de efluentes líquidos ou gasosos) ou a separação de componentes de uma mistura (análises cromatográficas)^{[56]-[58]}.

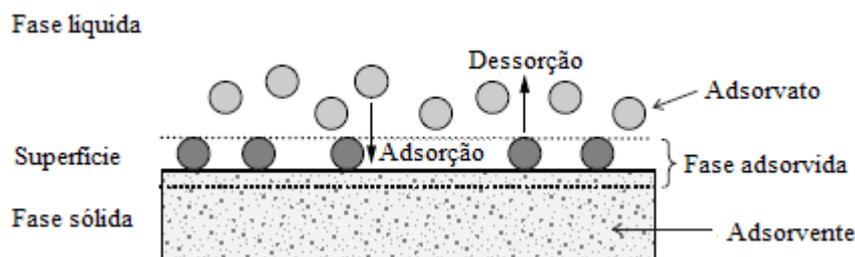


Figura 12. Processo de adsorção/dessorção e seus termos básicos.

Uma característica importante para avaliar a eficácia do adsorvente é a sua porosidade, uma vez que a adsorção não é mais do que um fenómeno de superfície. Adsorventes com elevada área de superfície interna permitem que o processo de adsorção seja mais eficiente. Para além da elevada área de superfície específica, existem outros fatores importantes a ter em consideração na hora da escolha do adsorvente, tais como, a natureza da superfície do sólido, o tipo de poros e sua distribuição de tamanhos, facilidade de regeneração, *etc*^[57].

Existem dois tipos de adsorção, física e química, onde as diferenças estão no tipo de forças envolvidas na adsorção das moléculas na superfície do adsorvente^[57]. Nas secções seguintes descrevem-se em maior detalhe cada uma delas.

2.4.1 Adsorção física

Na adsorção física as moléculas aderem à superfície do adsorvente, de uma forma geral, por meio das forças de Van der Waals. Este processo é reversível e exotérmico, sendo a energia envolvida comparável à que acompanha transformações físicas como por exemplo a condensação. As moléculas de adsorvato são atraídas para a superfície do adsorvente e, portanto, o número de moléculas envolvido é limitado apenas pelo espaço disponível para cada camada. Neste tipo de adsorção pode haver formação de múltiplas camadas moleculares, tal como se pode verificar na figura 13, e, como tal, à medida que o número de camadas aumenta, a força de adsorção envolvida vai diminuindo^[57].

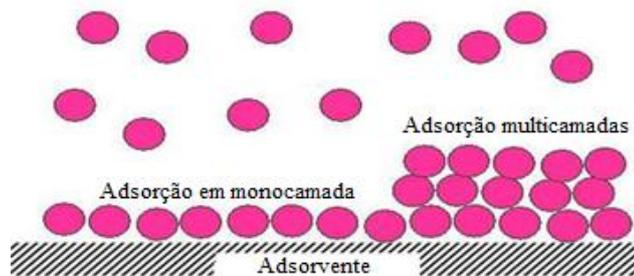


Figura 13. Representação do fenómeno de adsorção física.

2.4.2 Adsorção química

Ao contrário da adsorção física, neste tipo de adsorção, também denominada de fenómeno de quimissorção, formam-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato e, portanto, o calor de adsorção é da ordem de grandeza do calor de uma reação química. A força de adsorção diminui à medida que a superfície ocupada pela formação da monocamada aumenta. Neste tipo de adsorção, os centros ativos disponíveis e a temperatura estão diretamente relacionados, influenciando, por isso, a velocidade de adsorção^{[57], [59]}.

Na indústria, os adsorventes comerciais dependem da adsorção física para se alcançar a separação de componentes e os catalisadores sólidos dependem da adsorção química para catalisar reações químicas^[60]. Uma vez que o objetivo deste trabalho se foca na separação do SDS de efluentes aquosos, sempre que se fizer referência a adsorção, parte-se do princípio que é de natureza física.

2.4.3 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Para que a adsorção seja um processo eficiente temos de ter em conta vários fatores^{[57], [58], [60], [61]}. Segue-se assim a descrição sumária de alguns deles.

⇒ Temperatura

Tal como foi referido anteriormente, a adsorção é um processo exotérmico, e por essa razão, o aumento da temperatura irá fazer deslocar o equilíbrio no sentido inverso (i.e. dessorção que é um processo endotérmico), tendo como consequência a diminuição da capacidade de adsorção.

⇒ Concentração de adsorvato

Quanto maior a concentração inicial de adsorvato, maior é a quantidade de moléculas que competem para a adsorção na superfície do adsorvente, podendo haver formação de multicamadas na superfície do mesmo (adsorção física). Este número de camadas é limitado se estivermos perante superfícies porosas. Na adsorção química, o processo é frequentemente irreversível ficando o adsorvente saturado quando todos os centros ativos são ocupados, no entanto, após a saturação, é possível que ainda ocorra o fenómeno de adsorção física.

Para determinar a quantidade máxima do adsorvato que é adsorvida numa massa fixa de adsorvente é necessário realizar testes variando a concentração inicial das soluções enquanto as outras variáveis permanecem constantes, como velocidade de agitação, temperatura e pH.

⇒ Natureza do adsorvente, adsorvato e do solvente

Para que o processo de adsorção seja eficaz é fundamental que o adsorvato tenha maior afinidade com a superfície do adsorvente do que com a solução envolvente. Quanto ao adsorvente, a sua natureza é essencial tanto para a adsorção física como para a química. Na adsorção física, é importante que exista uma rede interna de capilares bem desenvolvida e com diâmetros que possibilitem a migração do adsorvato para os mesmos. Por outro lado, no caso da adsorção química, tem que se ter em conta as características químicas tanto do adsorvato como do adsorvente para se poder verificar a interação entre eles.

⇒ Tipo de poros

Os poros dos adsorventes são importantes uma vez que, dependendo da sua estrutura e diâmetro, podem fazer com que a adsorção ocorra ou não, isto é, partículas com um determinado diâmetro de poro permitem apenas a entrada de moléculas com diâmetro inferior ao dos seus poros.

Consoante o tamanho dos poros, estes podem ser classificados em microporos, mesoporos e macroporos. Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o diâmetro de um microporo é inferior a 20 Å, o diâmetro do mesoporo varia entre os 20 e os 500 Å e um macroporo apresenta um diâmetro superior aos 500 Å.

No caso dos microporos, as moléculas adsorvidas encontram-se sob um efeito forte das forças de superfície do adsorvente e pode considerar-se que todas as moléculas ficam adsorvidas. Nos mesoporos, por outro lado, as paredes dos poros são formadas por um elevado número de moléculas de adsorvato, e a adsorção corresponde essencialmente ao preenchimento de camadas, através da condensação capilar. Neste processo as curvas de adsorção e de dessorção podem não ser coincidentes devido à existência de histerese, típica de materiais mesoporosos. Por último, o efeito dos macroporos no processo de adsorção é praticamente negligenciável pois estes são considerados como sólidos lisos.

⇒ Área superficial

A área superficial do adsorvente influencia o processo de adsorção, pois a regra geral é que a quantidade de soluto adsorvido seja proporcional à área de superfície do adsorvente.

2.4.5 Isotérmicas de adsorção

Quando se tem um adsorvente sólido em contacto com uma solução contendo uma determinada concentração de adsorvato, verifica-se a transferência de moléculas de adsorvato da fase fluida para a superfície do adsorvente. Este processo ocorre até ao ponto de equilíbrio, ou seja, até ao ponto em que velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção.

O equilíbrio do processo depende de vários fatores, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, temperatura, a solubilidade do soluto, pH e força iónica do meio. Contudo, normalmente o processo de adsorção é realizado a temperatura constante obtendo-se isotérmicas de adsorção. O objetivo é então a obtenção de uma isotérmica que relaciona a concentração de adsorvato adsorvido, que pode ser expressa em gramas de adsorvato por grama de adsorvente, com a sua concentração de equilíbrio na fase fluida^[57].

O tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente condiciona a compatibilidade e a eficiência do processo de adsorção. Para se efetuar comparação entre adsorventes recorre-se normalmente a isotérmicas, de modo a estimar a capacidade de adsorção de cada um. Assim, a diferença entre várias isotérmicas para um mesmo adsorvato, com a mesma concentração, está relacionada com a natureza de cada adsorvente^{[60], [61]}. Na figura 14 estão representadas as diferentes formas genéricas das isotérmicas de adsorção mais comuns para sistemas líquido-sólido^[62].

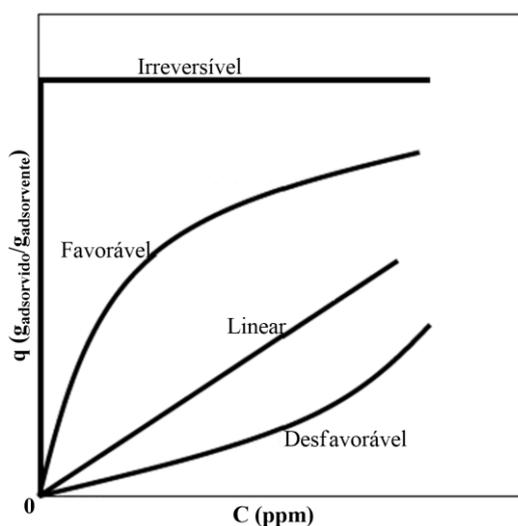


Figura 14. Formas genéricas das isotérmicas de adsorção para sistemas líquido-sólido.

Quando temos superfícies de adsorventes muito homogêneas e soluções com concentração baixa, a isotérmica é normalmente linear. A isotérmica favorável surge quando existe elevada adsorção mesmo para baixas concentrações de adsorvato. A isotérmica desfavorável é comum quando os adsorventes apresentam superfícies heterogêneas. Por último,

a isotérmica irreversível mostra um aumento de capacidade de adsorção inicial abrupto que é consequência de uma elevada afinidade entre o adsorvente e o adsorvato^[57].

Das relações matemáticas mais comuns, segue-se a descrição das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e BET que correspondem aos modelos mais importantes no âmbito deste trabalho.

✓ Isotérmica de Langmuir

Este modelo admite a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente. A superfície do adsorvente considera-se que é homogénea, ou seja, todos os centros ativos do adsorvente têm igual afinidade pelo adsorvato, e não existem interações entre as moléculas de adsorvato. O equilíbrio dinâmico é atingido quando a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção.

Este modelo tem sido muito utilizado, apresentando resultados satisfatórios na interpretação do fenómeno de adsorção de vários sistemas em equilíbrio e na determinação da área superficial do material adsorvente.

A isotérmica de adsorção de Langmuir e a sua linearização são definidas através da equação 1:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}}K_L C_e}{1+K_L C_e} \Leftrightarrow \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q_{\text{máx}}K_L)} + \left(\frac{1}{q_{\text{máx}}}\right) C_e \quad (1)$$

onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração no equilíbrio do soluto em solução (mg.L^{-1}), $q_{\text{máx}}$ é o parâmetro que representa a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), K_L é o parâmetro relacionado com a energia de adsorção e dependente da temperatura (L.mg^{-1})^{[57], [60]}.

Na isotérmica de Langmuir pode-se calcular o parâmetro de equilíbrio ou fator de separação, que é expresso por uma constante adimensional, R_L , e calculado pela equação 2:

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad (2)$$

onde, C_0 é a concentração inicial do soluto em solução (mg.L^{-1}). Se estivermos perante uma adsorção desfavorável o $R_L > 1$, na linear o $R_L = 1$, na favorável $0 < R_L < 1$ e na irreversível o $R_L = 0$ ^{[63], [64]}.

Este modelo no entanto apresenta falhas devido à heterogeneidade comuns das superfícies sólidas e ao facto de se admitir apenas a formação de uma monocamada.

✓ Isotérmica de Freundlich

A isotérmica de Freundlich corresponde a uma correlação empírica de dados experimentais, sendo adequada para a descrição da adsorção em superfícies heterogêneas e com formação de multicamadas. Esta considera o sólido heterogêneo de forma a contabilizar os diferentes tipos de sítios de adsorção. A equação da isotérmica de Freundlich e a sua linearização são definidas pela equação 3:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \Leftrightarrow \ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n} \ln C_e\right) \quad (3)$$

onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1}), C_e é a concentração no equilíbrio do soluto em solução (mg.L^{-1}), K_F é a constante de Freundlich que considera adsorção em multicamadas ($\text{mg}^{1-(1/n)}.\text{L}^{1/n}.\text{g}^{-1}$) e $1/n$ reflete o grau de heterogeneidade da superfície. Quanto mais o valor de $1/n$ se aproxima de 0 mais heterogênea é a superfície, para $1/n > 1$ estamos perante uma adsorção de múltiplas camadas e para $1/n < 1$ o mecanismo de sorção é maioritariamente afetado por quimissorção^{[11], [56], [64], [65]}.

✓ Isotérmica de BET

A isotérmica de BET, proposta por *Braunauer-Emmett-Teller*, é outro modelo existente para explicar o processo de adsorção. Os parâmetros de adsorção que se podem calcular usando este modelo são a adsorção em multicamadas, capacidade de adsorção na monocamada e o calor de adsorção nas diversas camadas de adsorção. Devido à capacidade do modelo em calcular estes parâmetros, este é usado na determinação da área de superfície e distribuição do tamanho de poros de adsorventes e catalisadores. Este modelo admite algumas considerações, nomeadamente^{[58], [66]}:

- ⇒ Não existe interação entre camadas adsorvidas;
- ⇒ Para todas as camadas, exceto a primeira, o calor de adsorção é igual ao calor de condensação;
- ⇒ O número de camadas torna-se infinito quando $P = P_0$.

A isotérmica de BET pode ser representada pela equação 4:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{C_{\text{BET}}(P/P_0)}{(1-(P/P_0))(1+(C_{\text{BET}}-1)(P/P_0))} \quad (4)$$

A equação 4 foi desenvolvida especialmente para adsorção em fase gasosa onde a concentração da fase gasosa é expressa como a razão entre a pressão parcial do adsorvato com

a pressão parcial de saturação à temperatura do sistema (P/P_0), q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1}), q_m é a quantidade de soluto adsorvido na monocamada do adsorvente (mg.g^{-1}) e C_{BET} é a constante de BET que é a razão entre as constantes de equilíbrio de adsorção da 1ª camada com as de camadas superiores.

Para se poder aplicar a equação de BET à adsorção em fase líquida é necessário efetuar algumas aproximações nomeadamente considerar (P/P_0) como sendo (C_e/C_S) onde C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg.L^{-1}) e C_S é a concentração de saturação na fase líquida (mg.L^{-1}).

No entanto este modelo apresenta algumas limitações nomeadamente não reproduzir bem dados na região de baixas pressões, por considerar que os sítios de adsorção são energeticamente idênticos, e tratar de forma equivalente as moléculas das camadas a seguir à primeira, o que leva a erros porque a interação diminui com o aumento da distância à superfície do adsorvente^{[58], [64], [66]}.

2.4.7 Cinética de adsorção

O equilíbrio de adsorção não se estabelece instantaneamente, pois existem resistências à transferência de massa, sendo necessário estudar a cinética do processo para uma melhor compreensão do mecanismo. Com este estudo obtêm-se dados sobre a velocidade de adsorção e passo limitante do processo^[56].

O processo de adsorção pode ser descrito em quatro passos fundamentais, que estão representados na figura 15 e descritos a seguir^[56].

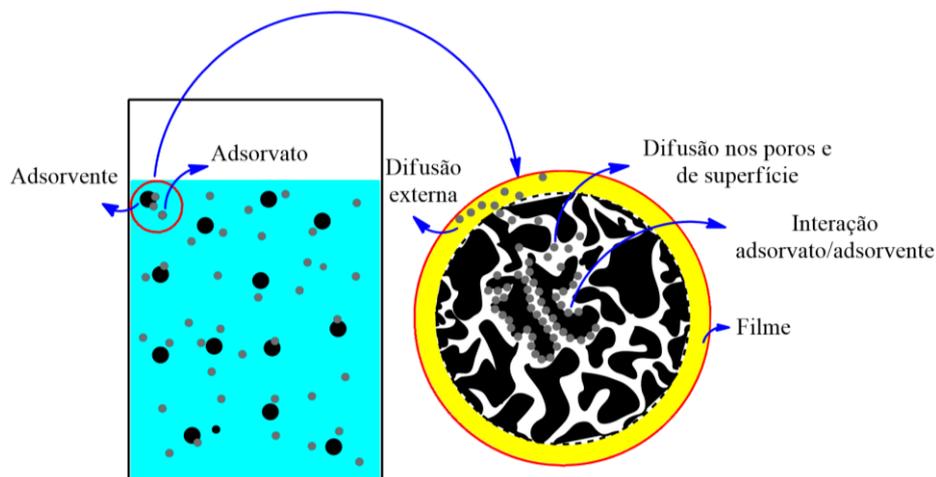


Figura 15. Passos envolvidos no processo de adsorção.

1. Transporte do adsorvato da fase líquida (*bulk liquid phase*) até ao filme (*hydrodynamic boundary layer*) que envolve a partícula de adsorvente;
2. Difusão externa do adsorvato, isto é, transporte do adsorvato através do filme. Neste passo existe resistência à transferência de massa;
3. Transporte do adsorvato até ao interior da partícula adsorvente (difusão intraparticular ou interna) por difusão através do líquido no poro (difusão nos poros) e/ou por difusão através da superfície interna do adsorvente (difusão de superfície);
4. Interação entre as moléculas de adsorvato e adsorção na partícula adsorvente, completando-se assim o processo de adsorção.

O 1º e o 4º passos são considerados passos rápidos, sendo a velocidade do processo de adsorção determinada pela difusão no filme e/ou difusão intraparticular. Nestes dois tipos de difusão, a que for mais lenta é a que determina a velocidade de adsorção^[56].

Para descrever este processo foram desenvolvidos modelos matemáticos nos quais diversos fatores podem influenciar os resultados, tais como o tamanho de partícula, concentração inicial de adsorvato e coeficiente de transferência de massa.

O modelo cinético é baseado em equações de transferência de massa, em relações de equilíbrio e no processo de difusão. Assume-se que: a temperatura é constante, a solução está perfeitamente agitada, a transferência de massa que ocorre pode ser descrita pelo processo de difusão, a ligação do adsorvato na superfície do adsorvente é mais rápida que o processo difusional e o adsorvente é esférico e isotrópico^[56].

As equações cinéticas mais usadas para descrever o processo de adsorção são a de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens. A equação de pseudo-primeira ordem, conhecida também como equação de velocidade de primeira ordem de *Lagergren*, é definida pela equação 5^{[56], [65]}:

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

onde q_e e q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio e no tempo t , respetivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), t é o tempo (min) e k_1 é a constante de velocidade (min^{-1}).

Integrando esta equação com a condição $q_t=0$ para $t=0$, resulta na equação 6, já linearizada^{[56], [65]}:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

Através das equações 4 e 5, podemos concluir que o processo de adsorção é apenas dependente da concentração de adsorvato.

A equação de pseudo-segunda ordem, conhecida também como equação de *Ho* and *McKay*, é definida pela equação 7^{[56], [65]}:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

onde k_2 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Integrando esta equação com a condição $q_t=0$ para $t=0$, resulta na equação 8, já linearizada^[56]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Através da equação 7, podemos verificar que $(q_e - q_t)$ é a *driving-force* no processo de adsorção, sendo esta proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente. Neste caso, a quimissorção é o passo limitante do processo.

2.5 Materiais Adsorventes

2.5.1 Características relevantes

Os adsorventes ativados são os que apresentam maior capacidade de adsorção e estes são modificados superficialmente. Existem muitos materiais com elevada capacidade de adsorção para gases e líquidos, no entanto poucos são os que apresentam seletividade e capacidade adsorviva à escala industrial.

Dependendo da aplicação, estes podem apresentar várias formas, como grânulos, partículas esféricas, *pellets* cilíndricos, flocos e/ou pós, com tamanhos que podem variar entre os 50 μm e 1,2 cm e com áreas de superfície específica de 300 a 1200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [60].

Atualmente é bastante comum proceder à reutilização dos adsorventes, sendo necessário efetuar um processo regeneração de forma a se aplicarem novos ciclos de adsorção. O número de ciclos de regeneração encontra-se diretamente relacionado com o tempo de vida útil do sólido, sendo este normalmente determinado experimentalmente durante um período de tempo alargado[67].

2.5.2 Adsorventes usados na indústria

Os adsorventes mais comuns são a alumina ativada, zeólitos, sílica gel, carvão ativado e resinas poliméricas. No entanto, os mais utilizados em termos industriais são o carvão ativado e os zeólitos, estando estes bem estudados e desenvolvidos[58], [60], [61]. Na tabela 4 é possível verificar alguns dos adsorventes mais usados na indústria e as respetivas propriedades[58], [61].

Tabela 4. Propriedades de alguns adsorventes comerciais porosos.

Adsorvente	Natureza	Diâmetro dos poros, d_p (Å)	Porosidade da partícula, ϵ_p	Densidade da partícula, ρ_p ($\text{g} \cdot \text{cm}^3$)	Área de superfície, S_g ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Alumina	Hidrofílico, amorfo	10-75	0,5	1,25	320
Sílica gel	Hidrofílico/hidrofóbico, amorfo	22	0,47	1,09	750-850
		150	0,71	0,62	300-350
Carvão Ativado	Hidrofóbico, amorfo	10-25	0,4-0,6	0,6-0,9	400-1200
		>30			200-600
Zeólitos	Hidrofílico, cristalino	3-10	0,2-0,5	1,4	600-700
Poliméricos	n/a	40-25	0,4-0,55	n/a	80-700

Tal como se pode observar na tabela, o carvão ativado possui elevada porosidade e grande área de superfície, tornando-o conhecido como um material adsorvente eficaz e muito versátil. Este é usado como material adsorvente e como catalisador. É geralmente produzido a partir da decomposição térmica controlada de material carbonáceo (casca da madeira, de coco, de arroz,

carvão, *etc.*), a temperaturas inferiores a 600°C, seguida pela ativação através de reações secundárias, tendo como finalidade o aumento da área superficial. Como adsorvente, este é aplicado na remoção de vários tipos de poluentes, como íons metálicos, aniões, fenóis, detergentes e pesticidas, entre outros químicos e organismos^{[58], [60]}.

Também os zeólitos são um grupo importante na adsorção à escala industrial, sendo a sua utilização frequente no que toca à separação e purificação de gases. Considera-se que os zeólitos apresentam boas propriedades de atividade, além de serem muito estáveis e seletivos. Neste sentido, é recorrente a sua utilização ao nível de processos catalíticos da refinação de petróleo e petroquímica, bem como na secagem e purificação de gases e separação de hidrocarbonetos. A principal vantagem deste tipo de adsorvente, quando comparado com outros, corresponde à possibilidade de se poder sintetizar de acordo com as características necessárias à aplicação final. Como desvantagens pode-se apontar a sua fraca resistência mecânica e instabilidade na presença de soluções ácidas^{[57], [60]}.

2.5.3 Aerogéis como potenciais adsorventes

Nos últimos anos têm-se desenvolvido novos materiais com boas características adsorptivas, entre eles, o aerogel. Este é o material nano-estruturado mais leve até agora produzido, sendo constituído por uma matriz de dióxido de silício extremamente porosa (> 95 % em ar). O aerogel apresenta por isso densidade muito baixa (0,005-0,2 g.cm⁻³), e elevada área de superfície específica (500-1000 m².g⁻¹); além disso, é possível controlar a sua hidrofobicidade^[68]. Devido à elevada porosidade, estes materiais têm uma condutividade térmica muito baixa (0,005-0,05 W.m⁻¹K⁻¹), podendo ser utilizados como isolantes térmicos, acústicos, revestimento de materiais^{[69], [70]}.

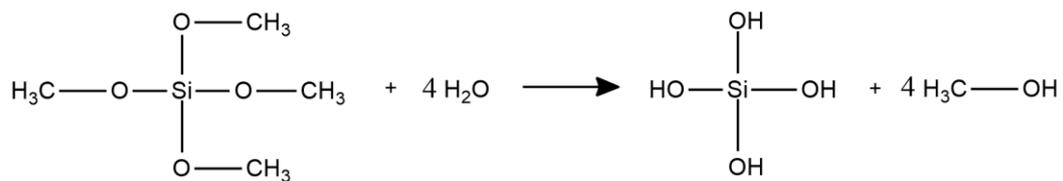
Estes materiais são obtidos através da química sol-gel, que facilita a formação de produtos com elevada pureza e homogeneidade, requer baixas temperaturas, permite controlar a microestrutura do produto através das fases de síntese e secagem e possibilita o ajuste das propriedades dos produtos mediante o tipo de aplicação. Esta tecnologia começa com a formação de uma solução homogénea que a partir de reações de hidrólise e condensação do precursor origina uma solução coloidal, o sol. Depois, através de reações de policondensação, o sol é transformado numa rede sólida com uma fase líquida nos poros, também denominada por gel. O gel passa por uma fase de secagem com o objetivo de extrair o solvente utilizado, mantendo tanto quanto possível a sua estrutura inicial praticamente intacta. Obtém-se um aerogel ou xerogel caso esta etapa seja efetuada em condições supercríticas ou à pressão atmosférica, respetivamente^{[70], [71]}.

Muitos estudos têm sido feitos relativamente à síntese dos aerogéis nas últimas décadas. Estes podem ser formados a partir de uma grande variedade de precursores, entre os quais alcóxidos de metal e precursores à base de carbono. No entanto, o aerogel à base de sílica é o mais comum, sendo também o que se utiliza no âmbito deste trabalho^{[71], [72]}.

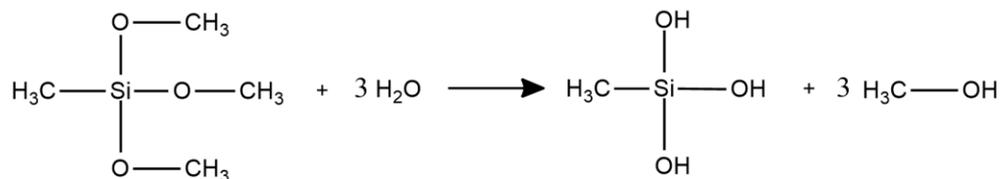
Os aerogéis são particularmente interessantes uma vez que possibilitam o controlo do grau de hidrofobicidade, através do tipo de precursores que se utilizam. Dado que se pretende utilizar o aerogel como adsorvente de tensioativos aniónicos, que apresentam carácter anfifílico, interessa obter um material com propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas. Neste sentido, escolheu-se como precursores o metiltrimetoxisilano (MTMS) e o tetrametilortosilicato (TMOS), uma vez possibilitam a obtenção de materiais com carácter hidrofóbico e hidrofílico variável (devido à razão MTMS/TMOS e, conseqüentemente, a diferentes quantidades de grupos Si-CH₃ e Si-OH presentes na sua estrutura). Segue-se uma breve descrição do processo de síntese dos aerogéis originados através de MTMS e TMOS.

O processo de síntese deste material é feito com a mistura dos precursores MTMS e TMOS num solvente (metanol) - método do co-precursor, onde posteriormente se adiciona uma solução aquosa de NH₄OH, que promove as reações de hidrólise e condensação dos precursores, permitindo a obtenção de um gel. Este gel corresponde à formação de uma rede sólida tridimensional, formada através da junção das partículas coloidais, fenómeno também denominado por gelificação ou reticulação. Na figura 16 são apresentados os diferentes passos de reação para formação de um gel à base de sílica, partindo de MTMS e TMOS. É ainda de referir que ao usar o MTMS como precursor, cada grupo metilo que se encontra ligado ao silício não sofre hidrólise e permanece portanto na estrutura do gel, como se pode verificar na figura 16, proporcionando uma maior hidrofobicidade e, por isso, maior estabilidade química do produto final. Além disso, a presença de grupos metilo dentro da estrutura aumenta o seu grau de desordem, levando a um aumento da porosidade e, conseqüentemente, a uma redução da densidade, bem como a um aumento da flexibilidade da rede sólida^{[71], [73]}.

Hidrólise

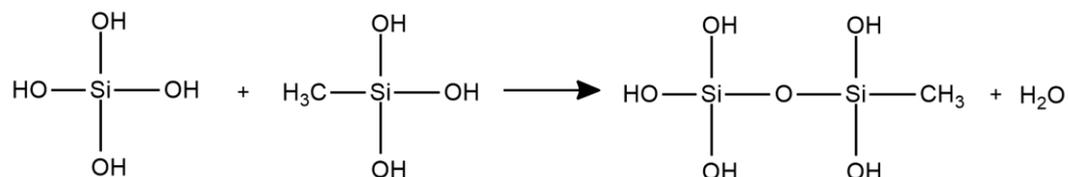
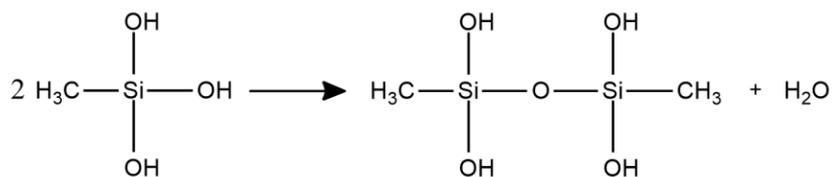
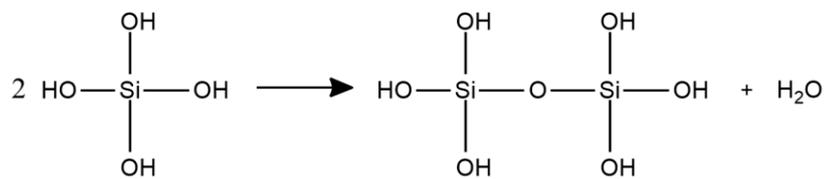


TMOS



MTMS

Condensação



Policondensação

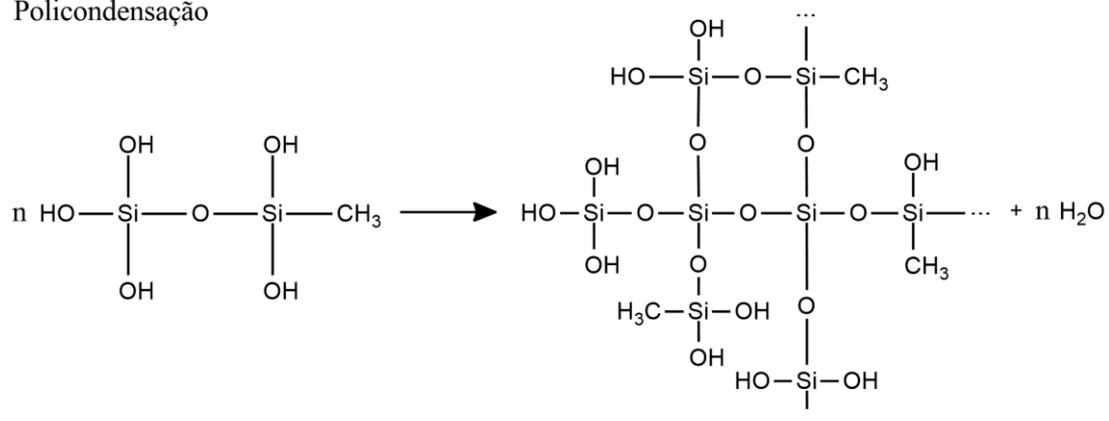


Figura 16. Esquematização das reações de hidrólise, condensação e policondensação na síntese de um aerogel com MTMS e TMOS como precursores.

Dependendo da aplicação final do material, antes do processo de secagem do gel, é possível envelhecer o mesmo de forma a reforçar mecanicamente a rede sólida gerada pelo processo sol-gel, que é bastante frágil. Neste processo, o gel é imerso em solvente podendo existir condensação, dissolução e reprecipitação das partículas de sol. Com este tratamento, geralmente o tamanho médio das partículas e a densidade aparente do gel aumenta^{[71], [73]}.

Como última etapa temos o processo de secagem, efetuado por evaporação dos solventes à pressão atmosférica (xerogel) ou em condições supercríticas (aerogel). No caso do xerogel, verifica-se o colapso dos poros de menores dimensões, devido às grandes tensões de capilaridade formadas durante a evaporação, existindo contração da rede tornando-a mais densa. No caso do aerogel, devido ao uso de secagem supercrítica não há formação de meniscos nem de tensões superficiais e, portanto, o líquido é removido da matriz sólida sem destruir a mesma^[73].

Na figura 17 estão alguns exemplos de aerogéis à base de sílica, podendo ser observados os diferentes tipos material que se pode obter.



Figura 17. Representação de aerogéis constituídos à base de sílica.

Compilação de imagens das fontes <http://ceramics.org/ceramic-tech-today/toughened-flexible-silica-aerogel-joint-japanese-chinese-group-show-how-to-do-it>, http://www.dynax-j.com/dnx/en/csr/environment/results_aim/, <http://www.thegreenhead.com/2011/02/aerogel-worlds-lightest-lowest-density-solid.php>, <http://www.c2c-centre.com/product/building-supply-materials/cabot-aerogel> e <http://www.aerogel.org/?p=1058>.

2.6 Estado da Arte

Tal como referido anteriormente, o aerogel é um material nano-estruturado que tem sido explorado como uma nova alternativa aos adsorventes mais utilizados no tratamento de efluentes, como é o caso do carvão ativado e os zeólitos. O aerogel apresenta elevada porosidade, com microporos e mesoporos, o que o torna num material de elevada superfície específica, essencial no processo de adsorção^[57]. É possível controlar o seu carácter hidrofóbico/hidrofílico, uma vez que pode ser sintetizado com diversos tipos de precursores^[68].^[73] Para além destas características únicas, apresentam boa estabilidade após vários ciclos de adsorção/dessorção sem perder eficiência, são facilmente recuperados e por vezes exibem capacidades de adsorção superiores à dos adsorventes frequentemente utilizados^{[15], [68], [74], [75]}. Pelas razões acima indicadas, o aerogel de sílica tem sido muito estudado para diversas aplicações, nomeadamente no tratamento de efluentes.

Sendo o objetivo deste trabalho a adsorção de tensioativos com aerogéis de sílica, fez-se um estudo prévio para se elencar o que já foi feito até ao momento. Verificou-se que não existe nenhum estudo que englobe estes conceitos em conjunto; desta forma, foi feita uma pesquisa para se perceber que tipos de compostos tinham sido usados em estudos de adsorção com aerogéis de sílica produzidos principalmente com precursores MTMS e TMOS. Nos parágrafos seguintes encontram-se descritos, de forma breve, alguns desses estudos, e na tabela 5 é possível observar os compostos estudados em cada um deles.

Rao *et al.* (2006) investigaram a adsorção/dessorção de líquidos orgânicos (pentano, hexano, heptano, octano, benzeno, tolueno, xileno, metanol, etanol e propanol) e óleos (petrol, querosene e diesel) em aerogel de sílica superhidrofóbico, utilizando como precursor o MTMS, e chegaram à conclusão que este pode adsorver até 15 vezes o seu peso, voltando à sua forma inicial após dessorção; o aerogel testado pôde ser reutilizado pelo menos 3 vezes sem sofrer qualquer modificação na sua estrutura^[69].

Wang *et al.* (2011, 2012) estudaram o equilíbrio e a cinética na adsorção de óleo alimentar, óleo de motor e crude, na fase líquida e em emulsão óleo-água, e a adsorção de 6 compostos orgânicos voláteis (VOC) (benzeno, clorobenzeno, tolueno, tricloroetileno, p-xileno, o-xileno) no estado vapor, líquido puro e em solução aquosa, com aerogel de sílica (Cabot Nanogel®). Descobriram que este, para adsorção de óleos em fase líquida, tinha elevada capacidade adsortiva (> 15,1 g óleo/g aerogel) bem como uma cinética bastante rápida (tempo de adsorção entre 25 a 1200 s), mostrando ser um bom adsorvente para derramamento de óleos. Chegaram também à conclusão que a velocidade de adsorção para os VOC varia muito

consoante seja o estado do adsorvato (tempo de adsorção de 100 min para vapor, 10 min para solução e 10 s para líquido puro). Se olharmos para o processo de adsorção, é possível justificar a baixa velocidade de adsorção verificada no estado de vapor. Sendo a adsorção um processo exotérmico, liberta calor quando existe a adsorção das partículas nos poros do aerogel, mas uma vez que o aerogel apresenta baixa condutividade térmica, o calor libertado durante o processo de adsorção é retido no aerogel, e como consequência, a temperatura das partículas de aerogel aumenta fazendo diminuir a quantidade de partículas adsorvidas no equilíbrio. A quantidade de partículas adsorvidas no equilíbrio aumenta à medida que o calor é lentamente libertado e a adsorção continua. Para a adsorção dos VOC no estado líquido puro e em solução aquosa não se verifica retenção do calor gerado, uma vez que este se dissipa facilmente pela fase líquida^[76].^[77].

Matias *et al.* (2015) e Novak *et al.* (2005) investigaram a adsorção de compostos fenólicos (fenol, p-cresol, 4-clorofenol), compostos orgânicos voláteis (benzeno, tolueno, xileno, clorofórmio e 1,2-dicloroetano) e tensoativo (SDBS) em aerogel/xerogel de sílica com graus de hidrofobicidade/hidrofilicidade diferentes, usando como precursores MTMS e TMOS. Os resultados revelaram que no caso do xerogel houve boa eficiência na remoção do tensoativo bem como uma cinética de pseudo-segunda ordem; no caso do aerogel, este atingiu boas performances como adsorvente nos diversos compostos fenólicos e solventes orgânicos voláteis, apresentando capacidades de adsorção superiores ao carvão ativado granulado (no caso dos VOC, mostrando que as interações hidrofóbicas têm um papel importante no processo de adsorção^[15],^[68].

Tabela 5. Uso de diferentes aerogéis de sílica para tratamento de diferentes tipos de poluentes.

Aerogéis	Solventes				Derivados Petróleo	Derivados Fenol	Tensoativos	Outros	Ref.
	Alcanos	Aromáticos	Organoclorados	Álcoois					
Aerogel derivado de MTMS	Pentano Hexano Heptano Octano	Benzeno Tolueno Xileno		Metanol Etanol Propanol	Petrol Querosene Diesel				[69]
Aerogel derivado de MTMS e TMOS		Tolueno Xileno Benzeno	1,2-dicloroetano Clorofórmio			Fenol p-cresol 4-clorofenol	SDBS (LAS) ^A		[68] [15]
Cabot Nanogel		Benzeno Tolueno p-Xileno o-Xileno	Clorobenzeno Tricloroetileno						[76]
							Óleos		[77]
Legenda					A-xerogel				

Tal como se pode verificar na tabela 5, os solventes orgânicos têm sido alvo de diversos estudos de adsorção com aerogel, contudo o estudo de tensoativos como adsorvatos ainda se encontra pouco explorado, existindo apenas estudos com o tensoativo aniônico SDBS (LAS).

Apesar de não existirem ainda registos do uso de aerogel como adsorvente de SDS, é possível encontrar na literatura estudos onde fazem uso de diversos tipos de adsorventes para a adsorção deste tipo de composto. Na tabela 6 é possível consultar alguns desses estudos, onde podemos ver que é possível conseguir boas capacidades de adsorção. Convém referir que estes valores de $q_{\text{máx}}$ são meramente indicativos, uma vez que, tal como referido anteriormente, a adsorção é um processo que é influenciado por diversos fatores. Contudo, neste contexto, os carvões ativados e a alumina parecem ser os adsorventes que conduzem a melhores resultados, com $q_{\text{máx}}$ sempre acima de $100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Tabela 6. Tipos de adsorventes usados, $q_{\text{máx}}$, isotérmica de equilíbrio e cinética encontrados na adsorção de SDS.

Adsorvente	$q_{\text{máx}} \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	Processo de Adsorção		Ref.
		Isotérmica	Cinética	
NH ₄ Cl - Carvão Ativado (NAC)	178.6	Langmuir	Pseudo 2 ^a ordem	[13]
Carvão Ativado Standard (SAC)	117.2	Langmuir	Pseudo 2 ^a ordem	[13]
Carvão Ativado (Filtrisorb 400)	361	Langmuir	n/a	[78]
Areia	1.3	Langmuir e Freundlich	Pseudo 1 ^a ordem	[79]
Montmorillonite	48.3	Langmuir e Freundlich	n/a	[80]
Grânulos de borracha de pneus	4.164	Langmuir e Freundlich	n/a	[81]
Sílica Gel	5.181	Langmuir e Freundlich	n/a	[2]
Alumina	197.7	n/a	Pseudo 2 ^a ordem	[82]
Hidrogel de Quitosano	76.9	Langmuir	Pseudo 2 ^a ordem	[45]

3 Procedimento Experimental

3.1 Produtos Químicos Utilizados

Os reagentes utilizados na síntese dos aerogéis e nos diversos métodos para quantificação do SDS foram os seguintes: tetrametilortosilicato (TMOS) (≥ 99) da *Fluka*[®]; metiltrimetoxisilano (MTMS) (98%) da *Aldrich*[®]; metanol (CH₃OH) da *Sigma Aldrich*[®]; hidróxido de amónia (NH₄OH) (25%) da *Fluka*[®]; azul-de-metileno (C₁₆H₁₈N₃SCl) da *BDH Prolabo*[®]; dodecil sulfato de sódio (≥ 99 %) da *Fisher BioReagents*[™]; etanol (CH₃CH₂OH) (99,8%) da *Sigma Aldrich*[®]; clorofórmio (CHCl₃) ($\geq 99,8$ %) da *Sigma Aldrich*[®]; ácido sulfúrico (H₂SO₄) (95%) da *BDH Prolabo*[®]; ácido clorídrico (HCl) (≥ 32 %) da *Sigma Aldrich*[®]; fenolftaleína (C₂₀H₁₄O₄) (99%) da *Panreac*; 2-propanol (C₃H₈O) (99,5%) da *Sigma Aldrich*[®]; dihidrogenofosfato de sódio monohidratado (>99 %) da *Merck*[®] e hidróxido de sódio (NaOH) (98%) da *Fluka*[®].

A gama de concentrações de SDS utilizada no testes de adsorção foi escolhida tendo em consideração valores típicos encontrados em efluentes. A concentração encontrada de SDS em efluentes comuns encontra-se numa gama entre 1,6 - 1000 mg.L⁻¹, por essa razão foi usada para este trabalho uma gama de 1 - 1000 mg.L⁻¹[83]–[86].

3.2 Síntese e Preparação do Material Adsorvente

O material adsorvente usado ao longo do trabalho experimental foi o aerogel à base de sílica produzido com os precursores MTMS e TMOS, em diferentes proporções: 20M80T (20% MTMS e 80% TMOS), 50M50T (50% MTMS e 50% TMOS) e 80M20T (80% MTMS e 20% TMOS). Este aerogel foi desenvolvido e sintetizado laboratorialmente no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, de acordo com o procedimento apresentado por Matias *et al.* (2015). De forma sumária, os precursores MTMS e TMOS foram diluídos em MeOH (solvente) e seguidamente adicionou-se uma solução básica de NH₄OH (1M). A mistura foi colocada em agitação durante uns minutos e o sol resultante foi transferido para seringas de plástico, onde ficou numa estufa a envelhecer durante 5 dias a 27°C. As razões molares do sistema foram: MTMS:TMOS – (0,2-0,8), (0,5-0,5) e (0,8-0,2); Si:MeOH – 12; Si:H₂O – 4. Após o envelhecimento aplicou-se a extração por fluidos supercríticos (SFE) para a secagem do gel. Primeiro fez-se a lavagem do gel com solvente dentro da célula do sistema e depois fez-se passar um caudal de CO₂ supercrítico (a 50°C, 150 bar) para promover a secagem do mesmo.

O aerogel que se obtém encontra-se sob a forma de monólitos. Por esse facto, torna-se necessário proceder à moagem e posterior peneiração do material para se obter uma granulometria entre 75 a 250 μm ; na figura 18 encontra-se ilustrado o aerogel 20M80T. O processo de moagem tem de ser feito de forma muito cuidada uma vez que este material tem baixa densidade. Com a moagem, pode ocorrer dispersão das partículas no ar levando à perda de material adsorvente e, além disso, deve evitar-se a exposição do operador às mesmas. Durante o processo de moagem verificaram-se perdas de material adsorvente de cerca de 19% para o aerogel 20M80T, 17% para 50M50T e 47% para 80M20T. O aumento da perda é consequência de um aumento da hidrofobicidade e diminuição da densidade dos aerogéis com maior quantidade de precursor MTMS.

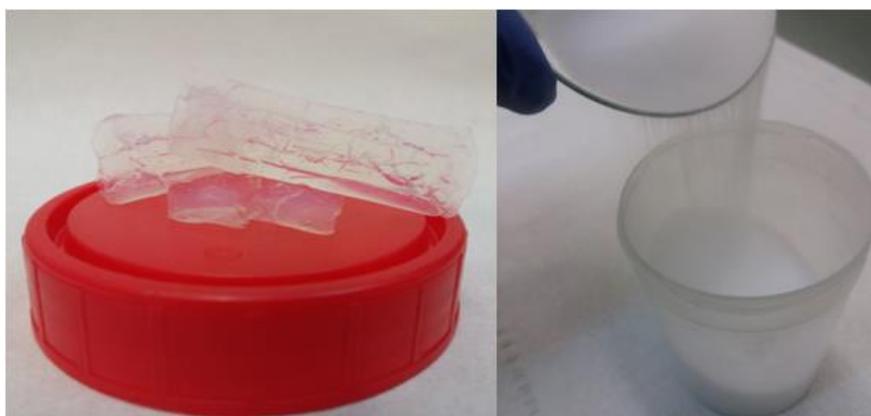


Figura 18. Aerogel 20M80T obtido após o processo de secagem, sob a forma de monólito, e após processo de moagem e peneiração, sob a forma de partículas.

3.3 Caracterização dos Adsorventes

3.3.1 FTIR-ATR

De modo a identificar os grupos funcionais presentes na superfície da estrutura dos aerogéis recorreu-se à técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared spectroscopy*). O equipamento utilizado foi o espectrómetro *Cary 630 FTIR* com reflexão total atenuada (ATR - *Attenuated total reflection*), disponível no Departamento de Química da Universidade de Coimbra (figura 19).

Este método permite identificar os grupos químicos que constituem o material de uma amostra seja ela sólida, líquida ou gás. Neste mede-se a interação da radiação infravermelha com a amostra, registando-se a frequência de vibração (ou número de onda) a que cada amostra absorve a radiação infravermelha e a intensidade da absorção, o que dá origem a um espectro^[87].



Figura 19. Equipamento de análise por FTIR.

Esta técnica baseia-se nas frequências de vibração específicas que as ligações químicas possuem e que correspondem aos níveis de energia da molécula. Para que uma molécula apresente absorção infravermelha, esta tem de receber radiação com a mesma energia de uma dessas vibrações e sofrer variação no momento dipolar durante a vibração^[87].

A intensidade é, normalmente, apresentada em termos de absorvância (A) ou em percentagem de transmitância (T); a segunda representa a quantidade de luz que passa através da amostra ($I/I_o \times 100$ – sendo I_o a intensidade da radiação incidente e I a radiação transmitida) e a primeira pode obter-se a partir da segunda ($A = -\log(T)$)^[87].

Existem tabelas na literatura que relacionam o tipo de grupo químico absorvente com a frequência onde a luz infravermelha é absorvida. Assim, esta técnica é muito importante na medida em que permite realizar uma análise química estrutural de amostras desconhecidas.

A reflexão total atenuada (ATR) é um modo de análise que permite fazer uma espectroscopia de reflexão interna onde a amostra entra em contacto com um elemento de reflexão interno de alto índice de refração (cristal). A ATR tem vindo a ser cada vez mais utilizada pelo facto de se obterem espectros num curto espaço de tempo sem que as amostras tenham uma preparação complexa, nomeadamente a necessidade de se moer finamente a amostra, diluir numa matriz de KBr e, após prensagem, obter-se uma pastilha (processo de pastilhamento)^[87].

O recurso a esta técnica torna-se relevante neste trabalho, dado que permite fazer a comparação da estrutura química da amostra dos três tipos de aerogel usados.

Para esta análise, pequenas amostras de cada tipo de aerogel foram moídas num almofariz de ágata de forma a obter-se um pó fino e homogéneo. O equipamento foi utilizado sob as condições de obtenção de espectros na região do infravermelho médio, $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

3.3.2 Potencial zeta

De modo a medir o grau de estabilidade do sistema aerogel/água ultra pura e a carga das partículas de aerogel recorreu-se à medição do potencial zeta. O equipamento utilizado foi o analisador *Zetasizer Nano ZS* da *Malvern*, disponível no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra (figura 20).



Figura 20. Equipamento de análise do potencial zeta.

O potencial zeta representa a diferença de potencial entre a dupla camada adjacente à partícula dispersa e o meio (*bulk*), permitindo medir o grau de estabilidade das suspensões ao fazer uma medida do grau de repulsão entre partículas próximas e de carga semelhante. A técnica utilizada é o espalhamento de luz eletroforético (ELS), onde o princípio físico fundamental é o da eletroforese. Esta técnica permite medir a mobilidade eletroforética das partículas em dispersão que é depois convertida em potencial zeta^[88].

Nesta análise, injeta-se uma dispersão das partículas numa célula que contém dois eléctrodos, onde um campo eléctrico é aplicado. As partículas com carga eléctrica líquida irão mover-se na direcção do eléctrodo de carga contrária, tão mais rapidamente quanto maior a sua carga eléctrica e maior o campo eléctrico aplicado, ou seja, com uma velocidade (conhecida como mobilidade) que está relacionada com o seu potencial zeta^[88]. Os critérios de estabilidade de suspensões baseados no potencial zeta estão representados na tabela 7.

Tabela 7. Critérios de estabilidade de suspensões baseados no potencial zeta.

Características de estabilidade	Potencial zeta (mV)
Máxima a fraca aglomeração e precipitação	+3 a -10
Formação de poucos aglomerados	-11 a -30
Estabilidade moderada (ausência de aglomerados)	-31 a -40
Boa estabilidade	-41 a -50
Muito boa estabilidade	-51 a -60
Excelente estabilidade	-61 a -80
Máxima estabilidade para sólidos	-81 a -100
Máxima estabilidade para emulsões	-81 a -125

Cada amostra foi preparada segundo uma proporção de 0,55 mg de aerogel para 2 mL de água ultra pura. As análises decorreram a uma temperatura de 25°C.

3.3.3 Ângulo de contacto

Para a medição do ângulo de contacto de cada tipo de aerogel com a água foi utilizado o equipamento *OCA 20* da *Dataphysics*, disponível no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra (figura 21).



Figura 21. Equipamento de análise do ângulo de contacto.

O ângulo de contacto é uma análise fundamental para caracterizar as propriedades de hidrofobicidade/hidrofilicidade dos materiais, a partir do ângulo que se forma na superfície de um líquido ao entrar em contacto com a superfície plana do material sólido. O valor do ângulo de contacto depende da relação que existe entre as forças adesivas entre o líquido e o sólido e as forças coesivas do líquido. Para

forças adesivas com a superfície do sólido maiores em relação às forças coesivas, o ângulo de contato é menor que 90 graus, o que significa que o líquido molha a superfície (figura 22). O contrário acontece quando as forças coesivas superam as adesivas, resultando um ângulo maior do que 90 graus e um comportamento não molhante do líquido em relação ao sólido (figura 22). Se o líquido for água, no primeiro caso temos um material hidrofílico e no segundo caso o material é hidrofóbico^[71].

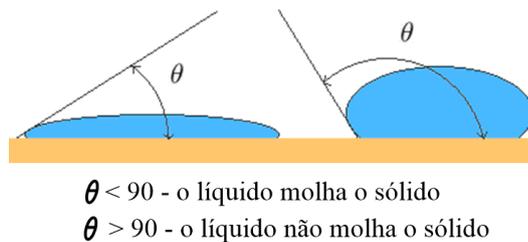


Figura 22. Ângulo de contacto para materiais hidrofílicos e hidrofóbicos.

Para se proceder à análise dos diferentes tipos de aerogel, pequenas amostras foram moídas num almofariz de ágata de forma a se obter um pó fino e homogéneo. Posteriormente, utilizou-se um molde onde se colocou esse pó, prensando-se este numa prensa hidráulica para se obterem pastilhas para análise. Este procedimento foi repetido diversas vezes até serem obtidas 6 pastilhas de cada tipo de aerogel. As pastilhas colocaram-se, uma de cada vez, na base do equipamento e deixaram-se cair gotas de líquido, neste caso água, sobre as mesmas através de uma seringa. Com a ajuda do *software SCA20*, determinou-se o ângulo de contacto da água com os aerogéis. As análises decorreram à temperatura ambiente.

3.3.4 Área de Superfície

Para a medição área de superfície de cada tipo de aerogel foi utilizado o equipamento *ASAP 2000* da *Micromeritics*, disponível no Instituto Pedro Nunes (figura 23).



Figura 23. Equipamento de avaliação de áreas de superfície – *ASAP 2000*.

Este equipamento permite a realização da análise de área de superfície, de volume de poros e distribuição de meso e microporos. Estas análises podem ser feitas registando-se isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto. Neste método, o gás passa na amostra que está a uma temperatura criogénica e a pressões relativas (P/P_0) inferiores a 1 (P_0 – pressão de saturação do N_2 a 77K). Com o aumento controlado da pressão, o N_2 é adsorvido fisicamente e mede-se com precisão a pressão de equilíbrio de adsorção aplicando-se a lei dos gases perfeitos para determinar a quantidade de gás adsorvido. Ao longo da análise, os microporos/mesoporos e a superfície livre dos macroporos são preenchidos. A análise termina quando se chega ao ponto de condensação do gás ($P/P_0 = 1$). A dessorção do gás ocorre através da diminuição controlada da pressão no sistema e a quantidade de gás na superfície do sólido é avaliada de igual forma como descrito anteriormente. A partir do volume de N_2 obtido no ensaio e utilizando a equação de BET determina-se o volume de azoto necessário para preencher a monocamada e desta forma determina-se a área de superfície específica^[89]. A área de superfície de um material é um fator a ter em conta quando se quer usar um determinado material no processo de adsorção, o que torna esta análise fundamental neste trabalho.

3.3.5 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Para a observação da morfologia das partículas dos aerogéis foi utilizado o microscópio eletrónico *FESEM-Merlin* da *Zeiss*, disponível no Instituto Pedro Nunes (figura 24).



Figura 24. *FESEM* para análise da morfologia das partículas de aerogel.

Nesta técnica, a superfície do material é bombardeada por um feixe de eletrões com uma determinada energia, realizando-se um varrimento que origina emissão de eletrões secundários da amostra, os quais são recolhidos e analisados. O sinal eletrónico obtido origina uma imagem com uma profundidade de campo até cerca de 300 vezes a de um microscópio ótico.

O número de eletrões que alcança o detetor depende da distância e da posição da superfície relativamente ao detetor, logo da sua topografia^{[71], [90]}.

3.4 Testes de Adsorção do SDS nos Aerogéis e Diferentes Métodos Utilizados na Quantificação do SDS

A análise de tensioativos não é, em geral, um processo simples devido às diversificadas estruturas químicas que podem assumir. Existem diversos problemas neste tipo de análises, tais como as baixas concentrações dos tensioativos e o facto de existir grande diversidade de compostos que originam interferências na análise das amostras, tanto em água para consumo humano como em águas residuais. De forma a contornar estes problemas, muitas vezes é necessário o uso de uma série de técnicas que se complementam tais como a extração, pré-concentração e identificação, de modo a atingir-se um resultado satisfatório.

Existem diversas técnicas para isolamento e concentração das amostras, como a extração líquido-líquido (LLE), a extração em fase sólida (SPE) ou a extração por solvente acelerada (ASE). Quando se pretende detetar, identificar e quantificar os tensioativos presentes na amostra pode-se recorrer a técnicas de espectrofotometria, eletroforese e cromatográficas^[91].

Neste trabalho, utilizaram-se a análise termogravimétrica (TGA), a condutimetria e o método de referência para a quantificação de tensioativos aniónicos em meio aquoso - o método colorimétrico de MBAS, para a quantificação do SDS nos testes de adsorção. Cada uma destas técnicas vai ser descrita de seguida, descrevendo-se também os procedimentos usados nos testes de equilíbrio e cinéticos de adsorção, dado que em certos casos são indissociáveis.

3.4.1 Técnica de análise termogravimétrica

A técnica de análise térmica utilizada é a análise termogravimétrica (TGA - *Thermogravimetric analysis*), onde se medem as alterações de massa da amostra, expressa em percentagem em relação à massa inicial, em função da temperatura ou do tempo, quando se aplica uma mudança de temperatura programada^[92].

Nesta análise utilizou-se o equipamento *Tarsus TG209 F3* da NETZSCH, disponível no Departamento de Química da Universidade de Coimbra (figura 25).

A parte experimental deste método consistiu em analisar-se inicialmente o SDS e os aerogéis no seu estado puro e, posteriormente, analisar os aerogéis após o processo de adsorção em várias soluções com diferentes concentrações de SDS.



Figura 25. Equipamento da análise termogravimétrica.

As amostras de aerogel e SDS puros foram analisadas colocando-se uma pequena porção de material num cadinho (aproximadamente 10 mg) e correndo um programa de temperatura com uma temperatura máxima de 700°C e uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Para a análise do processo de adsorção, inicialmente fez-se um estudo para saber qual dos três tipos de aerogel obtinha melhores capacidades de adsorção. Para isso, optou-se por usar duas concentrações de SDS, nomeadamente 1442 e 2884 mg.L⁻¹. Obtidas as soluções de SDS, iniciaram-se os ensaios de adsorção em equilíbrio no modo *batch*. Para isso, juntaram-se 45 mL das duas soluções anteriores a frascos com uma quantidade pré-definida de adsorvente de 0,45 g (razão L/S = 100), colocando os frascos em agitação constante (16 rpm) no agitador orbital *Heidolph – Reax 20* durante 24 horas, à temperatura de 20°C e com o pH natural da solução, de modo a garantir que todas as soluções se encontravam nas mesmas condições. Após este tempo de contacto, filtrou-se cada solução com filtros de seringa *CHROMAFIL® Xtra PTFE-45/25*, e levou-se o bolo obtido a secar a 80°C na estufa em filtros, previamente lavados, secos e pesados, até se obter um peso constante no conjunto filtro + aerogel. As amostras de aerogel com adsorvato foram analisadas por TG, tal como para a análise dos compostos puros, com uma temperatura máxima de 500°C.

O aerogel com melhores resultados foi usado nos testes seguintes, onde se usaram soluções com 6 concentrações diferentes, sendo a concentração máxima de SDS de 288 ppm (solução mãe) e realizando-se diluições a partir desta para obter as várias concentrações de SDS, nomeadamente 6, 14, 29, 58, 144 e 288 mg.L⁻¹.

3.4.2 Condutimetria

O movimento de iões em solução permite a passagem de corrente elétrica. Através da variação da condutibilidade elétrica numa solução (ou da sua resistência) pode-se, por exemplo, determinar a concentração do soluto que está presente na amostra.

A corrente elétrica é transportada em solução pelos iões, dependendo por isso do número de iões e das suas características. A resistência oferecida à passagem de corrente por um dado volume de solução contido entre dois elétrodos de área A (cm²), à distância de d (cm) é dada pela equação 9, variando com a geometria da célula,

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (9)$$

onde R é a resistência (Ω) e ρ é a resistividade específica ($\Omega.m$). A grandeza d/A é a constante da célula e esta deve ser determinada pela medição de uma solução de resistividade conhecida. Para este trabalho, a constante da célula usada já se encontra disponível na literatura sendo o seu valor igual a $0,1178 \text{ cm}^{-1}$ ^[93].

A condutividade elétrica por sua vez, equação 10, é o inverso da resistência^[94].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \frac{A}{d} = \kappa \frac{A}{d} \quad (10)$$

onde κ é a condutividade específica ($\Omega^{-1}.m^{-1}$).

Este tipo de análises devem ser efetuadas em células termostalizadas uma vez que a resistividade é uma função da temperatura e esta influencia a viscosidade da solução e o grau de hidratação dos iões, afetando o seu tamanho e, conseqüentemente a sua velocidade em solução^[94]. Nesta análise utilizou-se o equipamento *LCR 4265* da *Wayne Kerr*, disponível no Departamento de Química da Universidade de Coimbra (figura 26).

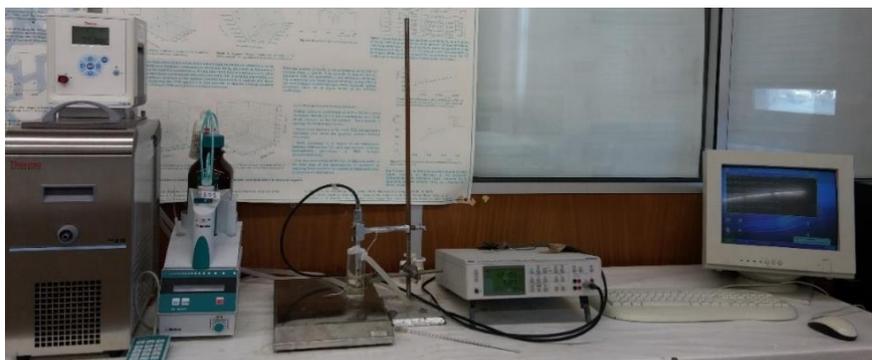


Figura 26. Equipamento usado na análise de condutimetria.

✓ Construção da curva de calibração

De forma a proceder-se à quantificação de SDS é necessário, inicialmente, construir uma curva de calibração, que permitirá determinar a concentração do analito numa solução de análise que contenha o composto em questão com uma concentração desconhecida. Para a determinação desta curva de calibração, optou-se por usar uma concentração máxima de SDS de 1500 mg.L^{-1} e através de diluições obter várias concentrações até um valor mínimo de 1 mg.L^{-1} . Obtidas as várias soluções padrão do analito (SDS) com 1, 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200, 288, 500, 1000 e 1500 mg.L^{-1} , colocaram-se 45 mL de cada uma das soluções e 45 mL de água ultra pura (branco) em frascos, colocando os frascos em agitação constante (16 rpm) no agitador orbital *Heidolph – Reax 20* durante 24 horas, à temperatura de 25°C com o pH natural da solução (5,4), de modo a garantir que todas as soluções se encontram nas mesmas condições. Após as 24 horas, filtrou-se cada solução com filtros de seringa *CHROMAFIL® Xtra PTFE-*

45/25. Posteriormente, fez-se a análise das várias soluções padrão do analito (SDS) e do branco, na célula termostaticada a 25°C com agitação, tendo-se obtido a respectiva resistência elétrica em função da concentração deste na solução. O passo seguinte consistiu na obtenção das respectivas condutividades para cada solução com analito tendo em conta o branco. Por fim, construiu-se uma reta de calibração que define a relação entre a condutividade e a concentração do SDS na amostra. Na figura 27 está representada a curva de calibração obtida.

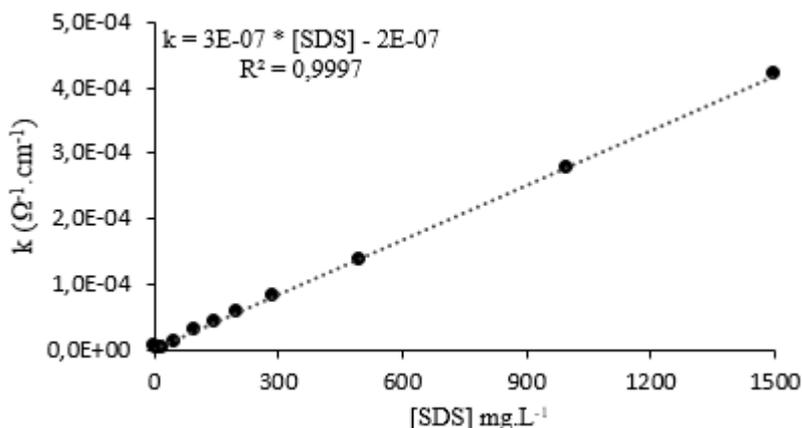


Figura 27. Curva de calibração obtida segundo o método da condutimetria.

✓ Isotérmica de adsorção

A parte experimental desta fase é semelhante ao descrito para a obtenção da reta de calibração, sendo que neste caso se usaram soluções de concentração de analito diferentes e o uso de adsorvente.

No processo de adsorção em equilíbrio, optou-se por usar uma concentração máxima de 1000 mg.L⁻¹ de SDS e, através de diluições, obter concentrações de 20, 50, 100, 200 e 500 mg.L⁻¹. Obtidas as várias soluções, iniciaram-se os ensaios de adsorção em equilíbrio no modo *batch*. Para isso, juntaram-se 45 mL de cada uma das soluções e 45 mL de água ultra pura (branco) a frascos com uma quantidade pré-definida de adsorvente de 0,225 g (razão L/S = 200), colocando os frascos em agitação constante à temperatura de 25°C. Após o tempo de contacto, filtrou-se e analisou-se cada solução na célula termostaticada a 25°C com agitação. A partir do valor de resistência obtido, determinou-se a condutividade da solução, tendo em conta o branco, e por fim a concentração presente na amostra pela reta de calibração. Depois avaliou-se a capacidade de adsorção do adsorvente usando as isotérmicas de equilíbrio ajustadas aos dados de equilíbrio obtidos.

As isotérmicas de cada sistema adsorvente/adsorvato permitem prever os resultados de adsorção quando houver, por exemplo, uma mudança de concentração inicial de adsorvato.

Neste sentido, é importante determinar o modelo de ajuste aos dados experimentais. Permitem ainda inferir sobre o tipo de interações existentes no equilíbrio de adsorção.

✓ Cinética de adsorção

Para a obtenção da cinética de adsorção, escolheram-se duas concentrações diferentes de SDS, nomeadamente 1000 e 20 mg.L⁻¹. Após a preparação das soluções, colocaram-se 45 mL de cada solução na célula termostalizada a 25°C com agitação. O adsorvente colocou-se num filtro de membrana de celulose tubular, previamente lavado com uma solução de SDS de concentração igual à da análise a ser realizada, onde se pôs uma quantidade pré-determinada de 0,225 g (razão L/S = 200). O branco neste caso foi determinado usando-se 45 mL de água ultra pura e a mesma massa de adsorvente no filtro de membrana. Os dados da resistência foram registados durante 24 horas usando-se para isso o *software Aquisição 4265*. Considerou-se que cada experiência iniciou a partir do momento em que se colocou o adsorvente em contacto com a solução.

Com o valor de resistência obtida para cada tempo t determinou-se a sua condutividade, tendo em conta o branco, e por sua vez a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t . Tendo q_e e q_t , usaram-se as equações 6 e 8 da secção 2.4.5 para determinar as constantes de velocidade para cada caso.

3.4.3 Método colorimétrico de MBAS

O método de Substâncias Ativas ao Azul-de-Metileno (MBAS) encontra-se normalizado segundo a norma ISO 7875-1:1996^[95] e baseia-se na formação de um complexo entre o tensoativo aniónico e um corante catiónico, neste caso, o azul-de-metileno, conforme se encontra representado na figura 28:

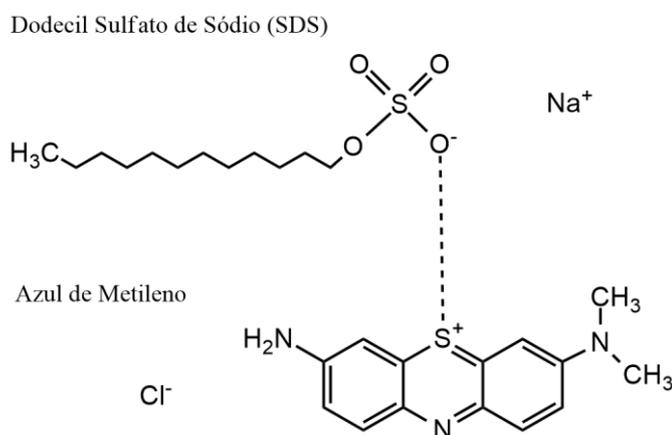


Figura 28. Complexo entre o azul-de-metileno e um surfatante aniónico.

O azul-de-metileno é sensível a compostos aniônicos que contêm uma parte hidrofóbica na sua constituição. O complexo formado é removido através de três extrações sucessivas com um solvente orgânico, usualmente clorofórmio, em meio ácido e na presença de um excesso de azul-de-metileno. É feita uma lavagem também em meio ácido que permite a eliminação de interferências e por fim a intensidade da cor azul da fase orgânica é analisada por espectrofotometria de UV-VIS a 652 nm. A intensidade da cor azul na fase orgânica mede a quantidade de tensoativo presente na fase aquosa da amostra. Neste trabalho recorreu-se ao Espectrofotómetro UV-Vis T70 da *PG Instruments* disponibilizado pelo Departamento de



Figura 29. Espectrofotómetro UV-Vis utilizado na técnica colorimétrica de MBAS.

Engenharia Química da Universidade de Coimbra (figura 29).

Este equipamento mede a absorvância para cada comprimento de onda. A quantidade de energia que ficou retida na amostra corresponde à diferença entre a intensidade da radiação incidente (I_0) e a radiação transmitida (I). A quantidade de luz transmitida pode ser expressa em transmitância (T) e absorvância (A), sendo a transmitância calculada por I/I_0 e a absorvância através da sua relação com a transmitância, *i.e.* $-\log(T)$. Para se analisar um composto quantitativamente recorre-se à lei de *Beer*. Esta lei permite relacionar a concentração do composto em análise com a sua absorvância segundo a equação 11:

$$A = \epsilon bc \quad (11)$$

onde ϵ é a absortividade molar ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), b é a espessura da cuvete (cm) e c a concentração do composto em estudo ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

A lei de Beer mostra que A é diretamente proporcional à espessura da cuvete e à concentração das espécies absorventes, no entanto, só é válida se a solução for diluída ($< 0.01 \text{ M}$); só desta forma se assegura que não existe interação significativa entre espécies que afete a sua capacidade de absorverem a radiação^[96].

Quando se pretende fazer uma análise quantitativa de determinado composto é necessário determinar, inicialmente, uma curva de calibração que permitirá determinar a concentração de qualquer solução que contenha o composto em questão. Segue-se um resumo da metodologia para a determinação da curva de calibração e isotérmicas de adsorção do composto em estudo. O procedimento experimental completo encontra-se no anexo A.

- ✓ Construção da curva de calibração no espectrofotômetro UV-Vis para o complexo Azul de metileno - SDS.

A determinação da curva de calibração para o adsorvato consistiu em efetuar um varrimento no espectrofotômetro, na zona do máximo de absorção de azul-de-metileno, de várias soluções padrão com 0, 10, 30, 50, 100, 150 e 200 µg de adsorvato, tendo-se obtido a respetiva absorvância em função da quantidade absoluta de analito.

Para se efetuar o varrimento, a cada uma das soluções padrão (25 mL), aplicou-se um processo de extração que consistiu em 3 fases, de forma a extrair o complexo formado para posterior análise no espectrofotômetro. Na primeira fase titulou-se a solução, num funil de decantação, com adição de gotas de solução indicadora de fenolftaleína, gotas de hidróxido de sódio (1N) e gotas de ácido sulfúrico (1N). Na segunda fase adicionaram-se 6,25 mL de solução de azul-de-metileno (composta por azul-de-metileno, ácido sulfúrico (6N) e dihidrogenofosfato de sódio monohidratado), 1,25 mL de 2-propanol e 2,5 mL de clorofórmio. No caso do clorofórmio, este foi adicionado mais 2 vezes após extração da fase orgânica (clorofórmio) para um segundo funil de decantação. A terceira fase consistiu na adição de 12,5 mL de solução de lavagem (composta por ácido sulfúrico (6N) e dihidrogenofosfato de sódio monohidratado) à fase orgânica obtida anteriormente. Fez-se a extração da solução de lavagem 3 vezes (escoando-se a fase orgânica para um balão volumétrico de 25 mL), sendo que nas 2 últimas se adicionou 2,5 mL de clorofórmio. Finalmente perpez-se o balão com clorofórmio. O ensaio em branco foi feito com o mesmo procedimento mas neste caso a toma de ensaio foi feita apenas com água ultra pura. Na figura 30 está representada a curva de calibração obtida para o caso em estudo.

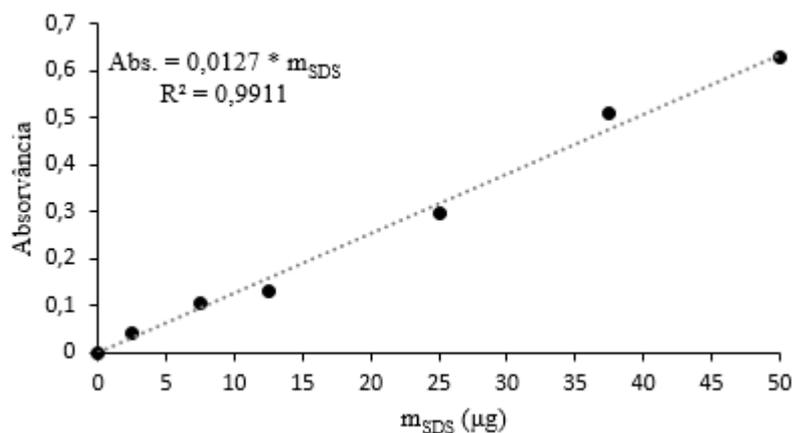


Figura 30. Curva de Calibração para o complexo Azul de metileno - SDS.

✓ Isotérmica de adsorção

No processo de adsorção, optou-se por usar uma concentração máxima de 100 mg.L⁻¹ de SDS e através de diluições obter concentrações de 2, 5, 10, 20 e 50 mg.L⁻¹. Obtidas as várias soluções, iniciaram-se os ensaios de adsorção em modo *batch*. Para isso, juntaram-se 45 mL de cada uma das soluções e 45 mL de água ultra pura (branco) a frascos com uma quantidade pré-definida de adsorvente de 0,225 g (razão L/S = 200), colocando os frascos em agitação constante, tal como já descrito nas secções anteriores. Após o tempo de contacto, filtrou-se cada solução, aplicou-se o procedimento de extração já descrito para a curva de calibração e analisou-se a fase orgânica resultante no espectrofotómetro a 652 nm. A partir do valor de absorvância obtido para cada solução, determinou-se a quantidade absoluta de SDS nesta pela curva de calibração, e por sua vez a concentração presente na amostra através da equação 11:

$$C_{\text{final}} = \frac{m_{\text{LAS}}}{V_{\text{amostra}}} f_{\text{diluição}} \quad (12)$$

onde C_{final} é a concentração de analito na amostra (mg MBAS.L⁻¹), m_{LAS} é a massa de analito que se obteve a partir da curva de calibração (µg), V_{amostra} é o volume de amostra que se colocou na ampola (mL).

Apesar de este ser um método preciso, tem como desvantagens o longo tempo de preparação da amostra e a necessidade de grandes quantidades de clorofórmio que leva à produção de resíduos tóxicos e a um alto custo por análise. Por estas razões, neste método não foram avaliadas as cinéticas para cada tipo de aerogel por este método. Foi ainda feito um estudo para ver se era possível medir indiretamente o complexo formado sem se recorrer ao processo de extração, onde apenas se adicionava solução de azul-de-metileno (AM) à solução de SDS e se fazia a análise no espectrofotómetro. Para esta simplificação do método de MBAS e porque os resultados não foram os melhores, foi avaliada apenas a curva de calibração, onde se usaram as seguintes razões molares de [AM]/[SDS]: 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 e 0,5. Estes resultados encontram-se no anexo B.

4 Apresentação e Discussão de Resultados

4.1 Caracterização dos Adsorventes

4.1.1 FTIR-ATR

Com a técnica FTIR-ATR pretendeu-se avaliar a existência dos grupos Si-CH₃ e Si-OH na estrutura dos aerogéis a partir da presença ou ausência de bandas com números de onda característicos desses mesmos grupos. Os resultados desta técnica podem ser observados na figura seguinte.

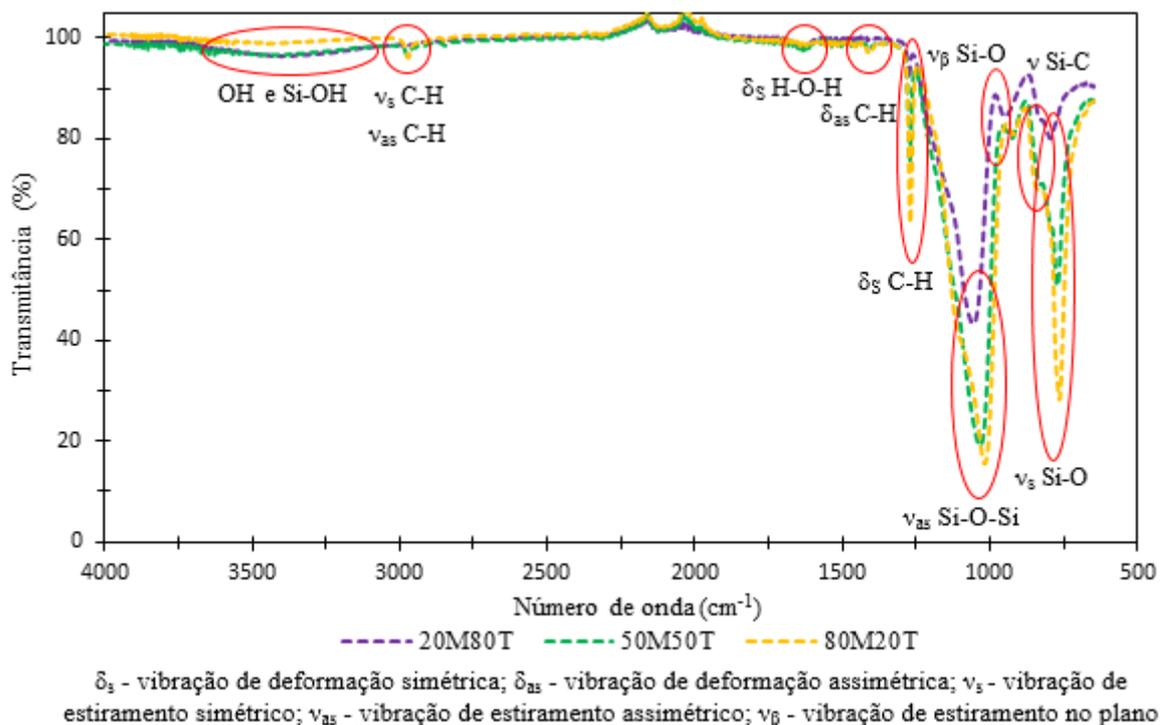


Figura 31. Análise de FTIR-ATR aos aerogéis.

Da análise da figura 31 é possível identificar a existência de grupos hidroxilo da ocorrência de bandas na região de 3100-3600 cm⁻¹ e dos 1635 cm⁻¹, aproximadamente. Estas bandas são mais evidentes em aerogéis que possuam maior quantidade de TMOS na sua estrutura, pois este precursor leva à permanência de grupos -OH nas extremidades da rede (grupos que não sofrem condensação).

Na região dos 3000-2800 cm⁻¹ é também possível observarem-se bandas que correspondem a modos vibracionais de estiramento das ligações C-H dos grupos -CH₃. Estes grupos metilo ligados ao Si, no MTMS, permanecem na estrutura dos aerogéis depois da hidrólise e policondensação deste precursor usado na síntese. Verifica-se, porém, que a

transmitância da banda nesta gama difere entre os aerogéis estudados. Esta diferença explica-se pelo facto de se ter utilizado uma quantidade de MTMS diferente. Adicionalmente, são ainda identificadas duas outras bandas nas regiões de 1420-1400 cm^{-1} e de 1280-1270 cm^{-1} , sendo que as mesmas correspondem às vibrações de deformação das ligações C–H dos grupos $-\text{CH}_3$ ligados ao Si.

As duas bandas que caracterizam as vibrações de estiramento das ligações siloxano (Si–O–Si) na região de 1076-1010 cm^{-1} e 800-760 cm^{-1} , bem como uma banda relativa às vibrações de estiramento das ligações Si–O dos grupos $-\text{OH}$ ligados ao Si, a cerca de 950 cm^{-1} são também observáveis. Por fim, é de salientar a ocorrência de uma banda na região dos 870 a 820 cm^{-1} , relativa às vibrações de estiramento das ligações Si–C, sendo esta menos intensa para o aerogel com menos quantidade de MTMS.

As bandas de vibração evidenciadas na análise FTIR-ATR permitiram confirmar a estrutura química dos aerogéis no sentido em que se verificou a existência de uma rede inorgânica constituída por ligações Si–O–Si (sílica), com grupos Si– CH_3 e Si– OH ^{[15], [97]}.

4.1.2 Potencial zeta

A avaliação do valor do potencial zeta teve como objetivo apurar a estabilidade da dispersão de partículas dos aerogéis em solução aquosa, bem como avaliar se estas se comportavam como espécies carregadas ou neutras. Valores elevados de potencial zeta (positivo ou negativo) indicam que as partículas se repelem e, conseqüentemente, não ocorre floculação pois existe carga na dupla camada elétrica interfacial. Tendo por base estes fundamentos, pode-se considerar que uma suspensão é estável se esta apresentar valores de potencial zeta, em módulo, superiores a 30 mV. É importante referir que o pH do sistema é um fator relevante na avaliação do potencial zeta, pelo que este deve ser mantido o mais próximo possível do meio de aplicação.

Os resultados obtidos (ver tabela 8) indicam que o aerogel 20M80T em solução aquosa forma suspensões com estabilidade moderada enquanto que os outros dois tipos de aerogéis testados (50M50T e 80M20T) formam suspensões onde ocorre a formação de alguns aglomerados.

Tabela 8. Potencial zeta dos aerogéis em estudo em solução aquosa.

Aerogel	Potencial Zeta (mV)	pH
20M80T	- 32,7	
50M50T	- 26,5	5,7
80M20T	- 28,4	

Ainda se pode afirmar, a partir dos valores obtidos, que as partículas de aerogel se repelem em água uma vez que estas possuem carga negativa na dupla camada elétrica, superando assim a tendência à agregação causada pela ação das forças de Van der Waals.

4.1.3 Caracterização estrutural dos aerogéis usados no processo de adsorção de SDS.

O conhecimento da massa volúmica *bulk* (ρ_{bulk}), ângulo de contacto, área de superfície e distribuição do tamanho de poros dos adsorventes usados é importante para a caracterização do material no desempenho deste no processo de adsorção. A adsorção de N₂ foi a técnica selecionada para caracterizar os materiais adsorventes utilizados neste projeto, sendo que os resultados se encontram patentes na tabela 9.

Tabela 9. Caracterização estrutural dos aerogéis usados no processo de adsorção de SDS.

Aerogel	$\rho_{\text{bulk}}^{(a)}$ (g.cm ⁻³)	Área superfície específica ^(b) (BET) (m ² .g ⁻¹)	Ângulo de contacto (°)
20M80T	0,147	825 ± 9	36 ± 3
50M50T	0,201	874 ± 7	123 ± 5
80M20T	0,590	625 ± 13	142 ± 4

(a) Valor obtido a partir do monólito.

(b) Os coeficientes de correlação no ajuste do modelo de BET é 0,9977 para a amostra 20M80T, 0,9988 para 50M50T e 0,9918 para 80M20T.

Pelos resultados apresentados na tabela 9, pode-se inferir que os aerogéis apresentam uma densidade muito baixa e uma elevada área de superfície, como seria de esperar^{[15],[71]}. É também possível verificar que a presença de TMOS na estrutura do aerogel influencia a densidade *bulk*, sendo que o valor desta propriedade varia entre 0,147 e 0,590 g.cm⁻³ para aerogéis com 80 a 20% mol de TMOS, respetivamente. Os valores obtidos são semelhantes aos descritos na literatura para aerogéis que contêm ortosilicatos^[71]. Convém referir que estes valores têm erros de medida associados uma vez que foram obtidos através do peso e volume do monólito.

Relativamente à área de superfície BET, foram obtidos valores entre 625 ± 13 m².g⁻¹ e 874 ± 7 m².g⁻¹, estes valores são semelhantes aos reportados na literatura, nomeadamente 843 ± 3 m².g⁻¹ para o aerogel 20M80T, 888 ± 3 m².g⁻¹ para o aerogel 50M50T e 655,4 ± 2 m².g⁻¹ para o aerogel 80M20T^[15].

Na figura 32 é possível observar-se a distribuição do tamanho de poros para os diferentes aerogéis. Todos os adsorventes estudados apresentam tamanhos de poros na gama dos mesoporos (20-500 Å). Dentro desta gama é possível identificar duas regiões: a primeira onde predominam poros cujo diâmetro varia entre 60 e 150 Å e a segunda onde o diâmetro varia

entre 130 e 700 Å. A gama de diâmetros verificada na primeira região deve-se ao facto de haver TMOS na estrutura do aerogel enquanto que na segunda região a contribuição dos grupos $-CH_3$ presentes no precursor MTMS são responsáveis pelo aumento do tamanho dos poros na sua

estrutura^[71].

De forma a avaliar a hidrofobicidade dos aerogéis, foi avaliado o ângulo de contacto dos mesmos. Podemos verificar que com o aumento da percentagem molar de MTMS na composição dos diferentes aerogéis (de 20 até 80%), esta propriedade sofre um aumento de 36 até 142°, respetivamente, confirmando a alteração das propriedades da superfície do aerogel. Este, inicialmente hidrofílico, torna-se

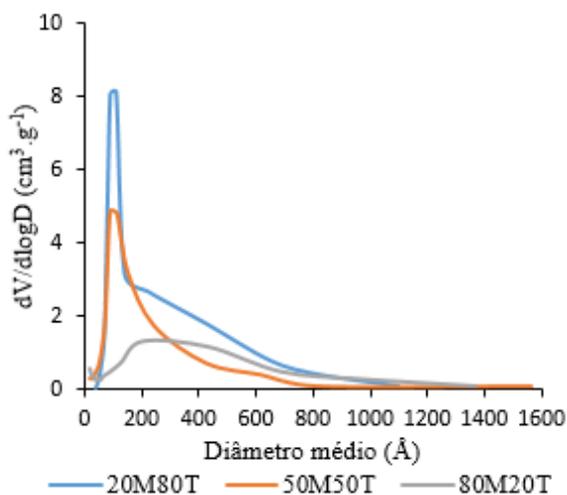


Figura 32. Distribuição de poros dos aerogéis.

hidrofóbico com o aumento de grupos metilo na sua estrutura.

Para finalizar a caracterização estrutural dos aerogéis utilizados neste trabalho, apresentam-se de seguida as imagens SEM obtidas (figura 33).

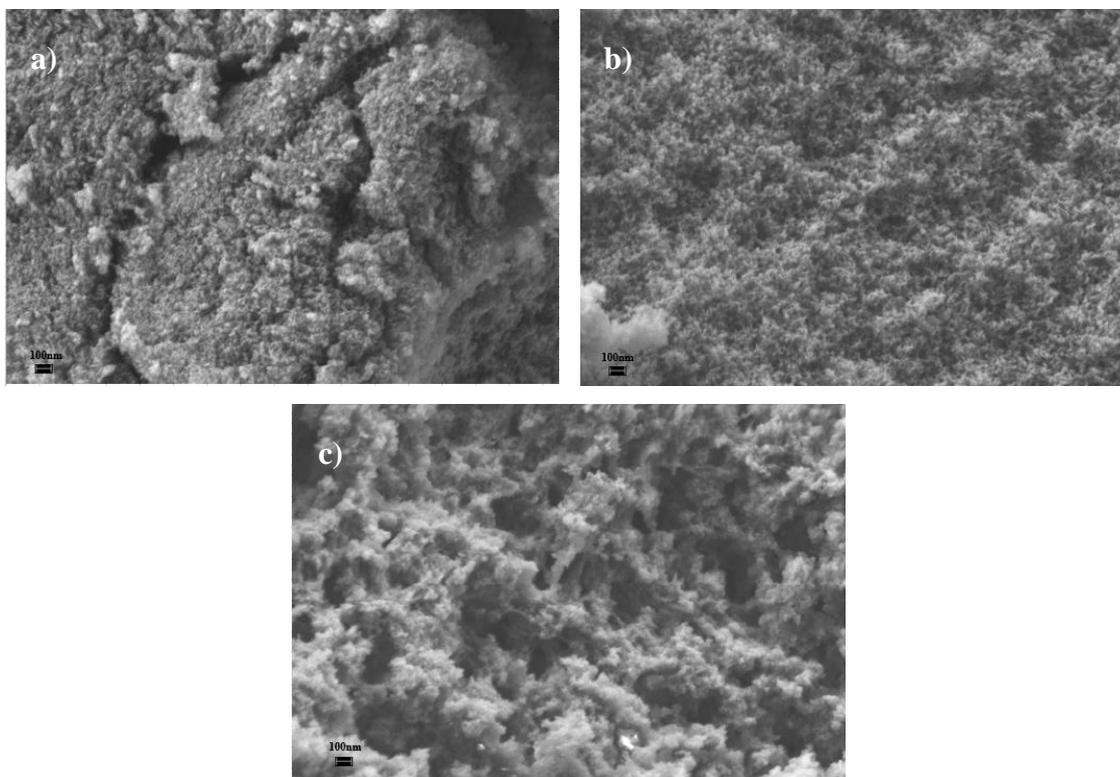


Figura 33. Imagens SEM dos aerogéis: a) 20M80T, b) 50M50T e c) 80M20T.

É possível observar através da figura 33 que os aerogéis têm morfologias de superfície similares apresentando, todas elas, elevada rugosidade. No entanto, à medida que a percentagem de TMOS diminui (de a) para c) na figura 33), a morfologia torna-se menos densa, sendo possível, no caso do aerogel 80M20T identificar os poros da estrutura (áreas escuras). Este fato está de acordo com os resultados obtidos na distribuição do tamanho de poros discutidos anteriormente.

4.2 Testes de Adsorção do SDS nos Aerogéis e Diferentes Métodos Utilizados na Quantificação do SDS

4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Como foi anteriormente discutido, a quantificação de SDS não é uma tarefa fácil. Assim, foram testadas diferentes técnicas que permitissem tal desiderato, entre as quais a termogravimetria. Para tal, iniciou-se o estudo do comportamento térmico ao SDS e aos diferentes aerogéis de forma isolada (figura 35 e tabela 10).

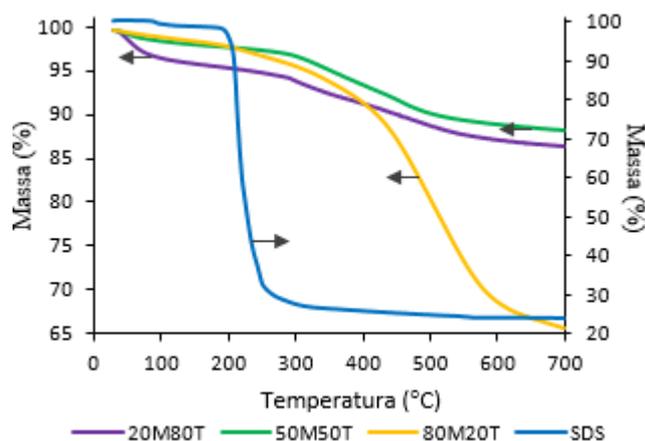


Figura 34. Comparação dos perfis de TG para as amostras dos aerogéis e SDS no seu estado puro.

Tabela 10. Resultados obtidos a partir de TG para as amostras dos aerogéis e SDS no seu estado puro.

Compostos puros	$T_i^{(a)}$ (°C)	$Onset^{(b)}$ (°C)	$Endset^{(b)}$ (°C)	$T_f^{(a)}$ (°C)	$\Delta m^{(c)}$ (%)
20M80T	250	288	512	600	7,6
50M50T	250	298	523	600	8,5
80M20T	190	408	581	700	32,4
SDS	190	207	250	320	71,2

(a) T_i é a temperatura mais baixa onde se começa a observar perda de massa após evaporação do solvente e T_f é a temperatura mais baixa que indica que não há mais variação de massa.

(b) Valor obtido a partir da 1ª derivada da curva TG.

(c) Perda de massa obtida entre as temperaturas T_i e T_f .

Pelos resultados obtidos é possível identificar a temperatura na qual o SDS se começa a degradar, isto é, começa a haver perda de massa. Essa temperatura de degradação ocorre entre os 190°C e os 320°C sendo que nesta gama de temperaturas se verifica uma perda de massa de 71,2%. Após terminada a análise TG, há registro da existência de resíduo que corresponde a 24% do material inicial.

No caso dos aerogéis, a degradação ocorre no intervalo de 200-600°C, aproximadamente, com exceção do aerogel 80M20T que ocorre a 190-650°C. A perda de massa para os aerogéis 20M80T, 50M50T e 80M80T na gama de temperaturas de 200-250°C (para os dois primeiros) e 190-250°C (para o terceiro) são pouco significativas, sendo esta perda de 0,5%, 0,4% e 1,2% respetivamente.

O aerogel 80M20T apresenta uma elevada perda de massa devido à degradação dos grupos metilo presentes na sua estrutura. Em relação aos aerogéis 20M80T e 50M50T, a perda de massa de ambos é semelhante apesar de conterem percentagens molares de MTMS diferentes. Este resultado pode ser justificado devido à quantidade de grupos metilo presentes na amostra, que pode variar mediante a distribuição desses grupos durante a condensação e policondensação do aerogel. Verificou-se ainda que ocorria perdas de massa a temperaturas inferiores a 100°C. Estas perdas podem estar relacionadas com a existência de solvente residual resultante da formação do aerogel^[15].

Tendo os resultados das análises térmicas para os compostos puros, pode-se proceder às mesmas análises para os três tipos de aerogéis após o processo de adsorção em soluções de SDS de 1442 e 2884 mg.L⁻¹ respetivamente (figuras 35 e 36).

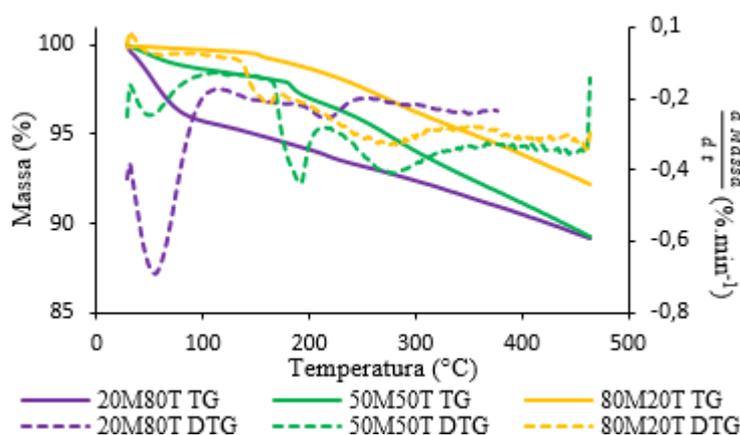


Figura 35. Comparação dos perfis de TG e DTG para as amostras dos aerogéis após o processo de adsorção em solução de 1442 mg.L⁻¹ de SDS.

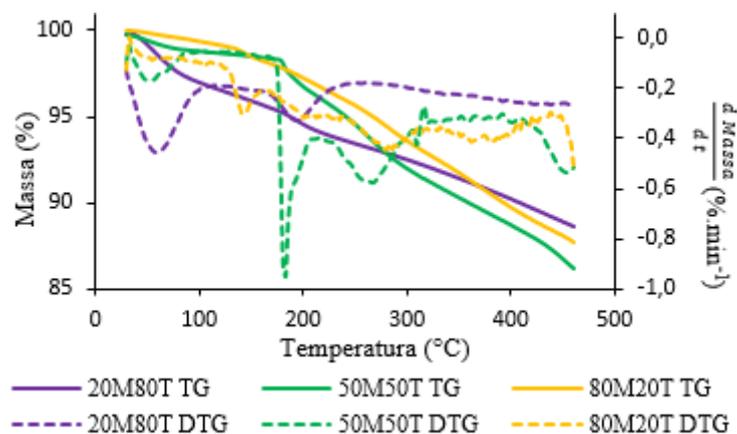


Figura 36. Comparação dos perfis de TG e DTG para as amostras dos aerogéis após o processo de adsorção em solução de 2884 mg.L⁻¹ de SDS.

Dos resultados obtidos, pode-se verificar que as perdas de massa são muito pequenas. Os perfis da curva TG têm um declive baixo, e, em nenhuma das amostras, em que o intervalo de temperatura da análise atingiu os 500°C, ocorre uma perda de massa de 15% relativamente à massa inicial.

As curvas DTG, que correspondem à primeira derivada da curva TG, delimitam as gamas das alterações de massa sofridas pela amostra através de “picos”. Para cada aerogel observa-se um pico no intervalo dos 25-100°C resultante da evaporação de água presente na amostra. A partir deste pico é observado que a quantidade de água diminui com o aumento da percentagem de MTMS presente na estrutura do aerogel. Este resultado confirma que o precursor MTMS torna a superfície do aerogel hidrofóbica diminuindo a quantidade de água presente no mesmo. Para além deste, observam-se picos na temperatura de degradação do SDS, confirmando-se que após o processo de adsorção existe SDS adsorvido no aerogel.

Na tabela 11 encontram-se registados os valores obtidos na análise TG para os diferentes tipos de aerogel estudados após o processo de adsorção nas soluções de SDS.

Tabela 11. Resultados obtidos a partir de TG para os três tipos de aerogel após o processo de adsorção nas soluções com 1442 e 2884 mg.L⁻¹ de SDS.

Aerogel	[SDS] (mg.L ⁻¹)	T _i ^(a) (°C)	T _f ^(a) (°C)	Δm (%)	q _e ^(b) (mg.g ⁻¹)
20M80T	1442	190	250	1,10	13,0
	2884	170	250	2,02	23,7
50M50T	1442	180	300	3,82	49,1
	2884	170	300	6,33	80,8
80M20T	1442	180	300	2,74	34,7
	2884	170	300	4,43	55,4

(a) T_i é a temperatura mais baixa onde se começa a observar perda de massa após evaporação do solvente e T_f é a temperatura mais baixa que indica que não há mais variação de massa pela presença de SDS no aerogel.

(b) Valor obtido considerando o resíduo de SDS.

A partir dos resultados obtidos é possível verificar-se que, após o processo de adsorção, as alterações de massa nos aerogéis ocorrem a temperaturas próximas das temperaturas de degradação (T_i) dos compostos no estado puro, sendo a temperatura mínima de degradação de 170°C. Relativamente às capacidades de adsorção, estas são muito baixas em todos os casos, não ultrapassando as 80,80 mg.g⁻¹, principalmente se considerarmos que se usaram concentrações de SDS muito mais elevadas daquelas que se esperam em água residuais. Para se continuar com o estudo, escolheu-se de entre os três aerogéis analisados, o aerogel 50M50T uma vez que foi este que apresentou melhores capacidades de adsorção nas duas soluções de SDS.

Submeteu-se o aerogel 50M50T a processos de adsorção com soluções mais diluídas e seguidamente a análises de TG (figura 37 e tabela 12).

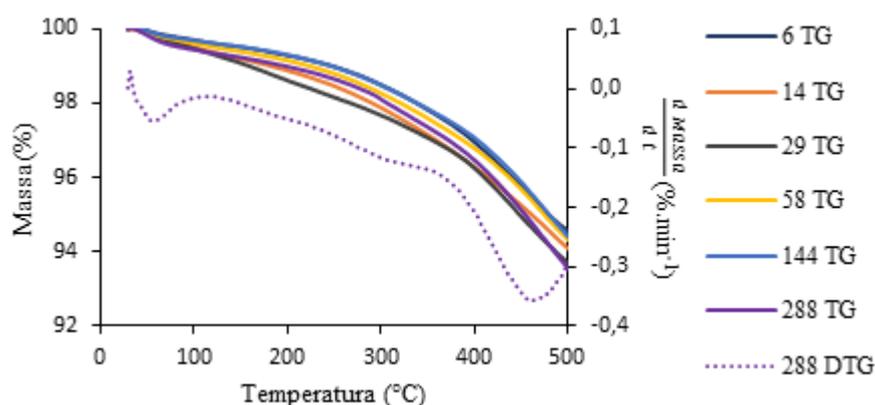


Figura 37. Comparação dos perfis de TG para o aerogel 50M50T após o processo de adsorção com concentrações de SDS de 6, 14, 29, 58, 144 e 288 mg.L⁻¹ e perfil DTG para a concentração de 288 mg.L⁻¹.

Tabela 12. Resultados obtidos a partir do TG para o aerogel 50M50T após o processo de adsorção de SDS com concentrações de SDS de 6, 14, 29, 58, 144 e 288 mg.L⁻¹.

[SDS] (mg.L ⁻¹)	SDS ^(a) (mg)	Δm ^(b) (%)	Massa SDS calculado ^(c) (mg)	Massa de SDS calculado/Massa de SDS na solução (%)
6	0,26	1,08	6,42	2448
14	0,66	1,35	8,01	1222
29	1,31	1,26	7,46	569
58	2,62	1,19	7,05	269
144	6,55	1,12	6,62	101
288	13,11	1,23	7,30	56

(a) Massa de SDS em contacto com 0,45 g de aerogel 50M50T no processo de adsorção.

(b) Perda de massa obtida entre as temperaturas de 200-300°C.

(c) Valor obtido considerando o resíduo de SDS.

Através da figura 37, observa-se que as perdas de massa são muito baixas em todas as amostras, não ultrapassando os 5% relativamente à massa inicial da amostra. Pode-se ainda verificar que, contrariamente ao esperado, nos casos onde se usaram concentrações mais elevadas de SDS, no processo de adsorção, não se verifica uma maior perda de massa em relação a curvas TG nos casos onde se submeteu o aerogel a uma concentração mais baixa de SDS. Isto permite concluir que, neste caso, não existe uma relação entre as curvas TG e as concentrações das soluções de SDS usadas no processo de adsorção. Para além disso, na curva DTG não se observam picos na gama de temperaturas a que o SDS se degrada. As perdas de massa verificadas entre 200-300°C correspondem a 1% aproximadamente, porém essas perdas correspondem ao material em geral e não apenas ao SDS (tabela 12), uma vez que se obtêm remoções superiores a 100%.

Em suma, pode-se inferir pelos resultados obtidos que a técnica TG não é adequada para se apurar a capacidade de adsorção dos aerogéis após o processo de adsorção de SDS, uma vez que o equipamento não tem sensibilidade suficiente para analisar amostras com concentrações de SDS na gama de interesse em estudo para este trabalho. No anexo C encontram-se todas as tabelas com os cálculos efetuados e gráficos com as respetivas curvas TG e DTG para cada um dos casos.

4.2.2 Isotérmicas de adsorção para o sistema aerogel/SDS

Após o processo de adsorção, determinou-se a concentração em equilíbrio na solução, C_e (como descrito nas secções 3.4.3 e 3.4.4), e a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, q_e , que se obtém pela equação 13.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m_{\text{aerogel}}} \quad (13)$$

sendo V o volume de solução usada em cada *batch* (L), C_i a concentração de SDS no início do processo de adsorção (mg.L^{-1}) e m_{aerogel} a massa de aerogel utilizada em cada *batch* (g).

Procedeu-se então ao ajuste das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e BET para os dados obtidos pelo método da condutimetria e colorimétrico de MBAS, para cada par adsorvente-adsorvato. Para se ajustarem os modelos aos dados experimentais, foi necessário definir estimativas iniciais para que o programa iniciasse o cálculo iterativo até à convergência do modelo. Estas estimativas iniciais influenciam muito o valor dos parâmetros do modelo final, sendo necessário verificar a qualidade do ajuste. Uma das formas de avaliar a qualidade do ajuste do modelo é através do valor do coeficiente de determinação (R^2), que quanto mais próximo for de 1, melhor o modelo se ajusta aos dados experimentais. Para além do R^2 , foi tido em conta o valor do erro médio avaliado pela raiz quadrada do quadrado dos resíduos ($RMSE$) e o valor da soma do quadrado dos resíduos (SSE). Estes valores têm de ser os mais baixos possíveis de forma a se verificar um ajuste com qualidade^[64]. Na tabela 13 encontram-se os parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos e respetivos erros obtidos com os *software* OriginPro 2016 e MatLab. Os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais para cada par adsorvente-adsorvato encontram-se na figura 38. No anexo D encontra-se o *script* MatLab utilizado para testar diversas condições iniciais no ajuste de cada modelo.

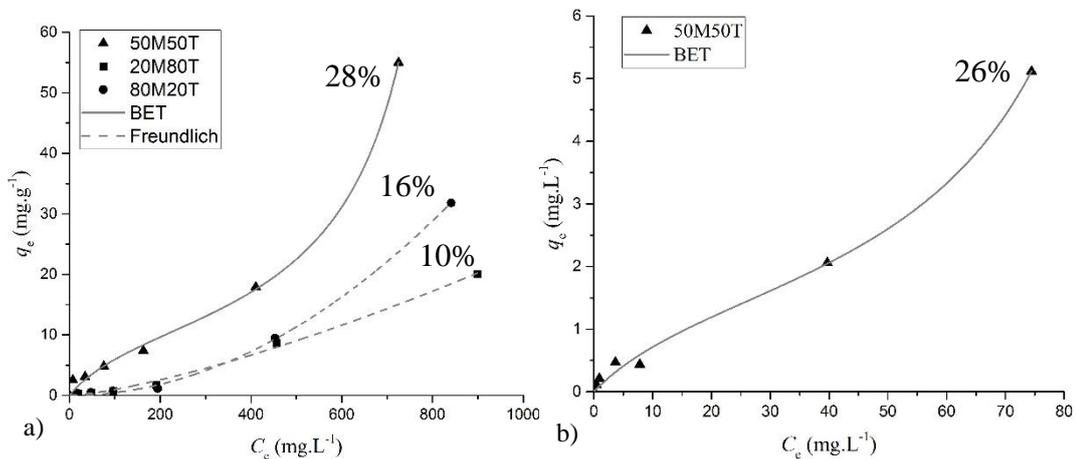


Figura 38. Isotérmicas de adsorção pelo método: a) da condutimetria para os aerogéis 20M80T, 50M50T e 80M20T, a 25°C; b) colorimétrico de MBAS para o aerogel 50M50T, a 20°C, e respectiva % de remoção para a maior concentração de SDS utilizado nos testes de adsorção.

Tabela 13. Parâmetros das isotérmicas de Freundlich e BET para os aerogéis 20M80T, 50M50T e 80M20T.

Método		Condutimetria ^a			MBAS ^b
Aerogel		20M80T	50M50T	80M20T	50M50T
Modelo Langmuir	$K_L (\times 10^{-6} \text{ L.mg}^{-1})$	1,6	2,2	1,2	32
	$q_{\text{máx}} (\times 10^4 \text{ mg.g}^{-1})$	1,3	3,1	2,7	0,2
	<i>SSE</i>	10,1697	151,48	81,4239	0,4375
	R^2	0,9699	0,9330	0,9017	0,9789
	<i>RMSE</i>	1,426	5,504	4,035	0,9747
Modelo Freundlich	$K_F (\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	0,002	$7,4 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-5}$	0,02
	$1/n$	1,37	1,70	1,98	1,31
	<i>SSE</i>	1,014	45,62	0,7161	0,2456
	R^2	0,9970	0,9798	0,9991	0,9882
	<i>RMSE</i>	0,4502	3,021	0,3784	0,2216
Modelo BET	C_{BET}	0,08	7,2	0,04	6,4
	$q_m (\text{mg.g}^{-1})$	562	11,1	500	1,6
	$C_s (\text{mg.L}^{-1})$	3704	902	1775	105,5
	<i>SSE</i>	2,4667	5,068	3,015	0,0689
	R^2	0,9927	0,9978	0,9964	0,9967
	<i>RMSE</i>	0,7853	1,126	0,8681	0,1312

(a) Parâmetros de ajuste para concentrações de 0 a 1000 mg.L⁻¹.(b) Parâmetros de ajuste para concentrações de 0 a 100 mg.L⁻¹.

✓ Método de condutimetria

A figura 38 a) mostra que os aerogéis utilizados exibem capacidades de adsorção diferentes em relação ao SDS e que a razão molar de MTMS/TMOS, ou seja, o nível de hidrofobicidade/hidrofilicidade de cada aerogel influencia o processo de adsorção.

O aerogel 50M50T conseguiu uma capacidade de adsorção máxima de 55 mg.g⁻¹, correspondendo ao melhor resultado obtido. Por seu turno, com o aerogel 20M80T obteve-se a capacidade de adsorção mais baixa, sendo esta de 20 mg.g⁻¹ na maior concentração. Estes aerogéis apresentam uma adsorção de natureza desfavorável pelo que para baixas concentrações de adsorvato é expectável que exista baixa afinidade com o adsorvente, sendo estes resultados corroborados na literatura^[15].

Segundo os dados da tabela 13 relativos ao ajuste das diferentes isotérmicas, é possível verificar qual delas é a mais adequada ao caso em estudo. Para iniciar os ajustes começou-se por se ajustar o modelo da isotérmica de Langmuir. Este modelo mais simples não se ajustou bem aos dados experimentais de adsorção do SDS, pois apesar de se terem usado diferentes estimativas iniciais, os erros associados ao ajuste indicam que o modelo não consegue descrever este processo de adsorção. O modelo de Langmuir em muitos casos não é indicado para descrever dados experimentais de adsorção em sistemas aquosos, uma vez que este é utilizado

para estimar a capacidade de adsorção de materiais com superfícies homogêneas e por considerar apenas a formação de uma monocamada^{[56], [63]}.

A isotérmica de Freundlich, por sua vez, consegue ajustar-se bem aos dados experimentais para o aerogel 20M80T e 80M20T obtendo-se coeficientes de determinação de 0,9970 e 0,9991, respetivamente. Este modelo tem em conta a heterogeneidade dos materiais e apresenta particular importância na previsão da formação de multicamadas de adsorvato na superfície do adsorvente. O parâmetro $1/n$ apresenta valores superiores a 1 confirmando a natureza desfavorável do processo de adsorção e a existência de formação de múltiplas camadas^{[56], [65]}.

Por último, testou-se o ajuste da isotérmica de BET. Este modelo para o aerogel 50M50T apresenta um R^2 de 0,9978 e valores de SSE e $RMSE$ de 5,068 e 1,126 respetivamente. Este aerogel é o único a apresentar um ponto de preenchimento da monocamada, na zona de 0 a 100 mg.L^{-1} tendo-se obtido um C_{BET} de 7,2. Para baixas concentrações de SDS, as interações electrostáticas têm um papel importante no processo de adsorção onde existe preenchimento da primeira camada na superfície do aerogel. A partir daí, começa a observar-se a formação de uma segunda camada resultante das interações electrostáticas e das interações entre as cadeias de hidrocarbonetos^[46].

Com estes resultados, conclui-se que a capacidade de adsorção de SDS é influenciada pela hidrofobicidade/hidrofilicidade do aerogel, mostrando que as interações electrostáticas têm um papel importante no uso de aerogéis de sílica como adsorventes. Verificam-se melhores capacidades de adsorção quando o aerogel apresenta uma razão molar de MTMS/TMOS igual a 0,5, permitindo que ambas as extremidades do SDS se possam ligar à superfície do aerogel por forças de Van der Waals. Por outro lado, quando usamos aerogéis altamente hidrofóbicos (80M20T) ou altamente hidrofílicos (20M80T) em soluções aquosas com elevada concentração de SDS, as interações que ocorrem entre adsorvente/adsorvato são melhores na presença de mais grupos $-\text{CH}_3$ na superfície do aerogel aumentando a sua capacidade máxima de adsorção. Isto ocorre pois estes grupos além de proporcionarem poros com maiores dimensões e assim permitir a passagem do SDS, ao mesmo tempo facilitam a adesão do SDS na superfície do aerogel pois este possui uma longa cadeia de carbonos. Desta forma, obteve-se uma melhor capacidade de adsorção relativamente ao aerogel altamente hidrofílico.

✓ Método colorimétrico de MBAS

Dado que o aerogel 50M50T foi o que obteve melhores resultados com o método da condutimetria, foi o material escolhido para os testes de quantificação de SDS com o método colorimétrico de MBAS.

Os resultados obtidos (figura 38 b) e tabela 13) confirmam a existência do ponto de preenchimento da monocamada quando aplicado o ajuste do modelo da isotérmica de BET com um valor de C_{BET} igual a 6,4. Este foi o modelo no qual se conseguiu o melhor ajuste, obtendo-se um R^2 igual a 0,9967 e valores de SSE e $RMSE$ próximos de 0. Os parâmetros q_e e C_s obtidos por este modelo com este método são diferentes dos obtidos pelo método da condutimetria. Estas diferenças podem estar associadas aos erros experimentais de cada método de quantificação do SDS, bem como o facto de os ajustes terem sido feitos para gamas de concentração de SDS diferentes.

A isotérmica de Freundlich não se ajusta tão bem aos dados experimentais como a de BET, uma vez que se obteve um coeficiente de determinação igual a 0,9882 e valores de SSE e $RMSE$ superiores. No entanto, consegue-se observar mais uma vez um valor de $1/n > 1$, que nos confirma a formação de multicamadas de adsorvato na superfície do aerogel. Relativamente à isotérmica de Langmuir, esta não se adequa ao sistema em estudo uma vez que o modelo não se ajusta aos dados experimentais, tendo-se obtido valores de SSE e $RMSE$ elevados apesar de se ter um R^2 igual a 0,9789. O resultado para este último modelo já era esperado uma vez que o modelo de Langmuir é mais indicado para processos de adsorção de natureza linear a favorável com adsorção apenas na monocamada, o que não se verifica neste estudo.

Perante os resultados obtidos, é possível afirmar que o processo de adsorção do SDS nos três tipos de aerogéis é de natureza desfavorável. É um processo que ocorre em superfícies heterogéneas e em que a adsorção ocorre em multicamadas.

4.2.3 Cinética de adsorção para o sistema aerogel/SDS pelo método de condutimetria.

Para compreender o mecanismo de adsorção, foram ajustados dois modelos cinéticos (modelo de pseudo - 1^a e 2^a ordens) aos dados experimentais, de forma a obterem-se os parâmetros cinéticos (figura 39 e tabela 14).

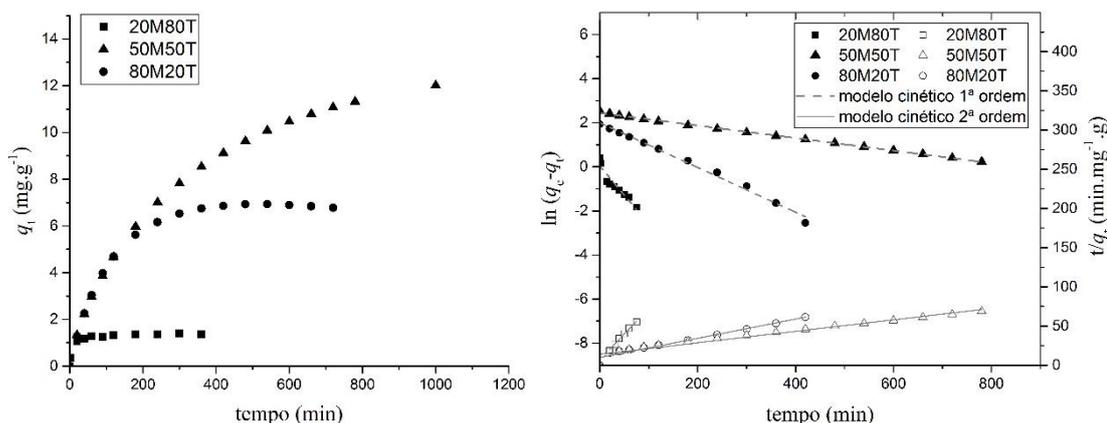


Figura 39. a) Cinéticas de adsorção para o sistema aerogel/SDS para concentração inicial de SDS igual a 1000 mg.L⁻¹ a 25°C; b) Ajustes dos modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem, a 25°C .

Tabela 14. Parâmetros cinéticos da adsorção do SDS nos aerogéis, a 25 °C.

Cinética	C_0 (mg.L ⁻¹)	Aerogel			
		20M80T	50M50T	80M20T	
Pseudo - 1ª ordem	k_1 (min ⁻¹)	1000	0,030 ± 0,003	0,003 ± 0,001	0,010 ± 0,001
	q_e (mg.g ⁻¹)		1,30 ± 0,20	11,50 ± 0,20	7,41 ± 0,50
	R ²		0,9545	0,9981	0,9925
Pseudo - 2ª ordem	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	1000	0,070 ± 0,020	0,0004 ± 0,0001	0,002 ± 0,001
	q_e (mg.g ⁻¹)		1,50 ± 0,06	13,70 ± 0,70	8,10 ± 0,60
	R ²		0,9948	0,9590	0,9610
q_e experimental (mg.g ⁻¹)	1000	1,52	12,58	6,94	

É possível verificar a partir da figura 39 que à medida que a capacidade de adsorção do aerogel aumenta, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio cinético (t_{eq}) também aumenta. Assim sendo, o tempo de equilíbrio para o 20M80T, 80M20T e 50M50T é 55, 400 e 800 minutos respetivamente.

Na tabela 14 encontram-se os parâmetros cinéticos obtidos com o ajuste do modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens para uma concentração inicial de SDS de 1000 mg.L⁻¹. Foi também testada uma concentração inicial de SDS de 20 mg.L⁻¹, porém os resultados revelaram que este procedimento para avaliação da cinética do mecanismo aerogel/SDS traz dificuldades na interação entre adsorvente/adsorvato, uma vez que não se viram diferenças de capacidade de adsorção ao longo do tempo (estes resultados encontram-se no anexo E). Isto acontece devido ao tipo de agitação utilizada e à forma como o aerogel foi colocado em contacto com a solução para a realização dos testes cinéticos e de adsorção. Durante os testes de adsorção, o aerogel foi colocado em contacto com a solução seguindo-se uma agitação orbital de forma a garantir um bom contacto entre adsorvente e o adsorvato. Nos testes cinéticos, por

seu turno, foi utilizado uma agitação magnética e o aerogel foi colocado no interior de uma membrana dificultando as interações entre adsorvente/adsorvato. Estas diferenças podem ter influenciado os resultados no caso da concentração menor de SDS.

Segundo os resultados apresentados na tabela 14 e figura 40 b), pode-se apurar que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve bem a cinética do processo de adsorção em estudo uma vez que se obteve um R^2 entre 0,955 e 0,998. Os valores de q_e são próximos aos valores experimentais com erros relativos inferiores a 14%. Em relação ao parâmetro k_1 , obtiveram-se valores na mesma ordem de grandeza quando comparados com os sistemas de adsorção com surfactantes indicados na literatura^{[5], [98]}. No caso dos ajustes efetuados com o modelo de pseudo-segunda ordem, também se verificou um R^2 superior a 0,959. No entanto, os valores q_e divergiram mais dos valores experimentais, com um erro que atinge os 17%. O resultado dos ajustes dos dois modelos cinéticos permite concluir que a cinética para o aerogel 20M80T é de pseudo-segunda ordem e para os aerogéis 50M50T e 80M20T é de pseudo-primeira ordem. A cinética de pseudo-primeira ordem mostra que o mecanismo de adsorção é influenciado apenas pela concentração de SDS presente, já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem indica que a quantidade de sítios ativos disponíveis influencia o processo de adsorção, comprovando que o aerogel 20M80T ao apresentar uma estrutura densa, dificulta a passagem e posterior adsorção de SDS na sua superfície^{[46], [65]}.

✓ Comparação dos resultados obtidos com os da literatura

Este estudo iniciou uma nova área de investigação na adsorção de tensoativos com aerogéis à base de sílica como material adsorvente. Desta forma, irá fazer-se comparação dos valores obtidos com dados relativos à adsorção de SDS com materiais adsorventes existentes na literatura. Comparando o valor de q_e máximo obtido para o aerogel 50M50T com os valores de capacidade máxima de adsorção reportados na literatura (apresentados na seção 2.6, tabela 6), podemos concluir que o aerogel apresenta capacidades de adsorção na mesma ordem de grandeza. Este aerogel apresenta capacidade de adsorção superior relativamente a areia, montmorillonite, grânulos de borracha de pneus e sílica gel, que apresentam capacidades máximas de adsorção de 1, 48, 4 e 5 mg.g⁻¹, respetivamente. Apenas o carvão ativado, a alumina e o hidrogel de quitosano conseguiram apresentar capacidades de adsorção superiores com valores de 361, 197 e 77 mg.g⁻¹, respetivamente. É de salientar também que o processo de adsorção em todos os adsorventes referidos (literatura) é explicado pela isotérmica de Langmuir e o mecanismo de adsorção pelo modelo de pseudo-segunda ordem admitindo-se que o passo limitante do processo de adsorção é a formação da monocamada^{[99], [100]}.

5 Conclusões

Através de toda a análise de resultados efetuada, conclui-se que para além do método colorimétrico de MBAS, a condutimetria é uma técnica capaz de prever com exatidão a quantidade de SDS presente em solução aquosa para concentrações superiores a 100 mg.L^{-1} . Esta técnica permite a obtenção de resultados de forma mais rápida, fácil e sem a geração de resíduos que a técnica colorimétrica de MBAS acarreta.

A capacidade de adsorção, que é função de vários fatores, diferiu entre os vários adsorventes essencialmente devido à diferença entre a quantidade de grupos $-\text{OH}$ e $-\text{CH}_3$ presentes na estrutura, indicando que o equilíbrio entre hidrofiliicidade/hidrofobicidade proporciona melhores interações entre adsorvente/SDS no caso do adsorvente 50M50T, o qual exhibe um ângulo de contacto com água de 123° .

Ao analisar os perfis das isotérmicas de adsorção, verifica-se que todos eles correspondem a isotérmicas desfavoráveis, onde ocorre adsorção em multicamada. O modelo de BET descreve bem o processo de adsorção com o aerogel 50M50T, onde se verificou o preenchimento da monocamada e a isotérmica de Freundlich ajustou-se melhor para os aerogéis 20M80T e 80M20T.

O mecanismo de adsorção foi avaliado a partir dos modelos cinéticos, concluindo-se que no caso do aerogel 20M80T é de pseudo-segunda ordem e para os aerogéis 50M50T e 80M20T é de pseudo-primeira ordem. No primeiro caso apenas a concentração influencia a adsorção, já no segundo caso a quantidade de sítios ativos disponíveis tem um papel importante no processo de adsorção.

Todos os adsorventes testados na fase experimental apresentaram bons resultados, em termos de capacidade de adsorção quando comparados com os resultados patentes na literatura, onde para uma solução inicial de 1000 mg.L^{-1} de SDS se obteve valores de 20, 55 e 32 mg.g^{-1} para os aerogéis 20M80T, 50M50T e 80M20T, respetivamente.

✓ Trabalho Futuro

Este trabalho iniciou uma nova área de investigação no tratamento de efluentes aquosos constituídos por compostos tensioativos, usando aerogéis à base de sílica como material adsorvente. No entanto, esta exploração pode ter maior sucesso através da realização de testes com aerogéis sintetizados com outros precursores, de forma a obter aerogéis com grupos funcionais, área de superfície específica e densidades diferentes. Assim, dever-se-ão efetuar estudos no sentido de otimizar as características mais relevantes destes adsorventes no processo

de adsorção. Além disso, é de realçar a possibilidade de otimizar o processo de adsorção através do controlo de condições como a temperatura e o pH.

Outras variáveis que podem ser testadas são a forma do material adsorvente. Este pode estar na forma de monólito ou em pó, sendo de referir que no caso da utilização de monólitos elimina-se o processo de moagem que levou, no presente trabalho, a perdas elevadas de material adsorvente.

Por outro lado, este trabalho baseou-se no tratamento de soluções aquosas sintéticas apenas com SDS dissolvido, portanto o seguimento do mesmo terá de passar por uma fase de tratamento de efluentes reais.

De acordo com a literatura, para que um adsorvente seja viável é importante que este apresente uma boa capacidade de adsorção e que possa ser reutilizado. Assim, poder-se-á ainda efetuar um estudo no sentido de perceber se este adsorvente pode ser regenerado, e se for, qual o tipo de regeneração mais vantajosa. Efetuadas todas as otimizações referidas anteriormente, deve-se realizar o maior número possível de ciclos de adsorção aos aerogéis de forma a perceber qual será o limite de ciclos de utilização.

Finalmente, uma comparação dos resultados obtidos com os dos adsorventes mais usuais pode permitir perceber até que ponto os aerogéis podem ou não ser competitivos.

6 Bibliografia

- [1] G. Broze, *Handbook of Detergents, Part A: Properties*. New York: Marcel Dekker, 1999.
- [2] P. Das Purakayastha, A. Pal, e M. Bandyopadhyay, «Adsorbent selection for anionic surfactant removal from water», *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 12, n. 3, pp. 281–284, 2005.
- [3] U. Zoller, *Handbook of Detergents, Part F: Production*, vol. 142. New York: Taylor & Francis Group, 2009.
- [4] H. Stache, «Detergents and Textile Washing.», *Chemie Ing. Tech.*, vol. 60, n. 9, pp. 711–711, 1988.
- [5] E. Ayranci e O. Duman, «Removal of anionic surfactants from aqueous solutions by adsorption onto high area activated carbon cloth studied by in situ UV spectroscopy», *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, n. 1–2, pp. 75–82, 2007.
- [6] I. Kowalska, «Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange», *Desalination*, vol. 221, n. 1–3, pp. 351–357, 2008.
- [7] J. C. López-Montilla, S. Pandey, D. O. Shah, e O. D. Crisalle, «Removal of non-ionic organic pollutants from water via liquid-liquid extraction», *Water Res.*, vol. 39, n. 9, pp. 1907–1913, 2005.
- [8] A. H. Mahvi, A. Maleki, e B. Roshani, «Removal of Anionic Surfactants in Detergent Wastewater by Chemical Coagulation», *Pakistan J. Biol. Sci.*, vol. 7, n. 12, pp. 2222–2226, 2004.
- [9] S. B. Mortazavi, A. Khavanin, e A. Azhdarpoor, «Removal of sodium dodecyl sulfate in an intermittent cycle extended aeration system», *Pakistan J. Biol. Sci.*, pp. 290–293, 2008.
- [10] A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S. G. De Moraes, e N. Durán, «Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis», *Quim. Nova*, vol. 25, n. 1, pp. 78–82, 2002.
- [11] G. F. Coelho, A. C. G. Jr., R. F. B. de Sousa, D. Schwantes, A. J. Miola, e C. V. R. Domingues, «Uso De Técnicas De Adsorção Utilizando Resíduos Agroindustriais Na Remoção De Contaminantes Em Água», *J. Agron. Sci.*, vol. 3, pp. 291–317, 2014.
- [12] N. T. Muranaka, «Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo Fenol», Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- [13] G. Moussavi, S. Shekoohiyan, e S. Mojab, «Adsorption capacity of NH₄Cl-induced activated carbon for removing sodium dodecyl sulfate from water», *Desalin. Water Treat.*, vol. 3994, n. 57, pp. 11283–11290, 2016.
- [14] P. B. Sarawade, G. N. Shao, D. V. Quang, e H. T. Kim, «Effect of various structure directing agents on the physicochemical properties of the silica aerogels prepared at an ambient pressure», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 287, pp. 84–90, 2013.
- [15] T. Matias, J. Marques, M. J. Quina, L. Gando-Ferreira, A. J. M. Valente, A. Portugal, e L. Durães, «Silica-based aerogels as adsorbents for phenol-derivative compounds», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 480, pp. 260–269, 2015.
- [16] D. Daltin, *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 2011.
- [17] D. Bajpai e V. K. Tyagi, «Laundry Detergents : An Overview», *J. Oleo Sci.*, vol. 7, n. 56, pp. 327–340, 2016.
- [18] A. G. A. Jaigobind, L. do Amaral, e S. Jaisingh, *Detergente doméstico*. Paraná: Tecpar-SBRT, 2007.
- [19] G. I. Analysts, «“Expanding Applications in Diverse End-Use Sectors Drive Demand for Surface Active Agents”», 2014.

- [20] «Market and economic data», *International Association for Soaps, Detergents and Maintenance Products*. Disponível em: <https://www.aise.eu/our-industry/market-and-economic-data.aspx>. [Acedido: 13-Ago-2016].
- [21] F. Peruzzo, «Sabões e Detergentes», em *Química sem segredos*, 2003, n. Editora Moderna, pp. 1–4.
- [22] Cleanright, «O que é que cada ingrediente químico realmente faz?» Disponível em: http://pt.cleanright.eu/index.php?option=com_content&task=pdf&Itemid=2138. [Acedido: 20-Set-2016].
- [23] H. Langhals, «Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments.», *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 43, n. 40, pp. 5291–5292, 2004.
- [24] M. E. M. de Araújo, «Corantes naturais para têxteis - da Antiguidade aos tempos modernos». Disponível em: <https://tramasdocafecomleite.files.wordpress.com/2009/06/corantes-naturais-e-texteis2.pdf>. [Acedido: 20-Set-2016].
- [25] R. M. Christie, «Classification of colorants», *IEEE GlobalSpec*. Disponível em: <http://www.globalspec.com/reference/56355/203279/classification-of-colorants>. [Acedido: 22-Set-2016].
- [26] C. C. I. Guaratini e V. B. Zaroni, «Corantes têxteis», *Quim. Nova*, vol. 23, n. 1, pp. 71–78, 1999.
- [27] Society of Dyers and Colourists & AATCC, «Colour Index», *Society of dyers and colourists American Association of Textile Chemists and Colourists*. Disponível em: <http://colour-index.com/about>. [Acedido: 10-Ago-2016].
- [28] Cleanright, «Composição do Produto». Disponível em: <http://pt.cleanright.eu>. [Acedido: 20-Set-2016].
- [29] D. Shaw e T. Corocoran, «Surface Activity and Micelle Formation», *Green Chem.*, p. 4, 2002.
- [30] J. N. da Rocha, «Tensioativos Gemini Di- Catiônicos como Dispersantes de Nanotubos de Carbono», Mestrado em Química e Bioquímica, Universidade do Porto, 2015.
- [31] J. Eastoe e R. F. Tabor, «Surfactants and Nanoscience», em *Colloidal Foundations of Nanoscience*, Elsevier B.V., 2014, pp. 135–157.
- [32] J. Sjoblom, *Emulsions and Emulsion Stability*, vol. 61. New York: Taylor & Francis Group, 2006.
- [33] J.-L. Salager, *Surfactantes : tipos y usos*, vol. 2. Venezuela, 2002.
- [34] M. S. Showell, *Handbook of Detergents, Part D: Formulation*. New York: Taylor & Francis Group, 2006.
- [35] Oxiteno, «Oxiteno - Cuidados Pessoais». Disponível em: www.oxiteno.com. [Acedido: 18-Set-2016].
- [36] Drugbase, «Surfactants». Disponível em: <http://www.drugbase.de/de/datenbanken/fiedler/general-statements/surfactants.html>. [Acedido: 04-Out-2016].
- [37] B. L. Bales, L. Messina, A. Vidal, M. Peric, e O. R. Nascimento, «Precision Relative Aggregation Number Determinations of SDS Micelles Using a Spin Probe. A Model of Micelle Surface Hydration», *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n. 50, pp. 10347–10358, 1998.
- [38] A. G. Hsieh, C. Punckt, S. Korkut, e I. A. Aksay, «Adsorption of sodium dodecyl sulfate on functionalized graphene measured by conductometric titration», *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, n. 26, pp. 7950–7958, 2013.
- [39] M. F. Romanelli, «Avaliação da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DSS e LAS submetidos à irradiação com feixe de elétrons», Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo, 2004.
- [40] E. Smulders, W. von Rybinski, E. Sung, W. Rähse, J. Steber, F. Wiebel, A. Nordskog, e W. Rybinski, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [41] P. Detergente, «Impacto Ambiental». Disponível em: <https://sites.google.com/site/proyecyodetergente/>

- impacto-ambiental. [Acedido: 02-Set-2016].
- [42] R. R. Mastroti, E. C. P. M. De Sousa, D. M. D. S. Abessa, e V. Sass, «Avaliação preliminar da biodegradabilidade de tensoativos aniônicos em água do mar», *Brazilian J. Oceanogr.*, vol. 46, n. 2, pp. 187–193, 1998.
- [43] M. J. Schick e A. T. Hubbard, *Handbook of Detergents, Part B: Environmental Impact*. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [44] E. Lichtfouse, *Organic Farming, Pest Control and Remediation of Soil Pollutants*. Springer Netherlands.
- [45] A. Pal, S. Pan, e S. Saha, «Synergistically improved adsorption of anionic surfactant and crystal violet on chitosan hydrogel beads», *Chem. Eng. J.*, vol. 217, pp. 426–434, 2013.
- [46] A. Adak, M. Bandyopadhyay, e A. Pal, «Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: A case study», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 254, n. 1–3, pp. 165–171, 2005.
- [47] Engineering Services Division, «Drinking Water Quality Standard», *Ministry of Health Malaysia*. Disponível em: <http://kmam.moh.gov.my/public-user/drinking-water-quality-standard.html>. [Acedido: 12-Out-2017].
- [48] D. L. Schwartz, *Resolução Conama Nº 20, de 18 de junho de 1986*. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 1986.
- [49] National Drinking Water Database, «Foaming agents (surfactants)», *Environmental Working Group*. Disponível em: http://www.ewg.org/tap-water/chemical-contaminants/Foaming-agents-surfactants/2905/?file=highest_systems&contamcode=2905&rankby=avg_result&stateabbr=US. [Acedido: 17-Out-2016].
- [50] Conama, *Resolução nº 357, 18 de março de 2005*, n. 53. 2005, pp. 58–63.
- [51] Comissão Europeia, *Directiva 98/83/CE do Conselho de 3 de Novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano*. 1998, pp. 32–54.
- [52] *Qualidade da Água DL 306/2007*, vol. 1.ª série, n. 164. Portugal: Legislação Portuguesa, 2007, pp. 5747–5765.
- [53] Comissão Europeia, *Regulamento (CE) nº 648/2004*. 2004, p. L104/1-104-35.
- [54] «Legislação dos Detergentes e Produtos de Limpeza - Legislação Nacional», *Associação dos Industriais de Sabões, Detergentes e Produtos de Conservação e Limpeza*. Disponível em: <http://www.aisdpcl.org.pt/Legislacao.html>. [Acedido: 01-Out-2016].
- [55] M. Do Ambiente, *Decreto-Lei 236/98, de 1 de agosto*, vol. 176. 1998, pp. 3676–3722.
- [56] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Dresden: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2012.
- [57] J. F. Richardson, *Coulson and Richardson's Chemical Engineering Volume 3 - Chemical and Biochemical Reactors and Process Control*, 3.ª ed. Elsevier, 1994.
- [58] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [59] «Adsorption», *Xamplified*. Disponível em: <http://www.chemistrylearning.com/adsorption/>. [Acedido: 16-Set-2016].
- [60] J. D. Seader, J. H. Ernest, e D. K. Roper, *Separation Process Principles, 3rd Edition*. John Wiley&Sons, Inc., 2006.
- [61] J. O. Maloney, *Perrys' chemical engineers' handbook*, 8.ª ed. New York: McGraw-Hill Education, 2007.
- [62] «Portal de Engenharia Química». Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt>. [Acedido: 25-Ago-2016].

- [63] D. Khalid Mahmoud, M. Amran Mohd Salleh, e W. a. Wan Abdul Karim, «Langmuir model application on solid-liquid adsorption using agricultural wastes: Environmental application review», *J. Purity, Util. React. Environ.*, vol. 1, n. 4, pp. 170–199, 2012.
- [64] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M. S. Giri Nandagopal, e N. Selvaraju, «Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, n. 1, pp. 398–414, 2014.
- [65] J. P. Vareda, A. J. M. Valente, e L. Durães, «Heavy metals in iberians soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels», *Adv. Colloid Interface Sci.*, pp. 1–15, 2016.
- [66] A. Ebadi, J. S. Soltan Mohammadzadeh, e A. Khudiev, «What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?», *Adsorption*, vol. 15, n. 1, pp. 65–73, 2009.
- [67] I. K. Shah, P. Pre, e B. J. Alappat, «Steam Regeneration of Adsorbents: An Experimental and Technical Review», *Chem Sci Trans*, vol. 2, n. 4, pp. 1078–1088, 2013.
- [68] Z. Novak, S. Cernic, e Ž. Knez, «Hydrophobic Silica Aerogels – Solvent Removal From water», pp. 1–6, 2000.
- [69] A. Venkateswara Rao, N. D. Hegde, e H. Hirashima, «Absorption and desorption of organic liquids in elastic superhydrophobic silica aerogels», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 305, n. 1, pp. 124–132, 2007.
- [70] H. Maleki, L. Durães, e A. Portugal, «An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies», *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 385, pp. 55–74, 2014.
- [71] M. A. Aegerter, N. Leventis, e M. M. Koebel, *Aerogels Handbook - Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. New York: Springer, 2012.
- [72] X. Chang, D. Chen, e X. Jiap, «Chitosan-based aerogels with high adsorption performance», *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, pp. 7721–7725, 2008.
- [73] J. L. Gurav, I.-K. Jung, H.-H. Park, E. S. Kang, e D. Y. Nadargi, «Silica Aerogel: Synthesis and Applications», *J. Nanomater.*, vol. 2010, pp. 1–11, 2010.
- [74] A. Mohammadi e J. Moghaddas, «Synthesis, adsorption and regeneration of nanoporous silica aerogel and silica aerogel-activated carbon composites», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 94, pp. 475–484, 2015.
- [75] H. Shi, J. Cui, H. Shen, e H. Wu, «Preparation of Silica Aerogel and Its Adsorption Performance to Organic Molecule», *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014.
- [76] D. Wang, E. McLaughlin, R. Pfeffer, e Y. S. Lin, «Adsorption of organic compounds in vapor, liquid, and aqueous solution phases on hydrophobic aerogels», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n. 21, pp. 12177–12185, 2011.
- [77] D. Wang, E. McLaughlin, R. Pfeffer, e Y. S. Lin, «Adsorption of oils from pure liquid and oil-water emulsion on hydrophobic silica aerogels», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 99, pp. 28–35, 2012.
- [78] G. McKay, M. J. Bino, e A. R. Altamemi, «The adsorption of various pollutants from aqueous solutions on to activated carbon», vol. 19, n. 4, pp. 491–495, 1985.
- [79] M. N. Khan e U. Zareen, «Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water», *J. Hazard. Mater.*, vol. 133, n. 1–3, pp. 269–275, 2006.
- [80] M. J. Sánchez-Martín, M. C. Dorado, C. del Hoyo, e M. S. Rodríguez-Cruz, «Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays», *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, n. 1, pp. 115–123, 2008.
- [81] P. Das Purakayastha, A. Pal, e M. Bandyopadhyay, «Sorption kinetics of anionic surfactant on to waste

- tire rubber granules», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 46, n. 3, pp. 129–135, 2005.
- [82] V. P. Raval e H. H. Desai, «Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulphate (SDS) from aqueous solution by using alumina», *J. Environ. Res. Dev. Vol.*, vol. 7, n. 2, pp. 851–862, 2012.
- [83] E. Olkowska, M. Ruman, e Z. Polkowska, «Occurrence of surface active agents in the environment», *J. Anal. Methods Chem.*, vol. 2014, 2014.
- [84] T. Ivanković e J. Hrenović, «Surfactants in the environment.», *Arh. Hig. Rada Toksikol.*, vol. 61, n. 1, pp. 95–110, 2010.
- [85] M. S. Holt, K. K. Fox, M. Burford, M. Daniel, e H. Buckland, «UK monitoring study on the removal of linear alkylbenzene sulphonate in trickling filter type sewage treatment plants. Contribution to GREATER project 2», *Sci. Total Environ.*, vol. 210–211, pp. 255–269, 1998.
- [86] G. G. Ying, «Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment», *Environ. Int.*, vol. 32, n. 3, pp. 417–431, 2006.
- [87] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, vol. 8. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [88] Hunter R. J., Ottewill R.H., e Rowell R.L., *Zeta Potential in Colloid Science Principles and Applications*, vol. 386. 1981.
- [89] micromeritics, «ASAP-2020». Disponível em: <http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/ASAP-2020-Plus-Physisorption.aspx>. [Acedido: 05-Jan-2017].
- [90] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, e G. Machado, *Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores*. 2007.
- [91] H. Waldhoff e R. Spilker, *Handbook Of Detergents, Part C: Analysis*, Marcel Dek. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [92] M. Ionashiro, *Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial*, 2.^a ed. São Paulo: Giz, 2004.
- [93] C. M. R. Almeida, B. F. O. Nascimento, M. Pineiro, e A. J. M. Valente, «Thermodynamic study of the interaction between 5,10,15,20-tetrakis-(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin tetraiodine and sodium dodecyl sulfate», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 480, pp. 279–286, 2015.
- [94] O. A. Ohlweiler, «Conduotometria», em *Fundamentos de Análise Instrumental*, pp. 327–345.
- [95] ISO, «ISO 7875-1:1996». Disponível em: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=24784. [Acedido: 06-Nov-2016].
- [96] T. Owen, *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*. Hewlett-Packard Company, 1996.
- [97] R. Al-Oweini e H. El-Rassy, «Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and RⁿSi(OR)ⁿ⁻³ precursors», *J. Mol. Struct.*, vol. 919, n. 1–3, pp. 140–145, 2009.
- [98] R. L. Tseng, F. C. Wu, e R. S. Juang, «Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics», *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 41, n. 6, pp. 661–669, 2010.
- [99] Y. S. Ho, «Review of second-order models for adsorption systems», *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, n. 3, pp. 681–689, 2006.
- [100] Y. S. Ho, «Pseudo-Isotherms using a second order kinetic expression constant», *Adsorption*, vol. 10, n. 2, pp. 151–158, 2004.

7 Anexos

Anexo A – Procedimento experimental do método colorimétrico de MBAS

Este procedimento destina-se a descrever a metodologia a ser seguida na determinação de tensoativos aniônicos como substâncias ativas ao azul-de-metileno (MBAS), por espectrofotometria de absorção molecular, em águas destinadas a produção de água para consumo humano, em águas de consumo humano e águas residuais, numa gama de trabalho de 2,5 a 50 µg MBAS, ou 0,1 a 2 mg.L⁻¹ MBAS.

✓ Interferências

Todas as substâncias ativas ao azul-de-metileno presentes na amostra podem causar interferências positivas tais como sulfonatos orgânicos, sulfatos, carboxilatos, fenóis, tiocianatos inorgânicos, cianatos, nitratos, e cloretos porque podem formar um par iônico com o azul-de-metileno e passarem para o clorofórmio (fase orgânica). A anulação das interferências positivas é feita pelo processo de lavagem que é tão eficaz quanto menor for a extratabilidade dos pares iônicos para a fase orgânica.

✓ Procedimento experimental

Todas as amostras devem ser colocadas em loiça previamente descontaminada com solução etanólica de ácido clorídrico a 10% e lavada separadamente sem detergente.

1. Reta de calibração

Preparar os padrões para a construção da curva de calibração colocando 25 mL de água ultra pura numa ampola de decantação, à qual se adiciona o volume padrão, em mL, consoante a tabela A.1:

Tabela A. 1. Volumes padrão de solução LAS para construção da reta de calibração.

Volume da solução padrão LAS 10 mg.L⁻¹	Quantidade de LAS (µg)
0	0
0,25	2,5
0,75	7,5
1,25	12,5
2,5	25
3,75	37,5
5	50

Após preparação dos padrões, estes seguem a metodologia descrita no ponto 2.

2. Extração

Na ampola de decantação de 100 mL, juntar 1 a 2 gotas de solução indicadora de fenolftaleína e alcalinizar a amostra com adição de NaOH 1N gota a gota até ao aparecimento da cor rosa. De seguida descora-se a solução com adição gota a gota de H₂SO₄ 1N.

Adicionar 2,5 mL de clorofórmio, 6,25 mL do reagente azul-de-metileno e 1,25 mL de álcool isopropílico.

Agitar vigorosamente a ampola de decantação durante 30 segundos e deixar separar as fases por repouso. Depois rodar a ampola levemente e deixar repousar novamente até as fases separarem completamente.

Escoar a fase orgânica (clorofórmio) para uma segunda ampola de decantação de 50 mL e lavar a ponta da primeira com clorofórmio, de forma a garantir que não há perdas da fase de interesse. Repete-se a extração mais 2 vezes usando 2,5 mL de clorofórmio em cada uma e na última extração pode-se deixar escoar um pouco mais além do início da torneira, mas sem deixar passar a fase aquosa.

Depois de reunir todas as fases orgânicas na mesma ampola de decantação adiciona-se 12,5 mL de solução de lavagem e agita-se vigorosamente durante 30 segundos e deixa-se separar as fases por repouso.

Agita-se mais uma vez a ampola e faz-se escoar a fase orgânica para um balão volumétrico de 25 mL, através de um funil de vidro com lã de vidro previamente lavado com clorofórmio para remoção de possíveis interferências.

Extrai-se novamente a solução de lavagem mais duas vezes com 2,5 mL de clorofórmio em cada uma delas, removendo sempre a fase orgânica para o balão de 25mL. Proceda-se a uma lavagem da lã de vidro com clorofórmio de forma a garantir que toda a fase orgânica é transferida para o balão. Finalmente, perfaz-se o volume com clorofórmio.

3. Análise no UV-VIS

Efetua-se a leitura da absorvância no espectrofotómetro a cerca de 652 nm usando-se células de 1 cm de percurso ótico. As células são lavadas com a solução 2 vezes antes de se fazer a leitura devendo-se garantir que não há formação de bolhas nas células. Acerta-se a linha de base com clorofórmio, sendo este a solução de referência para as amostras.

✓ Reagentes e soluções

Tabela A. 2. Metodologia de preparação de soluções utilizadas com a respectiva conservação e validade.

Solução	Conservação	Validade
Solução <i>Stock</i> de LAS (SDS) (1g.L⁻¹) Dissolver 253 mg de SDS em água ultra pura e diluir a 250 mL	frigorífico	1 semana
Solução Padrão de LAS (SDS) (10 mg.L⁻¹) Pipetar 2,5 mL da solução <i>stock</i> de LAS para um balão volumétrico de 250 mL e aferir até ao traço.	bancada	1 dia
Solução <i>stock</i> de azul-de-metileno Dissolver 100 mg de azul-de-metileno em 100 mL de água ultrapura.	cobrir com papel de alumínio e guardar no frigorífico	1 semana
Solução de azul-de-metileno Transferir 15 mL da solução <i>stock</i> de azul-de-metileno para um balão de 500 mL. Juntar 250 mL de água ultrapura, 20,5 mL de ácido sulfúrico 6N e 25 g de dihidrogenofosfato de sódio monohidratado. Agitar até à dissolução completa e perfazer o volume a 500 mL.	bancada	1 dia
Solução de lavagem A 250 mL de água ultrapura adicionar 20,5 mL de ácido sulfúrico 6N e 25 g de dihidrogenofosfato de sódio monohidratado. Agitar até à dissolução completa e perfazer o volume a 500 mL.	bancada	1 dia
Solução etanólica de ácido clorídrico (10% m/m) Num balão de 500 mL colocar 63,5 mL de ácido clorídrico 32% e completar com etanol a 96%.	<i>hotte</i>	1 dia
Solução de hidróxido de sódio (1N) Dissolver 10 g de hidróxido de sódio em água ultrapura num balão volumétrico de 250 mL e perfazer o volume.	Ao abrigo da luz	6 meses
Solução de ácido sulfúrico (6N) Medir 84 mL de ácido sulfúrico 95-97% para um balão volumétrico de 500 mL e perfazer o volume.	Ao abrigo da luz	6 meses
Solução de ácido sulfúrico (1N) Medir 14 mL de ácido sulfúrico 95-97% para um balão volumétrico de 500 mL e perfazer o volume.	Ao abrigo da luz	6 meses
Solução indicadora de fenolftaleína (1% em etanol) Dissolver 0,1 g de fenolftaleína em 100 ml de álcool etílico.	Ao abrigo da luz	2 meses

Anexo B - Simplificação do método de MBAS

Tal como foi dito na seção 3.4.3 foi feito um estudo para ver se era possível medir indiretamente o complexo formado sem se recorrer ao processo de extração, onde apenas se adicionava solução de azul-de-metileno (AM) à solução de SDS e se fazia a análise no espectrofotômetro. De seguida encontra-se descrito o procedimento experimental e alguns dos resultados obtidos para a construção da reta de calibração.

✓ Procedimento experimental

- Fez-se uma solução de azul-de-metileno (AM) com concentração de 10^{-3} e uma solução mãe de SDS com concentração de 10^{-2} mol.L⁻¹.

- Diluiu-se a solução mãe de SDS para balões de 100 mL de forma a obter-se concentrações de 2×10^{-5} ; 5×10^{-5} ; 10^{-4} ; 2×10^{-4} ; 5×10^{-4} e 10^{-3} mol.L⁻¹.

- A cada balão de 100 mL adicionou-se 1 mL de solução de AM para se obter as seguintes razões molares de [AM]/[SDS]: 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 e 0,5.

- Após 3h de contacto entre AM e SDS efetuou-se a análise no UV-VIS.

Estas análises foram feitas ao longo de dias consecutivos. Os resultados obtidos encontram-se na tabela B.1 e figuras B.1 e B.2.

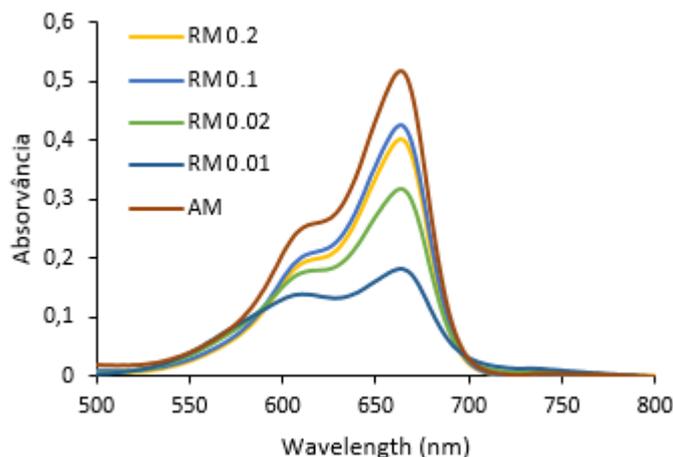


Figura B. 1. Espectros de absorvância para razões molares de [AM]/[SDS] de 0,01; 0,02; 0,1; 0,2 e azul-de-metileno (AM) com concentração de 10^{-5} mol.L⁻¹.

Tabela B. 1. Absorvância a 664 nm para razões molares de [AM]/[SDS] de 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 e 0,5.

Razão molar	[SDS] mol.L ⁻¹	Absorvância (664 nm)			
		Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4
0,5	2×10 ⁻⁵	0,4732	0,4089	0,4587	0,5054
0,2	5×10 ⁻⁵	0,4559	0,4123	0,4271	0,4836
0,1	1×10 ⁻⁴	0,4239	0,4139	0,4369	0,488
0,05	2×10 ⁻⁴	0,4291	0,3990	0,4270	0,4282
0,02	5×10 ⁻⁴	0,3738	0,3886	0,3576	0,3538
0,01	1×10 ⁻³	0,2571	0,2454	0,2367	0,2352

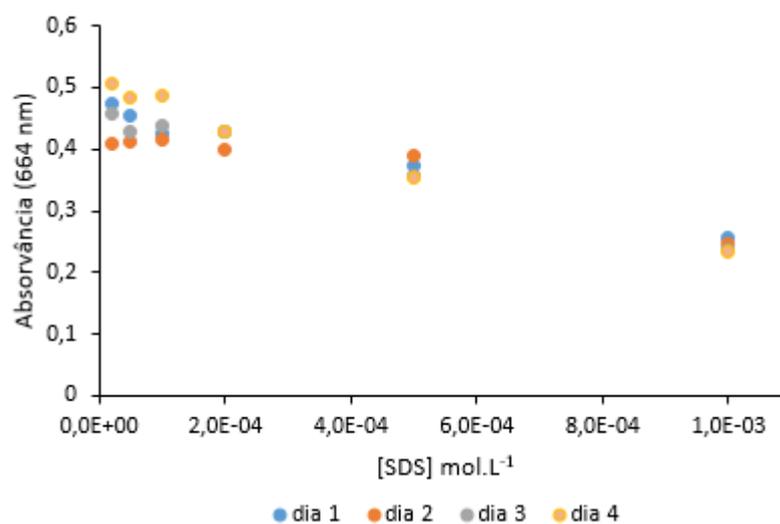


Figura B. 2. Absorvância a 664 nm para razões molares de [AM]/[SDS] de 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 e 0,5.

Anexo C - Análise termogravimétrica (TGA)

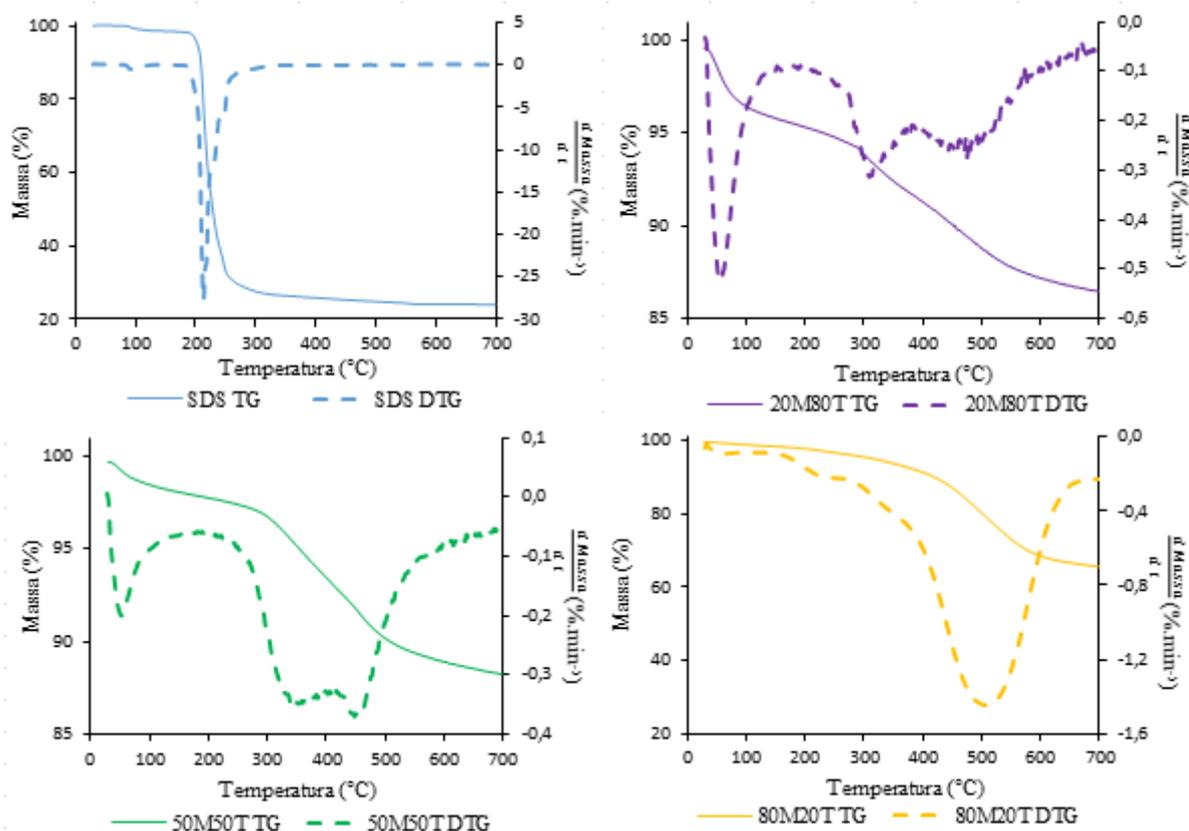


Figura C. 1. Perfis de TG e DTG para as amostras dos aerogéis e SDS no seu estado puro.

Tabela C. 1. Resultados obtidos a partir de TG para os três tipos de aerogel após o processo de adsorção nas soluções com 1442 mg.L⁻¹ de SDS.

Aerogel	m _{amostra TG} (mg)	Δm (%)	Massa SDS TG (mg)	Massa SDS Total (mg)	Remoção (m/m) %	q (mg.g ⁻¹)
20M80T	11,6912	1,1	0,1286	6,5161	9,9	13,0
50M50T	11,1700	3,82	0,4267	22,7692	34,7	49,1
80M20T	11,8193	2,74	0,3238	16,2669	24,8	34,7

Tabela C. 2. Resultados obtidos a partir de TG para os três tipos de aerogel após o processo de adsorção nas soluções com 2884 mg.L⁻¹ de SDS.

Aerogel	m _{amostra TG} (mg)	Δm (%)	Massa SDS TG (mg)	Massa SDS Total (mg)	Remoção (m/m) %	q (mg.g ⁻¹)
20M80T	11,5881	2,02	0,2341	11,9632	9,1	23,7
50M50T	11,072	6,33	0,7009	37,6718	28,7	80,8
80M20T	11,286	4,43	0,5000	26,2478	20,0	55,4

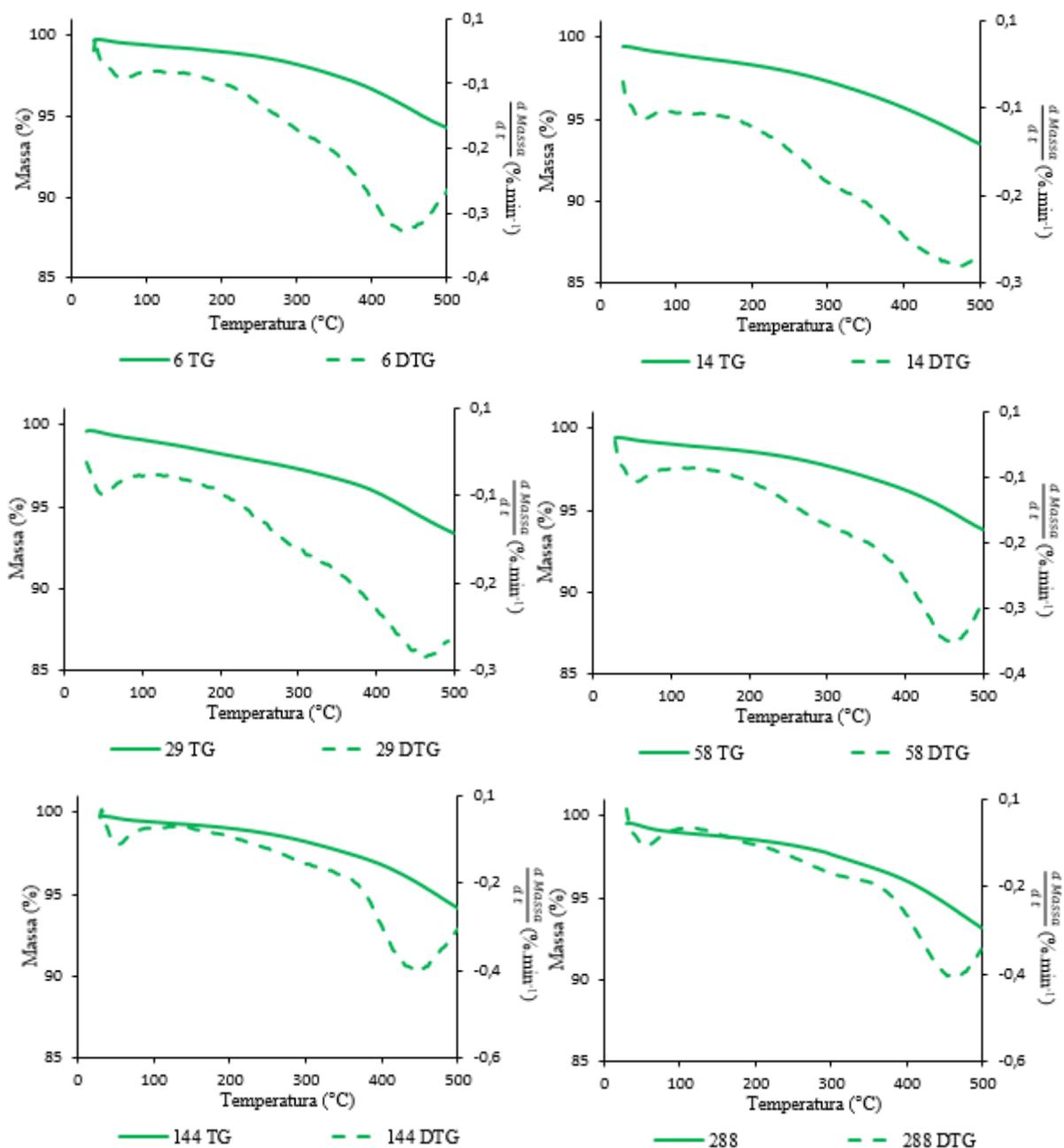


Figura C. 2. Comparação dos perfis de TG e DTG para o aerogel 50M50T após o processo de adsorção com concentrações de SDS de 6, 14, 29, 58, 144 e 288 mg.L⁻¹.

Anexo D - *Script* MatLab para ajuste não linear das isotérmicas de Freundlich e BET e avaliação de condições iniciais.

Tal como foi referido na secção 4.4.2, testaram-se diversas condições iniciais no ajuste do modelo de Freundlich e BET. A seguir, encontra-se o *script* MatLab utilizado bem como tabelas com os valores dos parâmetros e estimativas iniciais obtidos.

```
clear all; clc; close all
format long
load 5050.mat
%load 2080.mat
%load 8020.mat
% Ce = c8020;
% q = q8020;

Ce = c5050B;
q = q5050B;

% BET
% A = condições iniciais Cbet ;qm;Cs
Comb = A;

for j=1:length(Comb)
beta = Comb(j,:)';

options = statset('MaxIter',1000);
[par,R,J,COVB,MSE,ERRORMODELINFO] = nlinfit(Ce, q,@BET,beta,options);

XX=linspace(Ce(1),Ce(end));
YY=(par(2)*par(1)*XX) ./ ((par(3)-XX) .* (1+(par(1)-1) .* (XX/par(3))));
yhat = (par(2)*par(1)*Ce) ./ ((par(3)-Ce) .* (1+(par(1)-1) .* (Ce/par(3))));

Bet_par(j,:)= par;

RMSE(j) = sqrt(mean((q - yhat).^2));
SSE(j) = sum((q-yhat).^2);
SST(j) = sum((q-mean(q)).^2);
R2(j) = 1-(SSE(j)/(SST(j)));

%Freundlich
% B = Condições iniciais dos parametros Kf, 1/n
beta2 = B(j,:);

[par2,Rb,J2,COVB2,MSE2,ERRORMODELINFO2] = nlinfit(Ce, q,@Freud,beta2);

XX=linspace(Ce(1),Ce(end));
YY2=par2(1)*XX.^par2(2);
yhat2=par2(1)*Ce.^par2(2);

Freud_par(j,:)= par2;

RMSE2(j) = sqrt(mean((q - yhat2).^2));
SSE2(j) = sum((q-yhat2).^2);
SST2(j) = sum((q-mean(q)).^2);
R22(j) = 1-(SSE2(j)/SST2(j));
```

```

figure(j)
hold on
title('Gráfico para as condições iniciais')
plot(Ce,q,'k+',XX,YY,'b--')
% plot(Ce,q,'k+',XX,YY2,'r:')
legend('Dados','BET','Freundlich')
xlabel('Ce (ppm)')
ylabel('q (mg/g)')
hold off
end
R2max = max(R2)
RMSEmin = min(RMSE)
SSEmin = min(SSE)

indR2max = find(R2 > (R2max-0.01))
indRMSEmin = find(RMSE < (RMSEmin+0.5))
indSSEmin = find(SSE < (SSEmin+0.1))

ind= intersect(indR2max,indRMSEmin)';
CondInd = A(ind,:);
Bet_R2 = R2'
Bet_RMSE =RMSE'
Bet_SSE = SSE'

R22max = max(R22)
RMSE2min = min(RMSE2)
SSE2min = min(SSE2)

indR22max = find(R22 > (R22max-0.000000000005));
indRMSE2min = find(RMSE2 < (RMSE2min+0.000000001));
indSSE2min = find(SSE2 < (SSE2min+0.000000000001));

ind2 = intersect(indR22max,indRMSE2min)';
CondInd2 = B(ind2,:);
Freud_Rsqr = R22'
Freud_RMSE =RMSE2'
Freud_SSE = SSE2'

function q = Freud( beta2,Ce )
%BET Model for adorption in solution
% q = Kf*Ce^(b)
% beta1 = Kf
% beta2 = b
q = beta2(1)*Ce.^beta2(2);
end

function q = BET( beta,Ce )
%BET Model for adorption in solution
% q =(qs*Cbet*Ce)/((Cs-Ce)*(1+(Cbet-1*(Ce/Cs)))
% beta1 = Cbet
% beta2 = qs
% beta3 = Cs
q = (beta(2)*beta(1)*Ce)./( (beta(3)-Ce).*(1+(beta(1)-
1).*(Ce/beta(3)))));
end

```

Tabela D. 1. Estimativas iniciais e respectivos erros para o ajuste do modelo de Freundlich para o aerogel 50M50T pelo método de condutimetria.

Aerogel	C.I.		Condutimetria - Freundlich					C.I. Viáveis
	K_r	$1/n$	R^2	$RMSE$	SSE	K_r	$1/n$	
50M50T								
1	0,001	1	0,9798	2,5530	45,6235	7,5E-04	1,70	1
2	0,01	10	0,7997	8,0453	453,0830	2,6E-26	9,57	3
3	4E-05	1,7	0,9798	2,5530	45,6235	7,5E-04	1,70	4
4	0,1	0,4	0,9798	2,5530	45,6235	7,5E-04	1,70	5
5	0,3	0,5	0,9798	2,5530	45,6235	7,5E-04	1,70	6
6	0,8	0,6	0,9798	2,5530	45,6235	7,5E-04	1,70	7
7	1	0,7	0,9798	2,5530	45,6235	7,5E-04	1,70	8
8	1,1	0,9	0,9798	2,5530	45,6235	7,5E-04	1,70	9
9	1,13	0,9	0,9798	2,5530	45,6235	7,5E-04	1,70	10
10	1,15	0,9	0,9798	2,5530	45,6235	7,5E-04	1,70	11
11	1,2	0,9	0,9798	2,5530	45,6235	7,5E-04	1,70	12
12	5E-05	5	0,9798	2,5530	45,6235	7,5E-04	1,70	
13	0,001	10	0,8185	7,6587	410,5880	2,4E-26	9,57	
14	0,05	11	-4,7013	42	1E+04	1,2E-28	10,53	
15	0,05	12	-4E+11	1E+07	10E+14	-4,0E-26	11,50	

Tabela D. 2. Estimativas iniciais e respectivos erros para o ajuste do modelo de Freundlich para o aerogel 20M80T pelo método de condutimetria.

Aerogel	C.I.		Condutimetria - Freundlich					C.I. Viáveis
	K_r	$1/n$	R^2	$RMSE$	SSE	K_r	$1/n$	
20M80T								
1	1E-03	1	0,9970	0,3805	1,0136	0,002	1,37	1
2	1E-02	10	-1,1813	10,2635	737	0,000	9,53	3
3	4E-05	1,7	0,9970	0,3805	1,0136	0,002	1,37	4
4	1E-01	0,4	0,9970	0,3805	1,0136	0,002	1,37	5
5	3E-01	0,5	0,9970	0,3805	1,0136	0,002	1,37	6
6	8E-01	0,6	0,9970	0,3805	1,0136	0,002	1,37	7
7	1E+00	0,7	0,9970	0,3805	1,0136	0,002	1,37	8
8	5E-04	0,8	0,9970	0,3805	1,0136	0,002	1,37	9
9	4E-03	0,75	0,9970	0,3805	1,0136	0,002	1,37	10
10	1E-01	0,1	0,9970	0,3805	1,0136	0,002	1,37	11
11	5E-01	0,3	0,9970	0,3805	1,0136	0,002	1,37	12
12	5E-05	1	0,9970	0,3805	1,0136	0,002	1,37	15
13	1E-03	10	-5E+06	15786	2E+09	0,000	9,53	
14	5E-06	11	-1E+11	2469898	4 E+13	0,000	10,49	
15	8E-05	3	0,9970	0,3805	1,0136	0,002	1,37	

Tabela D. 3. Estimativas iniciais e respectivos erros para o ajuste do modelo de Freundlich para o aerogel 80M20T pelo método de condutimetria.

Condutimetria - Freundlich								
Aerogel 80M20T	C.I.		Parâmetros ajustados					C.I. Viáveis
	K_f	$1/n$	R^2	$RMSE$	SSE	K_f	$1/n$	
1	0,001	1,0	0,9991	0,3198	0,7161	4,9E-05	1,99	1
2	0,01	10,0	-2E+05	5E+03	1,93E+08	1,6E-24	9,55	3
3	4E-05	1,7	0,9991	0,3198	0,7161	4,9E-05	1,99	4
4	0,1	0,4	0,9991	0,3198	0,7161	4,9E-05	1,99	5
5	0,3	0,5	0,9991	0,3198	0,7161	4,9E-05	1,99	6
6	0,8	0,6	0,9991	0,3198	0,7161	4,9E-05	1,99	7
7	1	0,7	0,9991	0,3198	0,7161	4,9E-05	1,99	8
8	0,0005	0,8	0,9991	0,3198	0,7161	4,9E-05	1,99	9
9	0,004	0,8	0,9991	0,3198	0,7161	4,9E-05	1,99	10
10	0,1	0,1	0,9991	0,3198	0,7161	4,9E-05	1,99	11
11	0,5	0,3	0,9991	0,3198	0,7161	4,9E-05	1,99	12
12	5E-05	2,0	0,9991	0,3198	0,7161	4,9E-05	1,99	15
13	0,001	10,0	-3E+01	59,9586	3E+04	2,2E-26	9,55	
14	5E-06	11,0	-9E+07	1E+05	8E+10	4,9E-26	10,51	
15	8E-05	3,0	0,9991	0,3198	0,7161	4,9E-05	1,99	

Tabela D. 4. Estimativas iniciais e respectivos erros para o ajuste do modelo de Freundlich para o aerogel 50M50T pelo método colorimétrico de MBAS.

MBAS - Freundlich								
Aerogel 50M50T	C.I.		Parâmetros ajustados					C.I. Viáveis
	K_f	$1/n$	R^2	$RMSE$	SSE	K_f	$1/n$	
1	0,001	1	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	4
2	0,01	10	0,7758	0,8155	4,6552	0,000	9,35	5
3	4E-05	1,7	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	6
4	0,1	0,4	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	7
5	0,3	0,5	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	8
6	0,8	1,3	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	10
7	1	0,7	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	14
8	0,93	0,9	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	15
9	0,0001	4	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	
10	0,005	0,9	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	
11	0,0005	0,9	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	
12	2,0	2	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	
13	0,005	1,5	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	
14	0,05	1,3	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	
15	0,05	0,001	0,9882	0,1873	0,2456	0,018	1,31	

Tabela D. 5. Estimativas iniciais e respectivos erros para o ajuste do modelo de BET para o aerogel 50M50T pelo método de condutimetria.

Aerogel	Condutimetria - BET						Parâmetros ajustados			C.I. Viáveis
	C_{BET}	q_m	C_s	R^2	$RMSE$	SSE	C_{BET}	q_m	C_s	
50M50T										
1	1	5	1000	0,9978	0,8509	5,0677	7,2	11	901	1
2	0,01	7	1300	0,9978	0,8509	5,0677	7,2	11	901	2
3	0,1	10	700	-0,0988	18,8422	2485	-4E+08	10	5E+09	5
4	1	100	500	-0,3365	20,7803	3022	-1E+13	-2	369	6
5	3	50	1050	0,9978	0,8509	5,0677	7,2	11	901	7
6	5	150	1500	0,9978	0,8509	5,0677	7,2	11	901	9
7	7	1000	2000	0,9978	0,8509	5,0677	1,2	-11	-145	12
8	10	1	230	-0,5170	22,1389	3430	-5,3E+07	-1	6	14
9	0,5	25	800	0,9978	0,8509	5,0677	7,2	11	901	15
10	0,7	13	100	0,8947	5,8328	238	0,8	-2	124	
11	0,05	48	50	-0,4982	22,0018	3388	0,0	120	53	
12	7,2	11,1	902	0,9978	0,8509	5,0677	7,2	11	901	
13	5	3	700	-0,5210	22,1681	3439	1,4E+08	0	0	
14	5	10	1800	0,9978	0,8509	5,0677	7,2	11	901	
15	5	100	800	0,9978	0,8509	5,0677	7,2	11	901	

Tabela D. 6. Estimativas iniciais e respectivos erros para o ajuste do modelo de BET para o aerogel 20M80T pelo método de condutimetria.

Aerogel	Condutimetria - BET						Parâmetros ajustados			C.I. Viáveis
	C_{BET}	q_m	C_s	R^2	$RMSE$	SSE	C_{BET}	q_m	C_s	
20M80T										
1	1	5	1000	0,9927	0,5936	2,4663	3E-02	1421	3804	1
2	0,01	7	1800	0,9927	0,5936	2,4663	3E-02	1484	3807	2
3	0,1	10	700	0,9967	0,3968	1,1024	4E-03	334	686	3
4	1	100	500	-0,2548	7,7845	424	-1E+07	2	9E+08	5
5	3	50	1050	0,9927	0,5936	2,4663	3E-02	1484	3807	6
6	5	150	1500	0,9927	0,5936	2,4663	3E-02	1484	3807	7
7	7	1000	3000	0,9927	0,5936	2,4663	3E-02	1485	3807	14
8	10	1	2500	0,9700	1,2028	10	-2,3	2E+07	-2E+09	
9	0,5	25	800	0,9022	2,1729	33	-3E+14	2	1010	
10	0,7	13	100	-0,1879	7,5741	402	0,7	0	121	
11	0,05	48	50	-0,4195	8,2796	480	7E-04	141	70	
12	7,2	11,1	902	0,8451	2,7350	52	-5,7	1	945	
13	5	3	700	0,9025	2,1704	33	-5E+08	2	1012	
14	0,08	560	3700	0,9927	0,5936	2,4663	3E-02	1485	3807	
15	5	100	800	-0,1584	7,4795	392	-5E+11	-1	405	

Tabela D. 7. Estimativas iniciais e respectivos erros para o ajuste do modelo de BET para o aerogel 80M20T pelo método de condutimetria.

Aerogel	Condutimetria - BET						Parâmetros ajustados			C.I. Viáveis
	C_{BET}	q_m	C_s	R^2	$RMSE$	SSE	C_{BET}	q_m	C_s	
1	1	5	1000	0,9964	0,6562	3,0141	2E-02	996	1792	1
2	0,01	7	1800	0,9964	0,6562	3,0141	2E-02	1043	1793	2
3	0,1	10	700	0,9994	0,2610	0,4768	9E-03	179	672	3
4	1	100	500	0,9514	2,3974	40,2327	-1E+14	3	924	5
5	3	50	1050	0,9964	0,6562	3,0141	2E-02	1021	1793	6
6	5	150	1500	0,9964	0,6562	3,0141	2E-02	1044	1793	7
7	7	1000	3000	0,9964	0,6562	3,0141	2E-02	1043	1793	12
8	10	1	2500	0,9019	3,4076	81,2813	-4,6	6E+06	-9E+08	14
9	0,5	25	800	0,9252	2,9760	61,9961	-3E+01	1	875	
10	0,7	13	100	-0,1968	11,9006	991	7E-01	1	125	
11	0,05	48	50	-0,3315	12,5525	1103	4E-04	342	69	
12	7,2	11,1	902	0,9964	0,6562	3,0141	2E-02	996	1792	
13	5	3	700	0,9138	3,1944	71,4315	-7E+10	1	859	
14	0,08	560	3700	0,9964	0,6562	3,0141	2E-02	1043	1793	
15	5	100	800	0,8905	3,6002	90,7312	-3,3	0	841	

Tabela D. 8. Estimativas iniciais e respectivos erros para o ajuste do modelo de BET para o aerogel 50M50T pelo método colorimétrico de MBAS.

Aerogel	MBAS - BET						Parâmetros ajustados			C.I. Viáveis
	C_{BET}	q_m	C_s	R^2	$RMSE$	SSE	C_{BET}	q_m	C_s	
1	1	5	1000	0,9967	0,0992	0,0689	6,4	2	105	1
2	0,01	7	1300	-0,0134	1,7338	21,0429	5E-03	260	21	3
3	0,1	10	700	0,9967	0,0992	0,0689	6,4	2	105	4
4	1	100	500	0,9967	0,0992	0,0689	6,4	2	105	5
5	3	50	1050	0,9967	0,0992	0,0689	6,4	2	105	6
6	5	150	1500	0,9967	0,0992	0,0689	6,4	2	105	7
7	7	1000	2000	0,9967	0,0992	0,0689	6,4	2	105	9
8	10	1	230	0,9791	0,2492	0,4346	-91,1	4E+05	-6E+08	10
9	0,5	25	800	0,9967	0,0992	0,0689	6,4	2	105	12
10	0,7	13	100	0,9967	0,0992	0,0689	6,4	2	105	14
11	0,05	48	50	0,9807	0,2391	0,4000	3E-03	115	58	15
12	7,2	11,1	902	0,9967	0,0992	0,0689	6,4	2	105	
13	5	3	700	0,9791	0,2492	0,4346	-2,1	1E+06	-4E+07	
14	5	10	1800	0,9967	0,0992	0,0689	6,4	2	105	
15	5	100	800	0,9967	0,0992	0,0689	6,4	2	105	

Anexo E - Cinética de adsorção para o sistema aerogel/SDS pelo método de condutimetria.

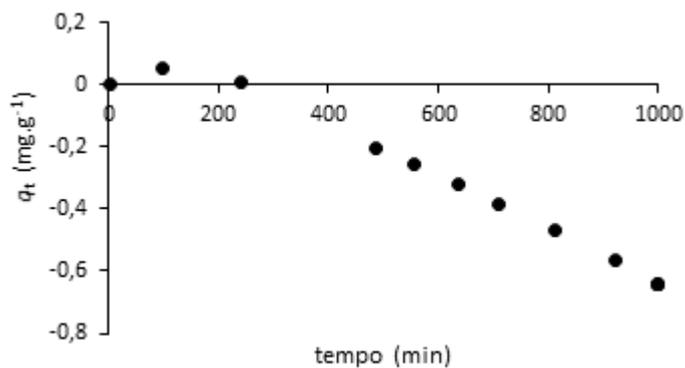


Figura E. 1. Cinética de adsorção para o sistema 20M80T/SDS com concentração inicial de SDS igual a 20 mg.L⁻¹, a 25°C.

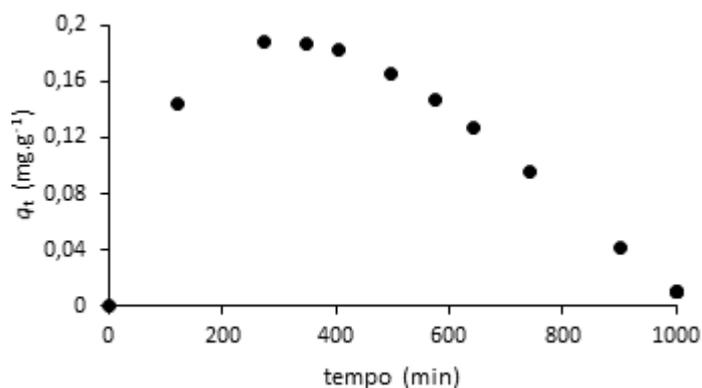


Figura E. 2. Cinética de adsorção para o sistema 50M50T/SDS com concentração inicial de SDS igual a 20 mg.L⁻¹, a 25°C.

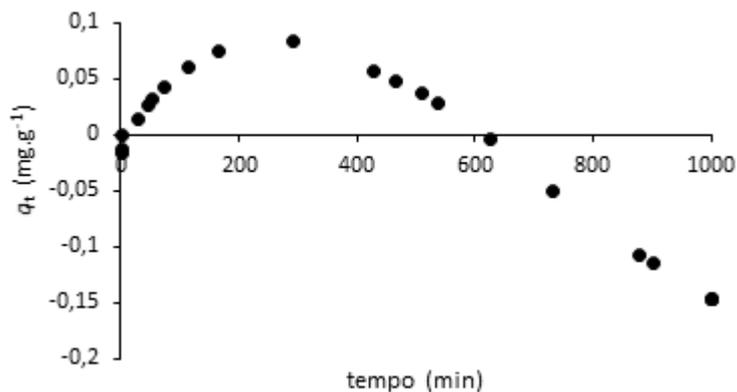


Figura E. 3. Cinética de adsorção para o sistema 80M20T/SDS com concentração inicial de SDS igual a 20 mg.L⁻¹, a 25°C.