

**UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**Materiais Híbridos de PE-g-MA-Al/AlPO₄ impregnado com Fe,Al
utilizados como membranas poliméricas na recuperação de efluentes
de galvanoplastia.**

JOICE ANDRADE DE ARAÚJO

2011



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MATERIAIS HÍBRIDOS DE PE-g-MA-AI/AIPO₄ IMPREGNADO
COM Fe,Al UTILIZADOS COMO MEMBRANAS POLIMÉRICAS
NA RECUPERAÇÃO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA.**

JOICE ANDRADE DE ARAÚJO

Sob a Orientação da Professora
Dilma Alves Costa

Co-orientação do Professor
Rui de Góes Casqueira

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação Engenharia Química, Área de Concentração Polímeros.

Seropédica, RJ
Março de 2011 UFRRJ.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

JOICE ANDRADE DE ARAÚJO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, no Programa de pós Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ____/____/____

Prof^a Dr^a Dilma Alves Costa - Departamento de Engenharia
Química/IT/UFRRJ.

Prof^o Dr. Hélio Fernandes Machado Júnior - Departamento de Engenharia
Química/IT/UFRRJ.

Prof^o Dr. Ademir José Zattera - Departamento de Engenharia
Química/Universidade de Caxias do Sul.

Dedico este trabalho à Deus Pai Filho e Espírito Santo. Companheiro de todos as horas que me segurou por suas mãos me dizendo com gestos suaves: não temas por que Eu sou contigo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por seu cuidado, e cumprimento de todas as suas promessas em minha vida, pelos amigos fiéis em que ao meu lado “Ele” colocou a me ajudar. A todos os meus familiares, em especial meus pais José Antonio e Beatriz Andrade por terem me passados valores, como o de nunca desistir, sempre lutar, ser uma pessoa digna, mesmo em meio as minhas debilidades. Aos irmãos Eduardo, Eduarda Jéssica e Renata. Em especial a Renata e Jéssica pela força e compreensão no período de distanciamento de casa e carinho nos momentos difíceis. Agradeço a minha orientadora e amiga Professora Dilma Alves Costa, por seu auxílio, dedicação com esforços inenarráveis ao longo do desenvolvimento deste estudo, que demonstrou um imenso conhecimento tecnológico científico. Ao meu co-orientador, Professor Rui de Góes Casqueira. Aos amigos Breno e Shirley meu imenso carinho por suas orações e palavras de motivação quando a caminhada parecia difícil. As Amigas do alojamento, em especial a Isabel Matos Fraga, aos amigos do curso de mestrado pela parceria e companheirismo nesta jornada. Ao Professor Paulo Jansen de Oliveira, pelo apoio ao ingresso no curso de pós-graduação desta Universidade. Aos funcionários e amigos conquistados no Departamento de Engenharia Química, Eliane da Silva, Antônio Rafael Souza Martins, José Carlos da Silva e Luciano pela amizade, apoio e auxílio. Aos Professores Lindoval Domiciano Fernandes e Ormino Domingues Gamallo, e ao técnico de laboratório Guilherme Sá, pela realização das análises de FTIR e DRX, no Laboratório de Catálise - PPGEQ/DEQ/UFRRJ. Agradeço também aos funcionários da Embrapa-CTAA pela realização das análises de Tensão Superficial. Ao amigo Jair do Laboratório de Absorção Atômica - Departamento de Solos/Instituto de Agronomia da UFRRJ, pelas análises de absorção de ferro e zinco. A Professora Márcia Cerqueira Delpech e a técnica de laboratório Mônica Machado, do Instituto de Química/UERJ, pela realização das análises de TGA e aos Técnicos Antonieta e Luis Lima pela análise SEM, no Laboratório de Análises Minerais do Centro de Tecnologia Mineral/MCT.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	8
LISTA DE FIGURAS	9
QUADROS	12
RESUMO	13
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. MOTIVAÇÃO.....	17
3. OBJETIVO GERAL	17
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
4. REVISÃO DE LITERATURA	18
4.1 As indústrias como fonte poluidora de metais pesados.	18
4.2 Tratamento de efluentes industriais.	18
4.3 A Galvanoplastia como um Potencial Poluidor.....	20
4.4 Efluentes de galvanoplastia.	20
4.5 Processo de Zincagem eletrolítica cianídrica.	21
4.6 Atuações e interferências do zinco.	22
4.7 Atuações e interferências do ferro.	23
4.8 Processos de sorção.....	23
4.9 Híbridos orgânico – inorgânicos.....	23
4.10 Fosfato de alumínio.....	24
4.11 Modificação do fosfato de alumínio.	25
4.12 Polietileno.....	26
4.13 Polietileno de Alta Densidade.	27
4.14 Modificação do polietileno.....	28
4.15 Membranas	30
4.16 Processo de separação por membranas	31
4.17 Características de Membranas.	32
4.18 Ultrafiltração.....	33
5. MATERIAL E MÉTODOS	34
5.1 Ionização do PE-g-MA.	35
5.2 Síntese do Fosfato de Alumínio.....	37
5.3 Impregnação do AlPO ₄	38
5.4 Preparação dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos.....	39
5.5 Efluentes utilizados para filtração.	42
5.6 Caracterização das membranas.....	43
5.6.1 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..	43
5.6.2 Difração de raios X (DRX)	44
5.6.3 Análise Textural	44
5.6.4 Termogravimetria (TGA).....	45
5.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
5.6.6 Tensão Superficial.	45
5.6.7 Caracterização dos Efluentes.....	46
5.6.8 Sistema de filtração.....	46
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.	48
6.1.1 FTIR dos materiais precursores (PE-g-MA, PE-g-MA-Al, AlPO ₄ , AlPO ₄ -Fe, AlPO ₄ -Al, AlPO ₄ -Fe,Al).	48

6.1.2	- FTIR dos filmes usados na filtração do efluente E1.....	51
6.1.3	FTIR dos filmes usados na filtração do efluente E2.....	53
6.2	Difração de raios X (DRX).	55
6.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	62
6.4	Análise Textural (ASAP).	65
6.5	Discussão Tensão Superficial.....	68
6.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).	69
6.7	Caracterização da eficiência das membranas.	75
6.8	Análise de FTIR das membranas filtrantes após filtração dos efluentes E1, E2.	78
6.9	TGA das membranas de PE-g-MA-Al(2) e dos materiais híbridos de PE-g-MA-Al(2)/AlPO ₄ e impregnado com ferro e/ou alumínio usados no efluente E3.	84
7.	CONCLUSOES	89
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
10.	ANEXO I	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Processos de tratamento de efluentes contendo metais pesados	19
Tabela 2 - Composição média de efluentes de indústrias de Galvanoplastia.....	20
Tabela 3 - Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD.....	28
Tabela 4 - Atribuições das frequências nos espectros de FTIR do PE-g-MA e PE-g-MA-Al.....	49
Tabela 5 - Atribuições das frequências nos espectros LISTA DE TABELAS de FTIR dos fosfatos P1, P2, P3 e P4.	50
Tabela 6 - Atribuições das frequências nos espectros de FTIR dos filmes de A0(1); A1(1); A2(1); A3(1) e A4.....	52
Tabela 7 - Valores dos ângulos dos picos de difração ($^{\circ}2\theta$) e da distância interplanar referentes aos respectivos picos, de acordo com a Lei de Braag.....	59
Tabela 8 - Valores dos picos de difração ($^{\circ}2\theta$) e da distância interplanar referentes aos respectivos picos, de acordo com a Lei de Braag.....	61
Tabela 9 - Valores de temperatura inicial de degradação térmica dos filmes (2) (T_{onset})	65
Tabela 10 - Propriedades texturais das amostras dos materiais A0(1), A1(1), A2(1), A3(1) e A4(1).	66
Tabela 11 - Propriedades texturais das amostras dos materiais A0(2) e A1(2)-A4(2).	68
Tabela 12 - Medida do ângulo de contato das amostras A0(2)-A4(2).	68
Tabela 13 - Eficiência de remoção do zinco no efluente E1.	75
Tabela 14 - Eficiência de remoção do zinco no efluente E2.	76
Tabela 15 - Eficiência de remoção de ferro no efluente E1.	77
Tabela 16 - Eficiência de remoção de ferro no efluente E2	77
Tabela 17 - Intensidade e área da banda em torno de 1163 cm^{-1} dos filmes de PE-g-MA-Al(1) e PE-g-MA-Al(2).	81
Tabela 18 - Intensidade e área da banda em torno de 1163 cm^{-1} dos filmes de materiais híbridos obtidos com PE-g-MA-Al(1).....	81
Tabela 19 - Intensidade e área da banda em torno de 1163 cm^{-1} das membranas de PE-g-MA-Al(1) e dos materiais híbridos usados no efluente E1.....	81
Tabela 20 - Intensidade e área da banda em torno de 1163 cm^{-1} dos filmes de materiais híbridos obtidos com PE-g-MA-Al(2).	82
Tabela 21 - Intensidade e área da banda em torno de 1163 cm^{-1} das membranas de PE-g-MA-Al(2) e dos materiais híbridos usados no efluente E2.....	82
Tabela 22 - Temperatura de degradação inicial das membranas utilizadas para filtração do efluente E2.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo da estrutura do complexo formado pelo fosfato de alumínio com seus sítios ácidos e básicos	25
Figura 2 - Representação da estrutura química do Polietileno.....	26
Figura 3 - Representação de uma estrutura esferulítica	26
Figura 4 - Representações esquemáticas da estrutura do PEAD	27
Figura 5 - Representação da reação de funcionalização do polietileno	29
Figura 6 - Esquema de funcionamento de uma membrana.	30
Figura 7 - Representação esquemática dos tipos de membranas quanto à estrutura.	31
Figura 8 - Relação entre a força Motriz, a Morfologia e a Seletividade da Membrana.....	33
Figura 9 - Etapas da metodologia aplicada para síntese e aplicação dos materiais híbridos. .	35
Figura 10 - Etapas da ionização do PE-g-MA com $\text{Al}(\text{OH})_3$, onde (a) amostra sendo solubilizada em refluxo, (b) lavagem da amostra com acetona, (c) secagem da amostra e (d) amostra após secagem.	36
Figura 11 - Reação de ionização do PE-g-MA com $\text{Al}(\text{OH})_3$	36
Figura 12 - Amostras de PE-g-MA sob a forma de pellets e pó, antes da ionização com hidróxido de alumínio.	37
Figura 13 - Representação das etapas de formação do gel do fosfato de alumínio (a) solubilização do AlCl_3 ; (b) solução de $\text{AlCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ e resfriamento a 0°C ; (c) neutralização da solução com NH_3OH	37
Figura 14 - (a) gel formado após a neutralização da amostra; (b) AlPO_4 puro após calcinação.	38
Figura 15 - Representação de parte do complexo polimérico formado na síntese dos AlPO_4	38
Figura 16 - Amostras de AlPO_4 impregnadas com Fe e/ou Al.	39
Figura 17 - Representação das etapas de preparo das membranas: (a) preparo da suspensão polímero/material inorgânico sob refluxo; (b) aplicação da suspensão sobre suporte de papel na placa de petri; (c) evaporação do solvente à temperatura ambiente; (d) tratamento térmico; (e) retirada do suporte de papel do filme; (f) secagem do filme em estufa.....	40
Figura 18 - Membranas após imersão em água destilada para retirada do suporte de papel. .	41
Figura 19 - Filme preparado em suspensão após secagem em estufa por 24 h.	41
Figura 20 - Etapas do processo de zincagem eletrolítica cianídrica da empresa.....	43
Figura 21 - Representação da diminuição do ângulo de contato (θ_1) e aumento da hidrofobicidade (θ_2).	45
Figura 22 - Conjunto Softwar e equipamento de medida de ângulo de contato KSV modelo CAM 101.....	46
Figura 23 -(a) - Sistema utilizado para filtração; (b) - Membranas após o processo de filtração.....	47
Figura 24 -Espectro de FTIR da amostra de polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA puro) e do polietileno graftizado com anidrido maleico e ionizado com $\text{Al}(\text{OH})_3$ (PE-g-MA-Al).....	48
Figura 25 - Espectro de FTIR das amostras de AlPO_4 puro e das amostras impregnadas com ferro e/ou alumínio.....	50
Figura 26 - FTIR dos filmes A0(1); A1(1); A2(1); A3(1) e A4(1).	51
Figura 27 -Índices de grupos carboxila e carboxilato.....	52
Figura 28 - FTIR dos filmes de A0(2) e dos materiais híbridos de A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2).....	53

Figura 29 - FTIR do filme do material híbrido de A2(2).....	54
Figura 30 - FTIR do filme do material híbrido de A4(2).....	54
Figura 31 - Índices de grupos carboxila e carboxilato.....	55
Figura 32 - Difratoograma de raios X do filme de PE-g-MA-Al(1).....	55
Figura 33 - Difratoogramas de raios-X das amostras P1, P2, P3 e P4.....	56
Figura 34 - Difratoograma de raios-X do filme de PE-g-MA-Al(2).	57
Figura 35 - Difratoogramas de raios x da amostra P1 (AlPO ₄) e dos filmes A0(1), A1(1), A2(1), A3(1) e A4(1).	58
Figura 36 - Gráfico dos Índices de cristalinidade (Xc) de A0(1), A1(1), A2(1), A3(1) e A4, obtidos através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0.	59
Figura 37 - Difratoogramas de raios X dos filmes de A0(2) e dos materiais híbridos de A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2).	60
Figura 38 - Gráfico dos Índices de cristalinidade (Xc) dos filmes A0(2)-A4(2), obtidos através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0.....	62
Figura 39 - Curva termogravimétrica do precursor PE-g-MA puro e ionizado PE-g-MA-Al(2).	63
Figura 40 - Curvas termogravimétrica dos materiais inorgânicos P1, P2, P3 e P4.	64
Figura 41 - Curvas termogravimétricas dos filmes A0(2), A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2).	64
Figura 42 - Isotermas de adsorção-dessorção dos materiais A0(1),A1(1),A2(1),A3(1) e A4(1).	66
Figura 43 -Isotermas de adsorção-dessorção dos materiais A0(2) e A1(2)-A4(2).....	67
Figura 44 -Micrografia filme de A0(2) (a) da superfície do filme; (b) corte frontal; (c) EDX da superfície do filme.	70
Figura 45 - Micrografia filme de A1(2) (a) da superfície do filme; (b) corte frontal; (c) EDX da superfície do filme.....	71
Figura 46 - Micrografia filme de A2(2) (a) da superfície do filme; (b) corte frontal; (c) EDX da superfície do filme.....	72
Figura 47 - Micrografia filme A3 (a) da superfície do filme; (b) corte frontal; (c) EDX da superfície do filme.	73
Figura 48 - Micrografia filme de A4(2) (a) da superfície do filme; (b) corte frontal; (c) EDX da superfície do filme.....	74
Figura 49 - Evolução de retenção de Zinco nos E1 e E2.	76
Figura 50 - Evolução na retenção de Ferro dos efluentes E1 e E2.....	78
Figura 51 - FTIR das membranas de A0(1),A1(1),A2(1),A3(1) e A4(1)após filtração E1.	79
Figura 52 - FTIR das membranas de A0(2),A1(2),A2(2),A3(2) e A4(2)após filtração E2.	80
Figura 53 - Deconvolução das bandas de FTIR do filme de PE-g-MA-Al(1), entre 1000 – 1215 cm ⁻¹	80
Figura 54 - Deconvolução das bandas de FTIR do filme de PE-g-MA-Al(2), entre 1000 – 1215 cm ⁻¹	80
Figura 55 -Índice de grupos carboxilato dos filmes (antes da filtração) e das membranas (após a filtração) para E1 (pH = 7,5).....	83
Figura 56 -Índice de grupos carboxilato dos filmes (antes da filtração) e das membranas (após a filtração) para E2 (pH = 11,0).....	83
Figura 57 -Curvas termogravimétricas das membranas A0(2),A1(2),A2(2),A3(2)e A4(2) após a filtração efluenteE2.....	84
Figura 58 -Curvas termogravimétricas do filme e membranas de PE-g-MA-Al(2) antes e após filtração.....	86

Figura 59 -Curvas termogravimétricas do filme e membranas de PE-g-MA-Al(2)/AlPO ₄ antes e após filtração Efluente E2.....	86
Figura 60 -Curvas termogravimétricas do filme e membranas de PE-g-MA-Al(2) /AlPO ₄ -Al antes e após filtração Efluente E2.....	87
Figura 61 -Curvas termogravimétricas do filme e membranas A3(2) antes e após filtração Efluente E2.....	87
Figura 62 -Curvas termogravimétricas do filme e membranas A4(2)antes e após filtração Efluente E2.....	88

QUADROS

Quadro 1 -Nomenclatura das amostras de fosfato de alumínio.	39
Quadro 2 -Composição e nomenclatura dos filmes poliméricos ou híbridos	41

RESUMO

ARAUJO, J. A. 2011. 117f **Materiais híbridos de PE-g-MA-Al/AlPO₄ impregnado com Fe,Al utilizados como membranas poliméricas na recuperação de efluentes de galvanoplastia** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Feral Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

Visto a necessidade no desenvolvimento de novas tecnologias capazes de reduzir o potencial poluidor das atividades antrópicas e de preservar os recursos hídricos, este estudo objetivou a obtenção de um novo material com características de materiais híbridos (orgânico-inorgânico) com efeito de aplicação como membranas filtrantes, cujas propriedades morfológicas e químicas se propõem a reter metais contidos em efluentes industriais. A composição deste material híbrido se deu a partir de uma matriz orgânica de polietileno de alta densidade, modificado com anidrido maleico (PE-g-MA) e ionizado com hidróxido de alumínio, que atuou como agente compatibilizante da fase dispersa, composta de fosfato de alumínio amorfo puro (AlPO₄) ou impregnado com ferro e/ou alumínio. Foram obtidos cinco tipos de materiais híbridos A0 (PE-g-MA-Al), A1 (PE-g-MA-Al/AlPO₄), A2 (PE-g-MA-Al/AlPO₄-Al), A3 (PE-g-MA-Al/AlPO₄-Fe) e A4 (PE-g-MA-Al/AlPO₄-Fe,Al), na composição de 97/3% em massa. Os materiais mencionados foram desenvolvidos a partir de duas metodologias distintas, e referenciados como filmes (1), obtidos pela metodologia (1) e filmes (2), os desenvolvidos pela metodologia (2). Após a caracterização desses materiais híbridos quanto às suas propriedades cristalina, térmica, morfológica e hidrofóbica, percebeu-se a sua possível aplicação, como membranas, na retenção de metais complexados, presentes em efluente de galvanoplastia, como ferrocianeto e zincocianeto. Os filmes (2) apresentaram propriedades superiores quando comparados aos filmes desenvolvidos pela metodologia (1). Em complemento à aplicação dos materiais híbridos desenvolvidos, foram testadas duas amostras de efluente oriundo do processo de zincagem cianídrica de uma empresa sediada no Rio de Janeiro, coletadas em períodos diferentes e designadas como E1 e E2. A aplicação dos filmes (1), na retenção de complexos metálicos presentes no efluente E1, alcançou uma faixa de remoção entre 27-35% de ferro, e entre 38-62% de zinco total. Já os resultados apresentados pelos filmes (2), na remoção de ferro e zinco total contidos no efluente E2, ficaram entre 20-61% e 14-45%, respectivamente.

Palavras - chaves: Polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico, materiais híbridos, membranas, ultrafiltração.

ABSTRACT

ARAÚJO, J. A. 2011. 117f **Hybrid materials of PE-g-MA-Al/AlPO₄ impregnated with Fe, Al used as polymeric membranes in the recovery of electroplating effluent** Dissertation (MSc in Chemical Engineering). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Rural Feral University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011

Seen the need to develop new technologies that can reduce the pollution potential of human activities, and preserve water resources, this study aimed to obtain a new material with characteristics of hybrid materials (organic and inorganic) with the purpose of application as membranes filter, whose morphological and chemical properties are proposed to retain metals contained in industrial effluents. The composition of this hybrid material was made from an organic matrix of high density polyethylene modified with maleic anhydride (PE-g-MA) and ionized with aluminum hydroxide, which served as a coupling agent dispersed phase composed of amorphous aluminum phosphate pure (AlPO₄) or impregnated with iron and/or aluminum. We obtained 05 types of hybrid materials A0 (PE-g-MA-Al), A1 (PE-g-MA-Al/AlPO₄), A2 (PE-g-MA-Al/AlPO₄-Al), A3 (PE-g-MA-Al/AlPO₄-Fe) and A4 (PE-g-MA-Al/AlPO₄-Fe, Al), the composition of 97/3 wt%. The mentioned materials were developed from two different methodologies, and referenced as films (1), obtained by the methodology (1) and films (2), developed by the methodology (2). After characterization of these hybrid materials through of their crystalline, thermal, morphological and hydrophobic properties, it was realized its potential application as membranes in the retention of metal complexes, present in the electroplating effluent, such as cyanide iron and cyanide zinc. Films (2) showed superior properties compared to films developed by the methodology (1). In addition to the application of hybrid materials developed, were tested two samples of effluent resulting from cyanide zinc plating process for a company based in Rio de Janeiro, collected in different periods and designated as E1 and E2. The application of the films (1), the retention of metal complexes E1 in the effluent reached a range between 27-35% removal of iron, and between 38-62% of total zinc. Since the results presented by the films (2), removal of iron and zinc in the effluent total E2, were between 20-61% and 14-45% respectively.

Keywords: Graft high density polyethylene with maleic anhydride, hybrid materials, membranes, ultrafiltration.

1. INTRODUÇÃO

A água é um bem e recurso necessário para sobrevivência de todos os seres vivos da terra. Precisa-se, no mínimo, de 3 litros de água doce/*per capita*, para suprir as necessidades vitais do corpo humano.

Cerca de 97% da água do planeta estão nos oceanos, sendo esta indisponível para o consumo humano e para a maioria dos usos agrícolas, restando apenas aproximadamente 3% de água doce, no mundo, sendo que três quartos desta percentagem estão contidas nas geleiras e calotas polares. Lagos e rios são as principais fontes de água potável, mesmo estes, em seu conjunto, sendo constituídos de menos de 0,01% do suprimento total de água (BAIRD, 2002).

Ao longo do desenvolvimento industrial e urbano, os rios e bacias hidrográficas têm atuado como subsidiários junto ao abastecimento de água, assim como um potencial receptor de dejetos proveniente das atividades antrópicas. O uso de recursos hídricos foi consideravelmente multiplicado pelo homem desde o começo do século XX, em diversos países, gerando com isso uma vazão bastante alta de efluentes, tanto domésticos, quanto industriais (GANDHI, 2005).

A intensidade dos efeitos resultantes da inserção de poluentes no meio aquático depende da natureza do poluente introduzido. Os poluentes dos tipos: orgânicos, biodegradáveis, orgânicos recalcitrantes ou refratários, nutrientes, como fósforo e nitrogênio, organismos patogênicos, e metálicos, podem ser introduzidos no corpo hídrico de forma pontual ou difusa. As cargas pontuais são introduzidas por lançamentos individualizados, como os que ocorrem no despejo de esgotos sanitários ou de efluentes industriais. Contudo cargas difusas são assim chamadas por não terem um ponto de lançamento específico e por ocorrerem ao longo das margens dos rios. (BRAGA *et al.*, 2005). Sem dúvida, a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. A economia de água em processos produtivos vem ganhando especial atenção devido ao valor agregado que tem sido atribuído a este bem, através de princípios como consumidor pagador e poluidor pagador, recentemente, incorporados em nossa legislação (KUNZ *et al.*, 2002).

Em contrapartida, a área de membranas tem se desdobrado numa multiplicidade de aplicações que requer abordagens multidisciplinares, envolvendo engenheiros, físicos, químicos e bioquímicos, cientistas de materiais, entre outros. As técnicas de separação por membranas têm crescido de uma ferramenta simples de laboratório a um processo de operações unitárias industriais, com considerável experiência técnica e impacto comercial, sendo, em muitos casos, mais rápidos, mais eficientes e mais econômicos do que as técnicas de separação convencionais (HARBERT *et al.*, 2006; STRATHMANN, 1990).

As membranas podem ser operacionalmente definidas como barreiras seletivas que separam duas fases fluidas. Desta forma, nos processos de separação com membranas, uma corrente de alimentação é separada em duas: concentrado e permeado (OLIVEIRA, 2007).

Muitos materiais têm sido utilizados na produção de membranas. Uma classe de membranas que merece destaque é a composta por materiais híbridos orgânico-inorgânicos, pois nestas pode haver maior sinergismo entre as propriedades individuais de seus componentes. Dentre esses podem ser estudados membranas e filmes de materiais microporosos, como materiais zeolíticos. Nos anos 70 surgiram as primeiras membranas assimétricas, produzidas por inversão de fase. Mais recentemente surgiram as membranas compósitas e as membranas cerâmicas (OLIVEIRA & YOSHIDA, 2006).

O processo de ultrafiltração (UF) é o terceiro processo mais utilizado com a aplicação de membranas, depois da microfiltração e da diálise. Trata-se de um processo baseado na exclusão por tamanho, o qual é capaz de fracionar misturas líquidas, concentrar ou purificar por peneiramento molecular. A ultrafiltração envolve o bombeamento de fluidos da através da membrana, que possui poros entre 10 e 1.000 Å, que irá reter moléculas com massa molar entre 300 e 500.000 Daltons, ou seja, solutos com 0,002 µm a 0,01 µm. Desta forma, esta membrana rejeita açúcares, biomoléculas, polímeros e partículas colidais (1 Dalton é de 1/16 a massa do átomo de oxigênio), permitindo somente a passagem de moléculas menores pelos seus poros (ANADÃO, 2010).

Neste sentido, este estudo fundamenta-se no desenvolvimento de membranas assimétricas porosas de UF, com a transferência de massa ocorrendo, praticamente, a partir de sua estrutura, e tem como objetivo avaliar as propriedades dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos, obtidos a partir de misturas de polietileno-g-anidrido maleico ionizado com hidróxido de alumínio e fosfato de alumínio impregnado com ferro e/ou alumínio, utilizados como membranas compósitas, de acordo com as suas características, no processo de recuperação de metais presentes em efluentes de galvanoplastia.

2. MOTIVAÇÃO

2.1 Consolidar a proposta da banca examinadora da dissertação de mestrado de Cinthya Helena da Silva Souza Rosa, do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFRRJ, para utilização dos compósitos de PE-g-MA/AlPO₄ impregnado ferro e/ou alumínio, como membranas filtrantes.

2.2 Propor um novo material que seja aplicável no tratamento de efluentes gerados em processos de zincagem, no setor galvanoplastia.

3. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um novo material híbrido orgânico-inorgânico, a partir de misturas compósitas de polietileno-g-anidrido maleico ionizado com hidróxido de alumínio e fosfato de alumínio impregnado com sais de ferro e/ou alumínio, passíveis de serem utilizados como membranas filtrantes na recuperação de ferro e zinco, dentro do processo de zincagem.

No desenvolvimento dos novos materiais híbridos, a partir do PE-g-MA como matriz adesiva, e AlPO₄ impregnado com ferro e alumínio, este trabalho teve como objetivos específicos:

0.1 Objetivos Específicos

- a) Ionizar o PE-g-MA com hidróxido de alumínio;
- b) Sintetizar fosfato de alumínio amorfo;
- c) Impregnar o fosfato de alumínio com metais (sais de Fe e/ou Al);
- d) Desenvolver o novo material híbrido, a partir das misturas físicas de PE-g-MA-Al e AlPO₄ puro e/ou impregnado com um ou dois metais (PE-g-MA-Al/AlPO₄; PE-g-MA-Al/AlPO₄-Fe; PE-g-MA-Al/AlPO₄-Al; PE-g-MA-Al/AlPO₄-Fe,Al), na composição de 97/3%, em massa, a partir da utilização de metodologia de “*casting*”.
- e) Caracterizar os materiais híbridos a partir de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR);
- f) Avaliar a cristalinidade dos materiais híbridos a partir de difração de raios-X (DRX);
- g) Avaliar a porosidade dos materiais híbridos a partir de análise textural (ASAP);
- h) Avaliar polaridade dos materiais híbridos a partir da análise de tensão superficial;
- i) Avaliar a morfologia dos materiais híbridos a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- j) Avaliar as propriedades térmicas dos materiais híbridos a partir de termogravimétrica (TGA);
- k) Avaliar a possível aplicação desse material como membrana de filtração e recuperação de metais a partir da interligação dos resultados apresentados pelas técnicas anteriormente citadas.

4. REVISÃO DE LITERATURA

4.1 As Indústrias como Fonte Poluidora de Metais Pesados.

Os metais em concentrações superiores às pré-estabelecidas pelas legislações, inferem em agravos de contaminação e sérios danos à saúde, além de uma série de doenças carcinogênicas e outras atuações no corpo humano, no sistema nervoso central, hepático, renal e ósseo (DENILSON e SILBERGELD, 1988; MAGOSSI e BANACELLA, 1991 SERRA, *et al.*, 1998). Entretanto, toda e qualquer atividade industrial pode gerar resíduos, podendo ser classificados como perigosos pela legislação ambiental (EYER, 1995). Dentre os resíduos perigosos, gerados por atividades industriais, destacam-se os metais pesados (TAKAYANAGUI, 2000).

Os metais pesados são um dos mais importantes contaminantes da água e do solo. Estes contaminantes são descarregados no meio ambiente por várias indústrias, como: químicas, refinarias de petróleo, siderurgia, papel e celulose, processamento de couros, mineração, eletrônica, galvanização e pintura, entre outras. A remoção de metais pesados dos efluentes é de importância crítica, devido à sua alta toxicidade e tendência de se acumular em organismos vivos. Outro agravante dos metais pesados ocorre pela dificuldade de degradação ou destruição desses em ambientes naturais (MUÑOZA *et al.*, 2006).

Dentro do conceito de metal pesado, destaca-se a importância de alguns elementos metálicos com alta densidade e classificados como tóxicos ou nocivos até mesmo em baixa concentração. Metal pesado é um termo generalizado, utilizado para o grupo de metais e semi-metais (metalóides) com densidade atômica maior que $4,0 \text{ g/cm}^3$ (DURUIBE *et al.*, 2007).

As indústrias e potenciais poluidores são obrigados a mitigarem e controlarem as cargas produzidas e agregadas a volumes fixos ou variáveis de águas, podendo somente descartar seus efluentes após enquadramento dentro dos padrões estabelecidos por resoluções, diretrizes e ou leis no âmbito Federal, Estadual e Municipal.

Segundo a Lei 6.938/81 da Constituição Federal do Brasil, em seu artigo 3º, inciso III, a poluição é a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem materiais ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos. E o Parágrafo Único estabelece que: Pessoas físicas ou jurídicas que, de qualquer modo, degradarem reservas ou estações ecológicas, bem como outras áreas declaradas como relevante interesse ecológico, estão sujeitas às penalidades previstas no artigo 14 desta Lei, como perda ou restrição de incentivos e benefícios fiscais concedidos pelo Poder Público; perda ou suspensão de participação em linhas de financiamento em estabelecimentos oficiais de crédito; suspensão de sua atividade, entre outras (BRASIL LEI 6.938/1981).

4.2 Tratamento de Efluentes Industriais.

O tratamento de efluentes visa à liberação de despejos indústrias dentro dos parâmetros que não influam no desenvolvimento natural da fauna e da flora e rios, lagoas e outros corpos aquáticos, tratando cargas poluidoras como: cor, sólidos suspensos, temperatura, pH, produtos químicos orgânicos e inorgânicos, poluição fisiológica e biológica (ROBAINA, 2000).

O cenário atual para tratamento de efluentes contempla uma diversidade de processos e metodologias, que se disponibilizam à purificação de águas. Alguns desses métodos são aplicáveis para altas concentrações de contaminantes, tais como: precipitação química, evaporação, extração por solvente, eletrodeposição, troca iônica e processos de separação por membrana. Entretanto a aplicação eficaz e o custo efetivo dos meios de remoção destes contaminantes em baixas concentrações são muito difíceis (CORDERO *et al.*, 2004). A Tabela 1 apresenta alguns processos de tratamento de efluentes contendo metais pesados.

Tabela 1-Processos de tratamento de efluentes contendo metais pesados.

Processo	Aplicações	Vantagens	Desvantagens
Precipitação Química	Metais	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção de constituintes dissolvidos; - Baixa manutenção; - Baixo custo de operação; - Fácil operação 	<ul style="list-style-type: none"> - Emissões voláteis; - Requer manuseio e armazenamento de reagentes; - Produção de rejeitos; - Difícil remoção seletiva; - Requer aditivos químicos.
Recuperação eletrolítica	Alta concentração	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção de constituintes dissolvidos; - Fácil operação; - Não produz rejeito. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo de investimento, operação e energia; - Difícil remoção seletiva; - Difícil manutenção; - Suscetível à formação de incrustações
Troca iônica	Baixa concentração	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção de constituintes dissolvidos; - Fácil operação; - Não produz rejeito. - Reutilização da água. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo de investimento, operação e energia; - Difícil remoção seletiva; - Difícil manutenção; - Suscetível à formação de incrustações
Osmose inversa	Baixa concentração	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção de constituintes dissolvidos; - Fácil operação; - Não produz rejeito. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo de investimento e operação; - Difícil remoção seletiva; - Difícil manutenção; - Suscetível à formação de incrustações.
Extração líquido-líquido	Alguns metais	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção de constituintes dissolvidos; - Fácil operação; - Não produz rejeito; - Reutilização da água. 	<ul style="list-style-type: none"> - Emissões voláteis; - Alto custo de energia; - Difícil manutenção; - Efluentes adicionais a serem tratados.
Adsorção	Alguns metais	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção de constituintes dissolvidos; - Baixo custo de investimento (exceto resina); - Fácil Operação. 	<ul style="list-style-type: none"> - Possível formação de incrustações; - Odor; - Crescimento de bactérias; - Alto custo de bactérias; - Alto custo de operação; - Requerimento de regeneração ou despejo.

Fonte: (Manual de Tratamento de águas residuárias – CETESB 1993).

4.3 A Galvanoplastia como um Potencial Poluidor.

As atividades de galvanoplastia têm sua aplicação a mais de um século. Sua metodologia básica de processos permanece a mesma, entretanto algumas técnicas de execução e agregados tecnológicos têm aperfeiçoado esse processo, promovendo assim sua perpetuação de forma controlável (CABRAL & MANNHEIMER, 2001). Os processos galvânicos possuem diversos aspectos ambientais que, preocupam quanto à geração de resíduos e impacto ambiental, dentro da cadeia produtiva. Dentre os impactos inerentes ao processo podemos destacar elevado consumo de energia elétrica e de água, geração de emissões atmosféricas derivada dos processos de banhos aquecidos, necessidade de descarte de soluções provenientes do banho de peças com elevadas concentrações de metais pesados dissolvidos etc.

O objetivo da galvanização é evitar a corrosão de peças nos diversos ambientes aos quais ficam expostas à oxidação. O processo consiste em revestimentos metálicos (zinco, cobre, estanho, prata, etc.) sobre a superfície de outro metal, formando uma camada protetora na superfície do metal base (VALENZUELA, 1999).

4.4 Efluentes de Galvanoplastia.

Os efluentes líquidos das indústrias ou dos setores de eletrodeposição, anodização e outros tratamentos de superfícies metálicas são constituídos, principalmente, pelas águas de lavagem de peças que seguem as operações de desengraxe alcalino, decapagem ácida e eletrodeposição (METCALF & EDDY, 1991 apud COSTA *et al.*, 2003). A Tabela 2 mostra a composição média de alguns poluentes comumente encontrados em efluentes de indústrias de galvanoplastia lançados na rede pública de esgotos ou nos corpos d'água, os efluentes das indústrias de tratamento de superfícies podem ocasionar sérios perigos e danos à comunidade. Alguns metais pesados, por exemplo, pelas suas propriedades cumulativas, poderão desencadear, por ingestão, consideráveis riscos à cadeia biológica (COSTA *et al.*, 2003).

Tabela 2 - Composição média de efluentes de indústrias de Galvanoplastia (CETESB/SP).

Parâmetros	Média	Mínimo	Máximo
Temperatura	25	20	28
Cianeto (mg/L)	16,3	0,026	53
Cobre(mg/L)	12,9	0,1	52,5
CromoVI(mg/L)	5,4	0,018	26,6
Cromo total (mg/L)	13,8	0,14	62,5
Ferro (mg/L)	10,1	0,5	42,8
Níquel (mg/L)	9,94	0,05	44,5
Óleo e graxas (mg/L)	98	1	868
pH	5,68	1,6	9,5
Resíduos não filtrável	473	8	2450
Resíduo sedimentável (mg/L)	1,98	0,1	8,5
Sulfato (mg/L)	107	12	650
Zinco (mg/L)	22,3	0,16	260

As indústrias de galvanoplastia ao que tange seus processos promovem despejos hídricos oriundos de suas atividades de produção. Estes despejos acabam por derivar em graves problemas de poluição hídrica devido à presença metais pesados, que acima das concentrações determinadas pela legislação, podem ser tóxicos a todos os seres vivos. A

reciclagem das águas residuárias para fins diversos pode diminuir a demanda de água dos mananciais e minimizar a quantidade de efluentes lançados nas redes públicas de esgotos ou rios. As indústrias de galvanoplastia aportam volumes expressivos de água em seus processos, tornando a reutilização dessas águas uma medida significativa para a economia, dentro do contexto global da empresa. Em muitas indústrias, já é comum o reuso das águas em sistemas de refrigeração, alimentação de caldeiras, lavagens de gases e em lavagens de pisos e equipamentos (BRESAOLA JÚNIOR & CARRARA, 2000). Estes despejos só podem ser realizados dentro de padrões determinados em Normas Técnicas (COSTA *et al.*, 2003).

Existe uma diversidade de técnicas que podem ser aplicadas e permitem, de forma isolada ou conjugada, uma maior ou menor eficiência no tratamento dos efluentes líquidos, de tal modo a se ter a possibilidade de reuso, ou mesmo reciclagem total das águas residuárias, bem como a recuperação de produtos químicos, podendo, portanto, reduzir o volume final dos despejos lançados pelas indústrias. A tecnologia de membranas inclui-se nas técnicas indicadas para o tratamento avançado de efluentes líquidos de galvanoplastia (CARTWRIGHT, 1994 *apud* BRESAOLA JÚNIOR & CARRARA, 2000).

4.5 Processo de Zincagem Eletrolítica Cianídrica.

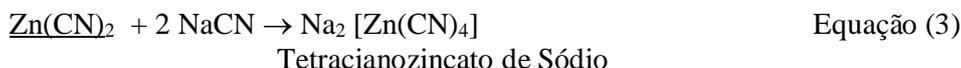
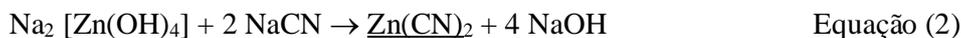
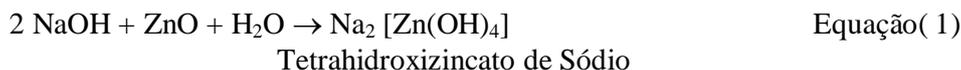
O elemento zinco é vastamente utilizado nos processos galvânicos devido a algumas particularidades que agregam valor a este processo. Tais particularidades se devem ao seu alto poder antioxidante e baixo preço quando comparado ao cobre, níquel, cádmio e cromo. Após o processo de zincagem, as peças, na maioria das vezes, passam pelo processo de cromatização (processo não eletrolítico), em que são mergulhadas em solução de cromato de sódio, formando uma película protetora de cromo-cromato, com aumento da resistência à corrosão. Com esse processo as peças ficam azuis, verde oliva, pretas ou amarelas (SILVA, 1997).

O processo de zincagem possui grande aceitação, visto a sua fácil aplicação, resultando em produtos de valores mais acessíveis quando comparado a outros tipos de revestimento (ADHOUM *et al.*, 2004). Existem dois tipos de zincagem. A aplicação da camada de zinco pode ser realizada eletroliticamente (podendo ser ácida ou alcalina), ou quimicamente (zincagem a fogo em temperaturas entre 430 e 460 °C). Portanto, quando há a probabilidade da peça sofrer deformações, sob aquecimento, realiza-se a zincagem eletrolítica (SATO, 1994). Na zincagem eletrolítica, controlam-se a espessura e a homogeneidade da camada depositada pela densidade de corrente utilizada (A/dm²). A zincagem térmica (a fogo ou galvanização) é mais usada em peças de grande porte, onde não há necessidade de um controle da camada depositada (botijão de gás, pontes, etc) (SILVA, 1997).

A atividade de galvanoplastia, em específico a de zincagem eletrolítica cianídrica, é considerada crítica ambientalmente, principalmente devido aos elevados volumes de efluentes gerados, decorrentes da contaminação dos banhos contendo cianeto, que precisam ser descartados, e também da água de lavagem das peças, em etapas intermediárias entre as diversas operações do processo (COUTINHO, 2007).

A zincagem eletrolítica cianídrica é a mais utilizada industrialmente. Ela tem ótimo poder de penetração, formando um depósito compacto, de granulometria fina e de bom aspecto. Em razão do alto poder complexante do cianeto, este é um banho isento de impurezas, seja pela complexação dos íons metálicos estranhos ao processo ou pela formação de hidróxidos insolúveis que se depositam. Além, disso, esse tipo de banho tem ótimo poder desengraxante (pH muito básico) (SILVA, 1997).

De acordo com o processo de zincagem cianídrica, as reações que ocorrem para a formação de um complexo de Tetracianozincato $[\text{Zn}(\text{CN})_n]^{-(n-2)}$, usando os reagentes ZnO, NaCN e NaOH, em meio aquoso, são:



O complexo predominante que envolve zinco e cianeto nas condições características de efluentes industriais é o $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ (SHARPE, 1976 *apud* RIANI *et al.*, 2007). Na faixa de pH entre 6 e 8 ocorre a formação de um complexo de coloração branca e insolúvel. Em pH menor que 6 ou em soluções diluídas, o zinco se apresenta quase que totalmente dissociado do cianeto.

Em relação ao ferro, os estados de oxidação que formam cianocomplexos são +2 e +3, e o número de coordenação preferencial é 6 (SHARPE, 1976 *apud* RIANI, 2007). Os complexos mais importantes são os ânions hexacianoferrato (II) ou ferrocianeto, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e o hexacianoferrato (III) ou ferricianeto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (SHARPE, 1976 *apud* RIANI, 2007). A transferência de elétrons entre estes íons é muito rápida (BONAN, 1992). Os ferrocianetos podem formar compostos mistos, insolúveis, presentes na faixa de pH 2-11 (BONAN, 1992):



A presença de ferro nos efluente do processo de zincagem eletrolítica cianídrica se deve à etapa de decapagem de peças, na qual estas são submetidas aos banhos de solução de ácido clorídrico, originando assim a formação de um sal FeCl_2 e/ou FeCl_3 . Segundo Pereira e colaboradores (2008) a maioria da ocorrência do ferro em efluentes de galvanoplastia se dá como Fe(II) e não como Fe(III). Assim como nas discussões da remoção do zinco, entende-se que o ferro também esteja complexado.

4.6 Atuações e Interferências do Zinco.

O elemento zinco faz parte da dinâmica que envolve o ar, solo, água e conseqüentemente todos os níveis tróficos da cadeia alimentar exercendo um importante papel no crescimento, desenvolvimento e função de todas as células vivas. Uma significativa fração de zinco é inserida no ambiente por derivações de atividades humanas, como mineração, purificação do zinco entre outras. O resíduo das indústrias químicas, o esgoto doméstico e o lixiviado de solos contendo zinco podem transportar zinco para as águas, porém, em altas doses, o zinco pode ser tóxico, pois se acumula no fígado, pâncreas, próstata, suco pancreático e líquido seminal (AZEVEDO & CHASIN, 2003; HOUSSAY, 1969). Entretanto, é importante ressaltar que a exposição excessiva ao zinco é relativamente incomum por que este metal não é acumulativo no organismo. Para que se caracterize uma intoxicação é necessária a ingestão de altas doses de zinco (UNDERWOOD, 1977).

4.7 Atuações e Interferências do Ferro.

O ferro (do latim *ferrum*) é o segundo metal mais abundante da crosta terrestre e o quarto elemento mais encontrado, depois do oxigênio, silício e alumínio (E-ESCOLA, 2008). Este metal aparece principalmente em águas subterrâneas devido à dissolução do minério pelo gás carbônico da água (GUYTON, 1988 *apud* Furtado, 2007). O ferro, apesar de não se constituir em um metal tóxico, traz diversos problemas para o abastecimento público de água, pois a presença dele na água produz cor e dá sabor à água, provocando manchas em roupas e utensílios sanitários. Também traz o problema do desenvolvimento de depósitos em canalizações e de ferro-bactérias, provocando a contaminação biológica da água na própria rede de distribuição. Por estes motivos, o ferro constitui-se em padrão de potabilidade (GUYTON, 1988 *apud* Furtado, 2007).

4.8 Processos de Sorção.

Sorção é um termo geral que inclui adsorção e absorção. Adsorção é o processo de concentração de uma substância em uma superfície ou interface, absorção é o processo de acumulação pela interpenetração de uma substância em outra fase (WEBER, 1972; PERRY, 1973 *apud* COSTA *et al.*, 2003).

A adsorção de uma solução em um sólido ocorre como resultado das propriedades características para um dado sistema sólido-solvente-soluto, ou a combinação desses. É necessário distinguir os diversos tipos de forças que agem no fenômeno de adsorção. Esse fenômeno superficial pode ser devido a forças hidrofóbicas, atração elétrica entre o soluto e o adsorvente, forças de van der Waals ou simplesmente produto de uma reação química entre o soluto e o sorvente (WEBER, 1972 *apud* COSTA *et al.*, 2003).

O uso de materiais sorventes alternativos na remoção de íons metálicos de soluções aquosas tem sido objeto de estudo nos últimos anos. Alguns estudos utilizam materiais alternativos no tratamento de águas e efluentes industriais. Materiais de origem mineral (zeólitas, bentonitas, caulinita, diatomita, etc.) possuem a capacidade de remover íons metálicos do meio aquoso podendo ser utilizados no tratamento de águas. Subprodutos industriais de origem mineral (argilas, pirita, dolomita, arsenopirita, etc) também já foram avaliados na remoção de íons metálicos tóxicos de soluções aquosas (COSTA *et al.*, 2003).

4.9 Híbridos Orgânico – Inorgânicos.

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos e compósitos diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes. Os híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, resultando em materiais macroscopicamente homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro. Os materiais compósitos são constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas, não necessariamente orgânicas e inorgânicas, usualmente combinadas em escala macroscópica, em proporções razoáveis maiores que 5% (JOSÉ & PRADO, 2005).

Tanto os híbridos orgânico-inorgânicos, quanto os compósitos constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância (JOSÉ & PRADO, 2005).

Nos últimos anos, tem aumentado significativamente o número de artigos publicados e patentes, tratando de materiais macro, micro ou nano-estruturados cada vez mais sofisticados e enfocando os métodos de síntese e aplicações diretas (CASTELVETRO & DE VITA, 2004). Esses materiais apresentam imenso potencial de aplicação em uma variedade de tecnologias avançadas, que vão desde materiais estruturais que incluem matrizes para compósitos de alta performance e materiais funcionais, até suporte para catálise, sensores e vidros ativados (GUIZARD *et al.*, 2001; SHARP, 1998; MESSORI *et al.*, 2002, FRINGS *et al.*, 1998). As propriedades mecânicas, coesivas, adesivas, elétricas, óticas, fotoquímicas, catalíticas e magnéticas desses novos materiais híbridos são muitas vezes obtidas a partir de uma combinação sinérgica ou totalmente novas em relação aos seus componentes individuais. Além disso, a possibilidade de controlar a forma, morfologia e estrutura das fases em escala nanométrica constitui uma vantagem adicional (PYUN *et al.*, 2001).

Entre as muitas aplicações possíveis para os materiais orgânico-inorgânicos destacam-se as membranas, com diferentes composições e propriedades. Existe também o projeto de carga positiva em membranas híbridas. Este tipo de membrana é amplamente necessário em algumas ocasiões importantes como a retenção de íons multivalentes, onde sua exploração é muito significativa na recuperação de metais valiosos, a partir do efluente da indústria de metalização (WU *et al.* 2003). Algumas idéias anteriores de se usar membrana híbrida com carga positiva foram publicadas por Kogure e colaboradores (KOGURE *et al.*, 1997).

A produção de materiais com fases inorgânicas submicroscópicas inseridas em uma matriz polimérica pode ser alcançada através da síntese de nanocompósitos, também chamados de híbridos orgânico-inorgânicos (BRENNAN *et al.*, 1994; HENCH *et al.*, 1997; WEN *et al.*, 1996; ORÉFICE *et al.*, 1997). O tipo de organização estrutural em materiais híbridos sintéticos se assemelha em grande extensão, a estrutura presente em alguns tecidos vivos, como o osso, onde o constituinte inorgânico (hidroxiapatita carbonatada) e entidades orgânicas, como o colágeno, interagem em diminuta escala, formando nanofases ligadas entre si por ligações químicas de primeira ordem (HENCH, 1994 *apud* PEREIRA *et al.*, 1999). Assim, a ciência e tecnologia relacionada com híbridos orgânico-inorgânicos potencialmente podem ser aplicadas à preparação de uma nova classe de materiais semelhante estruturalmente a tecidos vivos (nanocompósitos polímero-cerâmicos) para aplicações médicas e odontológicas (PEREIRA *et al.*, 1999).

Pereira e colaboradores em seu trabalho de “Novos Biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos” propôs o desenvolvimento de novos biomateriais que apresentem níveis controláveis de reatividade, a partir da combinação, a nível nanométrico ou molecular, de fases poliméricas e inorgânicas. Seus resultados mostraram que o grau de reatividade dos materiais pode ser controlado através da manipulação de fatores estruturais como a densidade de ligações cruzadas, proporção das fases, densidade e composição da fase inorgânica, entre outros (PEREIRA *et al.*, 1999).

4.10 Fosfato de Alumínio.

Sólidos inorgânicos não-cristalinos, e hidratados, são em grande parte negligenciados devido a pouca compreensão de suas complexas propriedades físico-químicas e estruturais. Entretanto, estes materiais têm despertado muito interesse em função de suas propriedades e comportamento. Do ponto de vista tecnológico e científico tais materiais têm recebido grandes investimentos, como o fosfato de alumínio amorfo (AIPO₄). Recentemente tem existido um aumento no número de pesquisas sobre este material de peculiaridades estruturais, que pode ser aplicado em um vasto campo de tecnologias inovadoras (ROSSETO

et al., 2006). Aluminofosfatos (fosfatos de alumínio ou AlPO_4) são resistentes a ataques químicos e estáveis a altas temperaturas. Esses aluminofosfatos (AlPO_4), os quais apresentam elevada área específica, estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica, primeiramente foram sintetizados para serem utilizados no craqueamento catalítico de gasóleo, devido as suas excelentes propriedades físicas, e são sugeridos para utilização como promissores suportes catalíticos e adsorventes. Este material tem sido usado também como suporte para imobilização de enzimas e como pigmento branco (assim como o óxido de titânio) (GUTIÉRREZ-MORA *et al.*, 2006; KEARBY, 1961; CAMPELO *et al.*, 2003; ROSSETO *et al.*, 2006; PENG, 2002).

O AlPO_4 possui densidade de cerca de $2,5 \text{ g/cm}^3$ e é quimicamente compatível com muitos metais, sendo muito utilizado com a maioria das cerâmicas contendo sílica e alumina (GUTIÉRREZ-MORA *et al.*, 2006). A estrutura do fosfato de alumínio encontra-se em camadas, onde sua superfície possui grupos P-OH e Al-OH, como comprovado por Itoh e colaboradores (ITOH *et al.*, 1989), pela adsorção de amônia e piridina na superfície do AlPO_4 . A região interna dessa estrutura contém grupos O-Al-O e Al-O-P. Os modelos para a formação da estrutura do aluminofosfato são baseados em estruturas uni, bi e tridimensionais (Figura 1), formando um complexo (BAUTISTA *et al.*, 2006; TANAKA & CHIKAZAWA, 2000; ROSSETO *et al.*, 2006; SNOEYINK *et al.*, 2003).

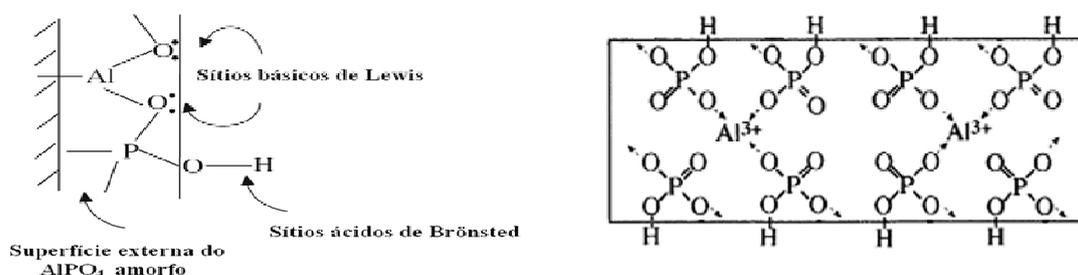


Figura 1 - Modelo da estrutura do complexo formado pelo fosfato de alumínio com seus sítios ácidos e básicos (BAUTISTA *et al.*, 2006; TANAKA & CHIKAZAWA, 2000).

Ao contrário das zeólitas, os aluminofosfatos não têm capacidade de troca iônica, pois possuem carga estrutural balanceada, porém a incorporação de íons polivalentes pode ocupar sítios dos AlPO_4 , alterando seu comportamento sólido (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001).

4.11 Modificação do Fosfato de Alumínio.

Normalmente utiliza-se a técnica de impregnação para se obter a modificação química dos adsorventes. Esta técnica foi utilizada por Chen (CHEN *et al.*, 1979) para incorporar fósforo e magnésio à zeólita HZSM-5. Para isto esses pesquisadores usaram soluções aquosas de ácido fosfórico e de acetato de magnésio (COSTA, 1991). O método de impregnação envolve três etapas na sua forma mais simples, são elas: o contato do suporte com a sua solução impregnante por certo período de tempo; a secagem do suporte para remover o líquido absorvido; a ativação por calcinação, redução ou outro tratamento.

O fosfato de alumínio já foi modificado por vários íons como o Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- e SO_4^{2-} , revelando que estes íons afetam a atividade catalítica deste material. Embora o fosfato modificado não seja completamente esclarecido em relação a sua estrutura superficial e propriedades, estudos revelam a possibilidade de alternância das multicamadas do AlPO_4 (TANAKA & CHIKAZAWA, 2000).

4.12 Polietileno.

A fabricação do polietileno convencionalmente ocorre a partir do monômero etileno (C_2H_4), que se encontra no estado gasoso. Nessa reação, a dupla ligação em cada molécula de etileno sofre cisão homolítica e dois dos elétrons originalmente formadores da dupla ligação covalente são usados para formar uma nova ligação simples C — C com duas outras moléculas de etileno, de forma a se obter macromoléculas de massa molar elevada (polímero), vide Figura 2 (COUTINHO, 2003).

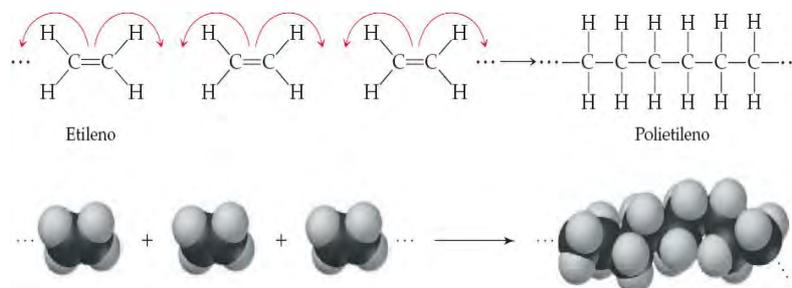


Figura 2 - Representação da estrutura química do Polietileno.(FELDMAN. 1996)

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em ziguezague (DOAK, 1986).

O polietileno possui uma macroestrutura conhecida como esferulítica. A parte cristalina é constituída de moléculas regularmente organizadas dentro de lamelas, tal como mostrado na Figura 3.

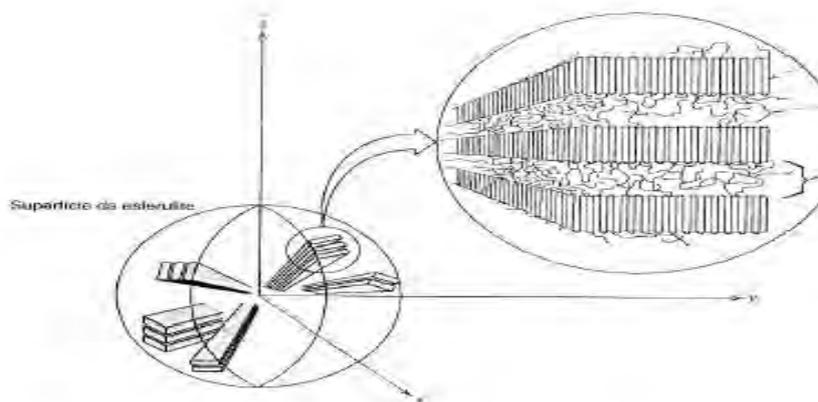


Figura 3 - Representação de uma estrutura esferulítica (FRIED Jr., 1982 *apud* TORRES 2003)

Os tipos de polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente

cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C esses polímeros são baixa solubilidade em todos os solventes. Entretanto, dois fenômenos podem ser observados (NEVES, 1999):

- Interação com solventes orgânicos, sofrendo inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou, com o tempo, completa degradação do material;
- Interação com agentes tensoativos, resultando na redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial.

Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto a presença de aditivos pode ser agressiva. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos (COUTINHO *et al.*, 2003):

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE);
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE);
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE);
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE);
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE).

4.13 Polietileno de Alta Densidade.

Segundo Montenegro e colaboradores (2002), o polietileno de alta densidade (PEAD) é um material termoplástico branco e opaco derivado do eteno. Apresenta alta resistência a produtos químicos e solventes e tem uma baixa permeabilidade a gases e vapores (MONTENEGRO *et al.*, 2002).

O PEAD é linear e altamente cristalino (acima de 90%) (Figura 4), pois apresenta um baixo teor de ramificações. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal. Sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132 °C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm³. A massa molar média fica na faixa de 50.000 a 250.000 (BILLMEYER, 1984; ODIAN, 1991).

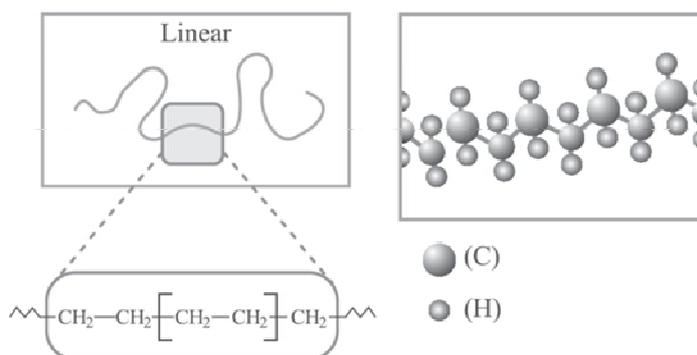


Figura 4 - Representações esquemáticas da estrutura do PEAD (COUTINHO *et al.*, 2003).

A orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas desse polímero. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não-orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias, aumentando, conseqüentemente, a rigidez do polímero (DOAK, 1986).

Em geral, o PEAD exibe baixa reatividade química. As regiões mais reativas das moléculas de PEAD são as duplas ligações finais e as ligações CH terciárias existentes nas ramificações. O PEAD é estável em soluções alcalinas de qualquer concentração e em soluções salinas, independente do pH, incluindo agentes oxidantes, como KMnO_4 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; e não reage com ácidos orgânicos, HCl ou HF . Soluções concentradas de H_2SO_4 (> 70%), sob elevadas temperaturas reagem vagarosamente com PEAD, produzindo sulfo-derivados (MILES & BRISTON, 1965 *apud* COUTINHO 2003).

Em temperatura ambiente, o PEAD não é solúvel em nenhum solvente conhecido, apesar de muitos solventes, como o xileno, por exemplo, causarem um efeito de inchamento. O PEAD é relativamente resistente ao calor e sob altas temperaturas ele se dissolve em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (DOAK, 1986; COWIE, 1991). A linearidade das cadeias e conseqüentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes e as forças intermoleculares (van der Waals) possam agir mais intensamente; e conseqüentemente, que a cristalinidade seja maior do que no caso do PEBD. A cristalinidade sendo maior acarretará em temperaturas de fusão mais altas (GUITIÁN, 1995).

Devido à cristalinidade e à diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, filmes de PEAD (obtido via catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips), apresentando baixa espessura, são translúcidos e menos transparentes do que o PEBD (obtido via radicais livres), que apresenta menor cristalinidade (COUTINHO *et al.* 2003). As características mecânicas e elétricas do polietileno de alta densidade são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD (DOAK, 1986).

Propriedades	Altamente linear	Baixo grau de ramificação
Densidade, g/cm^3	0,962 - 0,968	0,950 - 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão $^{\circ}\text{C}$	128 - 135	125-132
Temperatura de fragilidade, $^{\circ}\text{C}$	-140 - -70	-140 - -70
Condutividade térmica, $\text{W}/(\text{m.K})$	0,46 - 0,52	0,42- 0,44
Calor de combustão, kJ/g	46,0	46,0
Constante dielétrica a 1 MHz	2,3 - 2,4	2,2-2,4
Resistividade superficial,	1015	1015
Resistividade volumétrica, m	1017 - 1018	1017 - 1018
Resistência dielétrica, kV/mm	45 - 55	45 - 55
Ponto de escoamento, MPa	28 - 40	25 - 35
Módulo de tração, MPa	900 - 1200	800 - 900
Resistência à tração, MPa	25 - 45	20 - 40
No ponto de escoamento	5 - 8	10 - 12
No ponto de ruptura	50 - 900	50 - 1200
Brinell, MPa	60 - 70	50 - 60
Rockwell	R55, D60 - D70	
Resistência ao cisalhamento MPa	20 - 38	20 - 36

4.14 Modificação do Polietileno.

Em sistemas poliméricos que possuam misturas imiscíveis ocorre a formação de mais de uma fase e pode apresentar compatibilidade parcial ou incompatibilidade total interfacial. Os componentes da mistura podem ser poliméricos ou não (MANO, 1999).

Para a obtenção de melhores propriedades em compósitos, é necessário haver afinidade entre a matriz e o reforço para melhorar a adesão interfacial entre ambos os componentes. Quando isso não acontece, uma das alternativas é modificar um dos componentes da mistura ou mais de um dos componentes (KAPULSKIS *et al.*, 2005). Uma melhor adesão interfacial entre os componentes dos compósitos pode ser conseguida fazendo o tratamento do componente estrutural com um agente compatibilizante (HOTTA & PAUL, 2004).

A modificação química de poliolefinas é um importante método para expandir as aplicações destes materiais, agregando valor, a partir da melhoria de algumas propriedades. A modificação das poliolefinas pode ser realizada através da graftização desses polímeros com o anidrido maleico, via radical livre, na presença de um iniciador. Como exemplo, pode-se adicionar uma pequena quantidade de anidrido maleico, o qual apresenta miscibilidade em poliolefinas (ROSA, 2008).

Poliolefinas graftizadas têm sido amplamente usadas como agentes compatibilizantes para melhorar a interação interfacial entre componentes de uma mistura física, como polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA), maximizando suas propriedades físicas. A funcionalização dessas poliolefinas pode ser realizada em solução, em fusão ou no estado sólido, transformando-as em polímeros mais polares (HOTTA & PAUL, 2004; KAPULSKIS *et al.*, 2005). A Figura 5 mostra a reação de funcionalização, que pode ser realizada a partir do processo de fusão de uma mistura polimérica, ou por reação do polímero em solução, na presença de um peróxido orgânico (JIANG *et al.*, 2003).



Figura 5 - Representação da reação de funcionalização do polietileno (ROSA, 2008).

4.15 Membranas.

Nos últimos anos, as membranas e as técnicas de separação por membranas têm crescido de uma ferramenta simples de laboratório a um processo industrial (Figura 6), com considerável experiência técnica e impacto comercial. “De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases” (HARBERT *et al.*, 2006).

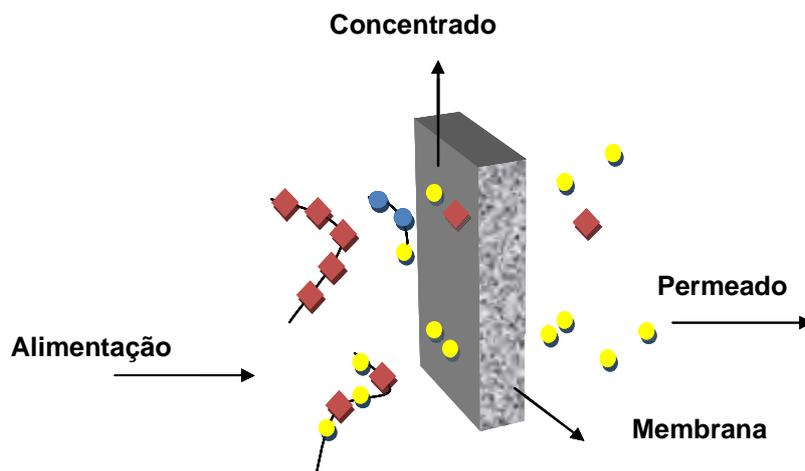


Figura 6 – Esquema de funcionamento de uma membrana. ESTA FOI CRIADA POR MIM, A EFEITO ILUSTRATIVO COMO EM OUTRAS DISSERTAÇÕES CONSULTADAS.

Atualmente, as membranas são utilizadas em larga escala na produção de água potável, a partir da água do mar, através da técnica de osmose reversa; no tratamento de efluentes industriais e na recuperação de componentes valiosos, através da eletrodialise; no fracionamento de macromoléculas em solução, das indústrias de alimentos e de medicamentos, a partir da técnica de ultrafiltração, na remoção de uréia e outras toxinas do sangue, através de diálise, em um rim artificial, e etc. Embora os tratamentos médicos usando processos de filtração por membrana possam ser muito diferentes em seu modo de funcionamento, nas estruturas utilizadas como barreiras de separação, e na condução forças motrizes utilizadas para o transporte de diferentes componentes químicos, as diversas técnicas de separação por membranas têm várias características em comum que as tornam atraentes como uma ferramenta de separação (STRATHMANN, 1990).

Em muitos casos, processos de separação por membrana (PSM) são mais rápidos, mais eficientes e mais econômicos do que as técnicas convencionais de separação. Na separação com membranas, o processo é normalmente realizado à temperatura ambiente, permitindo que soluções sensíveis à temperatura possam ser tratadas sem que os componentes sejam danificados ou quimicamente alterados. Isso é importante para as indústrias de alimentos e de medicamentos, como também para a obtenção produtos biotecnológicos. As membranas podem ser obtidas "sob medida" para que suas propriedades sejam ajustadas para uma separação específica (STRATHMANN, 1990). A classificação das membranas em virtude de sua morfologia pode ser dividida em simétricas e assimétricas e estas podem ser subdivididas quanto a sua porosidade como mostrado na Figura 7 (HARBERT *et al.*, 2006).

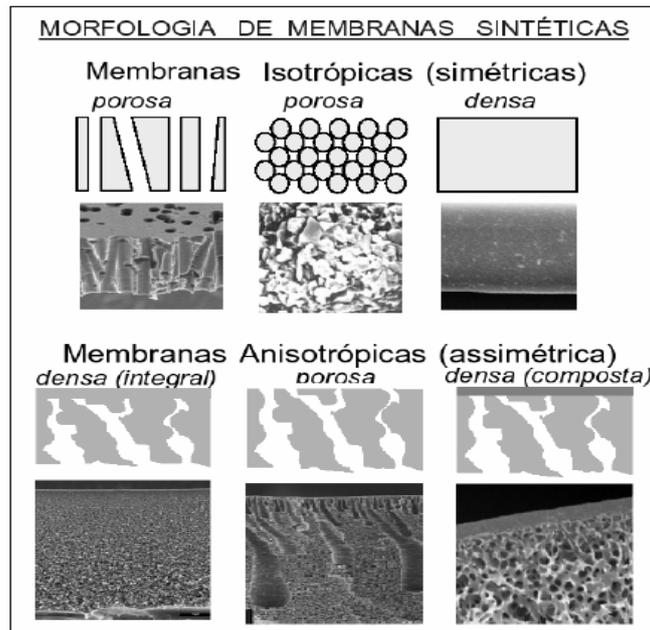


Figura 7 - Representação esquemática dos tipos de membranas quanto à (HARBERT *et.al.*,2006)

As membranas simétricas podem ser densas ou porosas, sendo que as porosas apresentam porosidade uniforme ao longo de sua espessura. Por sua vez, as membranas assimétricas apresentam um gradiente de porosidade ao longo de sua espessura, podendo ser totalmente porosas ou formadas por dupla camada constituída de uma parte densa, responsável pela seletividade, e outra porosa que funciona como suporte, estas membranas são denominadas assimétricas integrais. Quando a camada superior da membrana e o suporte poroso são feitos por materiais diferentes, a membrana é denominada composta. Como citado acima os PSM são diferenciados pela estrutura da membrana que determina o mecanismo de separação e conseqüentemente sua aplicação (LOPES, 2006). A escolha do sistema de membranas ocorre a partir do tipo de aplicação, devendo-se considerar a porosidade e o coeficiente de retenção da membrana (HARBERT *et al.*, 2006).

4.16 Processo de Separação por Membranas.

A propriedade fundamental explorada é a capacidade de uma membrana para controlar a taxa de permeação de espécies químicas. Em aplicações decorrentes da separação, o objetivo é permitir que um componente de uma mistura possa permear a membrana livremente, enquanto há o impedimento de permeação de outros componentes (BAKER, 2004; STRATHMANN, 1990).

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser utilizados em diversos tipos de separação, com algumas vantagens sobre os processos usuais de separação, tais como a baixa demanda energética, melhor qualidade dos produtos finais e maior flexibilidade operacional. Os processos com membranas podem promover a separação sem que haja mudança de fase dos componentes, o que significa uma considerável economia de energia (LOPES, 2006).

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência no processo de separação. Desta forma, a aplicação das membranas é função de sua microporosidade. Os principais processos industriais de filtração (F) utilizam membranas adequadas para serem utilizadas em microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm (100 e 10.000 nm) sendo, portanto, processos indicados para a retenção de materiais em suspensão e emulsão. Como as membranas de microfiltração (MF) são relativamente abertas, as pressões trans-membrana empregadas como força motriz para o transporte, são pequenas, não ultrapassando 3 bar. A ultrafiltração é um processo de separação por membranas, utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. As membranas para ultrafiltração (UF) possuem diâmetro dos poros entre 1 e 100 nm sendo, portanto, mais fechadas do que as membranas de microfiltração. Para separação de gases, deve-se ter um diâmetro dos poros inferior a 1 nm. Já em membranas para o processo de nanofiltração (NF) o diâmetro dos poros deve ser compreendido entre 0,5 e 2 nm. A osmose Inversa (OI) é um processo de separação com membranas usado quando se deseja reter solutos de baixo peso molecular tais como, sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas. A diferença entre OI e UF está no tamanho do soluto retido, por este motivo as membranas de OI devem ser mais fechadas apresentando, portanto, uma maior resistência a permeação (HARBERT *et al.*, 2006).

4.17 Características de Membranas.

As características mais importantes das membranas envolvem a espessura, o diâmetro dos poros (seletividade), a permeabilidade à água e a porosidade. Outras características mencionadas são os fluxos de permeado e as resistências térmica, química e mecânica.

A porosidade não deve ser confundida com o tamanho dos poros, pois trata-se da relação entre a parte sólida e os poros da membrana ou a “quantidade de vazios” em sua estrutura (porosidade global). A porosidade pode ser relativa à parte filtrante da membrana (pele filtrante) e, nesse caso, é expressa em poros/cm^2 (densidade dos poros). Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. A determinação do diâmetro de poros da membrana assume grande importância para sua caracterização (RIBEIRO, 2005). A Figura 8 representa a relação entre a força motriz, a morfologia e a seletividade da membrana (HARBERT *et al.*, 2006).

5. MATERIAL E MÉTODOS

Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

- Ácido Ortofosfórico P.A., 85%, $\rho = 1,71$ kg/L; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Álcool Etílico Comercial Hidratado 92,8%; Distribuidora Montenegro, Açúcar, Álcool e Cereais LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Álcool Etílico P.A. 95%, $\rho = 0,81$ kg/L; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Cloreto de Alumínio Hexahidratado Puríssimo, PM = 241,43; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Cloreto Férrico Hexahidratado P.A., PM = 270,30; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Hidróxido de Amônio P.A. 24%, $\rho = 0,91$ kg/L ; ISOFAR Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Hidróxido de Alumínio PA, PM=78% Vetec.
- Polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico – Polybond 3009, densidade a 23 °C: 0,95 g/cm³, nível de anidrido maleico: 4,0% peso, ponto de fusão: 127 °C.
- Xileno P.A. 98,5%, $\rho = 0,863$ kg/L; ISOFAR INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA, Rio de Janeiro, RJ.

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Agitador mecânico FISATOM, modelo 713D, série 652014.
- Balança digital GEHAKA, modelo BG440, com sensibilidade de 0,001 g.
- Bomba de vácuo FABBE, modelo 141, tipo 2 VC, nº EL018.
- Difratorômetro de raios-X (DRX), RIGAKU, modelo MINI FLEX II.
- Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), *THERMO NICOLET*, modelo 6700 FT-IR
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX), RIGAKU, modelo RIX3100.
- Estufa FANEM, modelo 002CB.
- Medidor de Área Superficial (ASAP), *MICROMERITICS*, modelo ASAP 2020.
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), *CAMBRIDGE INSTRUMENT LTD*, modelo Stereos Scan 200.
- Mufla VULCAN 3-550, 50/60Hz.
- pHmetro HANNA, modelo HI8514.
- Placa de aquecimento com agitação FISATOM, modelo 752^a, série 628544.
- Analisador Termogravimétrico (TGA), *TA Instruments*, modelo SDT 2960.

A metodologia utilizada na obtenção dos materiais precursores e na obtenção das membranas é mostrada na Figura 9, que compreende todas as atividades desenvolvidas no presente estudo.

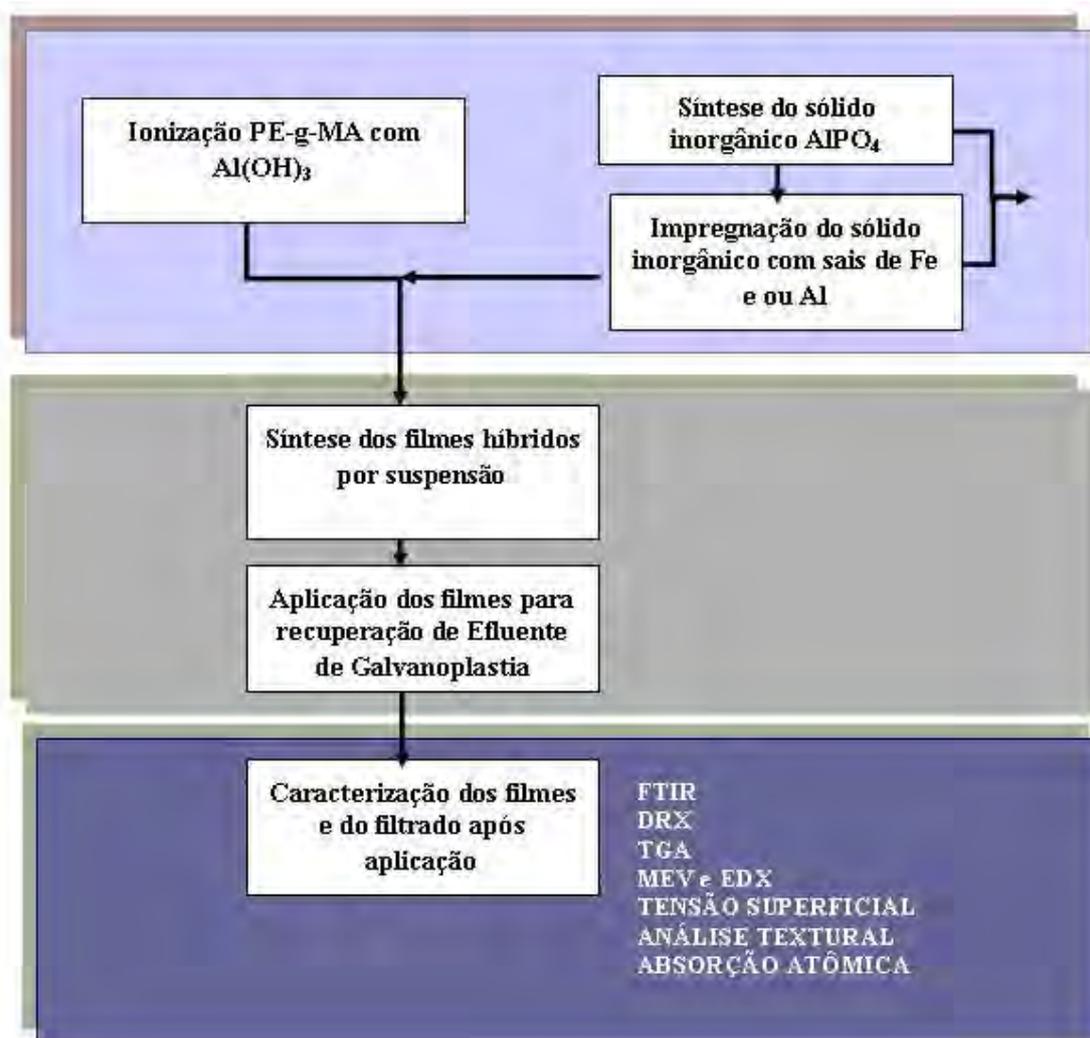


Figura 9 - Etapas da metodologia aplicada para síntese e aplicação dos materiais híbridos.

5.1 Ionização do PE-g-MA.

Amostras de PE-g-MA ionizado (Figura10) foram obtidas a partir de duas metodologias, ambas utilizando o PE-g-MA (Polybond 3009, MFI = 2,4192 g/10 min, com \pm 4,0% de anidrido maleico). Na metodologia (1) a amostra de PE-g-MA, sob a forma de pellet, foi ionizada com Al(OH)_3 , na concentração de 10% m/v, cujo solvente foi a água. A ionização dos grupos de anidrido maleico graftizados às cadeias de PEAD (PE-g-MA) foi realizada a partir da solubilização de 10 g da amostra em 200 ml de xileno, a quente e sob refluxo, durante aproximadamente 30 minutos. Após esse limite de tempo foi adicionada, bem lentamente, 10 ml da solução de Al(OH)_3 à solução de PE-g-MA/xileno e manteve-se o refluxo por mais 2 horas a fim de hidrolisar os grupos de anidrido maleico presentes nas

cadeias e ionizar os grupos de anidrido com o alumínio. Após duas horas cessou-se a agitação e o aquecimento (Figura.10-a), a solução obtida foi lavada, a vácuo, com acetona para precipitação do polímero e remoção de resíduos de solvente e hidróxido de alumínio (Figura.10-b). O produto final foi colocado em um becher e deixado em estufa por 2 a 3 dias (Figura.10-c), até peso constante e não apresentar mais o odor de xileno (Figura.10-d) (JIANG *et al.*, 2003).

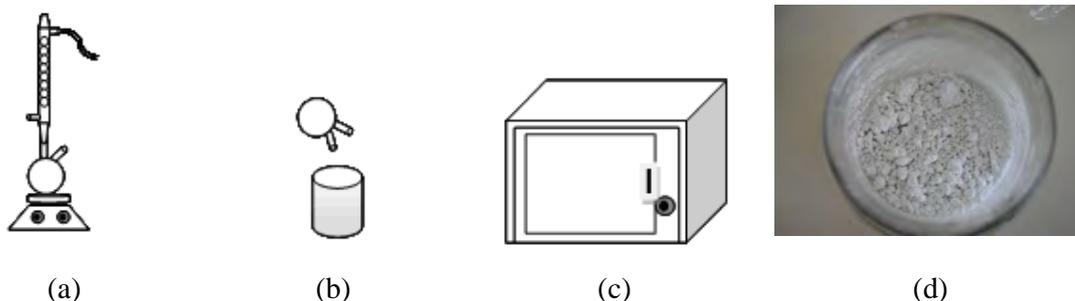


Figura 10 - Etapas da ionização do PE-g-MA com $\text{Al}(\text{OH})_3$, onde (a) amostra sendo solubilizada em refluxo, (b) lavagem da amostra com acetona, (c) secagem da amostra e (d) amostra após secagem.

A metodologia (2) seguiu praticamente todos os passos da metodologia (1), exceto pela forma física da amostra de PE-g-MA durante o processo de ionização. A forma física da amostra de PE-g-MA, caracterizada como pó, foi decorrente do processo de moagem dos *pellets* em moinho de facas, a fim de facilitar a solubilização e a ionização da amostra. As amostras obtidas por meio das metodologias (1) e (2), após a secagem foram identificadas com o número do experimento e foram levadas às análises de FTIR e DRX. A Figura 11 pressupõe a reação do hidróxido de alumínio com o PE-g-MA. A Figura 12 mostra o material polimérico PE-g-MA, sob a forma de pellets e pó.

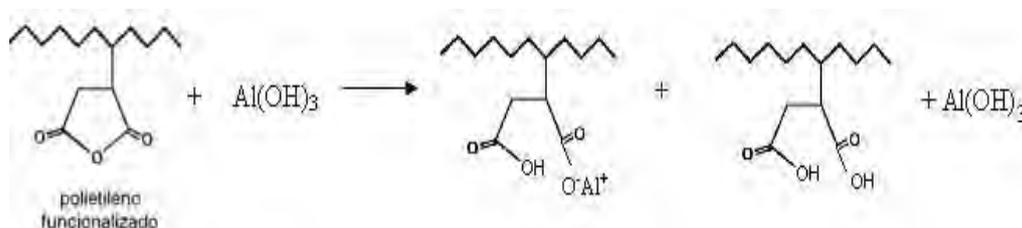


Figura 11 - Reação de ionização do PE-g-MA com $\text{Al}(\text{OH})_3$ (JIANG *et al.*, 2003).



Figura 12 - Amostras de PE-g-MA sob a forma de pellets e pó, antes da ionização com hidróxido de alumínio.

5.2 Síntese do Fosfato de Alumínio.

A síntese do fosfato de alumínio amorfo foi obtida a partir de duas etapas (ROSA, 2008). A primeira etapa (Figura 13) ocorre com a solubilização de 39,5 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em etanol, a temperatura ambiente e agitação constante. Após a total solubilização do sal de alumínio, adicionou-se 10,5 ml de H_3PO_4 . Esta solução foi resfriada a $0\text{ }^\circ\text{C}$ e mantida por 24 horas (Figura 13-b). Nessa primeira etapa o pH se estabilizou em 1,6 o que é justificado devido a dissociação do ácido fosfórico (Equação (4)) no meio reacional, onde os íons alumínio existem como Al^{3+} hidratado.



(a)

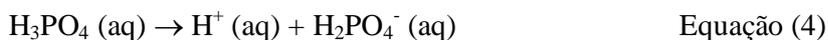


(b)



(c)

Figura 13 - Representação das etapas de formação do gel do fosfato de alumínio (a) solubilização do AlCl_3 ; (b) solução de $\text{AlCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ e resfriamento a $0\text{ }^\circ\text{C}$; (c) neutralização da solução com NH_3OH .



Na segunda etapa de síntese do AlPO_4 (Figura 14) ocorre a formação de um gel devido a adição de hidróxido de amônia concentrado, o qual provoca a elevação do pH de 1,6 para 6,0. A medida que o pH se eleva ocorre a desprotonação do alumínio, iniciando a formação das espécies poliméricas, como visto na equação 5 (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001; ROSA, 2008).



O gel formado foi lavado e filtrado a vácuo com álcool etílico comercial e seco em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas (MACHADO Jr., 1997). Os aglomerados secos foram

desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de material pulverulento. Por fim, o pó branco resultante foi calcinado a 350 °C durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, onde os resíduos de reagentes foram eliminados por sublimação e obtenção do produto final, como mostrado na Figura 14-b (BAUTISTA *et al.*, 2006).



Figura 14 - (a) gel formado após a neutralização da amostra; (b) AlPO_4 puro após calcinação.

Segundo ALMEIDA Jr. e colaboradores (2001) as amostras neutralizadas com NH_4OH concentrado favorecem uma elevação da área específica e pode estar relacionada ao processo de formação de espécies poliméricas (Figura 15). Em muitos casos, sólidos inorgânicos de fosfato são reconhecidos como compostos poliméricos com unidades ligadas semelhantemente a polímeros orgânicos (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001; ROSA, 2008).

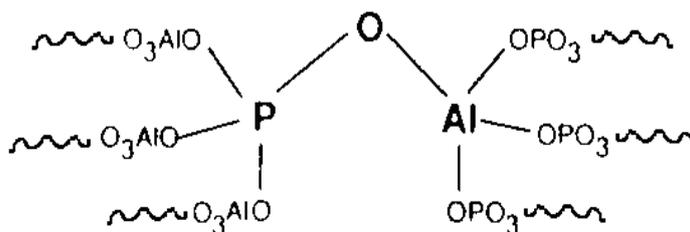


Figura 15 - Representação de parte do complexo polimérico formado na síntese dos AlPO_4 (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001, ROSA, 2008).

A formação do aluminofosfato pode ser afetada por inúmeros fatores como: variabilidade dos íons precursores, concentração, estequiometria, temperatura durante a reação e especialmente o pH de precipitação. A variação na ordem de adição dos reagentes e a temperatura de calcinação também são fatores decisivos nas características do produto final (PENG, 2002; ROSSETO *et al.*, 2006).

5.3 Impregnação do AlPO_4 .

O fosfato de alumínio amorfo foi modificado com o uso da técnica de impregnação. As impregnações foram realizadas a 10 % em massa, utilizando-se soluções concentradas (pastosas) do componente impregnante (COSTA, 1991). A modificação do AlPO_4 foi realizada adicionando solução aquosa concentrada de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ao

adsorvente. A mistura amarelada formada foi seca em estufa a 100 °C por 8 horas e submetida a 350 °C durante 3 horas, em mufla, para calcinação direta, possibilitando a impregnação na superfície do material (Figura 16) (ROSA, 2008).



Figura 16 - Amostras de AlPO₄ impregnadas com Fe e/ou Al.

Para melhor identificação dos materiais inorgânicos iremos referenciá-los como mostrado no Quadro 1.

Quadro 1 - Nomenclatura das amostras de fosfato de alumínio.

Amostras	Nomenclatura
AlPO ₄	P1
AlPO ₄ -Al	P2
AlPO ₄ -Fe	P3
AlPO ₄ -Fe,Al	P4

5.4 Preparação dos Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos.

Na preparação dos materiais híbridos foram desenvolvidas duas metodologias para obtenção dos filmes. Para melhor identificação os filmes obtidos pela primeira metodologia foram identificados pelo índice (1), assim como os obtidos pela segunda metodologia foram identificados pelo índice (2).

Na metodologia 1 os filmes dos materiais híbridos orgânico-inorgânico foram obtidos por meio de suspensões de PE-g-MA-Al(1) e AlPO₄ puro ou impregnado com alumínio, ou ferro, ou ferro e alumínio, utilizando o xileno como solvente.

Adaptando a metodologia de Fernandes (2010), solubilizou-se 1,5 g da amostra de PE-g-MA-Al(1) (obtida a partir da metodologia (1), no processo de ionização do PE-g-MA) em 30 ml de xileno, a quente a uma temperatura de 90 °C sob refluxo, durante aproximadamente 30 minutos. Após esse limite de tempo foram adicionadas 0,045 g de cada material inorgânico P1, P2, P3 ou P4, elevando a temperatura até 110 °C. O refluxo foi mantido por mais 30 minutos. Cessando a agitação e o aquecimento, adicionou-se uma alíquota de 4,0 ml da suspensão sobre um suporte de papel manteiga em placas de Petri e submeteu-se a suspensão à secagem por 48 horas, à temperatura ambiente, para total evaporação do solvente. Após esse tempo, os materiais ainda contendo resíduo de solvente foram aquecidos a 110° C, em uma placa de aquecimento, para formação dos filmes (Figura 17). Os filmes resfriados foram submetidos a um banho em água destilada para separação do suporte de papel (Figura 18) e foram secos por 4 horas em estufa a 60 °C e disponibilizados para a utilização como membranas filtrantes (Figura19)

Os filmes obtidos através da metodologia (2) também se basearam em Fernandes (2010), onde foram solubilizadas 1,5 g da amostra de PE-g-MA-Al(2) (obtida a partir da metodologia (2), no processo de ionização do PE-g-MA) em 70 ml de xileno, a quente a uma temperatura de 90 °C sob refluxo, onde o solvente foi previamente aquecido durante 30 minutos e seguido da adição do PE-g-MA-Al(2). Após esse limite de tempo foram adicionadas 0,045 g de cada material inorgânico P1, P2, P3 ou P4 elevando a temperatura até 120 °C. O refluxo foi mantido por mais 1 hora e cessando-se a agitação e o aquecimento, adicionou-se uma alíquota de 4,0 ml da suspensão sobre um suporte de papel manteiga em placas de Petri e submeteu-se a suspensão à secagem por 48 horas, à temperatura ambiente, para total evaporação do solvente. Após esse tempo, os materiais ainda contendo resíduo de solvente foram aquecidos a 140° C, em uma placa de aquecimento, para formação dos filmes (Figura 17) (FERNANDES, 2010). O aumento do volume de solvente utilizado, de 30 ml para 70 ml, foi determinado por alíquotas graduais até obtenção de membranas com superfícies mais homogêneas e que apresentassem maior resistência na retirada do suporte de papel. Os filmes resfriados foram submetidos a um banho em água destilada para separação do suporte de papel (Figura 18) e foram secos por 4 horas em estufa a 60 °C e disponibilizados para a utilização como membranas filtrantes (Figura 19).

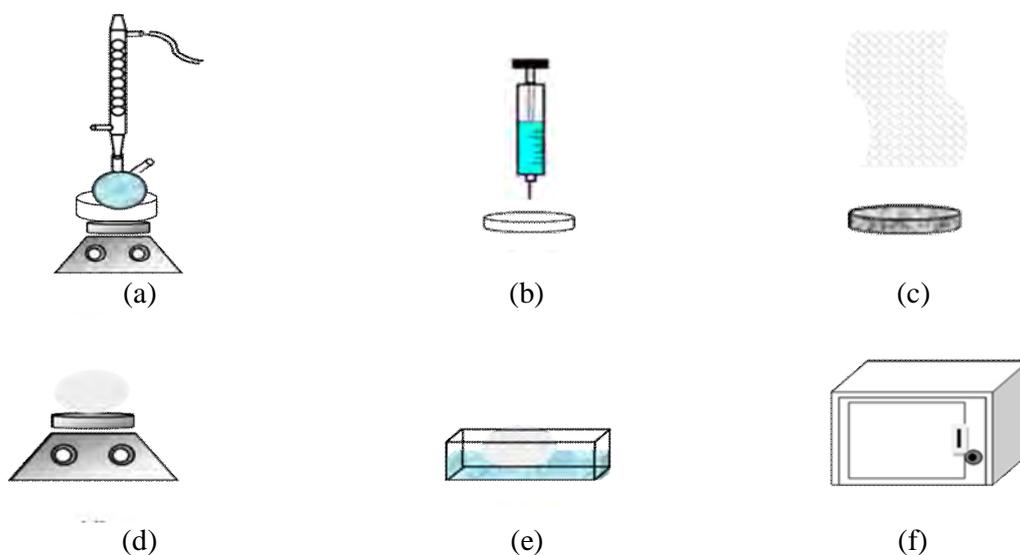


Figura 17 - Representação das etapas de preparo das membranas: (a) preparo da suspensão polímero/material inorgânico sob refluxo; (b) aplicação da suspensão sobre suporte de papel na placa de petri; (c) evaporação do solvente à temperatura ambiente; (d) tratamento térmico; (e) retirada do suporte de papel do filme; (f) secagem do filme em estufa.



Figura 18 - Membranas após imersão em água destilada para retirada do suporte de papel.

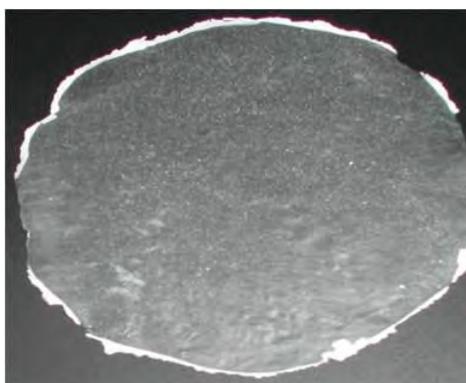


Figura 19 - Filme preparado em suspensão após secagem em estufa por 24 h.

A composição em massa dos filmes poliméricos ou ainda dos materiais híbridos foram obtidos conforme mostra o Quadro 2.

Quadro 2 - Composição e nomenclatura dos filmes poliméricos ou híbridos

Filmes	Composição em massa (%)	Nomenclatura	
		Metodologia(1)	Metodologia(2)
PE-g-MA-Al	97/3%	A0(1)	A0(2)
PE-g-MA-Al/AlPO ₄	97/3%	A1(1)	A1(2)
PE-g-MA-Al/AlPO ₄ -Al	97/3%	A2(1)	A2(2)
PE-g-MA-Al/AlPO ₄ -Fe	97/3%	A3(1)	A3(2)
PE-g-MA-Al/AlPO ₄ -Fe,Al	97/3%	A4(1)	A4(2)

A caracterização dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos foi realizada a partir de análises de FTIR, DRX, SEM, TGA, Tensão superficial e Análise textural, (SOARES, 2009, SILVA, 2009).

5.5 Efluentes Utilizados para Filtração.

As amostras dos efluentes testados neste trabalho foram cedidas por uma empresa de galvanoplastia de peças metálicas. Esta empresa, de pequeno porte, está localizada na Região dos Lagos, no Estado do Rio de Janeiro. As amostras coletadas originaram-se do processo de galvanização eletrolítica cianídrica, que tem por característica a deposição do zinco em uma superfície através de corrente elétrica. A corrente elétrica fornecida pelas redes de distribuição é transformada em corrente contínua, através de retificadores, para que possa haver a separação em corrente positiva e negativa (anodo e catodo). O zinco está depositado no anodo, se dilui em uma solução eletrolítica e é conduzido até a superfície do material a ser tratado, que está em contato com o catodo. Devido à aplicação de alta corrente elétrica (2.000 A), o zinco é depositado na superfície do material e ali permanece até mesmo sob dobras e torções. A Figura 20 mostra as etapas do processo adotado pela empresa doadora do efluente.

As adições químicas realizadas no processo são uma prospecção dos resíduos contidos no efluente através de arraste oriundos das etapas de lavagem. Estas adições podem ser descritas de acordo com as etapas;

- 1) Entrada das peças metálicas na de processo de zincagem;
- 2) Desengraxa - Etapa de remoção da maior parte dos resíduos de óleo e de graxas, permanecendo ainda uma fina camada de resíduos sobre a superfície da peça. O reagente utilizado nesta etapa é a soda cáustica (Hidróxido de sódio - NaOH) a 60 g/L;
- 3) Decapagem - Etapa de remoção de óxidos, hidróxidos ou outros tipos de impurezas sólidas, pela imersão da peça em um banho de solução ácida. O reagente utilizado nesta etapa é uma solução de ácido clorídrico a 40%;
- 4) Lavagem da peça com água corrente, abundantemente, para retirada de resíduos da etapa anterior;
- 5) Deposição de Zinco - A deposição do zinco na peça ocorre através de corrente elétrica. Os reagentes utilizados nesta etapa são o óxido de zinco (ZnO), o cianeto de sódio (NaCN), e o hidróxido de sódio (NaOH);
- 6) Lavagem da peça com água corrente, abundantemente, para retirada de resíduos da etapa anterior;
- 7) Passivação - Independente da maneira pela qual foi obtida, a camada de zinco recém-depositada é muito ativa e, por esta razão, altamente susceptível à corrosão branca (oxidação do zinco). Por esta razão há a necessidade de um pós-tratamento, como é o caso da passivação ou termo cromatização. A passivação irá conferir brilho e/ou polimento e/ou modificação na coloração da peça, acarretando também na proteção contra corrosão. O reagente utilizado é um produto comercial com formulações de cromato;
- 8) Lavagem da peça com água corrente, abundantemente, para retirada de resíduos da etapa anterior;
- 9) Produto acabado encaminhado para secagem à temperatura ambiente;
- 10) Tanque de armazenagem do efluente oriundo das diversas etapas do processo.

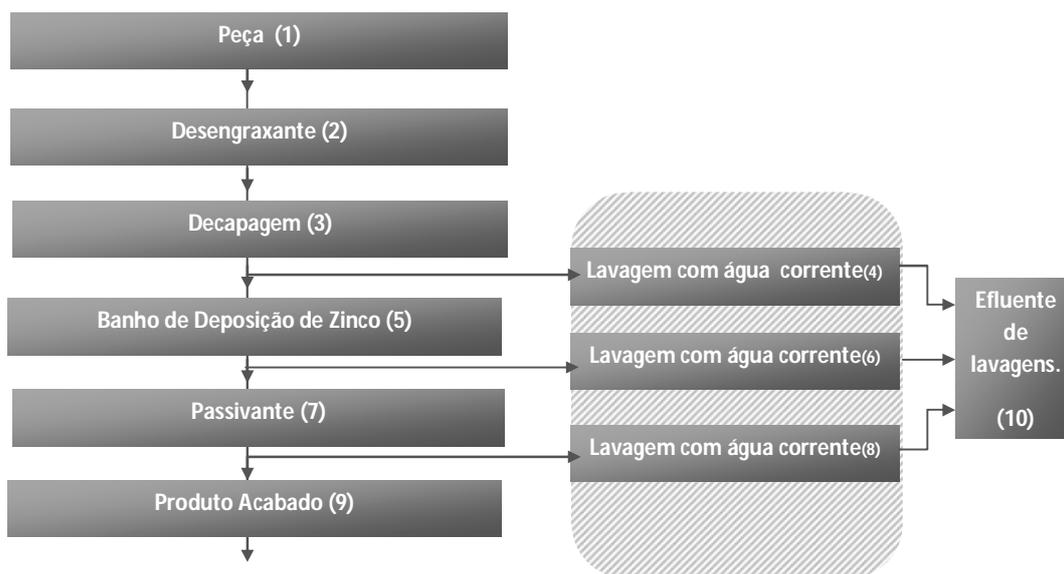


Figura 20 - Etapas do processo de zincagem eletrolítica cianídrica da empresa.

No total foram utilizadas duas amostras de efluentes proveniente do processo de zincagem de galvanoplastia, coletadas em períodos distintos. Para melhor compreensão da utilização de tais amostras, estas serão referenciadas como E1 e E2. Essas duas amostras possuíam características distintas, no que se refere a concentração de metais e pH. Estes efluentes foram testados, por meio de filtração, utilizando os filmes desenvolvidos (A0, A1, A2, A3 e A4), obtidos a partir das metodologias (1) e (2), como membranas. A amostra E1 foi aplicada no processo de filtração utilizando os filmes da metodologia (1) e a amostra E2 aplicada nos filmes desenvolvidos na metodologia (2).

5.6 Caracterização das Membranas.

Com efeito, de avaliar as características dos materiais híbridos desenvolvidos no presente estudo, diversas técnicas qualitativas e quantitativas foram utilizadas como apresentado nos itens a seguir.

5.6.1 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para análise da estrutura química dos materiais puros e dos híbridos orgânico-inorgânicos. Essa análise foi realizada em espectrômetro Thermo Nicolet 6700 FT-IR, com 128 varreduras, na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} , na forma de pastilhas de KBr.

A análise de FTIR também foi utilizada para calcular o índice de grupo carbonila presente nas amostras, usando a Equação (7), de acordo com a literatura (STARK & MATUANA, 2004 *apud* KUMANAYAKA *et.al.*, 2010). O índice de carbonila foi calculado a partir da equação 6:

$$\text{Índice de Carbonila (IC)} = I_{1718}/I_{1473} \times 100 \quad \text{Equação (6)}$$

onde I representa a intensidade da banda. As intensidades foram normalizadas utilizando a banda de comprimento de onda em 1473 cm^{-1} , que corresponde a vibrações de grupos CH_2 com deformação angular de cadeia.

5.6.2 Difração de raios X (DRX)

Para avaliar a presença ou variação de alguma fase cristalina, bem como verificação da variação da distância entre as camadas (distância interlamelar) das amostras dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos, os materiais puros e os híbridos foram caracterizados por difração de raios-X. Todas as amostras foram aderidas a uma superfície plana e analisadas no difratômetro RIGAKU, utilizando radiação $\text{K}\alpha$ de cobre. A varredura foi feita a 4° (2θ) por minuto, no método contínuo, operado a 30 kV e 15 mA, com ângulos inicial e final de 2° e 60° (2θ), respectivamente. A distância interplanar foi calculada segundo a Lei de Braag como Equação (7) (CANAVEROLO, 2003)

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{Equação (7)}$$

onde as variáveis que interferem nos valores da distância interplanar d são: a ordem de difração n , o comprimento de onda da radiação incidente λ (neste caso, $\lambda_{\text{cobre}} = 1,5418\text{ \AA}$) e o ângulo de difração θ .

O grau de cristalinidade dos filmes dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos também foi estimado a partir da análise de DRX, em função das áreas correspondentes aos picos cristalinos e da área do halo amorfo (pico alargado sob os picos cristalinos), de acordo com a literatura (SALMORIA *et al.*, 2008).

$$X_c = A_c / (A_c + A_a) \times 100 \quad \text{Equação (8)}$$

onde A_c representa a soma das áreas dos picos cristalinos e A_a corresponde à área do halo amorfo. A partir dos difratogramas obtidos, a cristalinidade dos filmes foi calculada inicialmente escolhendo a região que contém a maior parte dos picos ($0^\circ - 60^\circ$). Em seguida, traçou-se uma linha reta, entre os ângulos limites escolhidos, definindo a linha base. A área considerada ($A_c + A_a$) foi calculada pelo método de integração. As regiões consideradas amorfas e cristalinas foram então separadas, através de uma linha que conecta os mínimos entre os picos correspondentes às reflexões cristalinas (escolhidos 16 pontos). Através da integração das áreas entre estas curvas e a área total ($A_c + A_a$), pré-calculada foi possível estimar a cristalinidade das amostras utilizando o programa *Origin*®, versão 6,0 para elaboração das curvas e cálculo das integrais.

5.6.3 Análise textural

As propriedades texturais dos sólidos foram determinadas pelas isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , permitindo avaliar a área específica, o volume e a distribuição dos poros, através do Medidor de Área Superficial ASAP 2020. As amostras dos filmes dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos foram cortadas em tiras e pesadas, apresentando massa média de 0,22. Essas amostras passaram pelo processo de degasagem, a fim de retirar toda umidade e desobstruir os poros dos materiais a serem analisados. Este processo durou em média 12 horas e foi realizado sob fluxo de nitrogênio, à temperatura de -195°C . Após a degasagem, as amostras foram submetidas à análise de adsorção e dessorção de N_2 , por 12 horas, onde segundo o método de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.) pode-se calcular a área

superficial das amostras e o volume e o diâmetro de poros puderam ser aferidos pela técnica BJH (BRUNAUER *et al.*, 1938 *apud* ROSA,2008).

5.6.4 Termogravimetria (TGA).

Para avaliação das propriedades de estabilidade térmica das amostras dos filmes dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos e também para calcular a real composição das amostras, foi utilizado o Analisador Termogravimétrico, equipamento SDT 2960 da TA *Instruments* com aquecimento de temperatura ambiente até 1000 °C sob atmosfera de N₂, fluxo de gás de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 20 °C/min. Esta análise foi realizada no Instituto de Química, da Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

5.6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A estrutura morfológica e superficial das membranas A0, A1, A2, A3 e A4 foram analisadas por MEV, assim como a dispersão dos materiais inorgânicos, na matriz orgânica foi analisada pela técnica EDX. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Mineralogia do Centro de Tecnologia mineral (CETEM) com o uso do Microscópio de Eletrônica de Varredura Cambridge *Instrument LTD*, modelo Stereos Scan200.

O procedimento operacional das análises ocorreu com o corte de uma fração dos filmes, que foram afixados à peça suporte do equipamento por meio de uma fita dupla face de carbono, em seguida estas amostras foram recobertas com prata por 200 segundos, para efeito de condução dos elétrons para resolução das imagens. As micrografias apresentadas para as amostras A0(2), A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2) foram feitas com uma tensão de aceleração de 20,00 kV e com uma extensão de varredura de 250 µm e 1,88 mm para amostra A0(2), e 3,75 mm e 250 µm para as amostras A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2).

5.6.6 Tensão superficial.

A medida de ângulo de contato (θ), esquematicamente mostrado na Figura 21, é uma das formas mais fáceis de avaliar a natureza hidrofílica ou hidrofóbica das superfícies. Para realizar as medidas de ângulo de contato foi utilizado o goniômetro NRL (Ramé-Hart), constituído de uma câmara para registrar as imagens da gota de água deionizada (0,2 µL) colocada em contato com a superfície usando uma seringa com parafuso micrométrico.

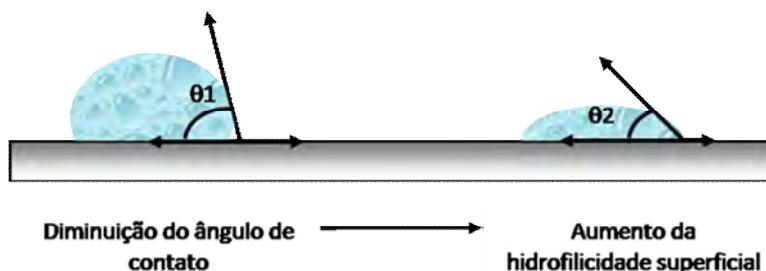


Figura 21 - Representação da diminuição do ângulo de contato (θ_1) e aumento da hidrofilicidade (θ_2). (VILANI C. 2006)

As medidas do ângulo de contato foram realizadas imediatamente após a deposição da gota e os cálculos foram realizados com o auxílio de um software de processamento de imagens, usado para determinar o ângulo de contato na intersecção da semi-elipse, formada

pela gota, com uma linha de referência posicionada na interface gota/superfície. O equipamento foi programado para fazer uma medida a cada um segundo a partir do comando inicial, num máximo de 40 medidas. Este procedimento foi repetido pelo menos três vezes para cada amostra e o resultado final representou a média dos valores encontrados. Os dados foram dispostos em gráficos em função do ângulo médio de contato *versus* o tempo de amostragem. A Figura 22 mostra o equipamento de medida de ângulo de contato utilizado foi KSV, modelo CAM 101, disponível no Laboratório de Reologia da Embrapa de Pedra de Guaratiba, Rio de Janeiro.



Figura 22 - Conjunto *Software* e equipamento de medida de ângulo de contato KSV modelo CAM 101.

5.6.7 Caracterização dos efluentes.

As análises de zinco da amostra E1 foram realizadas por meio da metodologia indicada para metais: SMEWW 3120 B - *Inductively Coupled Plasma (ICP) Method* pela empresa *Operator Análises Ambientais LTDA*. Entretanto os resultados obtidos a partir dos efluentes E2 e E3 foram analisados por absorção atômica, no Laboratório de Absorção Atômica localizado no Departamento de Solos, Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, onde devido à coloração amarelada das amostras, procedeu-se também a quantificação de ferro, além da quantificação de zinco.

5.6.8 Sistema de filtração.

Após a caracterização, os filmes dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos foram utilizados como membranas filtrantes para verificação final de sua efetividade como material retentor de íons metálicos. Para a realização do experimento de filtração, utilizou-se vidraria de laboratório químico, como: proveta adaptada com uma saída lateral, funil de porcelana, suporte e garras de metal, kitasato, becker, mangueiras de borracha e uma bomba para geração de vácuo (Figura 23-a) (ECKENFELDER JR, 1989).



Figura 23 - (a) - Sistema utilizado para filtração; (b) - Membranas após o processo de filtração.

Foram realizados dois experimentos, seguindo os mesmos procedimentos. Em cada experimento utilizou-se 100 ml do efluente à temperatura ambiente. Cada experimento durou cerca de 25 minutos, com a filtração de pequenos volumes, a fim de que fosse maximizada a uniformidade da filtração. O vácuo gerado pela bomba apresentou valores próximos em todas as filtrações de 600-620 mm Hg, sendo que este valor aumentava gradualmente no decorrer da filtração devido à ocupação dos poros da membrana. Após o término dos experimentos, as membranas foram novamente analisadas por FTIR e DRX para considerar alguma mudança estrutural e morfológica da mesma.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

6.1 Caracterização dos Materiais Precursores e dos Filmes Utilizados como Membranas Filtrantes.

Os filmes dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos foram primeiramente caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), termogravimétrica (TGA) e análise textural (ASAP). Dentre as caracterizações serão referenciados os materiais híbridos antes de serem utilizados na filtração como filmes e após a filtração como membranas.

6.1.1 FTIR dos materiais precursores (PE-g-MA, PE-g-MA-Al, AIPO₄, AIPO₄-Fe, AIPO₄-Al, AIPO₄-Fe,Al).

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho do polietileno graftizado com anidrido maleico puro e ionizado com hidróxido de alumínio foi realizada para detecção da inserção do elemento alumínio na estrutura do polímero graftizado (Figura 24).

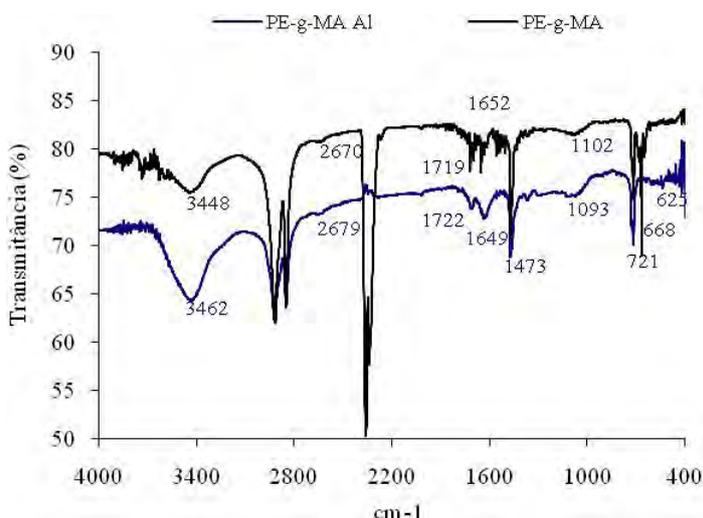


Figura 24-Espectro de FTIR da amostra de polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA puro) e do polietileno graftizado com anidrido maleico e ionizado com Al(OH)₃ (PE-g-MA-Al).

A Figura 24 apresenta os espectros de FTIR das amostras de polietileno graftizado com anidrido maleico puro (PE-g-MA) e do ionizado com Al(OH)₃ (PE-g-MA-Al(1)). Nos dois espectros podem ser observadas as bandas mais características das cadeias do polietileno de alta densidade, polímero precursor do PE-g-MA. No entanto, pode-se também observar que houve um aumento na intensidade da banda de deformação axial, a 3445-3464 cm⁻¹, referente a grupos hidroxila. O aparecimento da banda a 1093 cm⁻¹, referente às ligações de Al-O-Al, e o aumento de intensidade da banda em torno de 1645-1650 cm⁻¹, atribuída a ânions carboxilatos, também presente no espectro do PE-g-MA-Al, comprovando a inserção de íons alumínio nas cadeias poliméricas de PE-g-MA e a formação de grupos hidroxila,

como ocorrido na reação de ionização do PE-g-MA (Figura11). A Tabela 4 apresenta as bandas mais características do polietileno graftizado puro e ionizado.

Tabela 4 - Atribuições das frequências nos espectros de FTIR do PE-g-MA e PE-g-MA-Al.

Número de ondas (cm ⁻¹)		Ligações correspondentes
PE-g-MA(1)	PE-g-MA-Al(1)	
3448	3462	-Estiramento de grupos OH associados por ligações de hidrogênio
2922	2922	-Estiramento C-H (CH ₂ e CH ₃) de grupos alifáticos
2851	2851	
2671	2679	-Estiramento simétrico e assimétrico da ligação OH de água
-	2038	-Grupo CO ligado a um metal (provavelmente alumínio)
1719	1722	-Estiramento de C=O de COOH (ácido carboxílico)
1652	1649	-Estiramento de C=O de COOR (éster)
1386	1379	-Estiramento C=O de COO ⁻ (íon carboxilato), em sobreposição à banda de Al-OH (1379 cm ⁻¹).
1473	1473	-Vibrações de grupos CH ₂ com deformação angular de cadeia
668	-	
-	1321	-Deformações dos grupos OH- (dOH).
1102	1102	-Vibração complexa de grupo C=O e cadeia metilênica.
-	1093	-Deformação angular referente à estrutura Al-O-Al
-	625	-Estiramento dos grupos Al-O

A Figura 25 mostra os espectros de FTIR das amostras P1(AlPO₄), P2(AlPO₄-Al), P3(AlPO₄-Fe) e P4(AlPO₄-Al,Fe). Nestes espectros puderam ser observadas as bandas mais características do fosfato, em torno de 3410 cm⁻¹, como uma banda forte e larga, referente ao grupo de OH associado, resultante de associação polimérica formada na síntese do AlPO₄. A banda, em torno de 1645 cm⁻¹, referente à deformação angular da ligação de grupos H-O-H. A banda, em torno de 1100 cm⁻¹, correspondente ao estiramento da ligação P-O do grupo PO₄. A banda, em torno de 930 cm⁻¹, banda fraca atribuída a vibração de grupos Al-(OH)-Al. A banda na região de 940 - 1000 cm⁻¹ apresentou menor intensidade e sofreu um deslocamento com a adição de ferro ao AlPO₄. Nesse caso supõe-se que a quantidade de ferro incorporada às partículas de fosfato diminuiu a relação de absorção dos grupos Al-(OH)-Al. A Tabela 5 mostra as correlações entre as bandas apresentadas pelas diferentes amostras de fosfato de alumínio (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000; BURRELL *et al.*, 2001).

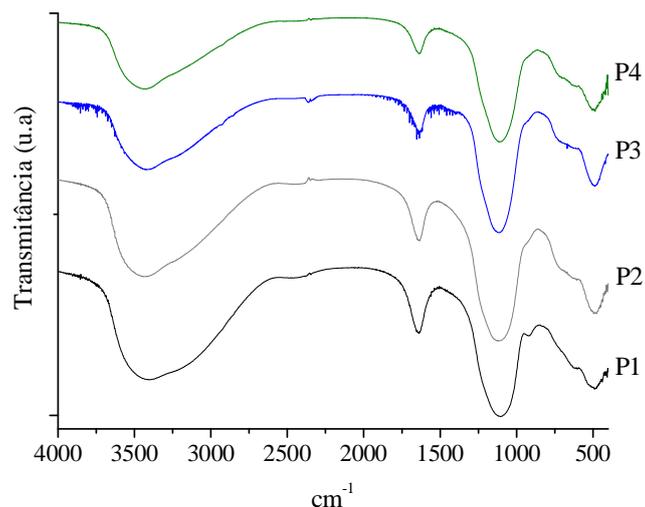


Figura 25 - Espectro de FTIR das amostras de AlPO_4 puro e das amostras impregnadas com ferro e/ou alumínio.

Tabela 5 - Atribuições das frequências nos espectros de FTIR dos fosfatos P1, P2, P3 e P4.

Número de ondas (cm^{-1})	Ligações correspondentes
P1; P2; P3; P4.	
3435 - 3485	Banda forte e larga referente ao grupo de OH associado, resultante de associação polimérica.
1620 - 1635	Banda referente à deformação angular da ligação H-O-H
1146 - 1153	Banda correspondente ao estiramento da ligação P-O do grupo PO_4
925 - 950	Banda fraca designada pela vibração de grupos Al-(OH)-Al

6.1.2 FTIR dos filmes usados na filtração do efluente E1.

A caracterização dos filmes dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos por espectroscopia na região do infravermelho foi realizada para detecção da provável interação entre os materiais precursores dos híbridos orgânico-inorgânicos. A Figura 26 apresenta os espectros de FTIR dos filmes A0(1), A1(1), A2(1), A3(1) e A(4) obtidos a partir da metodologia (1).

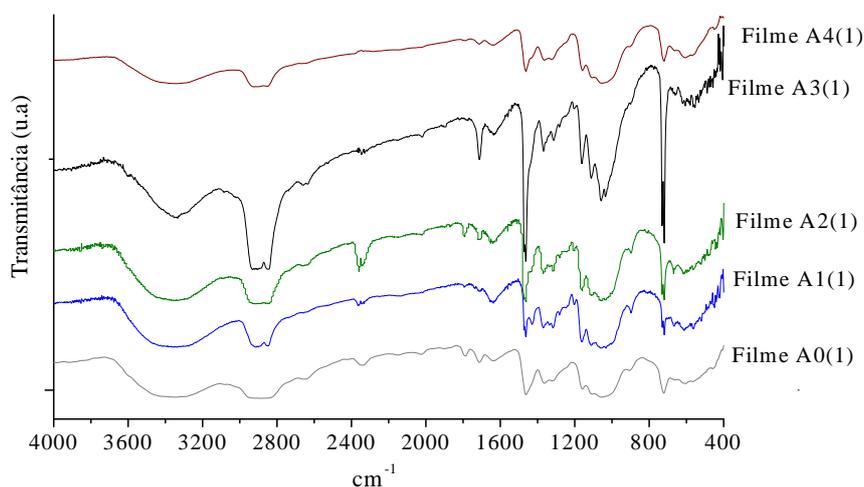


Figura 26 - FTIR dos filmes A0(1); A1(1); A2(1); A3(1) e A4(1).

Os espectros de FTIR dos filmes dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos (A1-A4) apresentaram todas as bandas presentes no filme de A0(1) e nas amostras de fosfato (Tabela 6), em intensidades variadas, confirmando a obtenção do material híbrido orgânico-inorgânico e a impregnação dos íons de ferro e/ou alumínio no fosfato. A Tabela 6 apresenta as bandas mais intensas, presentes nos filmes dos materiais híbridos. Pode-se também observar por esses espectros que apareceram pequenas bandas de vibração em torno de $2600 - 2100 \text{ cm}^{-1}$. Essas bandas foram atribuídas a compostos aromáticos, referentes a vestígios de solvente (xileno) utilizado na preparação dos filmes.

Silverstein & Webster (2000) observaram em seu estudo duas bandas bem características, uma mais intensa, entre $1650-1550 \text{ cm}^{-1}$ e a outra, mais fraca, a 1400 cm^{-1} . Eles atribuíram essas bandas a deformação axial assimétrica de íons carboxilatos ($-\text{COO}-$). Analisando os espectros da Figura 26, pode-se também verificar a presença de bandas bem intensas ocorridas entre $1650-1550 \text{ cm}^{-1}$, tanto no filme A0(1), equivalente a amostra de PE-g-MA-Al(1), quanto nos demais materiais híbridos. Essas bandas podem ser atribuídas tanto à presença de íons carboxilatos nas amostras dos filmes, quanto à deformação angular da ligação H-O-H, presente nos espectros das amostras de fosfato. Como o filme A0(1) também apresentou a banda em torno de 1640 cm^{-1} , atribuiu-se essas bandas a grupamentos carboxilatos presentes nas amostras dos materiais híbridos. Os valores de transmitância dessas bandas foram utilizados para o cálculo dos valores de índice de carboxila e de íons carboxilato, adaptando a Equação 7 (STARK & MATUANA, 2004; KUMANAYAKA *et al.*, 2010; ZERBI *et al.*, 1989) (Figura 27).

Tabela 6 - Atribuições das frequências nos espectros de FTIR dos filmes de A0(1); A1(1); A2(1); A3(1) e A4.

Número de ondas (cm ⁻¹)		Ligações correspondentes
A0	A1(1), A2(1), A3(1) e A4(1)	
3462	3490 - 3435	- Estiramento de grupos OH associados por ligações de hidrogênio
2922	-	- Estiramento C-H (CH ₂ e CH ₃) de grupos alifáticos
2851		
2679		
2038		- Grupo CO ligado a um metal (provavelmente alumínio)
1722	1720	- Estiramento de C=O de COOH;
	1790	- Banda referente a substituição do H de hidroxilas por metais
1640	1620 - 1635	- Banda referente à deformação angular da ligação H-O-H; - Banda referente à presença de íon carboxilato (COO ⁻)
1660	-	- Estiramento C=O de COO ⁻ , em sobreposição à banda de Al-OH (1379 cm ⁻¹).
1379		
1473	-	- Vibrações de grupos CH ₂ com deformação angular de cadeia
1321	-	- Deformações dos grupos OH- (dOH).
1210	-	- Banda de C-C(=O) de ésteres saturados
1163	-	
-	1145 - 1153	-Banda correspondente ao estiramento da ligação P-O do grupo PO ₄
1102	-	- Vibração complexa de grupo C=O e cadeia metilênica.
1093	-	- Deformação angular referente à estrutura Al-O-Al
-	960 - 925	-Banda fraca designada pela vibração de grupos Al-(OH)-Al
625	-	-Estiramento dos grupos Al-O-Al

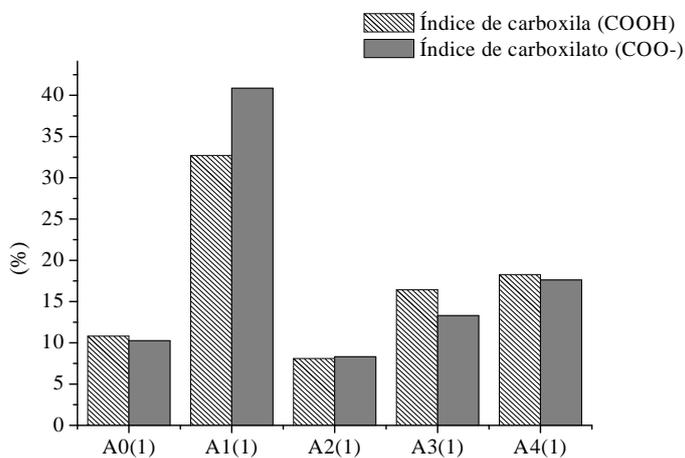


Figura 27-Índices de grupos carboxila e carboxilato.

Podemos verificar na Figura 27 que o filme de A0(1) apresentou baixo índice de carboxila e de íons carboxilato. Esse baixo índice pode estar relacionado com a probabilidade de que nem todos os grupamentos de anidrido maleico foram ionizados pelo hidróxido de alumínio. Contudo, a adição do fosfato de alumínio ao polímero graftizado e ionizado aumentou este índice, comprovando a interação entre o material orgânico e o inorgânico. Porém a impregnação do fosfato de alumínio com o ferro e/ou alumínio voltou a diminuir o índice de íons carboxilatos, podendo estar interferindo na interação entre os grupos do anidrido maleico e fosfato de alumínio. Nota-se, no entanto, que a presença do ferro (A3(1) e A4(1)) aumenta ligeiramente esses índices, comprovando a melhoria da interação entre os materiais. A metodologia utilizada na obtenção dos filmes também pode ter influenciado na interação entre os materiais e, conseqüentemente, interferido nos valores de índice de íons carboxilatos.

6.1.3 FTIR dos filmes usados na filtração do efluente E2.

A Figura 28 apresenta os espectros de FTIR dos filmes obtidos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, a partir da metodologia (2): A0(2); A1(2); A2(2); A3(2) e A4(2). Pode-se observar pelos espectros que os filmes A2(2) (figura 29) e A4(2) (figura30) apresentaram valores de transmitância bem diferenciados aos demais espectros (figura 28), sendo necessário, portanto, colocá-los isolados para melhor visualização de seus comportamentos. O espectro de A2(2) apresentou intensidade de transmitância bem inferiores dos outros espectros, porém contém as bandas mais características presentes nos espectros dos materiais híbridos. Entretanto, o filme A4(2) apresentou intensidade de transmitância bastante superior a todos os outros espectros e bandas mais características do polímero graftizado. Esse comportamento diferenciado pode ser ocasionado pela presença de ambos os metais alumínio e ferro na estrutura química do material híbrido, modificando a análise de FTIR.

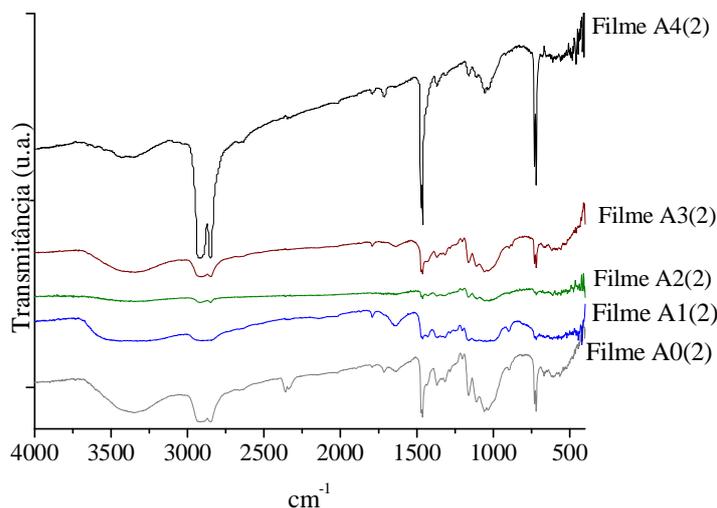


Figura 28 - FTIR dos filmes de A0(2) e dos materiais híbridos de A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2).

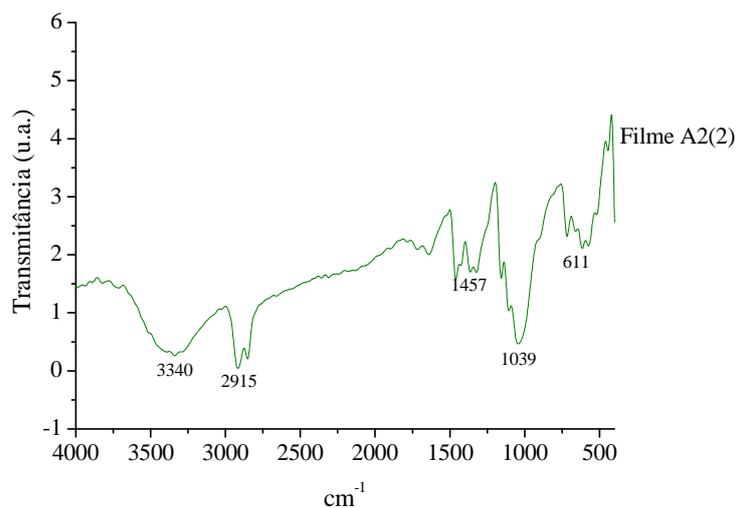


Figura 29 - FTIR do filme do material híbrido de A2(2).

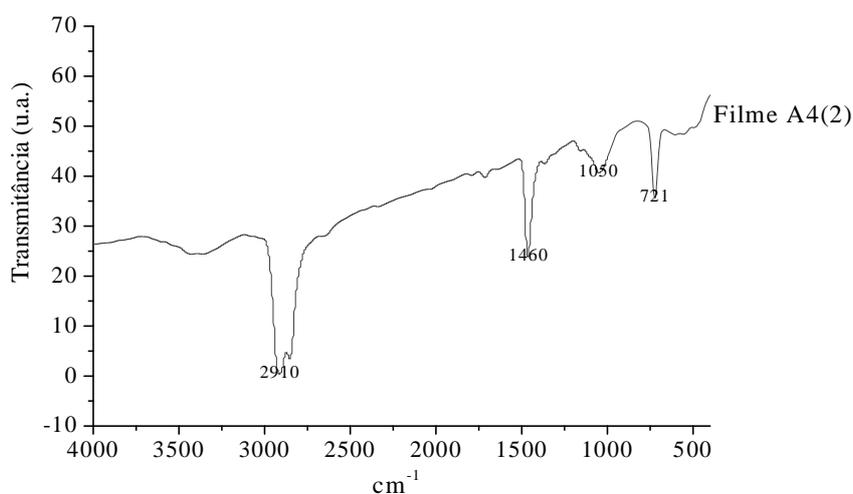


Figura 30- FTIR do filme do material híbrido de A4(2).

Esses espectros de FTIR apresentam todas as bandas presentes no filme de PE-g-MA-Al(2) e nas amostras de fosfato, em intensidades variadas, também confirmando a obtenção do material híbrido orgânico-inorgânico e a impregnação dos íons de ferro e/ou alumínio no fosfato. No entanto, a variação nas intensidades das bandas de absorção das amostras de A2(2) e A4(2) mostrou que a presença do ferro e/ou alumínio, no fosfato, interferiu na análise de FTIR, além da metodologia utilizada no preparo dos filmes.

A Figura 31 apresenta o gráfico contendo os valores de índice de íons carboxilato (IC-), adaptados da Equação (7) (STARK & MATUANA, 2004; KUMANAYAKA *et al.*, 2010; ZERBI *et al.*, 1989), para a banda ocorrida em torno de 1640 cm^{-1} .

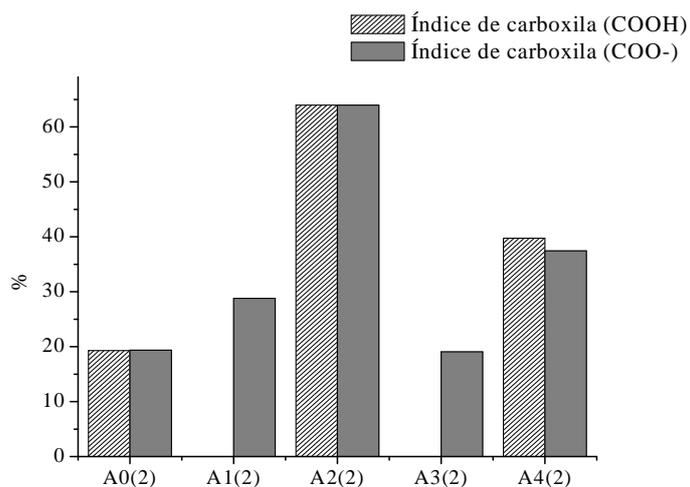


Figura 31 - Índices de grupos carboxila e carboxilato.

De acordo com a metodologia citada a obtenção do PE-g-MA-Al(2) foi realizada de forma distinta a utilizada no PE-g-MA-Al(1), onde a obtenção dos ocorreu em diferente quantidade de solvente. Essa mudança na metodologia alterou consideravelmente as características dos filmes (2), utilizados para a filtração do efluente E2. Essa alteração pode ser verificada pelos valores dos índices de íons carboxilato, quando comparados aos índices dos filmes (1), aplicados na filtração do efluente E1. Os filmes (2) em média apresentaram um aumento dos índices de COOH e COO-. Esse aumento comprova a alteração nas características dos filmes, e que essa mudança na metodologia pode ser a mais adequada na formação desses materiais híbridos.

6.2 Difração de raios X (DRX).

A Figura 32 apresenta o difratograma de raios X do precursor PE-g-MA-Al(1) dos filmes de utilizados na recuperação do efluente E1.

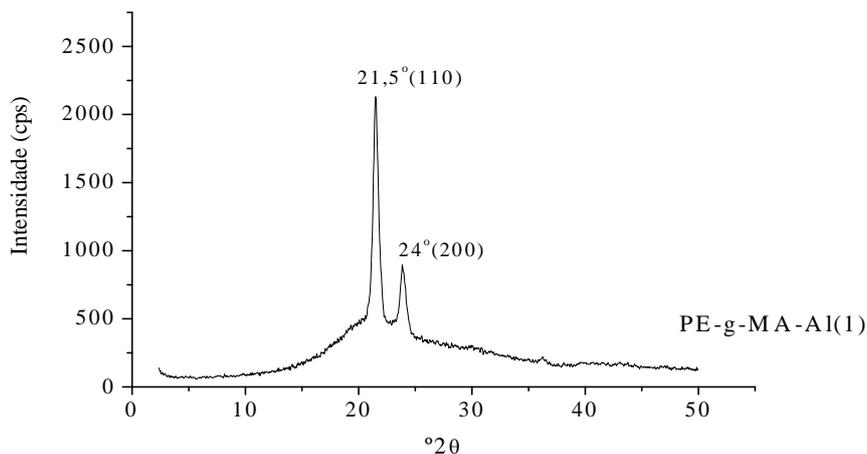


Figura 32 - Difratograma de raios X do filme de PE-g-MA-Al(1).

Figura 32 mostra o difratograma com os picos mais característicos da estrutura cristalina do polietileno, e seus respectivos valores do ângulo (2θ). Normalmente, o polietileno apresenta uma estrutura cristalina tipicamente ortorrômbica (planos 110 e 200) (MUNARO, 2007; MATHIAS, 2010), com picos de intensidades elevadas, de acordo com seu grau de cristalinidade. Porém, nesse difratograma os picos de difração do polietileno modificado e ionizado apresentaram-se com menor intensidade. Essa diferença pode ser atribuída à modificação química sofrida pelas cadeias do polímero cristalino (graftização e ionização), mas também devido ao processo de formação do filme (temperatura e tempo), a partir da mistura dos materiais em suspensão, acarretando na desorganização das cadeias poliméricas e conseqüentemente diminuindo os picos de difração do polietileno.

A Figura 33 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais inorgânicos AlPO_4 , $\text{AlPO}_4\text{-Al}$ e $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$, utilizados como precursores na obtenção dos filmes dos materiais híbridos utilizados na recuperação dos dois efluentes (E1 e E2).

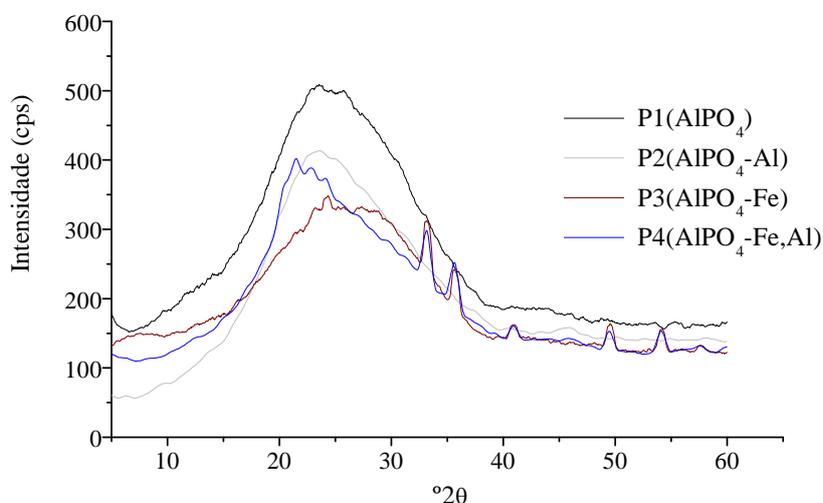


Figura 33 - Difratogramas de raios-X das amostras P1, P2, P3 e P4.

Os resultados da análise de difração de raios-x (DRX) para as amostras de fosfato de alumínio com e sem impregnação de (alumínio e/ou ferro), revelaram que os sólidos sintetizados não possuem cristalinidade. Seus difratogramas apresentaram um único pico bastante alargado, centralizado em aproximadamente 23° (2θ), característica do AlPO_4 amorfo, conforme descrito na literatura (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001; KUMAR *et al.*, 2006; BAUTISTA *et al.*, 2003). Pode-se observar que a aplicação do AlCl_3 ao AlPO_4 não apresentou uma mudança significativa na morfologia do precursor, entretanto o halo amorfo diminuiu ainda mais com a adição do FeCl_3 ao AlPO_4 , indicando que o ferro impregnado à superfície do fosfato sólido interferiu na estrutura morfológica do mesmo, modificando a leitura da difração. Fato evidenciado também com a aparição de dois picos entre 30° e 40° (2θ) referentes aos picos de óxido de ferro (OLIVEIRA & RANGEL, 2003).

Novas amostras de polietileno graftizado e ionizado foram obtidas para formação de filmes aplicados como membranas na filtração, utilizando efluente E2, do processo de galvanoplastia. A Figura 34 apresenta o difratograma de raios X do filme de PE-g-MA-Al(2),

com os valores dos ângulos dos picos mais característicos da estrutura cristalina do polietileno.

Além da estrutura cristalina tipicamente ortorrômbica (planos 110 e 200), o polietileno apresentou também a estrutura cristalina metaestável monoclinica (plano 010) (MUNARO, 2007; MATHIAS, 2010), como mostrado na Figura 34.

A presença da estrutura metaestável monoclinica ($\cong 14,7^\circ$ e $17,5^\circ$) pode ser atribuída a formação de diferentes cristais durante o processo de obtenção do filme do material, a partir da suspensão, utilizando o método de evaporação. O tempo dado à formação do filme, assim como a possível interação entre os materiais, devido à modificação do tamanho das partículas do polietileno modificado, levado ao processo de suspensão em forma de pó e não *pellets*, como nos primeiros filmes e pode ter propiciado a formação de diferentes estruturas cristalinas.

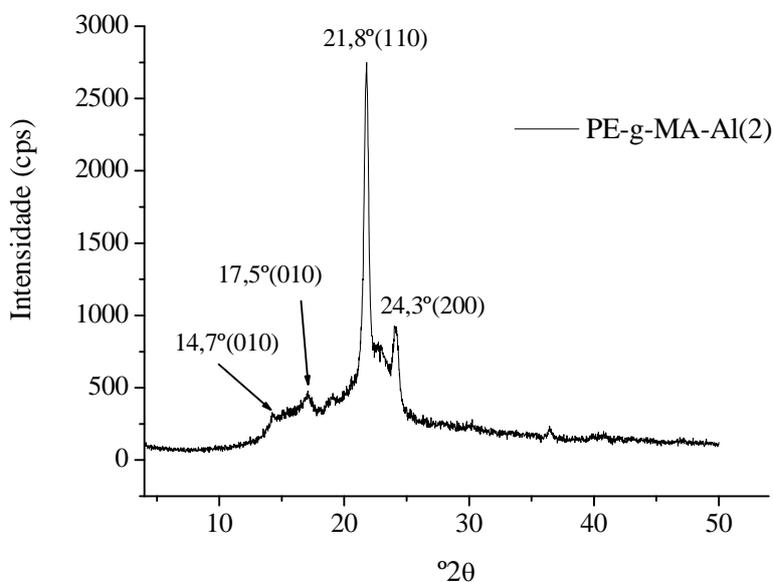


Figura 34 - Difratograma de raios-X do filme de PE-g-MA-Al(2).

6.2.1 Difração de raios X (DRX) dos filmes usados na filtração do efluente E1.

A Figura 35 apresenta o difratograma da amostra de P1 e dos filmes A0(1), A1(1), A2(1), A3(1) e A4(1) utilizados na recuperação do efluente E1, contendo os picos de DRX característicos, relacionados à estrutura ortorrômbica do polietileno.

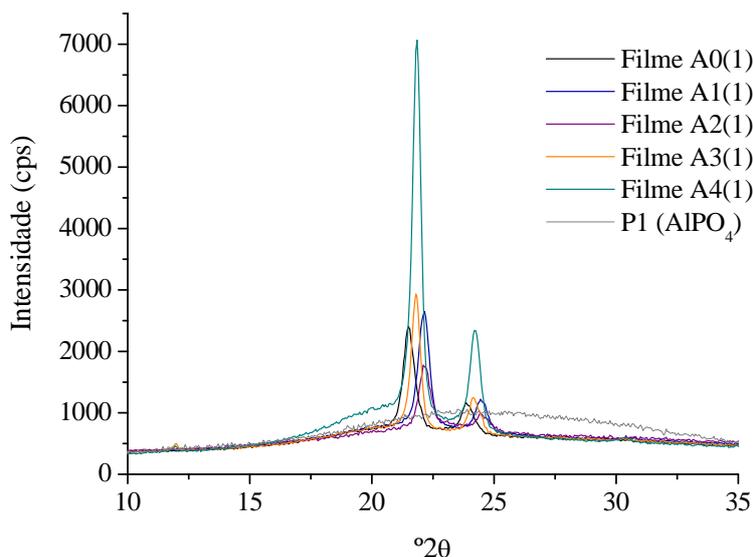


Figura 35 - Difratogramas de raios x da amostra P1 (AlPO₄) e dos filmes A0(1), A1(1), A2(1), A3(1) e A4(1).

Pode ser verificado por meio destes difratogramas que houve um ligeiro deslocamento do pico referente às cadeias de polietileno graftizado e ionizado (A0(1)), em torno de 21°. Esse deslocamento para ângulos maiores ocorreu quando os materiais inorgânicos, P1, P2, P3 e P4, estão presentes nos materiais híbridos. Este comportamento pode ser atribuído a um aumento na interação entre os componentes da mistura híbrida. O filme A4(1) apresentou um deslocamento ligeiro no pico de polietileno referente ao plano (110), para ângulos menores, além de intensificar os picos de cristalinidade, isto devido à presença do ferro e alumínio. Esse deslocamento pode ser atribuído a presença dos dois átomos (ferro e alumínio) na estrutura do material inorgânico interagindo com o polímero modificado. Porém, o deslocamento dos picos relativos à estrutura ortorrômbica do polietileno não foi suficiente para alterar significativamente a distância interplanar da estrutura morfológica do PE-g-MA-Al(1), como mostrado pelos valores da Tabela 7.

De acordo com a Equação (8), usando a Lei de Braag (CANAVEROLO, 2003), foi calculada a distância interplanar dos picos mais característicos do polietileno modificado e dos materiais híbridos, onde para o pico referente ao plano (110) a distância interplanar de 4,12 Å e para o pico referente ao plano (200) a distância interplanar igual a 3,71 Å.

Tabela 7 - Valores dos ângulos dos picos de difração ($^{\circ}2\theta$) e da distância interplanar referentes aos respectivos picos, de acordo com a Lei de Braag.

Picos dos Materiais Híbridos ($^{\circ}2\theta$) e Distância Interplanar (d) (Å)			
Amostras	Filmes de PE-g-MA-Al e PE-g-MA-Al/AlPO₄ impregnados com Fe e/ou Al		
A0(1)	-	21,55° (d = 4,12)	24° (d = 3,71)
A1(1)	-	22,15° (d = 4,03)	24,5° (d = 3,63)
A2(1)	17,2° (d = 5,16)	21,9° (d = 4,05)	24,3° (d = 3,66)
A3(1)	12,1° (d = 7,31)	21,85° (d = 4,07)	24,25° (d = 3,67)
A4(1)	12,2° (d = 7,26)	21,85° (d = 4,07)	24,35° (d = 3,66)

A partir da Equação (9) foi possível determinar o grau de cristalinidade dos filmes de materiais híbridos de A0(1) e de A1(1) – A4(1), utilizados na recuperação do efluente E1, através dos difratogramas, por meio do programa *Origin*® 6,0.

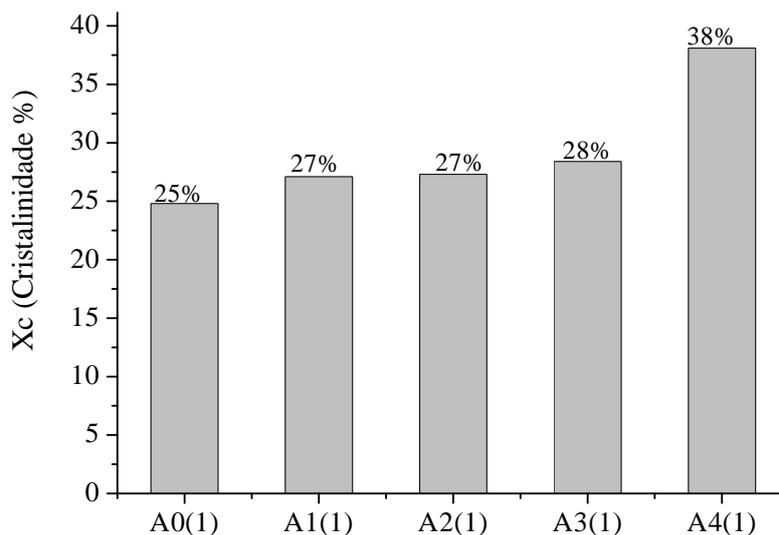


Figura 36 - Gráfico dos Índices de cristalinidade (X_c) de A0(1), A1(1), A2(1), A3(1) e A4), obtidos através dos difratogramas, usando o programa *Origin*® 6,0.

De acordo com a literatura (ODIAN, 1991), o grau de cristalinidade do polietileno de alta densidade está entre 60-90%. No entanto, o filme de polietileno utilizado neste estudo por conter em torno de 4,0% de grupos anidrido maleico graftizados e ainda ter sido ionizado com hidróxido de alumínio, a partir de uma solução, pode ter acarretado na diminuição da cristalinidade do polímero, em relação aos valores encontrados na literatura. Também pode ser observado pela Figura 36 que a presença do elemento ferro auxiliou no aumento da cristalinidade, principalmente do material híbrido A4(1), porém todos os filmes apresentaram, em geral, baixa cristalinidade. Essa maior cristalinidade poderá influenciar nas características do filme como um material filtrante.

A Figura 37 apresenta os difratogramas de raios X dos filmes (2) (materiais híbridos) de A0(2), A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2) utilizados na recuperação do 2º efluente.

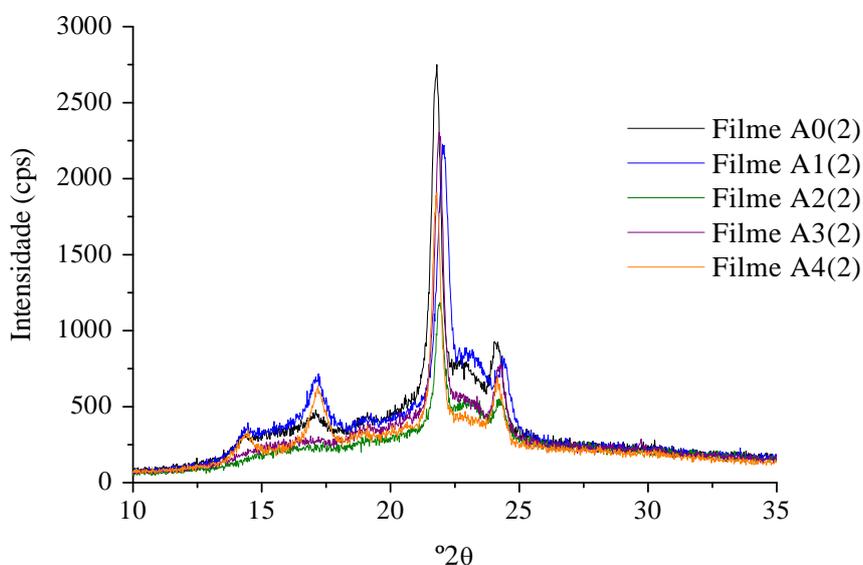


Figura 37 - Difratogramas de raios X dos filmes de A0(2), A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2).

Pode-se verificar a partir dos difratogramas (Figura 37) que todos os filmes (2) apresentaram os dois picos de difração característicos, em torno de 21,8° e 24,3° (2θ), relacionados a estrutura cristalina ortorrômbica do polietileno, mas também apresentaram mais dois novos picos, em torno de 14,7° e 17,5° (2θ). Joo e colaboradores (2000) relacionaram esses novos picos à estrutura metaestável monoclinica do polietileno, e atribuíram esse aparecimento às condições de temperatura e pressão dadas à reação de polimerização. Castricum e colaboradores (1997) também identificaram o pico monoclinico da estrutura cristalina do polietileno e atribuíram esse aparecimento ao tratamento mecânico e o tempo de execução do tratamento dado ao polímero (CASTRICUM *et al.*, 1997). Nesse estudo o aparecimento dos picos da estrutura monoclinica do polietileno foi atribuído ao tratamento térmico e ao tempo de evaporação do solvente (xileno), decorrente ao processo de obtenção dos filmes A0(2) A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2), na composição de 97/3%, em massa, como descrito na metodologia. A explicação mais plausível é que o tempo dado à evaporação do solvente fez com que as cadeias poliméricas ganhassem mais mobilidade e fossem

induzidas a modificar a sua ordenação, acarretando na formação de cristais de estruturas adversas aos normalmente encontrados no polietileno cristalino.

Na Figura 37 também pode ser observado um ligeiro deslocamento do pico em torno de 21°. Esse deslocamento para maiores ângulos das amostras A1(2)-A4(2) foi atribuído a um aumento na interação entre os componentes da mistura híbrida (polietileno ionizado/fosfato de alumínio puro e ou impregnado), porém a provável interação entre esses materiais é explicitada pelo deslocamento dos picos relativos à estrutura ortorrômbica do polietileno, o que não foi verificado, pois não houve alteração significativa da distância interplanar da estrutura morfológica do PE-g-MA-Al(2), como mostrado pelos valores da Tabela 8.

Utilizando a Equação (8), segundo a Lei de Braag (CANAVEROLO, 2003) foi possível calcular a distância interplanar dos picos mais característicos do polietileno modificado e dos materiais híbridos. Para o pico referente ao plano (110) obteve-se a distância interplanar em torno de 4,05 Å e para o pico referente ao plano (200) a distância interplanar em torno de 3,65 Å.

Tabela 8 - Valores dos picos de difração (2θ) e da distância interplanar referentes aos respectivos picos, de acordo com a Lei de Braag.

Picos dos Materiais Híbridos (2θ) e Distância Interplanar (d) (Å)				
Amostras	Filmes de PE-g-MA-Al e PE-g-MA-Al/AlPO ₄ impregnados com Fe e/ou Al			
A0(2)	14,04° (d = 6,31)	17,46° (d = 5,08)	21,8° (d = 4,08)	24,26° (d = 3,67)
A1(2)	14,78° (d = 5,99)	17,36° (d = 5,11)	22,12° (d = 4,02)	24,5° (d = 3,63)
A2(2)		17,8° (d = 4,98)	21,96° (d = 4,05)	24,38° (d = 3,65)
A3(2)		16,3° (d = 5,44)	21,9° (d = 4,06)	24,34° (d = 3,66)
A4(2)	14,66° (d = 6,04)	17,36° (d = 5,11)	21,84° (d = 4,07)	24,24° (d = 3,67)

O grau de cristalinidade dos filmes dos materiais híbridos de A0(2), A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2) utilizados na recuperação do 2° efluente (E2) também foi determinado através dos difratogramas, usando o programa *Origin*® 6,0. A Figura 38 apresenta a variação do grau de cristalinidade desses filmes de acordo com a sua composição.

Pode-se observar pela Figura 38 que em comparação aos filmes desenvolvidos para a recuperação do efluente E1, esses novos filmes apresentaram, em média, grau de cristalinidade ligeiramente mais alto, relacionando esse aumento com a melhoria na interação entre os materiais: polimérico e inorgânico, a partir da modificação na metodologia de obtenção dos filmes.

As mudanças ocorridas na metodologia (2) durante o processo de síntese dos filmes (2) utilizados para a recuperação do efluente E2, que consistiu da ionização do material precursor (PE-g-MA), sob a forma de pó e do aumento da quantidade de solvente utilizado, de 30 ml para 70 ml, volume, comprovaram ser eficientes tanto na obtenção dos filmes, quanto na interação entre os componentes dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos, quando

comparamos os índices de carbonila (FTIR) e o grau de cristalinidade (DRX) dos filmes usados nos efluentes E1 e E2.

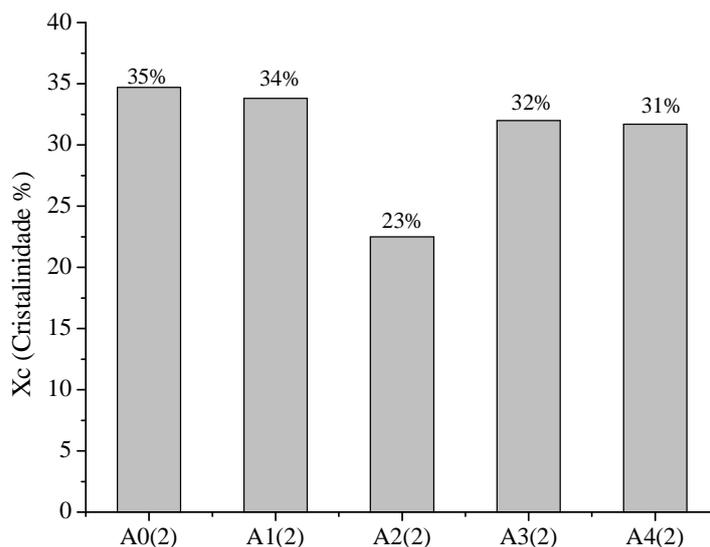


Figura 38 - Gráfico dos Índices de cristalinidade (Xc) dos filmes A0(2)-A4(2), obtidos através dos difratogramas, usando o programa origin® 6,0.

O aumento médio da cristalinidade, quando comparados os filmes A0(2)-A4(2) em relação aos filmes A0(1)-A4(1), foi atribuído a maior interação da fase orgânica, que é altamente cristalina, com as partículas inorgânicas amorfas, fazendo com que o material amorfo (fase dispersa inorgânica) induzisse à ordenação das cadeias da matriz cristalina polimérica, pré-supondo uma maior interação entre as fases. Além disso, a presença do alumínio na impregnação do AlPO_4 (P1) diminuiu consideravelmente o grau de cristalinidade do material híbrido (A2(2)). Essa diminuição da cristalinidade pode ser atribuída a maior interação entre PE-g-MA-Al (2) (material cristalino) e o P2 (AlPO_4 -Al), material amorfo, já que ambos possuem alumínio na sua estrutura, acarretando na diminuição da cristalinidade do material híbrido.

6.3 Análise Termogravimétrica (TGA).

Os resultados da análise termogravimétrica, serão apresentados ao longo deste item com intuito de avaliar as temperaturas de degradação dos materiais precursores e dos híbridos gerados a partir destes. Tal avaliação, objetivou identificar propriedades térmicas do material, assim como a modificação destas propriedades após a aplicação destes materiais no processo de filtração.

6.3.1 TGA do material precursor PE-g-MA-Al (2).

Após a avaliação dos resultados obtidos pelo filme (1), buscou-se agregar evidências que corroborassem com estes resultados, para isto foram realizadas análises de TGA do material precursor (PE-g-MA) e do polietileno graftizado com anidrido maleico ionizado com

hidróxido de alumínio (PE-g-MA-Al (2)), sob a forma de pós, para avaliar a eficiência na mudança da metodologia, nas propriedades térmicas do polímero graftizado e ionizado.

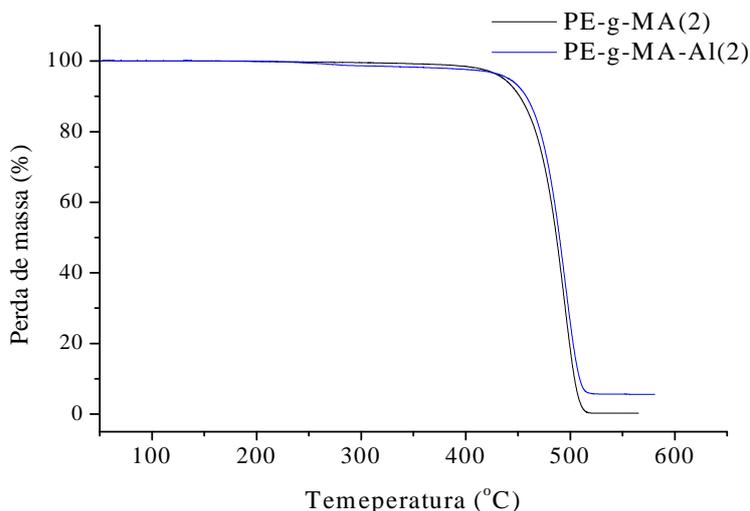


Figura 39 - Curva termogravimétrica do precursor PE-g-MA puro e ionizado PE-g-MA-Al(2).

A Figura 39 apresenta as curvas termogravimétricas do material precursor PE-g-MA, sob a forma de pó, com temperatura inicial de degradação em 399 °C e do PE-g-MA-Al (2), com início de degradação a 420 °C. Ambas demonstraram uma perda de massa contínua na temperatura de 516 °C, com perda de massa em 99 e 94% respectivamente. Este rápido decréscimo da massa deve-se ao processo de despolimerização das cadeias, por degradação térmica, e ocorre em um único estágio (ROSA, 2008) Uma segunda observação refere-se ao aumento na temperatura inicial de degradação quando comparamos o PE-g-MA-Al e o PE-g-MA o que confirma que o processo de ionização provocou uma ligeira mudança na propriedade térmica do material.

A Figura 40 apresenta as curvas termogravimétricas dos materiais precursores inorgânicos P1, P2, P3 e P4. Nas curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 40, percebe-se perda de massa para todas as amostras (P1, P2, P3 e P4) à temperaturas abaixo de 150 °C. Essa perda de massa foi atribuída a dessorção de água que ocupa os canais das peneiras moleculares. A variação no conteúdo de água em P1, P2, P3 e P4 pode ser devido ao bloqueio de poros. A continuidade de ligeira perda de massa acima de 200 °C foi atribuída a condensações de grupos P-OH de sítios defeituosos (KENNY, 1991). Também foi observado que as amostras contendo alumínio impregnado (P2 e P4) se mostraram mais resistentes termicamente. Esse comportamento pode estar relacionado com a maior interação do alumínio com o $AlPO_4$, fortalecendo assim a estrutura inorgânica.

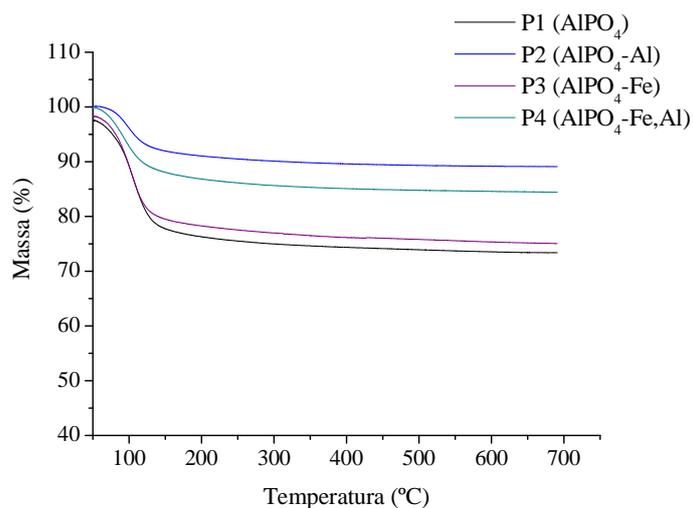


Figura 40 - Curvas termogravimétricas dos materiais inorgânicos P1, P2, P3 e P4.

6.3.2 TGA dos filmes A0(2), A1(2), A3(2) e A4(2) utilizados na recuperação do efluente E2.

A Figura 41 apresenta as curvas termogravimétricas dos filmes (2), utilizados na recuperação do efluente E2.

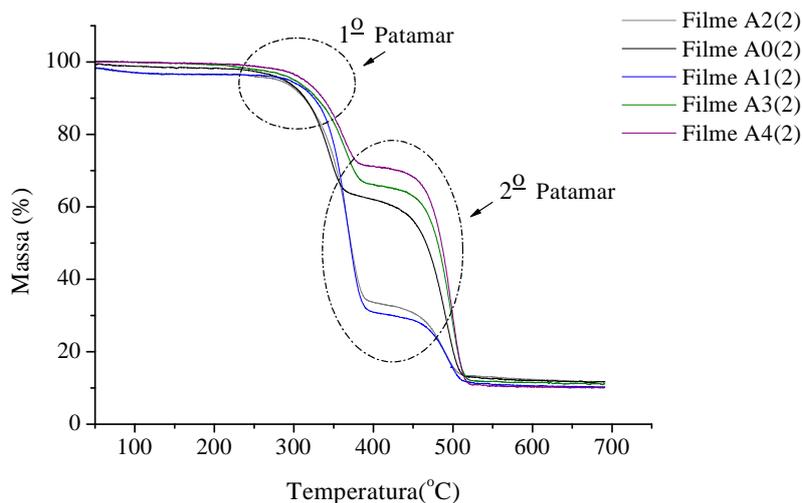


Figura 41 - Curvas termogravimétricas dos filmes A0(2), A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2).

Pode ser observado pela Figura 41 que as curvas termogravimétricas, tanto da amostra de filme de PE-g-MA-Al (A0(2)), quanto das amostras dos filmes dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos (A1(2)-A4(2)) apresentaram duas rampas de degradação térmica. A temperatura inicial de degradação do primeiro apresentou variação entre 304-332 °C, que foi atribuída a degradação térmica das cadeias de polietileno, e temperatura inicial de degradação

do segundo patamar atribuída a degradação dos grupamentos carboxílicos ionizados com alumínio e/ou interagidos com o material inorgânico. A ligeira perda de massa em temperatura entre 60 – 90 °C, apresentada pelas amostras A0(2), A1(2) e A2(2), foram atribuídas a evaporação de solvente utilizado na confecção das mesmas. As amostras contendo o elemento ferro (A3(2) e A4(2)) não apresentaram esse comportamento, ao qual foi atribuído a influência do tamanho do átomo de ferro na estrutura morfológica desses filmes híbridos.

Também pode ser verificado nas amostras A1(2) e A2(2) que a adição do material inorgânico P1(AlPO_4) e P2($\text{AlPO}_4\text{-Al}$) aumentou ligeiramente a temperatura inicial de degradação do primeiro patamar, como mostrado na Tabela 9. Esse comportamento pode estar relacionado à mudança ocorrida na estrutura morfológica, principalmente do filme A2(2), ocasionada, muito provavelmente pelo aumento da interação das cadeias poliméricas com o material inorgânico contendo alumínio, como verificado pelos resultados de DRX. Essa maior interação entre as cadeias de PE-g-MA-Al e AlPO_4 ou $\text{AlPO}_4\text{-Al}$, acarretaram em maior resistência térmica das cadeias do material polimérico (1º patamar). No segundo patamar, as amostras contendo alumínio apresentaram menores temperaturas iniciais de degradação, relacionando-as a temperatura de degradação do alumínio, em comparação às amostras contendo ferro e ferro/alumínio, onde o elemento ferro apresenta maior temperatura de degradação.

Tabela 9 - Valores de temperatura inicial de degradação térmica dos filmes (2) (T_{onset})

Amostras	1º Patamar T_{onset} (°C)	2º Patamar T_{onset} (°C)
Filme A0(2)	304,61	448,85
Filme A1(2)	332,05	460,11
Filme A2(2)	324,49	454,66
Filme A3(2)	317,81	472,07
Filme A4(2)	317,98	472,07

6.4 Análise Textural (ASAP).

Buscando conhecer as propriedades texturais dos filmes desenvolvidos, estes foram submetidos ao método de adsorção de N_2 com objetivo de descrever suas isotermas. O perfil das isotermas nos fornece informações a respeito da textura do sólido.

6.4.1 Análise textural dos filmes de A0(1) e dos materiais híbridos A1(1), A2(1), A3(1) e A4(1) usados na recuperação dos efluentes E1.

A primeira etapa da interpretação dos resultados de adsorção de N_2 foi a de identificar o tipo de isoterma e, conseqüentemente, a natureza do processo de adsorção. As isotermas obtidas (Figura 42) foram classificadas como isotermas do tipo V, devido à presença de mesoporos, cujas dimensões podem variar entre 2- 50 nm (diâmetro de poros) e também devido à ocorrência do fenômeno de condensação capilar, onde a quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, que corresponde ao enchimento completo dos capilares (RODELLA, 2001). Essas isotermas somente apresentaram diferença nas quantidades adsorvidas, dependendo da composição de cada filme.

A histerese resultante da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido pode ser compreendida como a do tipo H1, o que nos reporta a poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas, no qual subentende ser característico da matriz de PE-g-MA-Al.

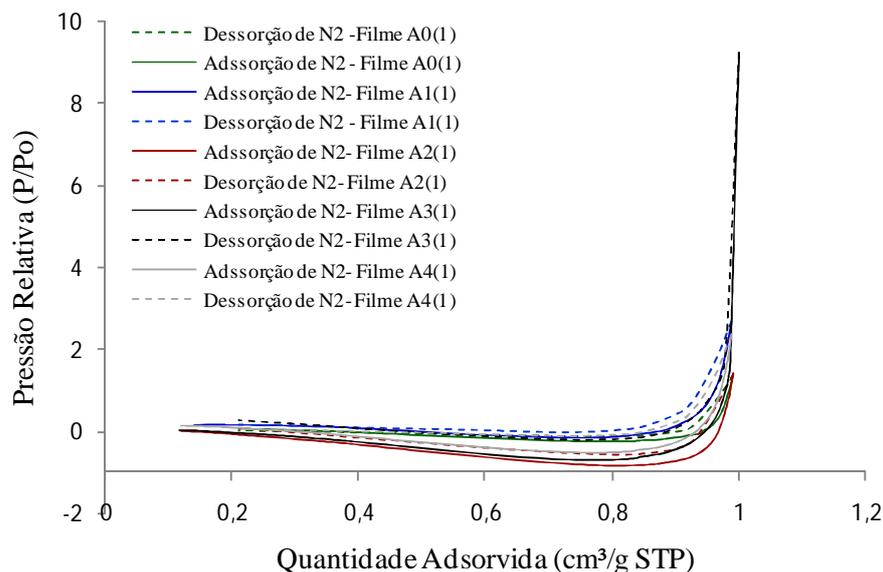


Figura 42 - Isotermas de adsorção-desorção dos materiais A0(1), A1(1), A2(1), A3(1) e A4(1).

A Tabela 10 apresenta resultados decorrentes da técnica de adsorção de N_2 . Os dados foram tratados, fornecendo os valores de área superficial específica, calculada pela equação de BET e o volume total de poros e tamanho médio de poros pelo método BJH. O diâmetro médio de poros foi obtido pela relação entre o volume de poros e a área BET.

Tabela 10 - Propriedades texturais das amostras dos materiais A0(1), A1(1), A2(1), A3(1) e A4(1) ($1\text{\AA} = 0,1\text{ nm}$).

Amostras	Área (BET) (cm^2/g)	Volume de Poros (BJH) (cm^3/g)	Diâmetro de Poros (BJH) (\AA)
A0(1)	0,1569	0,0011	330
P1	162	0,93	230
A1(1)	0,5546	0,0029	246
A2(1)	0,0406	0,002	21
A3(1)	0,1169	0,0019	294
A4(1)	0,1384	0,0024	368

Pode-se verificar que o fosfato de alumínio puro (P1 ou AlPO_4) possui área superficial e volume total de poros consideravelmente elevados, quando comparado as outras amostras. Esse resultado confirma a característica adsorvente desse material, embora este seja um material amorfo. O PE-g-MA-Al(1), apesar de apresentar alguma cristalinidade, por ser um

material polimérico apresenta uma área superficial e volume de poros muito baixos, não sendo caracterizado como um material adsorvente. Porém a mistura do PE-g-MA-Al(1) com o material inorgânico adsorvente (AlPO_4) confere ao material híbrido resultante um aumento da área superficial e do volume de poros, dependendo da composição da mistura, e conseqüentemente aumenta a sua capacidade de atuar como adsorvente. A impregnação do fosfato com o alumínio provoca uma diminuição significativa na área superficial e no diâmetro de poros do filme, muito provavelmente em conseqüência a ocupação do alumínio dentro dos poros do filme. A impregnação do material inorgânico com ferro ou ferro/alumínio tende a aumentar a área superficial e o volume de poros, indicando que o elemento ferro pode estar favorecendo a um ligeiro aumento na distância interplanar das cadeias de polietileno, voltando a aumentar o volume de poros.

Pelos valores de diâmetro dos poros obtidos dos filmes (material híbrido) pode-se classificar esse material como poroso, podendo atuar em um tipo de separação por ultrafiltração, com os diâmetros de poros das amostras estando entre 1 – 100 nm.

6.4.2 Análise textural dos filmes de A0(2) e dos materiais híbridos de A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2) usados na recuperação dos efluentes E2.

As isotermas desses filmes (Figura 43) também foram classificadas como isotermas do tipo V, pois apresentaram o mesmo comportamento dos filmes de A0(1) e dos materiais híbridos de A1(1)-A4(1), só modificando a quantidade adsorvida, dependendo da composição de cada filme. Porém ao compararmos as isotermas obtidas com as amostras (1) e as amostras (2) podemos verificar que os filmes obtidos com o polímero (2) apresentaram um poder de adsorção maior, sendo comprovado pelos valores apresentados na Tabela 11.

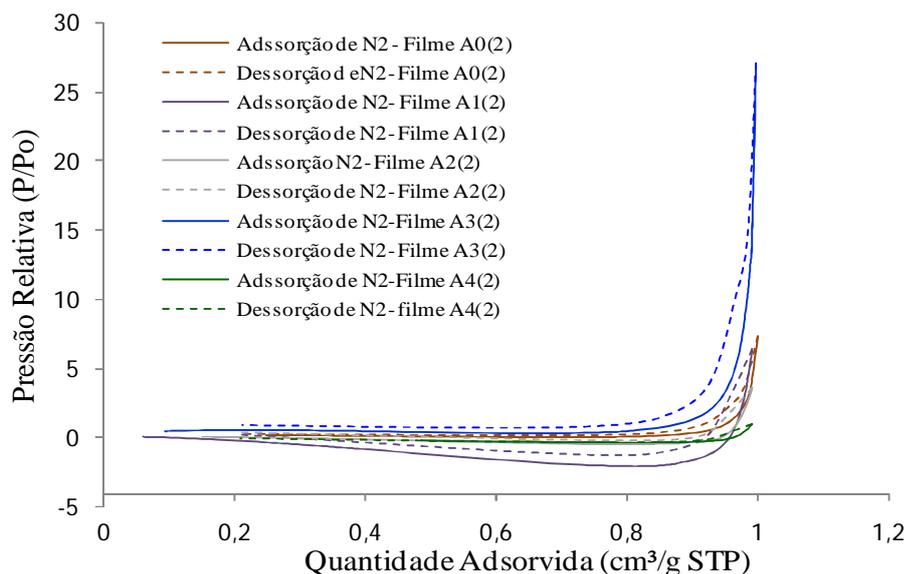


Figura 43 - Isotermas de adsorção-dessorção dos materiais A0(2) e A1(2)-A4(2).

Tabela 11 - Propriedades texturais das amostras dos materiais A0(2) e A1(2)-A4(2).

Amostras	Área (BET) (cm ² /g)	Volume de Poros (BJH) (cm ³ /g)	Diâmetro de Poros (BJH) (Å)
A0(2)	0,4521	0,0056	306
P1	162	0,93	230
A1(2)	0,1723	0,0056	334
A2(2)	0,1225	0,0038	146
A3(2)	1,92	0,015	266
A4(2)	0,1202	0,001	350

Pode ser observado por esses resultados que o PE-g-MA-Al(2) apresentou área superficial e volume de poros superiores ao apresentado pelo PE-g-MA-Al(1). Esses resultados comprovam a modificação da estrutura morfológica do polímero graftizado e ionizado com a modificação da metodologia de ionização e preparo dos filmes. O material híbrido A1(2) apresenta maior área superficial e volume de poros do que os valores apresentados pelo PE-g-MA-Al(2). Esses resultados estão coerentes com a característica adsorvente de P1. A impregnação do fosfato de alumínio com ferro acarretou em uma área e volume de poros dez (10) vezes maior do que para os outros materiais híbridos, voltando a concluir que impregnação do ferro tende a aumentar a distância interplanar das cadeias poliméricas, aumentando conseqüentemente o volume dos poros, como mostrado pela análise de DRX.

6.5 Discussão tensão superficial.

Muitas das matrizes poliméricas termoplásticas possuem caráter hidrofóbico, como o polietileno de alta densidade (PEAD). A utilização do PE modificado com anidrido maleico, como agente compatibilizante, mostrou ser eficiente na interação dos materiais orgânico-inorgânicos de fosfato de alumínio puro ou impregnado com ferro e/ou alumínio, visto a alteração das propriedades superficiais apresentadas por esses materiais. A Tabela 12 apresenta a medida do ângulo de contato dos filmes de A0(2) e materiais híbridos de A1(2)-A4(2), de acordo com a metodologia.

Tabela 12 - Medida do ângulo de contato das amostras A0(2)-A4(2).

Amostras	Ângulo de Contato (θ)
A0(2)	100,5
A1(2)	78,5
A2(2)	78,5
A3(2)	83,8
A4(2)	85,9

Analisando os valores apresentados na Tabela 12 pode ser observado o aumento da hidrofiliidade para os filmes de A1(2) e A2(2), quando comparado à amostra de A0(2). Tais resultados são atribuídos a inserção do fosfato de alumínio puro e ou impregnado com alumínio, devido ao seu caráter hidrofílico. As amostras contendo ferro (A3(2) e A4(2)) aumentaram a hidrofobicidade dos filmes de material híbrido, mostrando que esse elemento contribui para o caráter hidrofóbico das membranas, e conseqüentemente influencia na sua

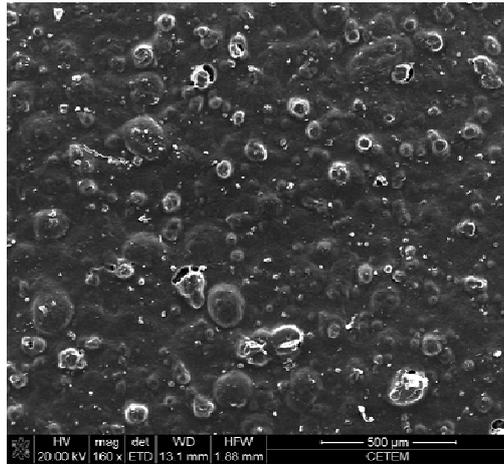
eficiência e análise estrutural. Porém todas as amostras de materiais híbridos apresentaram maior hidrofobicidade do que a amostra de PE-g-MA-Al(2).

Os valores do ângulo de contato também demonstram que a proporção de 3% de fosfato de alumínio misturado ao material polimérico, foi capaz de promover uma mudança significativa nos materiais resultantes, conferindo assim uma maior afinidade pela água, o que promove uma menor resistência ao escoamento de fluidos. A mudança no comportamento dos materiais híbridos está relacionada, entre outras coisas, na diminuição do ângulo de contato.

6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia dispersiva de raios-X (EDX).

Com objetivo de analisar a dispersão do material inorgânico na matriz polimérica, os materiais híbridos estudados foram caracterizados por meio de análises de energia dispersiva de raios-X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 44(a) apresenta a superfície do Filme A0(2), onde a distribuição do elemento alumínio se mostra bastante homogênea (Figuras 44(c) - 48(c)). A presença desse elemento é decorrente do processo de ionização do polímero graftizado. As marcações indicadas pelas setas no corte transversal das amostras (Figura 44(b)) representam a abertura de poros devido à maior presença do alumínio. Os pontos dispersos nas imagens de EDX representam os elementos alumínio, fósforo e ferro, nas colorações verde, azul e vermelho, respectivamente.

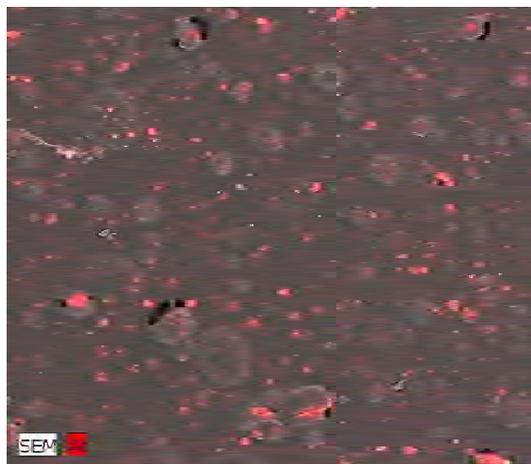
As Figuras 45 - 48 apresentam as micrografias dos materiais híbridos A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2). Pode ser observado por essas imagens que a inserção do material sólido inorgânico também proporcionou uma dispersão homogênea na matriz do A0(2). As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais híbridos também apresentaram aberturas na superfície, associadas onde a ocorrência de maior concentração de metais, como mostrados nas análises de EDX. Este comportamento pode ser atribuído a uma pequena concentração de material inorgânico não interagido ao A0(2), ocasionando segregação de fases e conseqüentemente gerando maiores aberturas. Estes vazios também podem ter sido gerados no processo de evaporação do solvente, na formação dos filmes. Também pode ser observado nas seções transversais das micrografias dos materiais híbridos que o anidrido maleico presente nas cadeias de polietileno, como agente compatibilizante, atuou de forma significativa na adesão das cargas inorgânicas inseridas na matriz polimérica, principalmente o alumínio, como mostrado na Figura 44b. Algumas imagens como as Figuras 46b-48b não puderam mostrar de forma clara a natureza porosa das membranas, isto devido ao fato da grande dificuldade de fraturar essas amostras em nitrogênio líquido. Entretanto, pode-se observar pelos tamanhos variados dos poros, que foram obtidas membranas anisotrópicas, com formação de pele, confirmadas pelas micrografias, como já esperado.



(a)

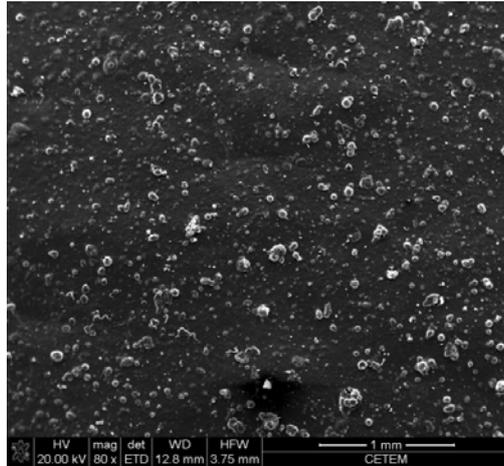


(b)

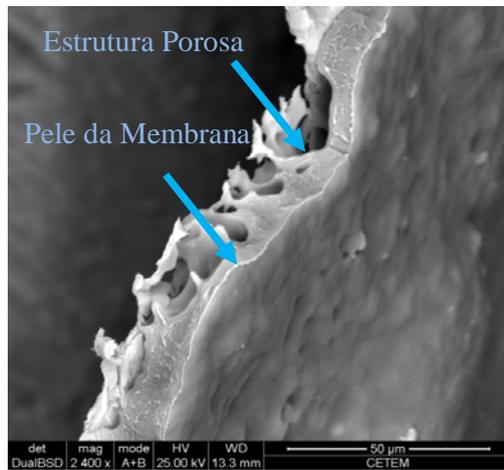


(c)

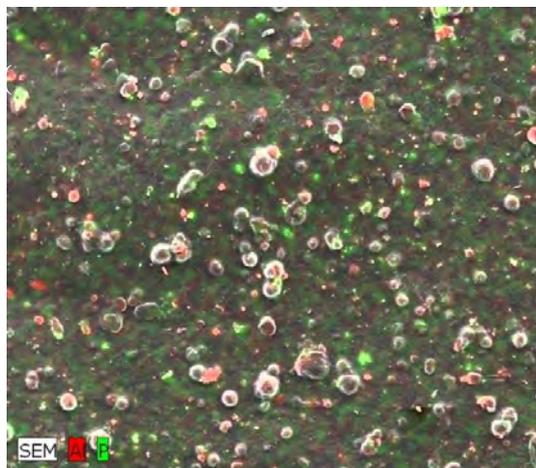
Figura 44 - Micrografia filme de Al_2O_3 (a) da superfície do filme; (b) corte frontal; (c) EDX da superfície do filme.



(a)

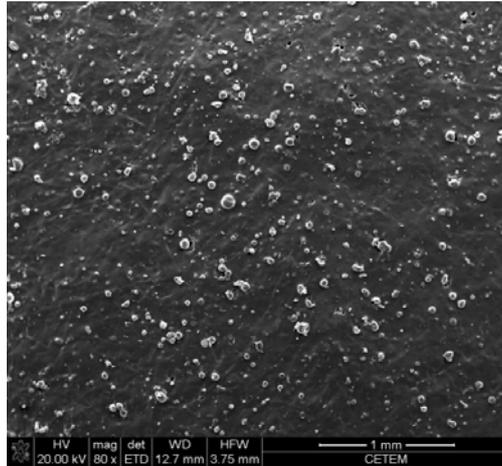


(b)

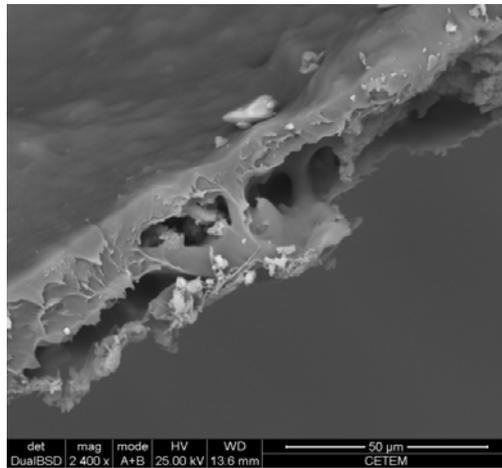


(c)

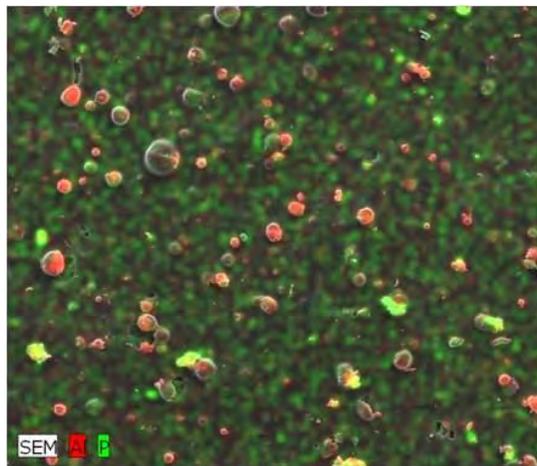
Figura 45 - Micrografia filme de Al_2O_3 (a) da superfície do filme; (b) corte frontal; (c) EDX da superfície do filme



(a)

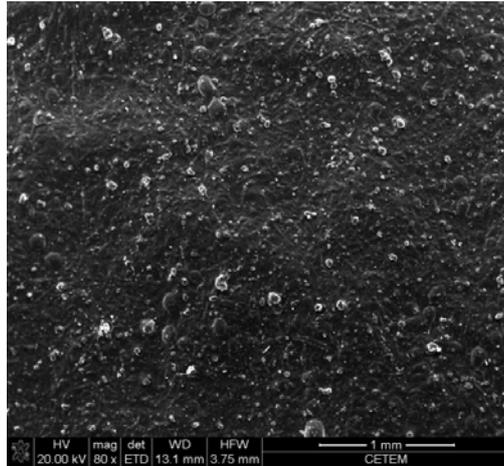


(b)

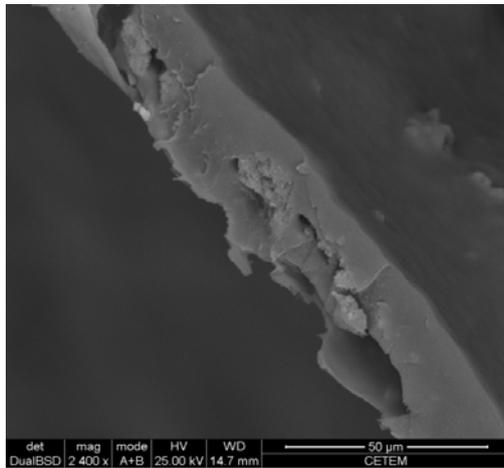


(c)

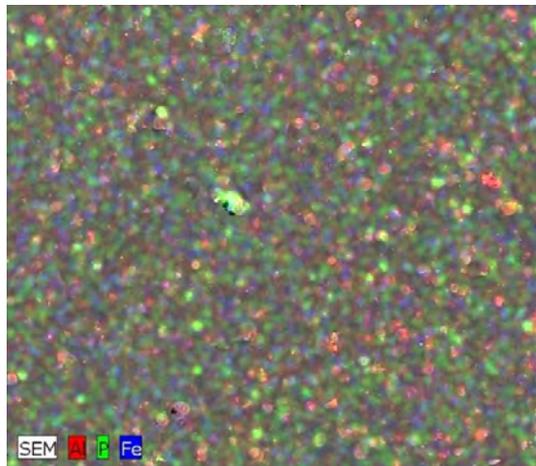
Figura 46 - Micrografia filme de A2(2) (a) da superfície do filme; (b) corte frontal; (c) EDX da superfície do filme.



(a)

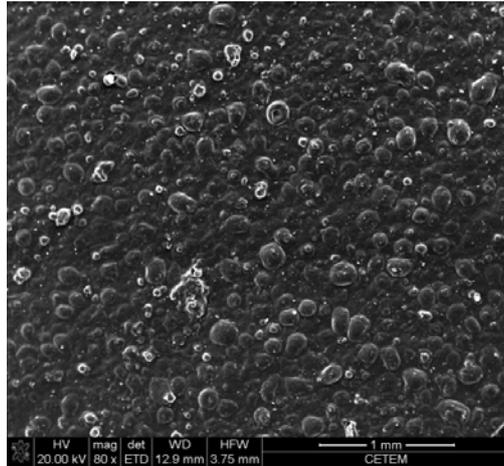


(b)

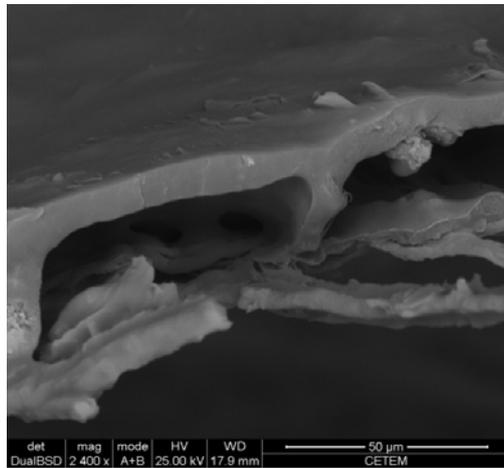


(c)

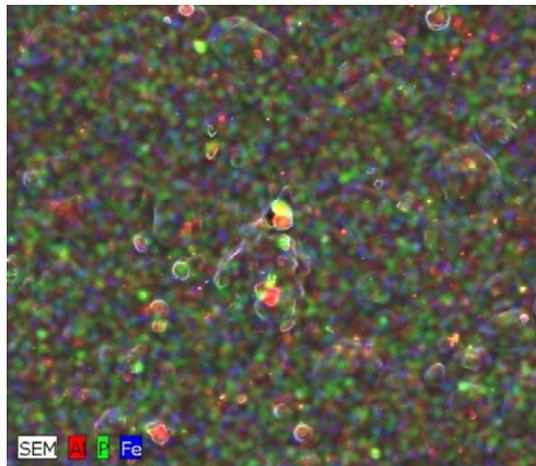
Figura 47 - Micrografia filme A3 (a) da superfície do filme; (b) corte frontal; (c) EDX da superfície do filme.



(a)



(b)



(c)

Figura 48 - Micrografia filme de A4(2) (a) da superfície do filme; (b) corte frontal; (c) EDX da superfície do filme.

6.7 Caracterização da Eficiência das Membranas.

As membranas deste estudo, puderam ser avaliadas quanto sua eficiência na retenção dos metais de zinco e ferro total, quando avaliados as concentrações de metais presente nas amostras de E1 e E2 antes e após o processo de filtração. A análise quantitativa que serviu de suporte na obtenção dos resultados, foi a análise de absorção atômica.

6.7.1 Retenção de zinco e ferro.

Com o propósito de auxiliar no entendimento e avaliação da capacidade de retenção de metais presentes em soluções aquosas por meio dos materiais híbridos desenvolvidos neste estudo, foram adquiridas duas diferentes amostras de efluentes reais de galvanoplastia, mais especificamente, do processo de zincagem eletrolítica cianídrica.

De acordo com o processo de zincagem cianídrica, cujo efluente é objeto de estudo deste trabalho, o zinco pode estar presente sob a forma de complexo de Tetracianozincato $[\text{Zn}(\text{CN})_n]^{-(n-2)}$, porém o complexo predominante que envolve zinco e cianeto nas condições características de efluentes industriais é o $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ (SHARPE, 1976 *apud* RIANI, 2007).

Na faixa de pH entre 6 e 8, ocorre a formação do complexo de coloração branca e insolúvel. Em pH menor que 6 ou em soluções diluídas, o zinco se apresenta quase que totalmente dissociado do cianeto. Além disso, pesquisadores afirmam que a complexação do ácido fítico (hexafosfato inositol), contendo seis grupamentos (-OPO₃H₂), com zinco, ferro, cobre e manganês, é dependente do pH, e essa dependência é devido aos grupos ácidos do éster de fosfato do ácido fítico não estarem muito bem dissociados em pH baixos, tendo poucos sítios de ligação para os íons metálicos. (SIENER; HEYNCK & HESSE, 2001 *apud* QUIRRENNBACH, 2007)

Na aplicação dos materiais híbridos como membranas filtrantes, os coeficientes de retenção do zinco, para o efluente E2, apresentaram melhor eficiência quando comparado ao efluente E1, devido aos valores de pH (Tabelas 13 e 14), nos quais os íons cianeto e o zinco estão nas formas complexadas de tetrahidroxizincato e tetracianozincato (VOGEL, 1981. BOSCO *et al.*, 2003). No entanto, essa melhor eficiência observada com os resultados obtidos para E2 pode ser atribuída a um soma de características do material híbrido, como a diminuição da cristalinidade e a afinidade, principalmente dos íons polivalentes, com o adsorvente, onde o poder de adsorção é maior.

Tabela 13 - Eficiência de remoção do zinco no efluente E1.

Remoção de Zn - E1	mg/L	R(%)	Desvio Padrão
Efluente antes da filtração	2,8047	-	-
Filtrado em A0(1)	2,3613	20%	0,25
Filtrado em A1(1)	2,4741	14%	0,12
Filtrado em A2(1)	1,5748	45%	0,09
Filtrado em A3(1)	2,2027	35%	0,33
Filtrado em A4(1)	1,7353	27%	0,27

R(%) - coeficiente de remoção

pH=7,5

materiais híbridos. O comportamento semelhante de remoção de ferro pode estar relacionado com o pH do efluente. Como visto pela bibliografia (SHARPE, 1976 *apud* RIANI, 2007; BRETZ *et al.*, 2008) neste pH a probabilidade do ferro presente nos efluentes de galvanoplastia estar sob a forma de complexo é muito maior, facilitando a sua remoção, independentemente do tipo de membrana. Porém a membrana contendo ferro se mostrou menos eficiente, como já mencionado, muito provavelmente pela repulsão entre os mesmos elementos.

Tabela 15 - Eficiência de remoção de ferro no efluente E1.

Remoção de Fe - E1	mg/L	R(%)	Desvio Padrão
Efluente antes da filtração	26,137	-	-
Filtrado em A0(1)	19,257	20%	2,52
Filtrado em A1(1)	19,803	20%	1,14
Filtrado em A2(1)	12,893	61%	4,51
Filtrado em A3(1)	19,745	36%	3,38
Filtrado em A4(1)	16,722	31%	1,21
R(%) - coeficiente de remoção	pH=7,5		

Tabela 16 - Eficiência de remoção de ferro no efluente E2

Remoção de Fe - E2	mg/L	R(%)	Desvio Padrão
Efluente antes da filtração	105,53	-	-
Filtrado em A0(2)	74,939	32%	4,53
Filtrado em A1(2)	77,278	32%	5,71
Filtrado em A2(2)	70,786	35%	1,62
Filtrado em A3(2)	74,421	27%	4,94
Filtrado em A4(2)	70,642	33%	0,09
R(%) - Coeficiente de remoção	pH=11		

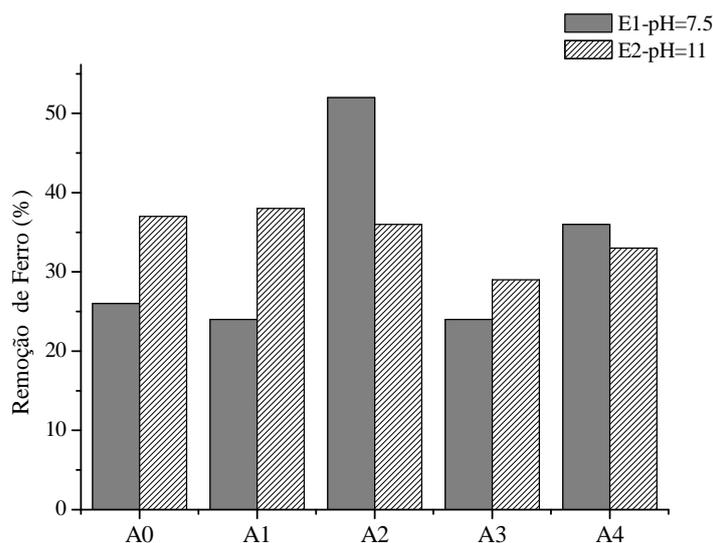


Figura 50 - Evolução na retenção de ferro dos efluentes E1 e E2.

Analisando a Figura 50 pode ser observado também que os filmes de materiais híbridos aplicados como membranas filtrantes foram mais eficientes para o efluente E2, em sua quase totalidade. Porém, os materiais híbridos contendo alumínio (A2(2) e A4(2)), apresentaram maior retenção de ferro em pH = 7,5. Como já mencionado, essa mudança na eficiência do processo de retenção de ferro pode ser atribuída ao pH de análise, à estrutura morfológica do material adsorvente, mas agora a composição dos filmes parece exercer uma maior influência no poder adsorvente destes materiais.

6.8 Análise de FTIR das membranas filtrantes após filtração dos efluentes E1, E2.

A análise de FTIR das membranas após a sua utilização foi realizada para detecção de provável aparecimento de novas ou intensificação de bandas, devido a possíveis interações entre os materiais filtrantes e os íons presentes no efluente.

De acordo com Pimentel e colaboradores (2006), a existência de grupos funcionais é de fundamental importância para estudos de adsorção, uma vez que muitos deles atuam como sítios ativos para íons metálicos. Esses íons metálicos podem se ligar aos grupos funcionais orgânicos, identificados através dos espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR). (PIMENTEL *et al.*, 2006). Os principais grupos funcionais que poderão possibilitar a remoção de metais são os grupos hidroxílicos (OH) e os carboxílicos (-COOH), presentes na matéria orgânica. O oxigênio desses grupos é considerado uma forte base de Lewis por causa da presença do par de elétrons livres, podendo formar um complexo de coordenação com entidades químicas elétron-deficiente, com os íons metálicos.

Pesquisadores verificaram pela caracterização do ácido fítico por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), que na complexação deste ácido com metais trivalentes (Fe e Al) pode ser observada uma banda fraca (ombro) em torno de 1007 cm^{-1} , com uma banda forte em 1092 ou 1166 cm^{-1} e que as diferenças estruturais dos compostos obtidos e a tendência de deslocamentos das bandas, em número de ondas, é consequência do aumento das

interações entre os íons metálicos e as ligações P-O do ácido fítico (HE *et al.*, 2006 *apud* QUIRRENBACH, 2007). Além das bandas referentes à complexação de metais trivalentes, outras bandas de FTIR que comprovam esta possível interação entre os grupos funcionais e íons metálicos são as de grupos carboxilato, presentes em torno de $1630-1640\text{ cm}^{-1}$ (PIMENTEL *et al.*, 2006; BERTOLINI *et al.*, 2005), referente ao material orgânico e as bandas de estiramento nM-O (M = metal), presentes a 520 cm^{-1} , correspondente aos óxidos presentes nas amostras.

Nesse estudo as bandas em torno de $1000-1200\text{ cm}^{-1}$, características da complexação de metais trivalentes encontram-se presentes, porém se apresentam sobrepostas à outras bandas pertencentes aos diversos grupamentos químicos do PE-g-MA-Al e/ou do material híbrido orgânico-inorgânico, dificultando suas identificações e quantificação. Além disso, as bandas relacionadas aos grupos carboxilatos puderam ser observadas para quase todos os espectros das membranas filtrantes utilizadas, dependendo do pH. As Figuras 51 e 52 apresentam os espectros de FTIR das membranas obtidas de PE-g-MA-Al(1) e PE-g-MA-Al(2), e dos materiais híbridos PE-g-MA-Al(1)/AlPO₄ e PE-g-MA-Al(2)/AlPO₄ impregnados com ferro e/ou alumínio e utilizadas como meio filtrante para os efluentes E1 e E2.

Pode-se observar pelas Figuras 51 e 52 que os espectros das membranas utilizadas para recuperação dos dois efluentes (E1 e E2) apresentaram bastante semelhança entre si, não sendo detectada nenhuma banda de absorção nova, mas somente sendo observada a variação nas intensidades dessas bandas, que compõem os materiais poliméricos e híbridos orgânico-inorgânico.

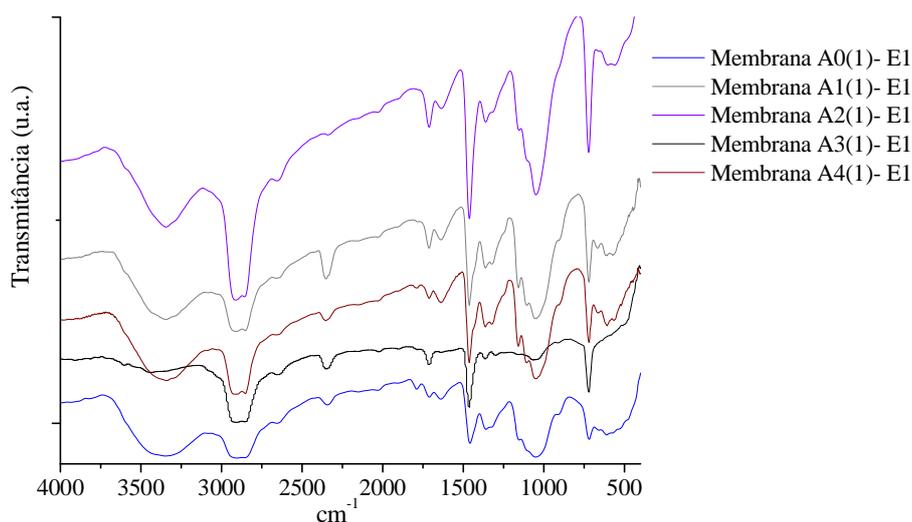


Figura 51 - FTIR das membranas de A0(1), A1(1), A2(1), A3(1) e A4(1) após filtração E1.

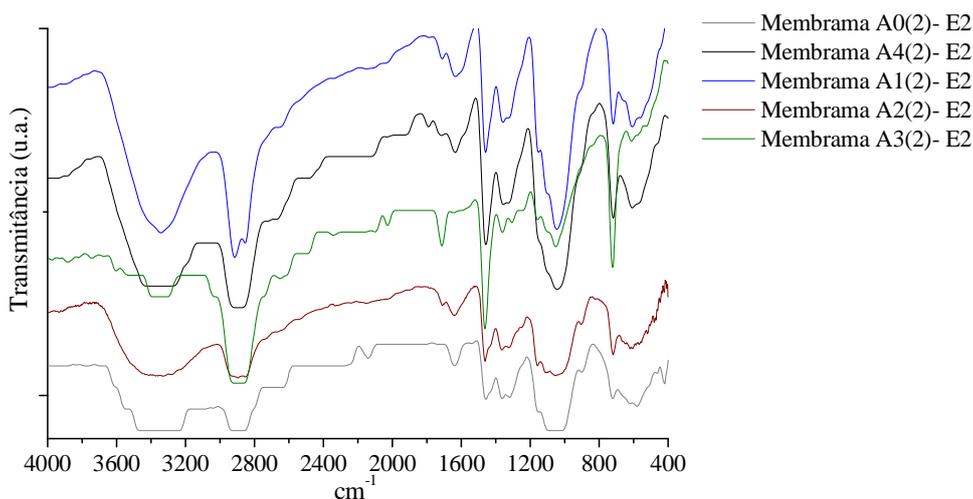


Figura 52- FTIR das membranas de A0(2), A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2) após filtração E2.

Usando o programa computacional *origin 6.0*® para fazer a deconvolução das bandas presentes nos espectros de FTIR, na faixa de $1000 - 1215 \text{ cm}^{-1}$ pode-se identificar e quantificar as bandas atribuídas a ligações C-C(=O) de éster (1163 cm^{-1}), quanto as suas intensidades e áreas. As Figuras 53 e 54 apresentam a deconvolução dessas bandas nos espectros de FTIR dos filmes de PE-g-MA-Al(1) e PE-g-MA-Al(2).

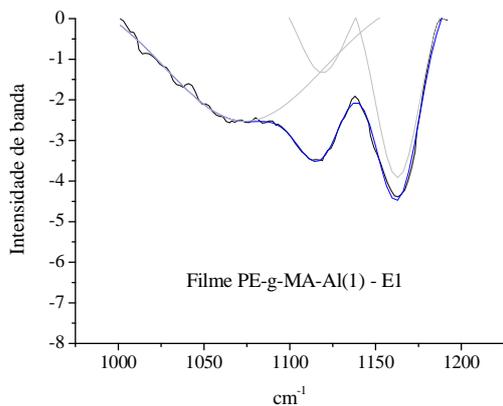


Figura 53 - Deconvolução das bandas de FTIR do filme de PE-g-MA-Al(1), entre $1000 - 1215 \text{ cm}^{-1}$

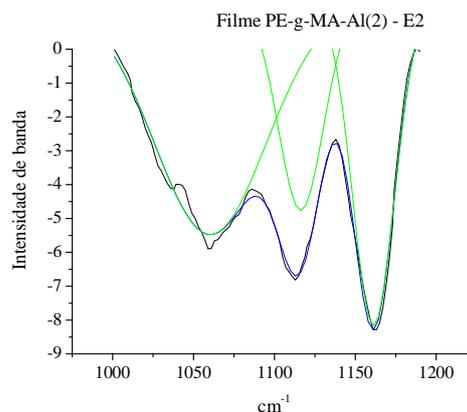


Figura 54 - Deconvolução das bandas de FTIR do filme de PE-g-MA-Al(2), entre $1000 - 1215 \text{ cm}^{-1}$

Analisando as Figuras 53 e 54 pode-se verificar que o espectro do filme de PE-g-MA-Al(2) apresenta uma maior intensidade na banda atribuída a ligações C-C(=O) de éster, em 1163 cm^{-1} , presente nesse espectro, quando comparada ao espectro de FTIR do filme de PE-g-MA-Al(1). A Tabela 17 apresenta os valores de intensidade e área para a banda em torno de

1163 cm^{-1} , dos filmes de PE-g-MA-Al(1) e PE-g-MA-Al(2), calculados pelo programa computacional *origin 6.0*®.

Tabela 17 - Intensidade e área da banda em torno de 1163 cm^{-1} dos filmes de PE-g-MA-Al(1) e PE-g-MA-Al(2)

Amostras	Intensidade de banda	Área
Filme A0(1)	4,75	154,32
Filme A0(2)	9,49	302,85

Esses cálculos foram realizados também para os filmes (antes da aplicação) e as membranas (após a aplicação) dos materiais híbridos, a fim de avaliar a influência de possíveis interações físicas entre grupos carboxílicos e metais e/ou interações entre os íons metálicos e as ligações P-O, caracterizados pela ocorrência de bandas em torno de 1163 cm^{-1} , nos espectros de FTIR. O Anexo I apresenta as figuras de deconvolução de bandas de FTIR dessas amostras, na faixa de 1000 – 1215 cm^{-1} . As Tabelas 18 e 19 apresentam os valores de intensidade e área para a banda em torno de 1163 cm^{-1} , dos filmes dos materiais híbridos calculados pelo programa computacional *origin 6.0*®.

Tabela 18 - Intensidade e área da banda em torno de 1163 cm^{-1} dos filmes de materiais híbridos obtidos com PE-g-MA-Al(1)

Amostras	Intensidade de banda	Área
Filme A1(1) - E1	9,51	296,46
Filme A2(1) - E1	9,15	266,75
Filme A3(1) – E1	8,62	229,69
Filme A4(1) – E1	6,99	225,24

Pode ser observado pelos resultados de intensidade e área, que a adição do fosfato de alumínio puro ou impregnado aumentou a intensidade da banda em torno de das bandas de 1163 cm^{-1} , o que já era esperado pela contribuição da presença de ligações C-C (=O) de grupos éster e também pelas possíveis interações entre os íons metálicos e as ligações P-O do fosfato de alumínio. No entanto, a impregnação do fosfato com alumínio e/ou ferro diminuiu a intensidade dessa banda, mostrando a interferência desses elementos na interação entre os componentes dos materiais híbridos, isto é, grupos carboxílicos e ligações P-O.

Utilizando esse mesmo método para calcular a intensidade e a área dessa banda nas membranas utilizadas em E1, temos a deconvolução dos espectros de FTIR (Anexo I) e os valores de intensidade e área, na Tabela 19.

Tabela 19 - Intensidade e área da banda em torno de 1163 cm^{-1} das membranas de PE-g-MA-Al(1) e dos materiais híbridos usados no efluente E1

Amostras	Intensidade de banda	Área
Membrana A1(1) – E1	2,79	89,77
Membrana A2(1) – E1	5,77	155,72
Membrana A2(1) – E1	1,04	16,51
Membrana A3(1) – E1	1,40	36,63
Membrana A4(1) – E1	6,56	221,76

Mesmo com o pH do efluente favorecendo a complexação do zinco e do ferro, e, possivelmente favorecendo a sua adsorção pela membrana, as intensidades da banda em 1663 cm^{-1} não alcançaram valores superiores aos valores obtidos pelos filmes dessas mesmas composições.

As Tabelas 20 e 21 apresentam os valores de intensidade e área para a banda em torno de 1163 cm^{-1} , dos filmes dos materiais híbridos calculados pelo programa computacional *origin 6.0*®.

Tabela 20 - Intensidade e área da banda em torno de 1163 cm^{-1} dos filmes de materiais híbridos obtidos com PE-g-MA-Al(2).

Amostras	Intensidade de banda	Área
Filme A1(2) – E2	1,49	21,72
Filme A2(2) – E2	1,71	43,62
Filme A3(2) – E2	5,17	158,08
Filme A4(2) – E2	2,77	66,08

Pelos resultados apresentados na Tabela 20 pode ser observado que os filmes obtidos a partir do PE-g-MA-Al(2) apresentam os valores de intensidade e área da banda à 1163 cm^{-1} muito inferiores aos apresentados pelos filmes de PE-g-MA-Al(1). Esses resultados provam o quanto a mudança na metodologia influenciou na interação entre os materiais orgânico e inorgânico.

Tabela 21 - Intensidade e área da banda em torno de 1163 cm^{-1} das membranas de PE-g-MA-Al(2) e dos materiais híbridos usados no efluente E2.

Amostras	Intensidade de banda	Área
Membrana A0(2) – E2	7,90	220,19
Membrana A1(2)– E2	8,63	284,98
Membrana A2(2)– E2	4,92	102,60
Membrana A3(2)– E2	7,87	234,54
Membrana A4(2)– E2	3,53	109,12

Para as membranas usadas na filtração do efluente E2 pode ser observado o aumento nas intensidades e áreas da banda a 1163 cm^{-1} , possivelmente favorecidas pelo pH do efluente, e conseqüentemente pela complexação dos íons metálicos, e/ou pela estrutura da membrana, devido a mudança na metodologia, sendo registrado pela análise de FTIR.

Por outro lado, analisando as bandas relacionadas aos grupos carboxilatos dos espectros dessas membranas, dependendo do pH e utilizando os valores de transmitância dessas bandas para o cálculo dos valores de índice de grupos carboxilato, adaptado da Equação (3) (STARK & MATUANA, 2004; KUMANAYAKA *et. al.*, 2010; ZERBI *et al.*, 1989) podemos observar que o índice de grupos carboxilato presentes na membrana (isto é, após a sua utilização como meio filtrante) variou com o pH do efluente (Figuras 55 - 56).

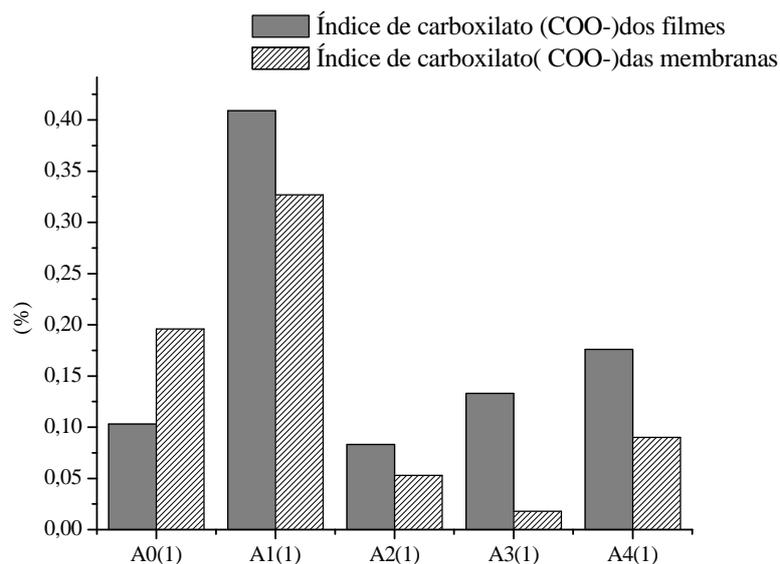


Figura 55 - Índice de grupos carboxilato dos filmes (antes da filtração) e das membranas (após a filtração) para E1 (pH = 7,5).

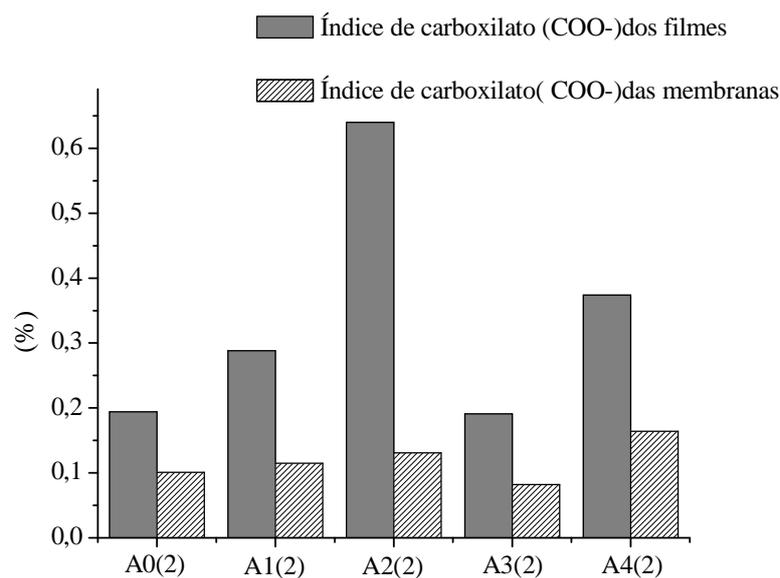


Figura 56 - Índice de grupos carboxilato dos filmes (antes da filtração) e das membranas (após a filtração) para E2 (pH = 11,0).

Pode-se observar que os valores dos índices de grupos carboxilato para os filmes (antes da filtração), em média, foram maiores do que os valores para as membranas, indicando que o pH do efluente, assim como a presença dos íons metálicos, interferem na desprotonação

do grupo carboxílico, presente nas cadeias poliméricas e provavelmente interagido ao material inorgânico. Pode-se também observar que as amostras de PE-g-MA-Al(1) e PE-g-MA-Al(1)/AlPO₄ apresentaram os maiores índices de grupos carboxilato para as membranas, em pH igual a 7,5, comprovado pelos valores de retenção de zinco. Para os valores de índice de grupos carboxilato em pH igual a onze, observou-se valores quase inalterados para as membranas. Ao tentarmos correlacionar esses valores com os resultados obtidos pela análise de retenção de íons metálicos, podemos concluir que esses resultados estão mais relacionados com o tamanho dos complexos formados, do que propriamente pela interação destes com os grupos carboxila, resultando na elevação dos índices de grupos carboxilato.

6.9 TGA das membranas de A0(2) e dos materiais híbridos A1(2)-A4(2) usados no efluente E2.

A Figura 57 apresenta os termogramas das membranas de A0(2) e dos materiais híbridos A1(2)-A4(2).

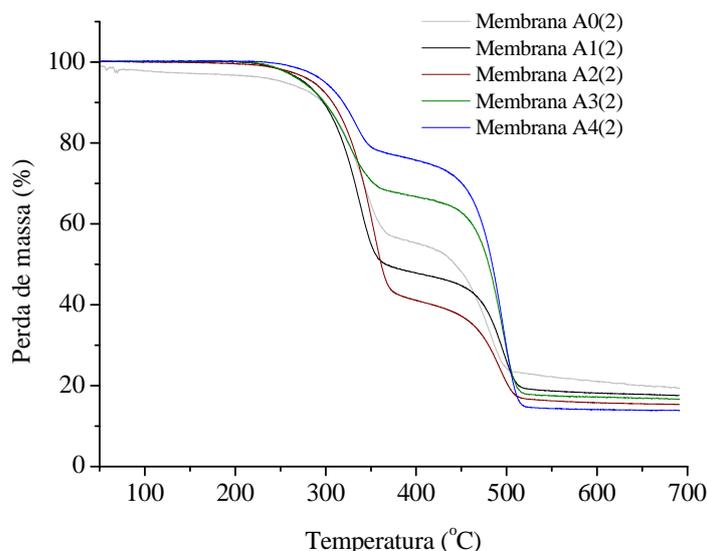


Figura 57 - Curvas termogravimétricas das membranas A0(2), A1(2), A2(2), A3(2) e A4(2) após a filtração do efluente E2.

Pode ser observado pela Figura 57 que os termogramas dessas amostras também apresentaram dois patamares de degradação térmica, que foram atribuídos à degradação térmica das cadeias de polietileno e a degradação dos grupamentos carboxílicos ionizados com alumínio e/ou interagidos com o material inorgânico e também pela condensação de grupos P-OH de sítios defeituosos (KENNY, 1991). As temperaturas inferiores a degradação dos patamares representados foram associadas à perda de água

Pode ser verificado que apenas a membrana de PE-g-MA-Al(2) (A0(2)) apresentou perda de massa logo no início da temperatura de análise, a qual foi atribuída a evaporação de água retida nos poros da membrana, durante a filtração. As outras membranas, por apresentarem tamanho de poros bem reduzidos, comprovados pela análise textural e pelas

micrografias de SEM, também reduziram a quantidade de água adsorvida. Também pode ser constatado que as amostras contendo AlPO_4 e $\text{AlPO}_4\text{-Al}$ ainda apresentaram o primeiro patamar com maior quantidade de perda de massa, porém com temperatura inicial de degradação (T_{onset}) superior a temperatura da membrana de PE-g-MA-Al(2) , mostrando que a provável interação entre esses materiais e os íons metálicos presentes no efluente E2 favoreceu à resistência térmica das cadeias poliméricas. As membranas dos materiais híbridos contendo ferro apresentaram uma ligeira elevação na temperatura inicial de degradação para o primeiro patamar, também mostrando que a provável interação entre esses materiais e os íons metálicos, presentes no efluente E2, favorecem ainda mais a resistência térmica das cadeias poliméricas. O segundo patamar de degradação da amostra contendo $\text{AlPO}_4\text{-Al}$ também apresentou temperatura de degradação mais baixa do que a membrana de PE-g-MA-Al(2) , porém mais altas do que a temperatura de degradação térmica das cadeias poliméricas. Esse aumento da temperatura foi relacionado à temperatura de degradação do alumínio.

Todos os filmes apresentaram massa residual não degradada até a temperatura de 700 °C. Essas massas foram atribuídas a alumínio presente no filme de PE-g-MA-Al(2) e/ou fosfato impregnado com alumínio e/ou ferro. A Tabela 22 apresenta as temperaturas iniciais de degradação (T_{onset}) das membranas de A0(2)-A4(2).

Tabela 22 - Temperatura de degradação inicial das membranas utilizadas para filtração do efluente E2.

Amostras	1º Patamar T_{onset} (°C)	2º Patamar T_{onset} (°C)
Membrana A0(2)	266,35	438,47
Membrana A1(2)	297,40	458,88
Membrana A2(2)	310,77	451,49
Membrana A3(2)	278,05	458,17
Membrana A4(2)	293,35	460,64

Analisando cada membrana em relação ao filme de equivalente composição (Figuras 58 - 62) pode-se perceber que a temperatura inicial de degradação das cadeias de polietileno (primeiro patamar), para as membranas, é inferior a temperatura inicial de degradação dos filmes de composição equivalente. Essa diminuição pode estar relacionada às impurezas orgânicas, como as provenientes do processo de desengraxe das peças, que podem carrear algum composto orgânico, como óleos e graxas. Estes compostos podem ter interagido com as cadeias poliméricas, acarretando na diminuição da sua resistência térmica ou talvez, como já relatado anteriormente, a inserção do AlPO_4 promoveu uma alteração na cristalinidade do material polimérico, fazendo com que seja requerida uma menor quantidade de energia para o rompimento das interações (cristalinidade) e degradação das cadeias. Em compensação as temperaturas iniciais do segundo patamar, relacionadas a possíveis interações da carboxila com o material inorgânico e, conseqüentemente, com íons presentes no efluente, são iguais ($\text{PE-g-MA-Al(2)/AlPO}_4\text{-Fe}$) ou superiores às temperaturas iniciais de degradação dos filmes. Esses resultados somados ao aumento da percentagem de resíduo, para cada membrana, comprovam a remoção de íons metálicos e a possível remoção de frações orgânicas por parte desses materiais filtrantes.

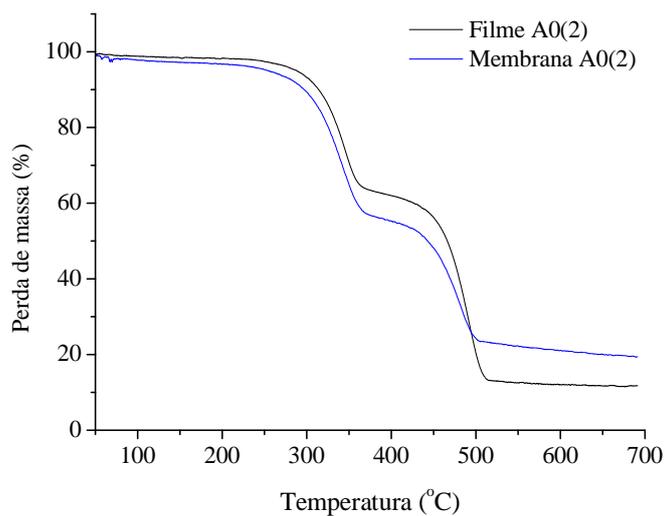


Figura 58-Curvas termogravimétricas do filme e membranas de PE-g-MA-Al(2) antes e após filtração.

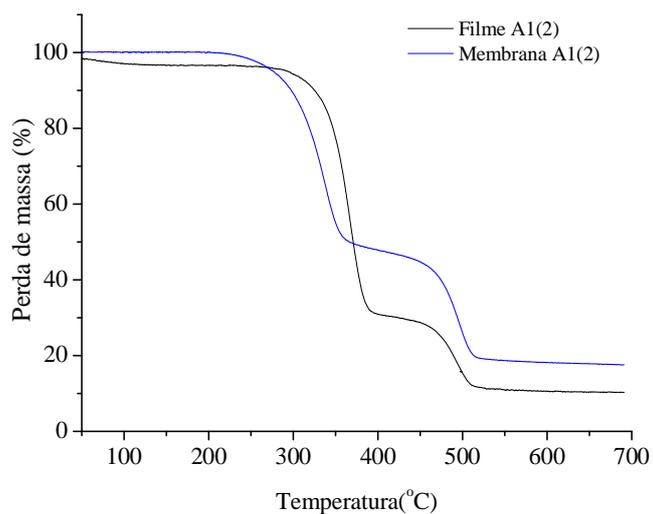


Figura 59-Curvas termogravimétricas do filme e membranas de PE-g-MA-Al(2)/AlPO₄ antes e após filtração Efluente E2.

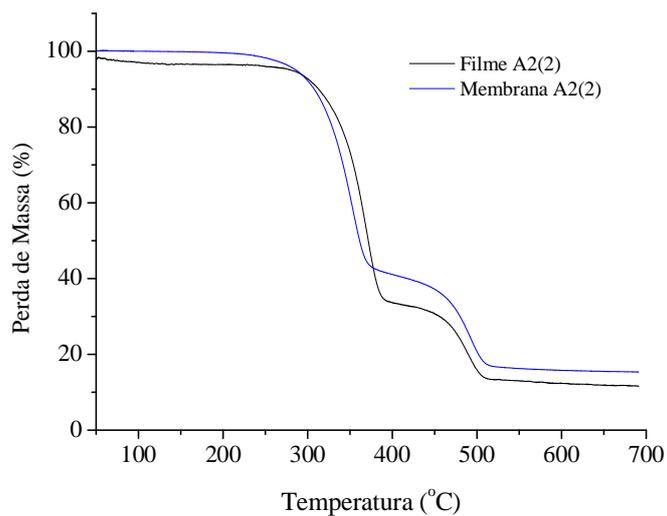


Figura 60 - Curvas termogravimétricas do filme e membranas de PE-g-MA-Al(2) /AlPO₄-Al antes e após filtração Efluente E2.

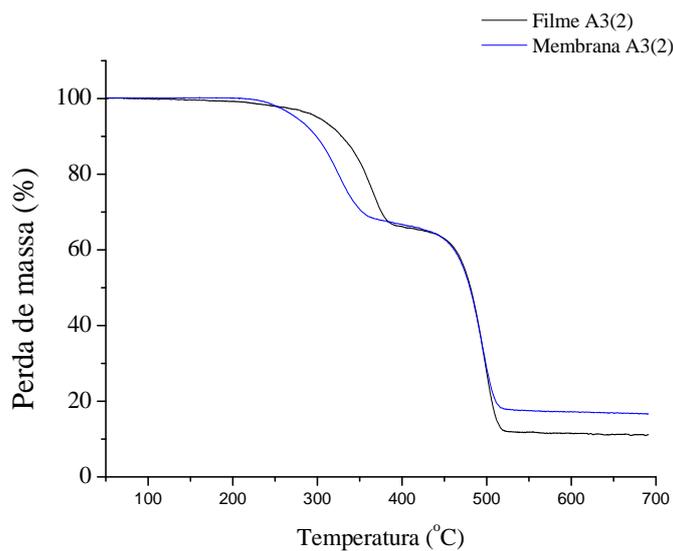


Figura 61 - Curvas termogravimétricas do filme e membranas A3(2) antes e após filtração Efluente E2.

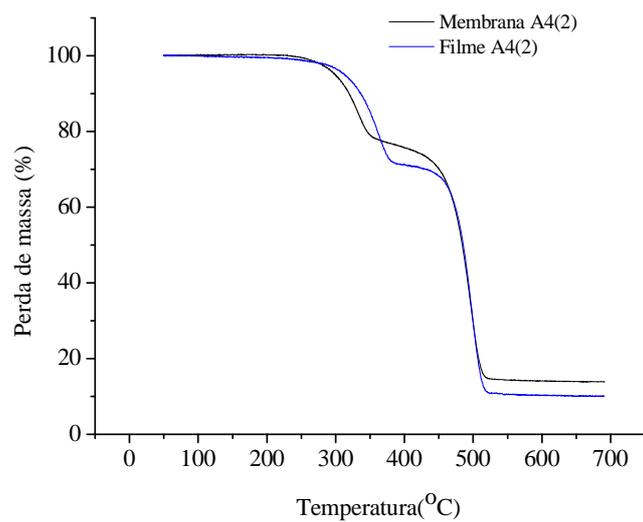


Figura 62 - Curvas termogravimétricas do filme e membranas A4(2) antes e após filtração Efluente E2.

7. CONCLUSÕES

- A análise de FTIR mostrou que o processo foi efetivo na ionização do PE-g-MA(1).
- A metodologia utilizada na obtenção dos filmes dos materiais híbridos também mostrou ser eficiente, com o FTIR e o DRX apresentando modificações nas intensidades de bandas e /ou dos picos, dependendo das composições dos filmes.
- Através dos valores de índice de grupos carboxilato, obtidos pelo FTIR, pode ser observado a melhor interação entre o PE-g-MA-Al(1) e o AlPO_4 , mostrado pelo aumento do valor do índice de carboxilato para o filme PE-g-MA-Al(1)/ AlPO_4 .
- A mudança na metodologia de ionização do PE-g-MA para obtenção do PE-g-MA-Al(2) mostrou ser mais eficiente, quando comparado a obtenção do PE-g-MA-Al(1), indicado pelo aumento dos índices dos grupos carboxilato, nas misturas como um todo.
- A análise de DRX comprovou a mudança da estrutura cristalina do polietileno grafitizado e ionizado (PE-g-MA-Al(2)), ocorrida pela alteração da metodologia.
- O aumento do volume de solvente utilizado na formação dos filmes de PE-g-MA-Al(2) e PE-g-MA-Al(2)/ AlPO_4 puro e impregnado com ferro e/ou alumínio melhorou a interação entre os materiais, interferindo na estrutura cristalina dos filmes formados.
- A análise textural dos filmes de polietileno grafitizado e ionizado (1) e (2) e dos seus respectivos materiais híbridos mostrou que a mudança na metodologia favoreceu o aumento do volume de poros dos filmes.
- A microscopia de varredura eletrônica da superfície do filme de PE-g-MA-Al(2) e dos materiais híbridos de PE-g-MA-Al(2)/ AlPO_4 puro ou impregnado com ferro e ou alumínio mostra a homogeneidade do material inorgânico disperso na matriz polimérica.
- A análise de EDX dos filmes de PE-g-MA-Al(2) e dos materiais híbridos de PE-g-MA-Al(2)/ AlPO_4 puro ou impregnado com ferro e ou alumínio comprova a dispersão do material inorgânico na matriz polimérica.
- A caracterização dos efluentes E1 e E2 por absorção atômica mostrou que as amostras de pH básico favoreceram a formação de macromoléculas (complexos) o que elevou o coeficiente de retenção dos metais zinco e ferro através dos filmes.
- A análise de microscopia eletrônica de varredura nos cortes laterais dos filmes de PE-g-MA-Al(2) e dos materiais híbridos de PE-g-MA- Al(2)/ AlPO_4 puro ou impregnado com ferro e ou alumínio mostrou que essas amostras apresentam baixa porosidade, o que também pode ser verificado por meio da análise textural.
- A análise de tensão superficial mostrou que o acréscimo de 3 % em massa de fosfato de alumínio na matriz orgânica de polietileno foi suficiente para modificar a hidrofobicidade dos filmes de materiais híbridos.
- A caracterização dos filmes de PE-g-MA-Al(2) e dos materiais híbridos de PE-g-MA-Al(2)/ AlPO_4 puro ou impregnado com ferro e ou alumínio, por análise termogravimétrica (TGA), mostrou a presença de dois patamares de degradação térmica, que foram atribuídos a degradação das cadeias poliméricas (1° rampa) e a degradação dos grupos carboxílicos ligados a alumínio ou fosfato puro ou impregnado com ferro e/ou alumínio.
- A caracterização dos filmes de PE-g-MA-Al(2) e dos materiais híbridos de PE-g-MA-Al(2)/ AlPO_4 puro ou impregnado com ferro e ou alumínio, por análise termogravimétrica (TGA) também mostrou que a inserção do fosfato de alumínio impregnado com ferro ou ferro/alumínio acarretou no aumento da resistência térmica do material híbrido, causado pela maior temperatura de degradação do ferro.

- As análises de TGA dos filmes após a filtração também revelaram um decréscimo na temperatura de degradação dos materiais por uma provável interação das membranas com resíduo de material orgânico presente no efluente que também apresentou resíduo de materiais não degradados, possivelmente os metais retidos pelas membranas
- Dentre os filmes desenvolvidos pela metodologia (1) e aplicados na filtração do efluente E1, o material A2(1) se apresentou com destaque dos demais para remoção de Zinco e Ferro, tais resultados foram associados à porosidade do material, e prováveis interações metálicas ocorrida em meio aquoso.
- Dentre os filmes desenvolvidos pela metodologia (2) e aplicados na filtração do efluente E2, o material A0(2) se apresentou com destaque dos demais para remoção de Zinco e o material A2(2) para a remoção de Ferro, tais resultados foram associados à porosidade do material.
- A análise textural de ambos os filmes desenvolvimentos pode indicou a classificação dos filmes como membranas de ultrafiltração, visto a dimensão de poros apresentada

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visto as possibilidades existentes no presente estudo de utilização desses materiais como membrana filtrante sugere-se:

- Testar novas composições superiores a 3 % de inserção de fosfato de alumínio puro e ou impregnado, com efeito, de avaliar melhorias na polaridade dos materiais.
- Utilizar o equipamento de filtração do Laboratório de Reologia, DEQ/UFRRJ, na aplicação dos materiais compósitos desenvolvidos neste estudo, a fim de avaliar com maior precisão o fluxo e parâmetros como pressão de saturação desses materiais híbridos.
- Aplicar os filmes desenvolvidos como membranas para remoção de material orgânico;
- Desenvolver metodologia para recuperação dos metais retidos pelos materiais híbridos desenvolvidos neste trabalho.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHOUM, N.; MONSER, L.; BELLAKHAI, N.; BELGAIED, J. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation., **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n° 3, 207-213, 2004.
- ALMEIDA, J. R. M.; MONTEIRO, S. N. The resin/hardener ratio as a processing parameter for modifying the mechanical behavior of epóxi-matrix/Glass microsphere composites, **Composites Science and Technology**, v. 58, 1593-1598, 1998.
- ALMEIDA Jr, R. J. C.; CAVALCANTE, A. M.; BENICIO, E. L.; MACHADO JR., H. F.; GAMALLO, O. D. **Síntese e caracterização de AlPO_4 amorfos de elevada área específica**, 3° COBEC-IC, n. 184, 2001.
- ALPER, J., NELSON, G. L., Polymeric materials chemistry for the future, **American Chemical Society**, Washington, DC 1989.
- ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**, 1ª ed., Editora Artliber, 2010.
- AZEVEDO, F. A., CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**. São Paulo, Ed. Atheneu Ltda, 2003.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2ª ed., Ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.
- BAKER, R. W. Membrane Technology and Applications .2ª ed., Ed. John Wiley & Sons Ltda, 4-7/90-96, 2004.
- BAUTISTA, F. M.; CABALLERO, V.; CAMPELO, J. M.; LUNA, D.; MARINAS, J. M.; ROMERO, A. A.; ROMERO, I.; SERRANO, I.; LLOBET, A. Heterogeneization of a new Ru(II) homogeneous asymmetric hydrogenation catalyst containing BINAP and the N-tridentate bpea ligand, through covalent attachment on amorphous AlPO_4 support, **Topics in Catalysis**, v. 40, 1-4, 2006.
- BERTOLINI, M. J.; ZAGHETE, M. A.; GIMENES, R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; PALMA-DIBB, R. G. Caracterização de cimento odontológico obtido a partir de um vidro preparado pelo método dos precursores poliméricos, **Quím. Nova**, vol.28, no.5, São Paulo, Sept./Oct., 2005.
- BILLMEYER, F. W. J. – “**Textbook of Polymer Science**” – Wiley Interscience, USA (1984).
- BONAN, A. **Estudo cinético da oxidação de cianetos em efluentes com peróxido de hidrogênio**, Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1992.

- BOSCO A. A.; CAMUSSI J. M.; SILVA R. N.; LOPES T. A.A.; BARROS R. M.; CONEGLIAN C. M. R.; BRITO N. N.; SOBRINHO G. D.; TONSO S.; PELEGRINI R. **Efluentes derivados dos processos de galvanoplastia, III Fórum de Estudos Contábeis**, Rio Claro, SP Brasil Faculdades Integradas Claretianas 2003
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; **Introdução à Engenharia Ambiental. O desafio do desenvolvimento sustentável**, 2ª ed., Ed. Pearson Prentice Hall, 2005.
- BRASIL LEI 6.938/1981 (LEI ORDINÁRIA.), de 31 de agosto de 1981. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LeisL6938compilada.htm.
- BRENNAN, A. B.; MILLER, T. M. Glasses, Organic-Inorganic Hybrids, Encyclopedia Kirk-Othmer of Chemical Technology, 4ª Ed., vol. 12, Ed. **John Wiley & Sons, Inc.**, 1994.
- BRESAOLA JÚNIOR, R. & CARRARA, S. M. C. M., **Reuso de Águas Residuárias Geradas em Processos de Galvanoplastia**, XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000, disponível no site <http://www.cepis.org.pe/bvsaidis/aresidua/i-099.pdf>; consultado em outubro de 2010.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, **Journal of American Chemical Society**, v.60, nº 2, 309-319, 1938.
- BURRELL, L. S.; JOHNSTON, C. T.; SCHULZE, D.; KLEIN, J.; WHITE, J. L. e HEM, S. L.; Aluminum phosphate adjuvants prepared by precipitation at constant pH. Part I: composition and structure, **Vaccine**, v. 19, 275-281, 2001.
- CABRAL, E. R. & MANNHEIMER, W. A., **Galvanização: Sua Aplicação em Equipamentos Elétricos**, 3ª ed., Ed. Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro, 2001. 191p.
- CAMPELO, J. M.; JARABA, M.; LUNA, D.; LUQUE, R.; MARINAS, J. M.; ROMERO, A. A.; Effect of Phosphate Precursor and Organic Additives on the Structural and Catalytic Properties of Amorphous Mesoporous AlPO₄ Materials, **Chem. Materials**, v. 15, p. 3352-3364, 2003.
- CANAVEROLO Jr., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2003.
- CARTWRIGHT, P. Pollution prevention drives membrane technologies. **Chemical Engineering**, v.101, nº 9, 84-87, Sep., 1994.

- CASTELVETRO V.; DE VITA, C. Nanostructured hybrids materials from aqueous polymer dispersion. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 108-109, nº 20, May, 167-185, 2004.
- CASTRICUM, H .L.; YANG, H; BAKER. H.; VAN DEURSEN, J. H. A study of milling of pure polymers and a structural transformation of polyethylene, **Materials Science Forum**, v. 235-238, 211-216, 1997.
- CETESB. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. São Paulo. CETESB, 2003.
- CHEN, N. Y.; KAEDING, W. W.; DWYER, F. G. Para-direct aromatic reactions over shape – selective molecular sieve zeolite catalysts, **J. American Chemical Society**, v. 101, nº 22, 6783-6784, 1979.
- CORDERO, B.; LORDEIRO, P.; HERRERO, R. Biosorption of Cadmium by *Fucus Spiralis*, **Environ. Chem.**, v. 1, 180-187, 2004.
- COSTA, S. R. R.; **Caracterização e avaliação catalítica de zeólitas ZSM-5 modificadas**, Tese de Doutorado em Engenharia Química, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 1991.
- COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Remoção de Metais Pesados por Sorção em Subproduto do Beneficiamento de Carvão**, 2003, disponível no site http://www6.ufrgs.br/lm/attachments/164_SBC-Saneamento.pdf, consultado em outubro de 2010.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. M.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, 1-13, 2003.
- COUTINHO M. L, CAMPOS N. L., ROCHA S. D. F Uma visão do setor de zincagem eletrolítica alcalina cianídrica da região metropolitana de belo horizonte²⁴ CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL-BELO HORIZANTTE,2007
- COWIE, J. M. G. **Polymers: Chemistry and Physics of Moderns Materials**, Ed. Blackie Academic & Professional, London, 1991.
- DENILSON, R.; SILBERGELD, E. Risk of municipal solid waste incineration: an enveronmental perspective, **Risk Analysis**, v. 8, nº 3, 1988.
- DOAK, K. W. Ethylene Polymers. In. MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ed. **John-Wiley & Sons**, New York, vol. 6, 1986.

- DURUIBE, J. O.; OGWUEGBU M. O. C.; EGWURUGW U J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. **International Journal of Physical Science** v. 2, nº 5, 112-118, 2007.
- ECKENFELDER JR., W. **Industrial Water Pollution Control**, 2ª ed., Ed. McGraw Hill, New York, 331-336, 1989.
- E-ESCOLA, Ferro Básico, 2008, disponível no site <http://www.e-escola.pt/topico.asp?id=466&ordem=7>, consultado em janeiro 2011.
- EYER, C. **Qualidade Ambiental - O Desafio de Ser Competitivo Protegendo o Meio Ambiente**. 1ª ed., Ed. PIONERA – ABIMAQ/SINDIMAQ, Brasil, 1995.
- FELDMAN. D. E BARBALATA, **A Synthetic Polymers technology properties application**, 1ªEd., London, Chapman& Hall, 1996
- FERNANDES M.T.C.A, **Membranas Isotrópicas e Anisotrópicas Densas Baseadas em Polímeros Naturais Para Desidratação de Etanol Por Pervaporação**, Dissertação, (Mestrado em Engenharia Química) COOPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil, 2010
- FRIED JR, Polymer technology .1. The Polymers of Commercial Plastics, **Plastics Engineering** p. 49-55, 1982.
- FURTADO J. G. C. **Estudo De Impactos Ambientais Causados Por Metais Pesados Em Água do Mar na Baía de São Marcos: Correlações E Níveis Background**. Dissertação, (Mestrado em Química) Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2007.
- FRINGS, S.; MEINEMA, H. A.; NOSTRUM, C. F. VAN; LINDE, R. VAN DER. Organic-inorganic hybrids coatings for coil coating application based on polyesters and tetraethoxyusilane. **Progress in Organic Coatings**, v. 33, 126-130, 1998.
- GANDHI, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. P.5-46.- Apostila de Aula 2005
- GUITIÁN, R.; Evolução dos conceitos de polímero e de polimerização, **Plástico Moderno**, nº246, 45, 1995.
- GUIZARD C.; BAC, A.; BARBOIU, M.; HOVNANIAN, N. Hybrids organic-inorganic membranes with specific transport properties. Applications in separation and sensor technologies, **Separation and Purification Technology**, v. 25, 167-180, 2001.
- GUTIÉRREZ-MORA, F.; GORETTA, K. C.; SINGH, D.; ROUTBORT, J. L.; SAMBASIVAN, S.; STEINER, K. A.; ADABIE, J. e RANGAN, K. K.; High-

temperature deformation of amorphous AlPO₄-based nanocomposites, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 1179–1183, 2006.

- GUYTON, A. C., **Fisiologia Humana**, Guanabara Koogan, ed. 6, p. 564, Rio de Janeiro, 1988.
- HARBERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R, **Processos de Separação por Membranas**, Ed. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.
- HE, Z.; HONEYCUTT, W.; ZHANG, T.; BERTSCH, P. M. Preparation and FTIR characterization of metal phytate compounds, **Journal of Environmental Quality**, v. 35, n° 4, jul./aug., 2006.
- HENCH, L. L. Biochemical processing of materials: A review. In: Better Ceramics Through Chemistry VI, Ed. **Materials Research Society**, Pittsburgh, PA, 993-1004, 1994.
- HENCH, L. L.; ORÉFICE, R. L. Sol-Gel Technology, Encyclopedia Kirk-Othmer of **Chemical Technology**, 4ª Ed., vol. 22, p. 497, 1997.
- HOTTA, S. & PAUL, D. R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays, **Polymer**, v. 45, 7639-7654, 2004.
- HOUSSAY, B. A. **Fisiologia Humana**. 4ª ed. Buenos Aires, El Ateneo, 1.318 p. il, 1969.
- ITOH, H.; TADA, A.; HATTORI, H.; TANABE, K.; Coadsorption of ammonia and the other bulky bases on aluminum phosphate, **Journal of Catalysis**, v. 115, 244–246, 1989.
- JIANG, C.; FILIPPI S.; MAGAGNINI, P. Melt Grafting of Maleic Anhydride onto Low-Density Polyethylene/Polypropylene Blends, **Polymer Testing**, v. 22, n° 2, 191-195, 2003
- JOO, Y.L.; HAN, O.H.; LEE, H.-K. & SONG, J.K. Characterization of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Nascent Reactor Powders by X-Ray Diffraction and Solid State NMR, **Polymer**, v.41, p.1355-1368, 2000
- JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A.; Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações, **Quim. Nova**, v. 28, n° 2, 281-288, 2005
- KAPULSKIS, T. A.; JESUS, R. C.; MEI, L. H. I. **Modificação Química de Fibras de Coco e de Sisal Visando Melhorar suas Interações Interfaciais com Matrizes**

Poliméricas Biodegradáveis, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, em Iniciação Científica, UNICAMP, 2005.

- KEARBY, K.; 2nd Int. **Congr. Catal., Technips**, Paris, p.258, 1961
- KENNY, M. B.; SING, K. S.; THEOCHARIS, C. R. **The adsorption of water vapour by VPI-5, a large pore molecular sieve**, Chem. Commun, 974 p, 1991.
- KOGURE, K.; OKUDA, O.; ITOH, T.; HAYASHI, K.; UENO, M. Development of a membrane fusible drug carrier from erythrocytes by the spontaneous transfer of viral fusion protein from influenza virus-infected cells. **Biol. Pharm. Bull.**, v. 20, 581–583, 1997.
- KUMANAYAKA, T. O.; PARTHASARATHY, R.; JOLLANDS, M. - Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites **Polymer Degradation and Stability**, vol. 95, 672-676, 2010.
- KUMAR, V. S.; PADMASRI, A.H.; SATYANARAYANA, C.V.V.; REDDY, I. A. K.; RAJU, B. D. ; RAO, K. S. R. Nature and mode of addition of phosphate precursor in the synthesis of aluminum phosphate and its influence on methanol dehydration to dimethyl ether. **Catalysis Communications**. v 7, n. 10, 745-751, 2006.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, vol. 25, nº 1, 78-82, 2002.
- LOPES, A. C., **Estudo da Degradação de Membranas Poliméricas de Nanofiltração Comerciais por Hipoclorito de Sódio**, Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, IMA/UFRJ, 2006.
- MACHADO Jr., H. F. **Alquilação do tolueno com metanol sobre zeólitas modificadas com cátions alcalinos e AIPONS**, Tese,(Doutorado em Química) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 1997.
- MAGOSSO, L., BONACELLA, P. **Poluição das águas**. 2 ed. São Paulo, Editora Moderna, 1991.
- MANO E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**, São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1991.
- MANO, E. B. & MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2^a ed., Ed. Edgard Blucher, 1999.

- MATHIAS, I. **Funcionalização do PEUAMM com Anidrido Maleico via Moagem de Alta Energia**, Dissertação,(Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil, 2010.
- MESSORI, M.; TOSELLI, M.; PILATI, F.; MASCIA, L.; TONELLI, C.. Synthesis and characterization of silica hybrids based on poly (ϵ -caprolactone-b-perfluoropolyether-b- ϵ -caprolactone). **European Polymer Journal**, v.38, p.1129-1136, 2002.
- METCALF & EDDY. **Águas Residuais de engenharia: a eliminação, tratamento e reutilização**. 3ed. New York: McGraw-Hill, 1334 p. 1991
- MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia de Polímeros**. Press Books Templo, Londres, 1965.
- MONTENEGRO,R.S.P.; ZAPORSKI,J.;RIBEIRO,M.C.M..Polietileno de Alta Densidade,2002 disponível em http://www.bndes.gov.br/Site/BNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/peadx.pdf.<Acessado outubro de 2010.>
- MUÑOZA, M. J. G.; GONZÁLEZ M. J.; RODRÍGUEZA, M. A.; LUQUEA S.; ÁLVAREZA J. R.; Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration, **Desalination**, v. 200, 742–744, 2006.
- MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**, Tese,(Doutorado em Engenharia de Materiais)Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2007.
- NEVES, C. J. A. **Resistência Química de PE's a Vários Reagentes Químicos**, Boletim Técnico, nº 13, OPP Petroquímica S.A., Agosto, 1999.
- ODIAN, G. **Principles of Polymerization**, Ed. Wiley, New York, 17-19, 1991.
- OLIVEIRA, A. C. & RANGEL, M. C. Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio. **Quím. Nova**, v. 26, n. 2, p. 170-176, 2003.
- OLIVEIRA, A. R. **Obtenção de Nanocompósitos Polipropileno-Argila Compatibilizados com Organossilanos**, Tese de Doutorado, Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2006.
- OLIVEIRA, A. G.; YOSHIDA, I. V. P., **Membranas compósitas de poli (carbossilano) e de sílica reticulada com núcleos dendríticos**, 2006, disponível no site <http://www.prp.unicamp.br/pibic/congressos/ixcongresso/cdrom/pdfN/187.pdf>, consultado em 25/05/2008.
- OLIVEIRA, D. R.; **Pré-Tratamento do Processo de Osmose Inversa Utilizando Microfiltração e Investigação de Técnicas de Limpeza e Recuperação de**

Membranas, Dissertação,(Mestrado em Engenharia Química), COPPE-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil,2007.

- ORÉFICE, R. L.; ARNOLD, J.; ZAMORA, M.; MILLER, T., BRENNAN, A. B. Designed Composite Interfaces Using Novel Polymeric Coupling Agents, **Polymer Preprints**, vol. 38, nº 2, 157-158, 1997.
- PENG, X. D. **Catalyst activity maintenance for the liquid phase synthesis gas-to-dimethyl ether process part II: development of aluminum phosphate as the dehydration catalyst for the single-step liquid phase syngas-to-DME process**, Air Products And Chemicals, Inc., 2002.
- PEREIRA A. P. V; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Novos Biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol 9, nº 4, São Carlos, out./dez, 1999.
- PEREIRA NETO, A.; BRETZ, J. S.; MAGALHÃES, F. S.; MANSUR, M. B.; ROCHA, S. D. F. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica, **Eng. Sanit. Ambient.**, vol. 13, nº 3, July/Sept., 263-270, 2008.
- PERRY, R. H., CHILTON, C. H. **Chemical Engineers' Handbook**. 5ª ed., Tokyo, Ed. McGraw-Hill, Kogakusha:, 547p., 1973.
- PIMENTEL, P. M.; SILVA JR., C. N.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D. M. Caracterização e Uso de Xisto para Adsorção De Chumbo (II) em Solução, **Cerâmica**, vol. 52, nº. 323, São Paulo, July/Sept. 2006.
- PYUN, J.; MATYJASZEWSKI, K.; Synthesis of Nanocomposites Organic/inorganic Hybrids Materials Using Controlled “Living Radical”, **Chemistry of Materials**, v.13, 3436-3448, 2001.
- QUIRRENBACH, H. R. “**Determinação das constantes de estabilidade, síntese e caracterização dos complexos de ácido fítico com os íons Fe (II) e Fe (III)**”, Dissertação(Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta grossa, RS, 2007.
- RIANI, J. C.; LEÃO, V. A.; SILVA, C. A.; SILVA, A. M.; BERTOLINO, S. M.; LUKEY, G. C. The elution of metal cyanocomplexes From polyacrylic - and polystyrene - Based ion exchange resins using nitrate And thiocyanate eluants, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 24, nº 03, p. 421-431, July – September, 2007.
- RIBEIRO, A. P. B.; SOARES, M. S.; MOURA, J. M. L. N.; CÁCERES, M. C.; GONÇALVES, L. A. G., **Aplicações da Tecnologia de Membranas no**

Processamento de Óleos Vegetais, *B.CEPPA*, Curitiba vol. 3, nº 1, p. 1-22, jan./jun., 2005, disponível no site <http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/alimentos/article/view/1266/1061>, consultado em 26/05/2010.

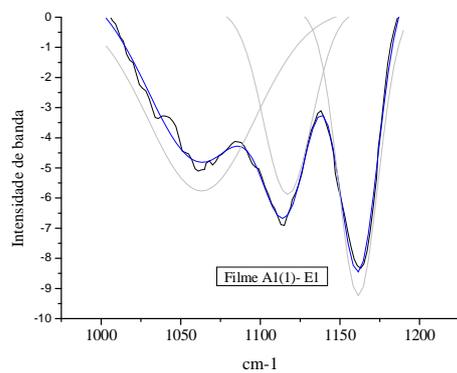
- ROBAINA, J. V. L. **Unidades Experimentais Química**, vol. 1, Cotidiano Inorgânico, Editora da ULBRA, 2000.
- RODELLA, C. B. **Preparação e Caracterização de catalisadores de V_2O_5 suportados em TiO_2** , Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, USP, 2001.
- ROSA, C. H. S. S., **Desenvolvimento e Avaliação das Propriedades de Compósitos de Fosfato de Alumínio Amorfo e Polietileno-g-Anidrido Maleico**, Dissertação,(Mestrado em Engenharia Química)Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
- ROSSETO, R.; SANTOS, A. C. M. A.; GALEMBECK, F. Hydrous non-crystalline phosphates: structure, function and a new white pigment, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17 (8), p. 1465-1472, 2006.
- SALMORIA, G. V.; AHRENS, C. H.; VILLAMIZAR, F. A. Y.; SABINO NETTO, A. C., Influência do desempenho térmico de moldes fabricados com compósito epóxi/alumínio nas propriedades de PP moldado por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, n. 3, p. 262-269, 2008
- SATO, A. **Surface Engineering, Zinc Plating**. In: ASM Handbook, Ohio, USA, Ed. ASM International, v. 5, p.227-235, 1994.
- SERRA, V.; GROSSI, M.; PIMENTEL, V. **Lixão, aterro controlado e aterro sanitário. Dept. de Química e Bioquímica**. UNESP. Botucatu. SP. Brasil,1998.
- SHARP, K. G. Inorganic/organic hybrids materials. **Advanced Materials**, v. 10, 1243-1248, 1998.
- SHARPE, A. G. **The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals**, Academic Press: London, 1976.
- SIENER, R.; HEYNCK, H.; HESSE, A. Calcium-binding capacities of different brans under simulated gastrointestinal pH conditions. In vitro study with ^{45}Ca , **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, nº 9, 4397-4401, 2001.
- SILVA, M. R. R. M. S. **Um estudo crítico sobre a saúde dos trabalhadores de galvânicas, por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas**, Tese,(Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade de São Paulo,Brasil, 1997

- SILVERSTEIN, R. M. & WEBSTER F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, Editora LTC, Rio de Janeiro, sexta edição, 2000.
- SNOEYINK, V. L.; SCHOCK, M. R.; SARIN, P.; WANG, L.; CHEN, A. S. C.; HARMON, S. M.; Aluminum-containing scales in water distribution systems: Prevalence and composition, **Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA**. v. 52, p. 455-474, 2003.
- SOARES, M.M.; SILVA, S.; **Caracterização dos Materiais de PE-g-MA-Al e PE-g-MA-Al/AlPO₄** - Impregnado com Fe,Al, Relatório Final do Projeto de Iniciação Científica, CNPq/PIBIC/UFRRJ, 2009.
- STARK, N. M.; MATUANA, L. M., Surface Chemistry Changes of Weathered HDPE/Wood-Flour Composites Studied by XPS and FTIR Spectroscopy, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 86, 1–9, 2004.
- STRATHMANN, H. Synthetic membranes and their preparation. In: PORTER, M. C. **Handbook of Industrial Membrane Technology**. Nova Jersey: Noyes Publications, 1990. 624 p.
- TAKAYANAGUI, A. M. **Avaliação de risco ambiental no gerenciamento de resíduos de serviço de saúde**. Ribeirão Preto, Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto/USP – SP. 2000 (disponível em <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/livredocencia/22/tde-24092009-111831/pt-br.php>).
- TANAKA, H. e CHIKAZAWA, M. Modification of amorphous aluminum phosphate with alkyl phosphates, **Materials Research Bulletin**, v. 35, p. 75–84, 2000.
- TORRES, A. A. U. **Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo** Dissertação,(Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) PUC-Rio,Brasil, 2007.
- UNDERWOOD, E. J. **Trace Elements in Human and Animal Nutrition**, 4th ed. Academic Press. Inc., New York, 1977.
- VALENZUELA, J. **Tratamento de Efluentes Em Indústrias Galvanotécnicas**. Páginas & Letras, Editora e Gráfica, 90p. 1999.
- VILANI C. **Modificação superficial por plasma de rádio-frequência de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas metanol/mtbe. modificação superficial por plasma de rádio-frequência de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas metanol/mtbe.**, Tese(Doutorado em EngenhariaQuímica) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil 2006.

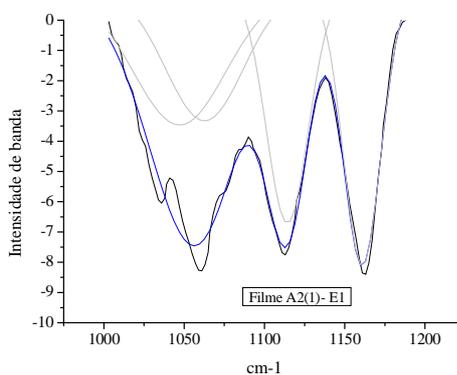
- VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**, Ed. Mestre Jou, São Paulo, 1981.
- WEBER, W. J. **Physicochemical Process for Water Quality Control**, New York, Ed. John Wiley & Sons, 640p. 1972.
- WEN, J. Y.; WILKES, G. L. Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel, Approach, **Chem. Mat.**, 1667-1681, 1996.
- WU, C., C.; XU, T.; YANG, W. A new inorganic–organic negatively charged membrane: membrane preparation and characterizations, **Journal of Membrane Science**, v. 224, 117–125, 2003.
- ZERBI, G.; GALLINO, G.; DEL FANTI, N.; BAINI, L., Structural Depth Profiling in Polyethylene Films by Multiple Internal Reflection Infrared Spectroscopy, **Polymers**, vol. 30 n° 12, 2324–7, 1989.

10. ANEXO I

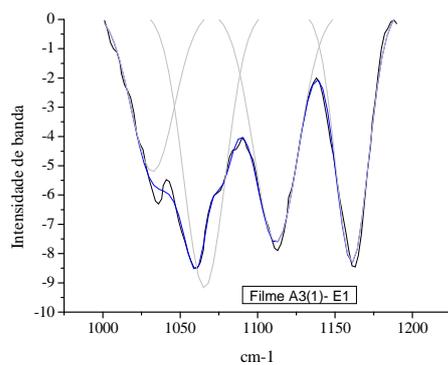
Deconvolução dos espectros de FTIR das membranas de materiais híbridos contendo PE-g-MA-Al(1), entre 1000 – 1220 cm^{-1}



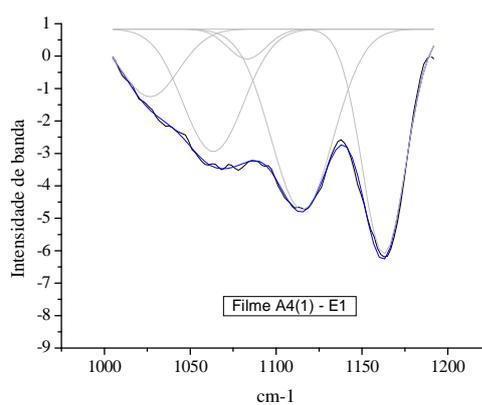
(a)



(b)

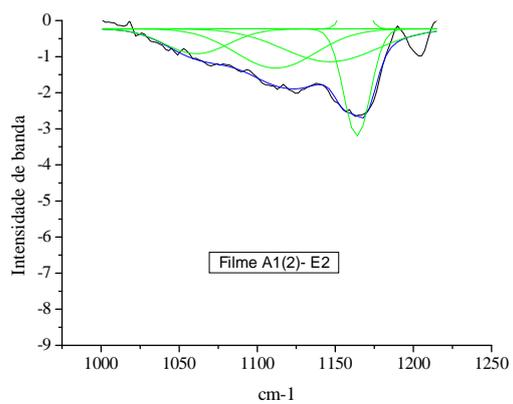


(c)

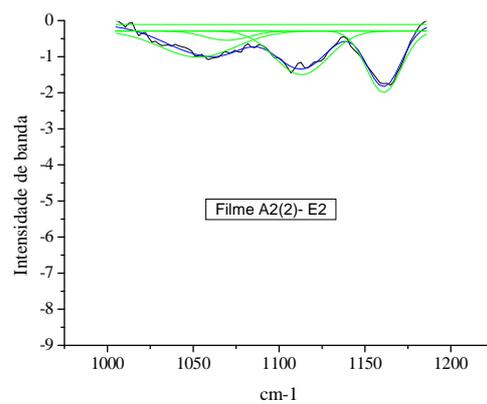


(d)

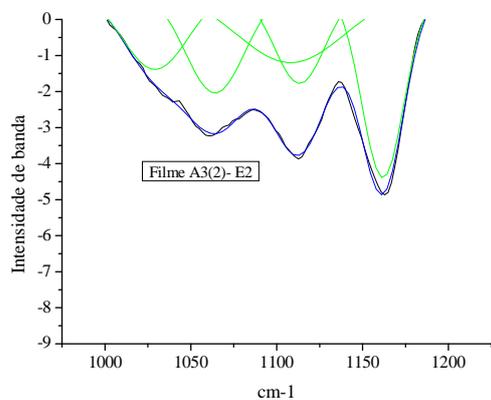
Figura I – Deconvolução das bandas de FTIR dos filmes dos materiais híbridos contendo PE-g-MA-Al(1), entre 1000 – 1220 cm^{-1}



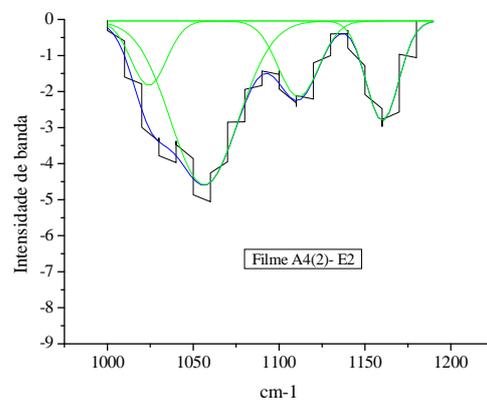
(a)



(b)

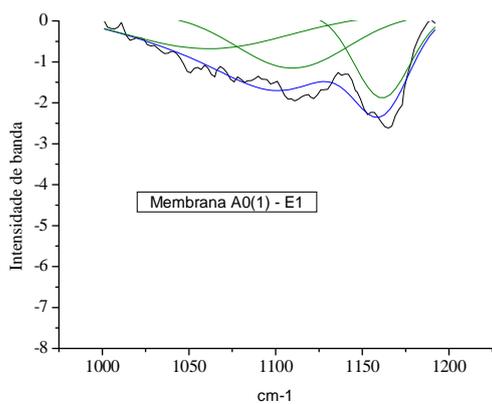


(c)

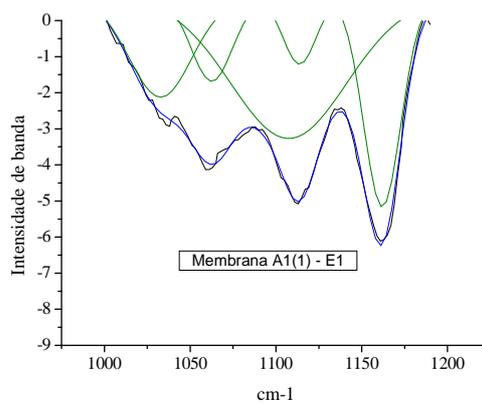


(d)

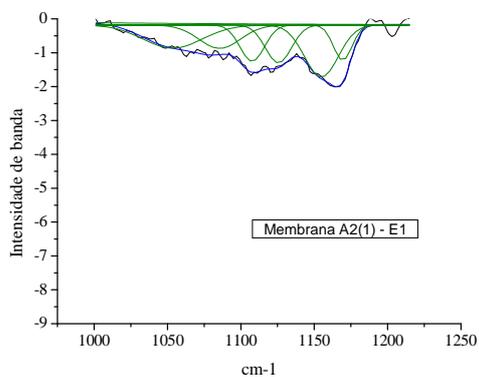
Figura II– Deconvolução das bandas de FTIR dos filmes (materiais híbridos) contendo PE-g-MA-Al(2), entre 1000 – 1220 cm^{-1}



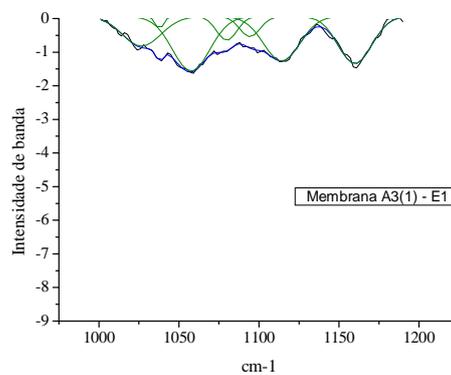
(a)



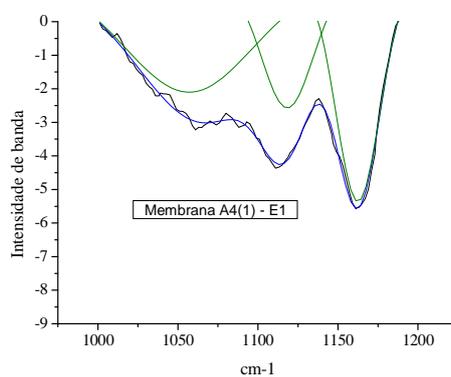
(b)



(c)

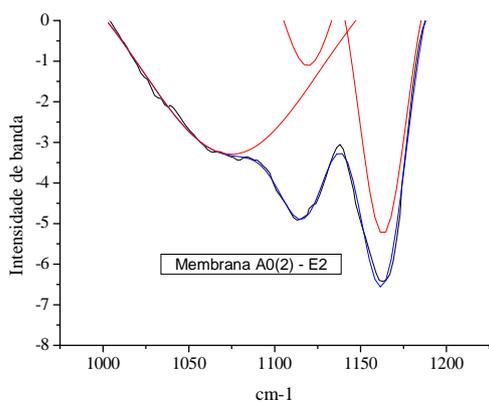


(d)

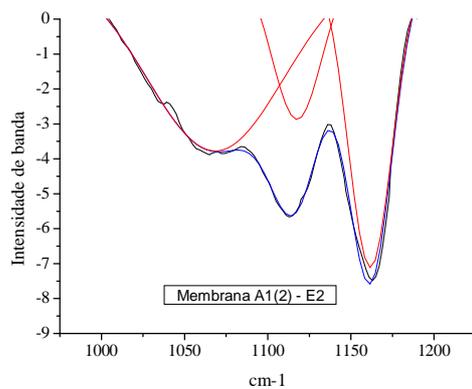


(e)

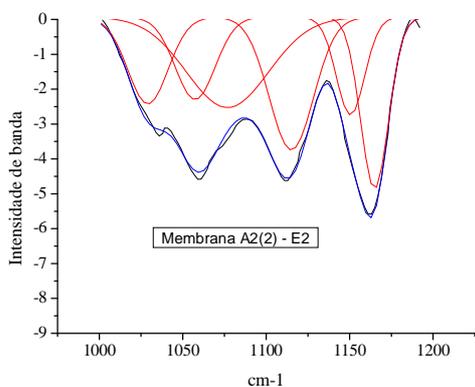
Figura IV – Deconvolução das bandas de FTIR das membranas de materiais híbridos contendo PE-g-MA-Al(2), entre 1000 – 1220 cm^{-1}



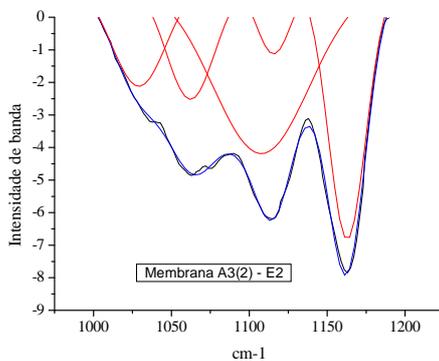
(a)



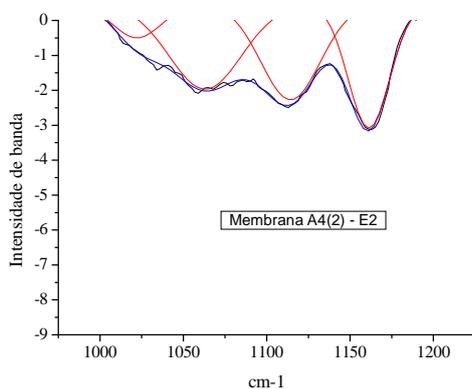
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura V – Deconvolução das bandas de FTIR das membranas de materiais híbridos contendo PE-g-MA-Al(2), entre 1000 – 1220 cm^{-1}