

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

Desenvolvimento e Avaliação das Propriedades de
Compósitos de Fosfato de Alumínio Amorfo e
Polietileno-g-Anidrido Maleico

Cinthy Helena da Silva Souza Rosa

2008



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

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE
COMPÓSITOS DE FOSFATO DE ALUMÍNIO AMORFO E
POLIETILENO-g-ANIDRIDO MALEICO**

CINTHYA HELENA DA SILVA SOUZA ROSA

Sob a Orientação da Professora
Dilma Alves Costa

e Co-orientação do Professor
Hélio Fernandes Machado Júnior

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

Seropédica, RJ
Maio de 2008

546.712

R788d

T

Rosa, Cinthya Helena da Silva Souza, 1980-
Desenvolvimento e avaliação das
propriedades de compósitos de Fosfato de
Alumínio Amorfo e Polietileno-g-Anidrido
Maleico / Cinthya Helena da Silva Souza
Rosa - 2008.

96f. : il.

Orientador: Dilma Alves Costa.

Dissertação (Mestrado) - Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto
de Tecnologia.

Bibliografia: f. 74-80.

1. Compósitos poliméricos - Análise -
Teses. 2. Polietileno - Análise - Teses.
I. Costa, Dilma Alves, 1955- . II.
Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. Instituto de Tecnologia. III.
Título.

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

CINTHYA HELENA DA SILVA SOUZA ROSA

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ____/____/____.

Dilma Alves Costa. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Hélio Fernandes Machado Júnior. Ph.D. UFRRJ
(Co-Orientador)

Lindoal Domiciano Fernandes. Dr. UFRRJ

Maria Inês Bruno Tavares Dr. IMA/UFRRJ

Ao meu esposo Bruno

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me permitido trilhar este caminho.

A minha mãe Maria Helena, pela paciência e estímulo.

A professora Dilma Alves Costa pelo apoio, carinho, atenção e orientação deste trabalho.

Ao Professor Hélio Fernandes Machado Jr. pela compreensão e orientação.

Aos amigos do laboratório: Eduardo e Danieli pelo grande auxílio nas análises e nas pesquisas.

Aos amigos Roberta e Carlos pelo apoio e ajuda nas análises.

Ao Professor Lindoval Domiciano Fernandes do Laboratório de Catálise pelas análises de FTIR, DRX e ASAP.

A Beatriz de Souza Chagas do LAPSER (Laboratório de Apoio de Serviços) do IMA/UFRRJ pelas análises de Microscopia Ótica.

Ao Professor Heitor Fernandes Mothé Filho do LATM (Laboratório de Análise Térmica de Minerais e Materiais) do Departamento de Geociências pelas análises de Termogravimetria.

Professor Paulo Jansen e Embrapa pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

ROSA, Cinthya Helena da Silva Souza. **Desenvolvimento e Avaliação das Propriedades de Compósitos de Fosfato de Alumínio Amorfo e Polietileno-g-Anidrido Maleico**. 2008. 96p Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.

O objetivo desse trabalho foi obter compósitos de fosfato de alumínio amorfo/polietileno graftizado com anidrido maleico, avaliar suas propriedades e morfologia e verificar sua possível utilização como auxiliares de floculação, baseado no conceito de adsorção. Foram obtidos compósitos de fosfato de alumínio amorfo (AlPO_4) e polietileno de alta densidade modificado com anidrido maleico (PE-g-MA), preparados pelo processo de mistura em suspensão, na presença de dois diferentes solventes. Procurou-se também modificar as propriedades do sólido inorgânico, a partir da impregnação de ferro em sua superfície. Os compósitos foram obtidos em diferentes composições: 20, 50, 70, 90, 95 e 97 %, em massa, de AlPO_4 /PE-g-MA e AlPO_4 -Fe/PE-g-MA. Amostras de fosfato puro e impregnado com ferro foram analisadas por fluorescência de raios X (FRX), indicando que o melhor resultado de impregnação foi obtido quando foram adicionados 15% em massa de cloreto férrico ao adsorvente. Os materiais inorgânicos e seus compósitos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), podendo-se verificar bandas atribuídas aos grupos tanto do polietileno graftizado quanto do fosfato de alumínio. A análise desses materiais através de difração de raios X (DRX) mostrou a presença dos picos referentes ao polietileno, com variação de intensidade, de acordo com a sua quantidade no compósito e com o tipo de solvente utilizado no processo. Na análise termogravimétrica, os compósitos apresentaram dois estágios de perda de massa referentes à perda de água ou de solvente residual, proveniente da síntese do fosfato de alumínio e a degradação do material polimérico. No entanto, esses compósitos apresentaram aumento da estabilidade térmica, com o aumento da porcentagem de AlPO_4 na mistura. O resultado da análise textural mostrou que o AlPO_4 possui uma elevada área superficial, comprovando a possibilidade de utilização de um solvente alternativo na sua síntese, em substituição aos solventes convencionais utilizados. Os resultados de análise textural dos compósitos mostraram uma diminuição da área superficial e do volume de poros quando se aumenta a proporção do PE-g-MA na mistura, sugerindo a ocorrência da penetração do polímero graftizado nas camadas dos sólidos e uma possível obstrução dos poros. No entanto, a introdução das cadeias de PE-g-MA entre as camadas do fosfato causam aumento dos valores de diâmetro dos poros quando pequenas proporções do polímero são misturadas ao material inorgânico (97/3% em massa), confirmando o processo de intercalação.

Palavras chave: compósitos, fosfato de alumínio amorfo, polietileno.

ABSTRACT

ROSA, Cinthya Helena da Silva Souza. **Development and Evaluation of Properties of Amorphous Aluminum Phosphate/Polyethylene-g-Maleic Anhydride Composites**. 2008. 96p Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering, Chemical Technology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.

The objective of this work was to get amorphous aluminum phosphate/polyethylene grafted maleic anhydride composites and to evaluate its properties and morphology to verify its possible use as flocculation adjuvant, based in the adsorption concept. Composites of amorphous aluminum phosphate (AlPO_4) and high density polyethylene modified with maleic anhydride (PE-g-MA) were obtained in suspension, employing two different solvents. It was also tried to modify the properties of the inorganic solid from the impregnation of iron in its surface. The ratios of composites were: 20, 50, 70, 90, 95 and 97 wt% of AlPO_4 /PE-g-MA and AlPO_4 -Fe/PE-g-MA. Samples of pure aluminum phosphate and impregnated with iron were analyzed by X-ray fluorescence (FRX), indicating that the better resulted of impregnation was obtained when 15 wt% of ferric chloride at the adsorbent was added. The inorganic materials and its composites had been characterized by infrared spectroscopy (FTIR), being able to verify bands attributed to the groups of polyethylene grafted and the aluminum phosphate components, in the composites. The analyses of the materials through X-ray diffraction (DRX) showed the presence of peaks referring to the polyethylene, with variation of intensity, in accordance with its amount in the composite and with the type of solvent used in the process. In the thermogravimetric analysis, the composites presented two periods of loss of mass, referring to the water or residual solvent, proceeding from the synthesis of the aluminum phosphate, and to the degradation of the polymeric material. However, these composites presented an increase of the thermal stability with the increase of the AlPO_4 percentage in the mixture. The result of the textural analysis showed that the AlPO_4 has high surface area, proving the possibility of the use of an alternative solvent in its synthesis. The results of textural analysis of the composites showed a reduction of the superficial area and the volume of pores when the ratio of the PE-g-MA increased, in the mixture, suggesting the occurrence of the intercalation of grafted polymer in the layers of solids and possible blockage of the pores. However, the introduction of PE-g-MA chains between the aluminum phosphate layers cause the increase of the values of diameter of the pores, when small ratios of this polymer are mixed to the inorganic material (97/3 wt%), confirming the intercalation process.

Key words: composites, amorphous aluminum phosphate, polyethylene.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores estimados para a adição de sulfato de alumínio como coagulante em águas em função de sua turbidez.....	23
Tabela 2. Nomenclatura das amostras.....	28
Tabela 3. Composição de óxidos dos fosfatos puro e impregnado com ferro.....	33
Tabela 4. Atribuições das frequências nos espectros de FTIR dos fosfatos puro e impregnado.....	34
Tabela 5. Propriedades texturais das amostras.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Intercalação de polímero entre partículas inorgânicas.....	6
Figura 2.	Tipos de isoterma de adsorção.....	9
Figura 3.	Tipos mais freqüentes de histereses em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros.....	10
Figura 4.	Modelo da estrutura do complexo formado pelo fosfato de alumínio com seus sítios ácidos e básicos.....	12
Figura 5.	Representação de parte do complexo polimérico formado na síntese dos AlPO_4	13
Figura 6.	Processo de desidratação da cadeia de aluminofosfato ao longo da condensação.....	14
Figura 7.	Representações esquemáticas da estrutura do PEAD.....	15
Figura 8.	Molécula de polietileno funcionalizada com anidrido maleico.....	16
Figura 9.	Modelo esquemático dos processos de coagulação e floculação, com a utilização de um polieletrólito.....	17
Figura 10.	Remoção de sólidos suspensos na água.....	24
Figura 11.	Etapas do Procedimento Experimental.....	26
Figura 12.	Esquema das etapas da síntese e impregnação do fosfato de alumínio amorfo.....	27
Figura 13.	Aparelho de Jar-Test usado nos ensaios.....	31
Figura 14.	Fotografias das misturas 50 % em peso de (a) $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ e (b) $\text{AlPO}_4\text{-Fe}/\text{PE-g-MA}$ feitas em suspensão aquosa com os seus respectivos resíduos retido no recipiente (c) e (d).....	33
Figura 15.	Espectro de FTIR do PE-g-MA e dos fosfatos.....	34
Figura 16.	Espectro de FTIR do AlPO_4 e suas misturas com o PE-g-MA obtidas em água.....	35
Figura 17.	Espectro de FTIR do AlPO_4 e suas misturas com o PE-g-MA obtidas em xileno.....	36
Figura 18.	Espectro de FTIR do $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ e suas misturas com o PE-g-MA obtidas em água.....	37
Figura 19.	Espectro de FTIR do $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ e suas misturas com o PE-g-MA obtidas em xileno.....	38
Figura 20.	Difratogramas (a) fosfatos de alumínio amorfos e (b) PE-g-MA.....	39
Figura 21.	DRX das misturas de AlPO_4 feitas em suspensão (a) de água e (b) de xileno.....	40
Figura 22.	DRX das misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ feitas em suspensão (a) de água e (b) de xileno.....	41
Figura 23.	Curvas Termogravimétricas (a) PE-g-MA e (b) fosfatos de alumínio amorfo puro e impregnado com ferro.....	42
Figura 24.	Curvas Termogravimétricas das misturas de AlPO_4 feitas em suspensão de água.....	43
Figura 25.	Curvas Termogravimétricas das misturas de AlPO_4 feitas em suspensão de xileno.....	43
Figura 26.	Curvas Termogravimétricas das misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ feitas em suspensão de água.....	44
Figura 27.	Curvas Termogravimétricas das misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ feitas em suspensão de xileno.....	44

Figura 28. Temperatura inicial de degradação (T_{onset}) do 2º estágio para as misturas de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$	45
Figura 29. Temperatura inicial de degradação (T_{onset}) do 2º estágio para as misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}/\text{PE-g-MA}$	45
Figura 30. Massa residual referente ao T_{onset} do 2º estágio para as misturas de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$	46
Figura 31. Massa residual referente ao T_{onset} do 2º estágio para as misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}/\text{PE-g-MA}$	46
Figura 32. Densidade das misturas de AlPO_4	47
Figura 33. Densidade das misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$	47
Figura 34. Isotermas de adsorção-dessorção das misturas de AlPO_4	48
Figura 35. Isotermas de adsorção-dessorção das misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$	49
Figura 36. Micrografias ópticas das amostras puras (a) PE-g-MA , (b) AlPO_4 e (c) $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$	51
Figura 37. Micrografias ópticas das amostras de AlPO_4 (a) 50 A, (b) 70 A, (c) 90 A, (d) 95 A e (e) 97 A.....	52
Figura 38. Micrografias ópticas das amostras de AlPO_4 (a)20 X, (b) 50 X, (c) 70 X, (d) 90 X, (e) 95 X e (f) 97 X.....	53
Figura 39. Micrografias ópticas das amostras de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ (a) 50 A, (b) 70 A, (c) 90 A, (d) 95 A e (e) 97 A.....	54
Figura 40. Micrografias ópticas das amostras de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ (a)20 X, (b) 50 X, (c) 70 X, (d) 90 X, (e) 95 X e (f) 97 X.....	55
Figura 41. Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras puras (a) PE-g-MA , (b) AlPO_4 e (c) $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$	56
Figura 42. Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras de AlPO_4 (a) 50 A, (b) 70 A e (c) 90 A.....	57
Figura 43. Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras de AlPO_4 (a) 50 X, (b) 70 X e (c) 90 X.....	58
Figura 44. Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ (a) 50 A, (b) 70 A e (c) 90 A.....	59
Figura 45. Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ (a) 50 X e (b) 70X.....	60
Figura 46. Remoção de turbidez em função da concentração de sulfato de alumínio.....	61
Figura 47. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO_4 , usando sulfato de alumínio como coagulante, com $\text{pH}=6$	61
Figura 48. Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$, usando sulfato de alumínio como coagulante, com $\text{pH}=6$	62
Figura 49. Remoção de turbidez em função da concentração de cloreto férrico.....	62
Figura 50. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO_4 , usando cloreto férrico como coagulante, com $\text{pH}=6$	63
Figura 51. Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$, usando cloreto férrico como coagulante, com $\text{pH}=6$	63
Figura 52. Remoção de turbidez em função da concentração de Panfloc TE, com $\text{pH}=6$	64
Figura 53. Remoção de turbidez em função da concentração de Polipan C33, com $\text{pH}=6$, usando Panfloc TE como coagulante.....	64
Figura 54. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO_4 , usando Panfloc TE como coagulante e Polipan C33, com $\text{pH}=6$	65
Figura 55. Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$, usando Panfloc TE como coagulante e Polipan C33, com $\text{pH}=6$	65

Figura 56.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 50 A.	66
Figura 57.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 50 X.	66
Figura 58.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 70 A.	66
Figura 59.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 70 X.	67
Figura 60.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 90 A.	67
Figura 61.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 90 X.	67
Figura 62.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 97 A.	68
Figura 63.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 97 X.	68
Figura 64.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ 50 A.....	68
Figura 65.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ 50 X.....	69
Figura 66.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ 70 A.....	69
Figura 67.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ 70 X.....	69
Figura 68.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ 90 A.....	70
Figura 69.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ 90 X.....	70
Figura 70.	Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ 97 A	70

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

%	Por cento, porcentagem;
<	Menor que;
>	Maior que;
Al(OH) ₃	Hidróxido de alumínio;
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de alumínio;
AlCl ₃ .6H ₂ O	Cloreto de alumínio hexahidratado;
AlPO ₄	Ortofosfato de alumínio amorfo;
AlPO ₄ -Fe	Fosfato de alumínio impregnado com ferro;
cm	Centímetro;
DRX	Difraco de raios X;
EVA	Copolímero de etileno e acetato de vinila;
Fe(OH) ₃	Hidróxido de ferro;
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato férrico;
Fe ₂ O ₃	Hematita;
FeCl ₃	Cloreto férrico;
FeCl ₃ .6H ₂ O	Cloreto férrico hexahidratado;
FeSO ₄ .7H ₂ O	Cloreto ferroso heptahidratado;
FRX	Fluorescência de raios X;
FTIR	Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier;
g	Gramas;
H ₂ O	gua;
H ₃ PO ₄	cido ortofosfórico;
HCl	cido clorídrico;
HF	cido fluorídrico;
Hz	Hertz;
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry;
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de potássio;
KBr	Brometo de potássio;
kg	Quilograma;
KMnO ₄	Permanganato de potássio;
kV	Quilovolt;
L	Litro;
m	Metro;
mA	Miliampre;
MA	Anidrido maleico;
mL	Mililitros;
NaAlO ₂	Aluminato de sódio;
NH ₄ Cl	Cloreto de amônio;
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio;
nm	Nanmetro;
n.	Número;
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez;
C	Grau Celsius
P.A.	Alta pureza;
PE	Polietileno;

PEAD	Polietileno de alta densidade;
PE-g-MA ou PEMA	Polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico;
PEBD	Polietileno de baixa densidade;
PEBDL ou PELBD	Polietileno de baixa densidade linear;
PET	Tereftalato do polietileno;
PM	Peso molecular;
PP	Polipropileno;
PS	Poliestireno;
PVC	Cloreto de polivinila;
RMN	Ressonância Magnética Nuclear;
rpm	Rotações por minuto;
TGA ou TG	Análise termogravimétrica;
T_{onset}	Temperatura inicial de degradação;
u.a.	Unidade Arbitrária;
uT	Unidade de Turbidez;
v	Volume;
ρ	Densidade.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1	Compósitos	4
2.1.1	Híbridos orgânicos-inorgânicos.....	4
2.2	Adsorção	8
2.2.1	Modelos de isoterma de adsorção.....	8
2.2.2	Tipos de isoterma de adsorção	8
2.3	Adsorventes	10
2.3.1	Natureza dos adsorventes	10
2.3.2	Remoção de impurezas.....	11
2.4	Fosfato de Alumínio	12
2.4.1	Modificação do fosfato de alumínio	14
2.5	Polietileno	14
2.5.1	Polietileno de alta densidade	15
2.5.2	Modificação do polietileno.....	15
2.6	Polieletrólitos.....	16
2.7	Tratamento de Efluentes.....	19
2.7.1	Tratamento primário - clarificação de efluentes.....	20
2.7.1.1	Coagulação	22
2.7.1.2	Floculação.....	23
2.7.1.3	Sedimentação.....	24
3	MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1	Materiais Utilizados.....	25
3.2	Equipamentos Utilizados	25
3.3	Métodos	26
3.3.1	Procedimento experimental	26
3.3.2	Preparação do polietileno	27
3.3.3	Síntese do fosfato de alumínio	27
3.3.4	Modificação do fosfato de alumínio	27
3.3.5	Formulação das misturas	28
3.3.6	Método de mistura	29
3.3.7	Caracterização dos materiais	29
3.3.7.1	Espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	29
3.3.7.2	Difração de raios X (DRX).....	29
3.3.7.3	Fluorescência de raios X (FRX)	29
3.3.7.4	Termogravimetria (TGA)	30
3.3.7.5	Densidade	30
3.3.7.6	Análise Textural	30
3.3.7.7	Microscopia óptica (MO)	30
3.3.7.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
3.3.7.9	Teste de jarros.....	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Modificação do Fosfato de Alumínio	33
4.2	Método de Mistura	33
4.3	Caracterização dos Materiais	34

4.3.1	Espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	34
4.3.2	Difração de raios X (DRX).....	39
4.3.3	Termogravimetria (TGA)	42
4.3.4	Densidade	47
4.3.5	Análise Textural	48
4.3.6	Microscopia óptica (MO)	51
4.3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
4.3.8	Teste de Jarros	61
5	CONCLUSÕES.....	71
6	RECOMENDAÇÕES DE PESQUISA	73
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
8	ANEXOS	81

1 INTRODUÇÃO

O termo intercalação refere-se literalmente ao ato da inserção reversível de espécies denominadas “convidadas”, dentro de uma matriz cristalina, que atua como “hóspede”, cuja estrutura dispõe ainda de uma seqüência ordenada de sítios reticulares vazios. Processos de intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaçamentos interlamelares de sólidos, como por exemplo a caulinita, são conhecidos já há alguns anos (NUNES, 2001; GARDOLINSKI, 2001).

A intercalação de polímeros polares entre as lamelas de materiais inorgânicos é mais fácil de ser obtida do que a intercalação com polímeros apolares, pois os polímeros apolares são bastante hidrofóbicos e não formam interações adequadas com os materiais inorgânicos. A estratégia mais promissora, nesse caso, é adicionar uma percentagem de um polímero contendo grupamentos polares, que vai atuar como agente de acoplamento (polímero graftizado com anidrido maleico ou Polímero-g-MA), proporcionando uma afinidade entre os materiais (MANDALIA, BERGAYA, 2006; HOTTA, PAUL, 2004).

Um material que possui uma área específica elevada e que, portanto, pode ser utilizado como adsorvente, é o fosfato de alumínio (AlPO_4). Esse material inorgânico pode ser obtido sinteticamente e ser aplicado como adsorvedor, catalisador, e em refratários, etc (KEARBY, 1967; CAMPELO *et al.*, 2003; GUTIERREZ-MORA *et al.*, 2006). Tanaka e Chikazawa (2000) mostraram que o fosfato de alumínio, mesmo na forma amorfa, também possui uma estrutura em camadas (espaços lamelares), podendo sofrer o processo de intercalação entre suas lamelas. Essa propriedade foi desenvolvida, onde fosfatos de zircônio e de alumínio sofreram o processo de intercalação com compostos de alquilaminas e de alquil fosfatos, respectivamente.

O sucesso da química de intercalação em fosfatos lamelares se dá devido à presença de grupos ácidos de Brønsted na região interlamelar. As espécies que facilmente aceitam prótons são hóspedes preferenciais (NUNES, 2001).

A intercalação de polímeros em materiais inorgânicos lamelares (argila, sílica, etc) com a retenção da natureza lamelar já tem sido relatada na literatura (THENG, 1979; COSTA FILHO, 2005).

A proteção do meio ambiente e, em particularmente, a luta contra a poluição ambiental exige uma adaptação e/ou uma transformação de técnicas e de processos industriais. A chamada hierarquia do gerenciamento de resíduos (minimização, recuperação, transformação e disposição ambientalmente correta) tem sido adotada pela maioria dos países industrializados como forma de desenvolvimento de novas estratégias para a gestão de resíduos sólidos (SILVA *et al.*, 2004; FÉRIS *et al.*, 2004). O destino dos resíduos gerados na indústria e nos municípios consiste em preocupação crescente para os diferentes setores da sociedade, em função dos problemas relativos à saúde pública e qualidade ambiental causados pela má disposição dos mesmos. (SILVA *et al.*, 2004). Em virtude de não haver uma limitação explícita sobre a quantidade de resíduos que pode ser gerado nas diversas atividades econômicas, monitorar o processo de gerenciamento torna-se muito difícil. Enquanto resíduos industriais podem ser mais facilmente controlados, em termos de modificação de processos e implementação de técnicas de tratamento e recuperação, a minimização da geração de resíduos domiciliares consiste em tarefa de maior complexidade, pois a taxa de resíduos produzida varia significativamente com fatores culturais, sociais e econômicos de cada localidade (SILVA *et al.*, 2004; FÉRIS *et al.*, 2004).

Mundialmente, o consumo de materiais plásticos tem aumentado desmedidamente, tanto a nível doméstico, como industrial, uma vez que há uma maior demanda na utilização desses materiais por parte de países mais desenvolvidos (RIBEIRO, 2004).

Em 2006, o Brasil produziu mais de 4,9 milhões de toneladas de resinas termoplásticas, 10,44% mais do que em 2005. As importações somaram 730,6 mil toneladas e as exportações, que apresentaram crescimento de 21%, foram superiores a 1,1 milhão de toneladas. Os dados consolidados referentes ao desempenho do segmento mostram que o consumo aparente de resinas termoplásticas cresceu 6,88% ante 2005. O levantamento realizado pela Coplast (Comissão Setorial de Resinas Termoplásticas da Associação Brasileira da Indústria Química) engloba o polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), cloretos de polivinila (PVC), tereftalato de polietileno (PET) e o copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) (MEDEIROS, 2007).

Ao mesmo tempo, a utilização desses materiais poliméricos se constitui em um sério problema para o meio ambiente, devido ao seu longo tempo de degradação, afetando a vida cotidiana. Hoje em dia, o cuidado ambiental, principalmente com os recursos naturais é motivo de grande investimento tecnológico para as indústrias e para os profissionais de meio ambiente, pois os resíduos plásticos são recursos recuperáveis que podem dar origem a produtos de maior valor comercial (RIBEIRO, 2004).

Esses aspectos vêm incentivando, a cada dia, as indústrias a procurar sistemas eficazes que provoquem a redução de seus impactos ambientais, com custo de mercado compatível (MACÊDO, 2000; MAZZER, CAVALCANTI, 2004).

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e/ou industriais (AGUIAR *et al.*, 2002). Em muitas nações industrializadas existem problemas crescentes, associados com o desenvolvimento ambientalmente adequado do abastecimento de água, e ainda com o aumento dos custos da disposição dos esgotos domésticos e industriais.

Os métodos de tratamento de água estão diretamente associados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada (AGUIAR *et al.*, 2002; KOWATA *et al.*, 2000; PAVANELLI, 2001).

As partículas coloidais suspensas presentes nas águas superficiais naturais são carregadas negativamente, sendo que as de maiores dimensões são responsáveis pela turbidez grosseira, tais como argila, silte, e de natureza hidrofóbica (GENDA, 1991; VIANNA, 1997).

A clarificação das águas ocorre pelo arraste do material finamente dividido em suspensão, por agentes coagulantes.

Coagulação e floculação são dois processos físico-químicos onde são realizadas reações químicas entre partículas coloidais em suspensão, com coagulantes, para formação de flocos com massa e peso suficientemente altos para serem retirados por processo de separação sólido-líquido, principalmente decantação e filtração da água (SILVA, 1999; LIBÂNIO, 1996; GENDA, 1991).

No tratamento de água, o termo coagulação é usado para indicar a adição de substâncias químicas solúveis que têm a propriedade de reagirem entre si e com outras substâncias dissolvidas na água a ser tratada, resultando na formação de flocos gelatinosos, que absorvem as partículas em suspensão que, devido à densidade desses flocos, precipitam em tempo relativamente curto.

Estas substâncias químicas que promovem a coagulação, chamadas coagulantes, geralmente são sais de alumínio e ferro. Esses materiais reagem com a alcalinidade natural ou adicionada à água, para formar hidróxidos. Os hidróxidos são relativamente insolúveis em pH normal, precipitam dependendo das características da água, especialmente da cor, turbidez e pH (SILVA, 1999).

O conceito de melhor efeito de floculação foi estabelecido como sendo, correspondente à formação de um floco estável, denso, de dimensões viáveis para decantação

e visibilidade através de água. A partir desses parâmetros pode-se escolher a dosagem mais econômica, correspondente à quantidade de produtos químicos adicionados e à zona de pH mais favorável para alcançar os efeitos desejados (SILVA, 1999).

Apesar da possibilidade de ocorrência de coagulação e floculação com a adição somente de sais de alumínio ou ferro, existem casos em que é necessário o uso de auxiliares de floculação. Como auxiliares, os mais usados são os polieletrólitos naturais ou sintéticos (BARROS, NOZAKI, 2002).

Polieletrólitos são polímeros com cargas positivas, negativas ou neutras que apresentam como vantagem principal a formação de flocos de tamanho avantajado que proporcionam maior velocidade de sedimentação (MORGADO, 1999).

Em boa parte das estações de tratamento de água, as melhorias alcançadas nos tratamentos com maiores vazões passam pela utilização de polímeros sintetizados, como a poliacrilamida, a partir de reações polimerização orgânica (SILVA, 1999; VIANNA, 1997; NETO, 1966; SAHLIT, 1990; GENDA, 1991).

Baseado em algumas pesquisas verificou-se que a argila também tem sido utilizada na clarificação de efluentes, em processos de coagulação e floculação, devido ao seu poder de adsorção (MELLO, DEBACHER, 2003).

Diversos tipos de argila vêm sendo estudados no processo de tratamento de efluentes industriais. Esses estudos têm sido conduzidos com a finalidade de mostrar a eficiência dessas argilas na remoção de metais, a partir de soluções aquosas (RODRIGUES *et al.*, 2004). O poder adsorvente das argilas deve-se ao fato delas serem compostas de aluminossilicatos distribuídos em estruturas de camadas consecutivas. Esta estrutura formada por camadas tetraédricas de silicatos, e octaédricas, compostas por óxidos de alumínio, de magnésio e outros elementos, confere às argilas o poder de adsorção entre suas camadas (ORTIZ, 2000).

A partir desse exposto objetivou-se neste trabalho, desenvolver materiais compósitos, de fosfato de alumínio amorfo (AlPO_4) e polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-*g*-MA), e verificar a possibilidade desses materiais apresentarem características de intercalação, a fim de poderem ser aplicados como possíveis auxiliares de floculação. O desenvolvimento desse novo material compósito baseou-se no conceito de intercalação, com o intuito de aumentar o poder de adsorção dos fosfatos, isto é, pretendeu-se desenvolver um material compósito com propriedades adsorventes, sendo capaz de reter as impurezas contidas em efluentes.

Com este propósito foi sintetizado o fosfato de alumínio amorfo (AlPO_4), puro e impregnado com ferro, levando em conta as características dos compostos de ferro na remoção de impurezas.

Os materiais compósitos de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ e $\text{AlPO}_4\text{-Fe}/\text{PE-g-MA}$ foram obtidos em diferentes composições, em suspensão (utilizando xileno ou água como solvente).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Compósitos

Os compósitos representam um caso de particular importância dentro das misturas poliméricas. Materiais compósitos estão sendo empregados cada vez mais em substituição aos materiais tradicionais cujas características individuais não atendem às crescentes exigências de melhor desempenho, segurança, economia e durabilidade (CORAN, 1989; MANO, 1985; YANO, HIROSE, 1990).

O uso de compósitos não deve ser considerado estritamente como uma alternativa de competição para o desenvolvimento de novos polímeros, melhor que isso, ele pode oferecer um meio de se alcançar níveis de desempenho que não seriam viáveis através de um único polímero (OLIVEIRA, SOARES, 2003).

Entendem-se como compósitos uma mistura física de dois ou mais materiais, combinados para formar um novo material de engenharia útil, com propriedades diferentes aos componentes puros, podendo ser obtidos por combinações entre metais, cerâmicas ou polímeros. Geralmente, os materiais compósitos são formados por uma fase contínua, a qual constitui a maior fração volumétrica da mistura (matriz) e pela fase dispersa (CALLISTER, 2002).

Os compósitos apresentam morfologia bifásica, interações químicas e físicas pobres pelos limites de fase e propriedades mecânicas dependentes da adesão interfacial entre os materiais (BOLUK, SCHREIBER, 1990; TITA *et al.*, 2002). Para otimizar a interface, muitos métodos físicos e químicos, com diferentes eficiências, costumam ser utilizados, com o principal objetivo de intensificar a adesão entre os componentes. Dentre estes, pode-se destacar a modificação química da cadeia polimérica através de reações químicas. Esses polímeros modificados podem ser utilizados como agentes de acoplamento capazes de interagir com a fase dispersa (TITA *et al.*, 2002).

A compatibilidade é utilizada para descrever o comportamento de dois materiais que, quando misturados, fornecem as propriedades desejadas. A compatibilidade está relacionada com o grau de interação da mistura, o qual depende do método empregado para examiná-la (CALLAN *et al.*, 1971).

Do ponto de vista teórico, a natureza da compatibilidade e as propriedades esperadas estão correlacionadas com a morfologia da mistura (ALCANTARA, 2003).

2.1.1 Híbridos orgânicos-inorgânicos

A síntese de novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas constitui uma área em constante expansão nas ciências de materiais. Um avanço significativo nesta área tem ocorrido com a síntese de nanocompósitos, onde a ordem estrutural dentro do material pode ser controlada em escala nanométrica. A busca de novos métodos para obtenção de materiais compósitos sintéticos tornou-se um objetivo que tem despertado interesse por muitos grupos de pesquisa em todo o mundo (CASTRO, 2004; CHUJO, 1996; McLACHLAN *et al.*, 2000; PYUN, MATYJASZEWSKI, 2001).

Compósitos formados pela combinação de materiais orgânicos e inorgânicos constituem uma proposta interessante que possibilita o desenvolvimento de materiais com novas propriedades, as quais estão diretamente relacionadas com o método de síntese. Nesse sentido, uma revolução nas pesquisas de novos materiais está ocorrendo na interface da química de materiais orgânicos e inorgânicos (McLACHLAN *et al.*, 2000). As duas principais sub-áreas da química, antes consideradas desconectadas, agora estão sendo integradas numa nova, inovadora e muito importante classe de materiais híbridos, com estrutura e composição

sem precedentes nas ciências de materiais (CASTRO, 2004; McLACHLAN *et al.*, 2000; PYUN, MATYJASZEWSKI, 2001).

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, enfocando os métodos de síntese e aplicações diretas (CASTRO, 2004).

O estudo de materiais híbridos orgânico-inorgânicos tem como objetivos principais a exploração de novas metodologias de síntese, a combinação de diferentes materiais, a funcionalização de materiais híbridos e ainda a modificação desses materiais para aplicações industriais. Esses materiais apresentam imenso potencial de aplicação em uma variedade de tecnologias avançadas, que vão desde materiais estruturais que incluem matrizes para compósitos de alto desempenho e materiais funcionais, até suporte para catálise, sensores e vidros ativados (CASTRO, 2004).

As propriedades mecânicas, coesivas, adesivas, elétricas, óticas, fotoquímicas, catalíticas e magnéticas desses novos materiais híbridos são muitas vezes uma combinação sinérgica ou totalmente novas em relação aos seus componentes individuais. Além disso, a possibilidade de controlar a morfologia e a estrutura das fases em escala nanométrica constitui em uma vantagem adicional (CASTRO, 2004; PYUN, MATYJASZEWSKI, 2001).

Um método de síntese bastante explorado nas últimas décadas é a chamada síntese *template*, a qual consiste em uma reação do tipo hospedeiro/convidado. Neste caso, a síntese do “convidado” é realizada no interior de cavidades, poros ou lamelas da estrutura hospedeira (intercalação). Para utilização desse método é necessária uma seleção criteriosa do “hospedeiro” bem como a escolha de um material conveniente a ser sintetizado no seu interior. Os materiais utilizados como estruturas hospedeiras, ou matrizes, podem ser inorgânicos, orgânicos ou organometálicos com estruturas uni, bi ou tridimensionais. Os “hospedeiros” podem também ser isolantes, semicondutores, metálicos ou supercondutores. Estes materiais podem também adquirir esse caráter após a inclusão do “convidado”. É importante ressaltar que a mesma diversidade é encontrada na escolha do “convidado” (CASTRO, 2004; SANCHES *et al.*, 2001).

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser preparados através de diferentes métodos de síntese, pela incorporação de diferentes precursores inorgânicos com moléculas orgânicas.

O sucesso da utilização deste processo na preparação de materiais híbridos pode ser observado pelo grande número de trabalhos publicados.

A incorporação de materiais poliméricos em materiais inorgânicos é muito interessante, uma vez que a funcionalidade, composição e dimensão dessas macromoléculas permitem projetar propriedades específicas no material híbrido resultante, o que abre novas possibilidades de aplicações potenciais para o híbrido. Maior flexibilidade pode ser adquirida pela incorporação do material polimérico na matriz inorgânica (CASTRO, 2004; LIVAGE, GANGULLI, 2001).

Processos de intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaçamentos interlamelares de sólidos, como por exemplo, a caulinita, são conhecidos já há alguns anos. A intercalação consiste na inserção de um dos componentes na estrutura do outro e pode ser aplicada de diferentes formas. A inserção de um polímero em espaços vazios de uma estrutura de sólido inorgânico considera-se uma mistura simples (NUNES, 2001; GARDOLINSKI, 2001; ESTEVES *et al.*, 2004).

O processo de intercalação obtido pelo método da mistura simples dos componentes é até agora o mais usado na preparação de compósitos à nível industrial, principalmente para compósitos em que a matriz ou fase dispersa são estruturas lamelares ou em camadas, as quais apresentam maior flexibilidade quando comparadas com estruturas tridimensionais.

(ESTEVEES *et al.*, 2004; MANDALIA, BERGAYA, 2006; HOTTA, PAUL, 2004). A Figura 1 mostra o esquema de intercalação entre partículas inorgânicas e cadeias poliméricas.

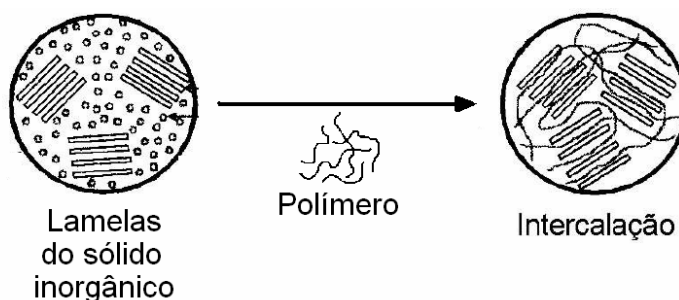


Figura 1. Intercalação de polímero entre partículas inorgânicas (Adaptado de LIRA, 2004).

Nanocompósitos poliméricos são considerados uma nova classe de materiais híbridos, compostos por uma matriz polimérica nas quais as partículas inorgânicas, com dimensões nanométricas, estão dispersas. Um dos mais promissores sistemas de nanocompósitos é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas. Este tipo de nanocompósito é semelhante aos compósitos poliméricos tradicionais na medida em que cargas minerais são adicionadas a uma matriz polimérica com o objetivo de se obter propriedades superiores às do polímero puro (ARAÚJO *et al.*, 2006).

No início da década de 60, a literatura começou a reportar o desenvolvimento dos primeiros nanocompósitos de polímero/argila quando Blumstein demonstrou, por meio da técnica de polimerização de monômeros vinílicos, a intercalação de moléculas poliméricas entre as lamelas da montmorilonita (PAZ *et al.*, 2007).

Dentre os silicatos em camadas, o mais empregado na área de nanocompósitos é a bentonita, que tem como argilomineral predominante a montmorilonita, uma argila do grupo das esmectíticas. A grande utilização dessa argila se deve à sua abundância, baixo custo e à capacidade que essa argila tem de ser expandida e mesmo intercalada ou delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas (ARAÚJO *et al.*, 2006; ESTEVES *et al.*, 2004). A bentonita apresenta uma estrutura em folhas ou camadas consistindo de duas camadas de tetraedros de sílica e uma camada central de octaedros de alumina. O empacotamento das camadas é efetuado através de forças de van der Waals originando um espaço vazio, muitas vezes denominado galeria interlamelar (ESTEVEES *et al.*, 2004). As intercamadas (galerias) são ocupadas por cátions trocáveis, tipicamente Na^{+1} ou Ca^{+2} , que balanceiam a deficiência de carga devido a substituições isomórficas parciais do Al^{+3} por um íon metálico de menor valência, como por exemplo, Fe^{2+} (ARAÚJO *et al.*, 2006).

Exemplo de nanocompósitos obtidos através do processo de mistura simples, principalmente com matrizes poliméricas do tipo poli(estireno), poli(vinilideno), poli(propileno), poli(imida), poli(éster) ou poli(amidas) do tipo nylon 6 e nylon 6,6, é a formação de nanocompósitos do tipo montmorilonita/poliéster insaturado. As características desse híbrido dependem do processo de síntese, das reações químicas e das interações físicas envolvidas no processo (ESTEVEES *et al.*, 2004).

No que diz respeito à dispersão de cargas lamelares em um polímero, determinados segmentos poliméricos adquirem mobilidade suficiente e podem difundir-se para o interior dessas lamelas (ESTEVEES *et al.*, 2004).

A troca iônica dos cátions interlamelares (especialmente Na^{+}) por cátions orgânicos, particularmente íons alquil amônio, permite a modificação da superfície interlamelar provocando aumento no espaçamento interlamelar pela intercalação de polímeros (ARAÚJO *et al.*, 2006).

Este tipo de troca iônica é muito importante, uma vez que a bentonita, em seu estado natural, é hidrofílica e dispersará bem apenas em polímeros muito polares ou em água. No caso de polímeros apolares ou hidrofóbicos tais como polipropileno, o tratamento orgânico (organofilização) é necessário para tornar a superfície da argila hidrofóbica e permitir que a organofílica seja dispersa no polímero para dar origem a um nanocompósito, pois promove a compatibilização química entres os componentes por intermédio de ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânico-orgânica (ARAÚJO *et al.*, 2006; ESTEVES *et al.*, 2004).

Argilas organofílicas são utilizadas nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos, cosméticos e como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços petróleo à base de óleo. Mais recentemente, argilas organofílicas são muito utilizadas na obtenção de nanocompósitos (ARAÚJO *et al.*, 2006).

A preparação de nanocompósitos polímero/argila pode ser realizada basicamente por três formas: polimerização *in situ*, intercalação em solução e intercalação por fusão. A dispersão de partículas de argila na matriz polimérica resulta na formação de três tipos de compósitos: compósitos convencionais, nanocompósitos intercalado, esfoliado ou delaminado (ARAÚJO *et al.*, 2006).

As pequenas lamelas de compostos inorgânicos com dimensões tipicamente nanométricas são geralmente hidrofílicas, e antes de serem misturadas ao polímero (fase dispersa ou matriz polimérica), podem de ser quimicamente modificadas para que se tornem compatíveis. Em muitos processos a modificação química se dá na cadeia polimérica apolar, de modo a fornecer maior interação entre os materiais (híbridos orgânico-inorgânicos). Como exemplo pode ser citado a utilização de polímero graftizado com anidrido maleico (Polímero-g-MA), proporcionando uma afinidade entre os materiais (ESTEVES *et al.*, 2004; MANDALIA, BERGAYA, 2006; HOTTA, PAUL, 2004).

Estudos sobre nanocompósitos PP/argila preparados especialmente pela intercalação por fusão têm sido reportados na literatura. Nestes estudos, o PP usado foi quase todo modificado com anidrido maleico, pois segundo alguns autores a baixa polaridade do PP dificulta ou impede a esfoliação e dispersão homogênea das camadas de silicato a nível nanométrico no polímero (ARAÚJO *et al.*, 2006).

A quantidade de polímero adsorvida depende de vários parâmetros tais como o peso molecular, o tipo de unidades estruturais e o tipo do polímero Estes parâmetros são determinantes na interação entre os segmentos do polímero e o sólido inorgânico. A composição da superfície da partícula inorgânica e as características do meio dispersante são também fatores importantes a ter em conta. O pH da dispersão, por exemplo, determina na maior parte dos casos a carga da superfície inorgânica e, conseqüentemente, a natureza das interações entre as duas fases (ESTEVES *et al.*, 2004).

Um considerável número de compostos inorgânicos de características cristalinas tais como grafita, argilas, fosfatos, fosfonatos, arsenatos, oxicloretos e sulfetos metálicos, óxidos de metais de transição, etc, desperta grande interesse em virtude de suas inerentes propriedades químicas, destacando-se dentre elas, os comportamentos relacionados às trocas iônicas de grupos ácidos da superfície e ao processo de intercalação que ocorre no interior da lamela. A aplicação de materiais no processo de troca iônica surgiu com o uso de produtos naturais como argilas, zeólitas e ácido húmicos no tratamento de água. No entanto, o primeiro trocador iônico utilizado comercialmente foi o gel aluminossilicato amorfo, muito embora o mesmo apresente instabilidade química diante de soluções ácidas (NUNE, AIROLDI, 2001).

2.2 Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsorvato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (SOARES, 2003; RUTHVEN, 1984; SOUSA, 2005).

O processo de adsorção pode ser dividido em duas principais categorias: a adsorção física e a adsorção química. No primeiro caso, a adsorção é causada por forças de interação molecular do tipo daquelas envolvidas no processo de condensação (tipo van der Waals ou de dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. No segundo caso, pode haver formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e o adsorbato. A adsorção química ocorre por arranjo de forças e é restrito à primeira camada superficial de adsorvente (ORTIZ, 2000; SOARES, 2003; SOUSA, 2005).

Em fase gasosa, a quantidade de substância adsorvida na superfície do adsorvente decresce com o aumento da temperatura, já que neste caso, todos os processos de adsorção são exotérmicos (SANTOS, 2003; GUERREIRO *et al.*, 2004).

A dessorção é o processo inverso da adsorção, quando o componente na interface (adsorbato) deixa de interagir com a superfície do sólido, ocorrendo a repulsão, e pode ocorrer por caminhos diferentes da adsorção. Assim, pode-se analisar tanto a adsorção quanto a dessorção numa mesma isoterma, lembrando que nem sempre esse caminho é o mesmo (KLUG *et al.*, 1998).

2.2.1 Modelos de isoterma de adsorção

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorbato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET) (RUTHVEN, 1984; KLUG *et al.*, 1998, ATKINS, 1994; SOUSA, 2005).

As isotermas para o sistema sólido/gás mais populares são as de Langmuir e BET.

A isoterma BET é um tipo de isoterma bastante utilizada na adsorção de carvões. O modelo BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de “S”.

É um método básico de medição da área superficial e implica na determinação da quantidade de um gás inerte, normalmente nitrogênio, requerido para formar uma camada molecular sobre a superfície da amostra a uma temperatura criogênica (RUTHVEN, 1984; ATKINS, 1994).

2.2.2 Tipos de isoterma de adsorção

As isotermas podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (RUTHVEN, 1984).

O exame de numerosos resultados experimentais permitiu a classificação das isotermas de adsorção em seis tipos característicos, propostos por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) representados na Figura 2 (FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989; FALONE, VIEIRA, 2004).

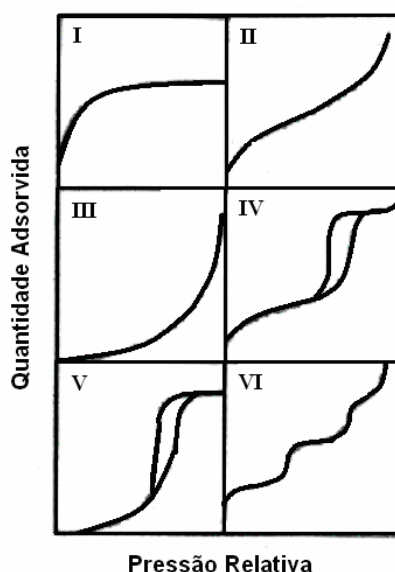


Figura 2. Tipos de isoterma de adsorção (FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989).

A pressão relativa é caracterizada por P/P_0 , onde P_0 é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio.

As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, carvões ativados e peneiras moleculares). A quantidade adsorvida tende a um valor limite quando $P/P_0 \rightarrow 1$, dependendo do volume de microporos. Esta isoterma representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida.

Nas isotermas do tipo II e III, a quantidade adsorvida tende para ∞ quando $P/P_0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos.

As isotermas IV e V correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos (2-50 nm), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com adsorbato no estado líquido.

A isoterma de tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas. A altura de cada degrau corresponde ao preenchimento de cada camada.

As isotermas dos tipos III e V são pouco freqüentes (FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989; RODELLA, 2001; FALONE, VIEIRA, 2004; SOUSA, 2005).

O fenômeno de histerese nas isotermas de adsorção física está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verifica-se então que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade. É determinada principalmente pela geometria dos poros. Os tipos mais freqüentes de histerese observadas nos sólidos (Figura 3) podem ser classificados segundo a IUPAC (FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989).

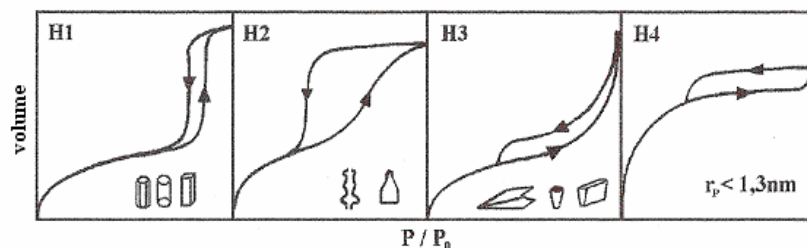


Figura 3. Tipos mais frequentes de histereses em isothermas de adsorção e a relação com o formato dos poros (RODELLA, 2001).

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos e abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese do tipo H3, os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro é menor do que 1,3 nm, ou seja, a morfologia dos poros não é definida nas dimensões da molécula do adsorbato (RODELLA, 2001).

As histereses H1, H2, H3 são típicas de materiais contendo poros entre 2,5 e 100 nm, denominados mesoporos (RODELLA, 2001).

A isoterma de adsorção auxilia na escolha do adsorvente para diversas aplicações, dentre elas estão na classificação do uso de materiais em:

- Fase estacionária de cromatografia;
- Monitoramento do impacto ambiental que o poluente pode causar;
- Secagem de gases e líquidos;
- Purificação de gases e líquidos.

2.3 Adsorventes

Os adsorvedores são substâncias naturais ou sintéticas, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto. Em geral, as forças atrativas presentes entre o material adsorvedor e o adsorbato são mais fracas e menos específicas que as forças resultantes de uma ligação química (ORTIZ, 2000).

A adsorção é definida como o aumento da concentração de um componente particular na superfície da interface entre duas fases e sabe-se que a área superficial é uma das principais características que afeta a capacidade adsortiva de um determinado adsorvente.

A adsorção representa uma das principais aplicações em processos de purificação como de separação (MIOTTO, MACHADO, 2002).

2.3.1 Natureza dos adsorventes

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, este deve apresentar uma grande área superficial específica (área por unidade de massa), o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsortivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida.

Os chamados adsorventes amorfos – carvão ativado, sílica-gel e alumina – apresentam áreas específicas entre 200-1000m²/g, e uma faixa de distribuição de tamanho de poros bem ampla, enquanto que as peneiras moleculares, por serem materiais cristalinos apresentam um tamanho de poro de ordem de grandeza molecular definido pela estrutura cristalina, e que praticamente não varia.

A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético do adsorvente e exige a determinação dos seguintes parâmetros principais: área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição de tamanho de poros. Estes são geralmente classificados segundo a IUPAC em três grupos, de acordo com a sua largura de poros: macroporos (>50 nm), mesoporos (2-50 nm) e microporos (<2nm) (SOARES, 2003).

Muitos estudos têm sido realizados visando tratar efluentes com poluentes de relevância ambiental utilizando diversos tipos de materiais adsorventes (ROCHA *et al.*, 2006).

2.3.2 Remoção de impurezas

As técnicas de adsorção são aumentadas rapidamente no processo de tratamento de efluentes de alta qualidade que são fornecidos em de baixa concentração de materiais orgânicos dissolvidos (ANIRUDHAN, RAMACHANDRAN, 2006).

Um dos aspectos fundamentais da poluição é o que se refere aos contaminantes das águas residuais e subterrâneas. Estes poluentes orgânicos podem ser divididos por vários grupos: (i) moléculas não polares; (ii) ácidos orgânicos e (iii) bases orgânicas.

Um grande número de adsorventes tem sido utilizado para a remoção de impurezas de efluentes. O carvão ativo é amplamente utilizado por apresentar elevada capacidade na remoção de íons metálicos, em função tanto de sua alta área superficial específica (decorrência da alta porosidade interconectada), mas também pela sua afinidade por compostos poluentes, tais como corantes orgânicos, agrotóxicos, cobre, cromo, cádmio, chumbo. Isso se deve à ocorrência significativa de grupos funcionais superficiais com afinidade para esses adsorvatos, justificando a grande relevância desse adsorvente no tratamento de efluentes industriais (ROCHA *et al.*, 2006; PERUZZO, 2003; CHEN, WU, 2004; LYUBCHIK *et al.*, 2004; YOUSSEF *et al.*, 2003).

Além do carvão ativado, outros compostos têm sido utilizados como adsorventes, como por exemplo: turfa, argilas, polímeros, alumina ativada, quitosana e sílica (FENG *et al.*, 2004; ANIRUDHAN, RAMACHANDRAN, 2006).

O processo de separação tem papel-chave na redução de problemas ambientais e existe em diversas pesquisas. O primeiro passo, o mais importante em qualquer processo de adsorção, é encontrar o adsorvente apropriado (SOARES, 2003). Custo, eficácia, disponibilidade e propriedades de adsorção são os maiores critérios para a escolha de um adsorvente na remoção de impurezas. Levando este critério em consideração, trabalhos recentes têm usado argilas minerais naturais para a remoção de materiais orgânicos de soluções aquosas (ANIRUDHAN, RAMACHANDRAN, 2006).

A utilização de materiais adsorvedores não-convencionais de baixo custo poderia vir a viabilizar o uso de sistemas de adsorção para o tratamento de efluentes.

Os compostos de ferro apresentam estrutura cristalina favorável a sua utilização como material adsorvedor. Alguns estudos de adsorção utilizando-se o hidróxido e óxido-hidróxido de ferro como material adsorvedor são citados pela literatura (COMMITTEE ON LONG RANGE SOIL AND WATER CONSERVATION, 1993). Estes compostos apresentam espaços entre as camadas hidratadas e planos com cargas superficiais que tendem a atrair e fixar certos elementos carregados, tanto positivamente, quanto negativamente (ORTIZ, 2000; MORPER, 1999). A literatura também apresenta alguns trabalhos sobre o emprego de hematita (Fe_2O_3) e de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) como material adsorvedor, (ORTIZ, 2000; MORPER, 1999; COMMITTEE ON LONG RANGE SOIL AND WATER CONSERVATION, 1993).

2.4 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. Apesar disso, eles apresentam uma química muito rica e vasta, de interesse tanto do ponto de vista científico como tecnológico. Um exemplo básico é o uso de fosfato de alumínio amorfo, onde a química destes sólidos não tem sido abandonada. Recentemente, há um aumento no número de pesquisas sobre estes componentes de peculiaridades estruturais para serem desenvolvidos num vasto campo de tecnologias inovadoras (ROSSETO *et al.*, 2006).

Aluminofosfatos (fosfatos de alumínio ou AlPO_4) amorfos são materiais inorgânicos que apresentam diversas aplicações. Eles são resistentes a ataques químicos e estáveis a altas temperaturas. Esses aluminofosfatos (AlPO_4) que apresentam elevada área específica, estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica, primeiramente foram sintetizados para serem utilizados no craqueamento catalítico de gásóleo, devido a 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 fosfato de alumínio amorfo (AlPO_4) possui densidade em cerca de $2,5 \text{ g/cm}^3$ e é quimicamente compatível com muitos metais, sendo muito utilizado com a maioria das cerâmicas com 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 (ITOH *et al.*, 1989) com a adsorção de amônia e piridina na superfície do AlPO_4 . A região interna dessa estrutura contém grupos O-Al-O e Al-O-P (conforme mostrado na Figura 4). Os modelos para a formação da estrutura do aluminofosfato são baseados em estruturas uni, bi e tridimensionais, formando um complexo (BAUTISTA *et al.*, 2006; TANAKA, CHIKAZAWA 2000; ROSSETO *et al.*, 2006; SNOEYINK *et al.*, 2003).

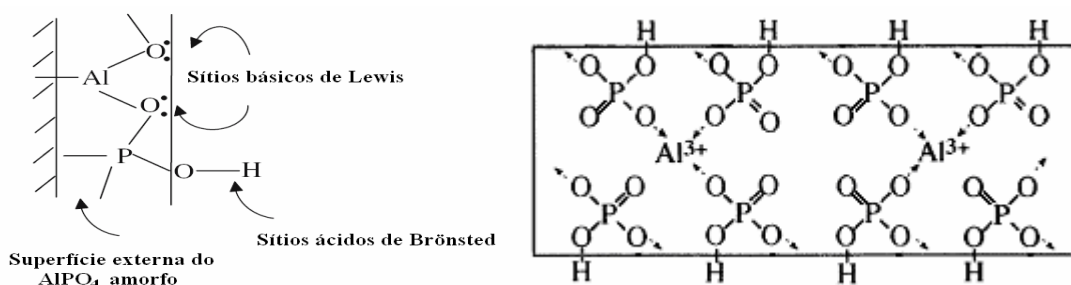


Figura 4. Modelo da estrutura do complexo formado pelo fosfato de alumínio com seus sítios ácidos e básicos (BAUTISTA *et al.*, 2006; TANAKA, CHIKAZAWA, 2000).

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 o comportamento do sólido (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001).

A síntese dos AlPO_4 amorfo pode ser feita em duas etapas: i) adição da solução de ácido fosfórico à solução de cloreto de alumínio em solvente (normalmente metanol ou isopropanol) a temperatura ambiente; e ii) adição da base para neutralização do ácido clorídrico formado, pela adição de hidróxido de amônio (concentrado ou não) sob intensa agitação, até a formação do gel opaco.

Na primeira etapa o pH estabiliza-se em torno de 1,6. Na formação do gel, a adição do hidróxido de amônio eleva o pH. O pH é um fator importante na síntese, pois na primeira etapa este pH é muito baixo, devido a dissociação do ácido fosfórico (Equação 1) no meio reacional. Em pH muito baixo os íons alumínio existem como Al^{3+} hidratado. À medida que o pH sobe ocorre desprotonação do alumínio, iniciando a formação das espécies poliméricas (Equação 2) (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001; ARAÚJO *et al.*, 1995)



A maior área específica é obtida para as amostras neutralizadas com NH_4OH concentrado, tanto em metanol quanto em isopropanol, e pode estar relacionada ao processo de formação de espécies poliméricas (Figura 5). Em muitos casos, sólidos inorgânicos de fosfato são reconhecidos como compostos poliméricos com cadeias ligadas como polímeros orgânicos (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001; ROSSETO *et al.*, 2006).

Uma vez que a maior velocidade de desprotonação dos alumínios leva a compostos desta natureza, com maior área específica, enquanto que a neutralização com bases mais diluídas (desprotonação mais lenta), apresenta uma elevação gradual do pH, o processo de protonação das espécies poliméricas promove destruição de parte destes compostos poliméricos, o que levaria a uma redução nos valores destas áreas (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001).

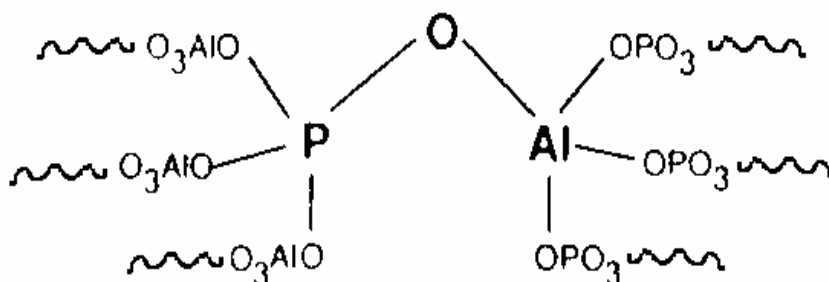


Figura 5. Representação de parte do complexo polimérico formado na síntese dos AlPO_4 (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001).

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. Variação na ordem de adição e temperatura de calcinação também são fatores decisivos nas características do produto final (ROSSETO *et al.*, 2006; PENG, 2002).

Basicamente, o complexo estrutural pode ser obtido de cadeias metaestáveis, que são: i) hidrólise dinâmica de grupamentos Al-O e P-O; ii) formação de grupos terminais de Al-OH e P-OH e iii) a subsequente condensação das cadeias, com perda de água.

A condensação das cadeias causa a formação de ligações cruzadas, produzindo um material estruturado, mostrado na Figura 6 (ROSSETO *et al.*, 2006).

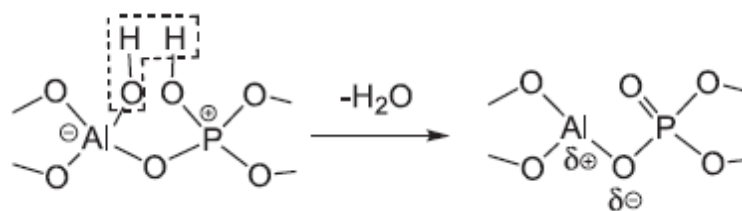


Figura 6. Processo de desidratação da cadeia de aluminofosfato ao longo da condensação (ROSSETO *et al.*, 2006).

2.4.1 Modificação do fosfato de alumínio

Normalmente utiliza-se a técnica de impregnação para obter-se uma 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 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; secagem do suporte para remover o líquido absorvido; ativação por calcinação, redução ou outro tratamento adequado (LEE, ARIS, 1985; COSTA, 1991; HONG *et al.*, 2006).

O fosfato de alumínio já foi modificado por vários íons com 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 ser capaz a alternância das multicamadas do AlPO_4 . (TANAKA, CHIKAZAWA, 2000).

2.5 Polietileno

Polietileno é um polímero termoplástico, derivado do eteno, 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 zig-zag (MONTENEGRO *et al.*, 2002; COUTINHO *et al.*, 2003).

Os 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, são parcialmente solúveis em todos os solventes. Entretanto, dois fenômenos podem ser observados;

- Interação com solventes, 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 serem usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos.

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)

2.5.1 Polietileno de alta densidade

O polietileno de alta densidade (PEAD) é linear e altamente cristalino (acima de 90%), pois apresenta um baixo teor de ramificações. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal (Figura 7), sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132 °C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm³. O peso molecular numérico médio fica na faixa de 50.000 a 250.000 (COUTINHO *et al.*, 2003).

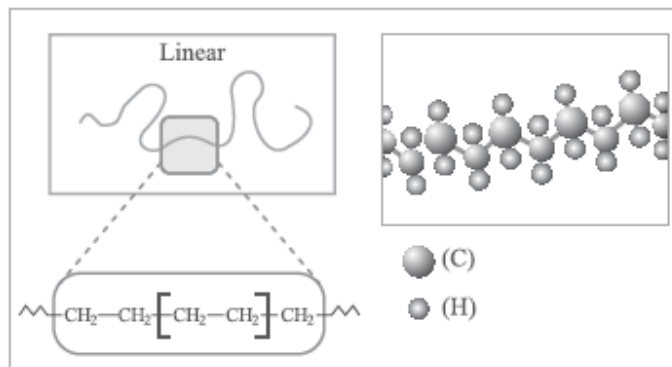


Figura 7. Representações esquemáticas da estrutura do PEAD (COUTINHO *et al.*, 2003).

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 em 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; não reage com ácidos orgânicos, HCl ou HF. Soluções concentradas de H_2SO_4 (>70%) sob elevadas temperaturas reagem vagarosamente com PEAD, produzindo sulfoderivados.

À temperatura ambiente, o PEAD não é solúvel em nenhum solvente conhecido, apesar de muitos solventes, como xileno, por exemplo, causarem um efeito de inchamento. Sob altas temperaturas, o PEAD se dissolve em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (COUTINHO *et al.*, 2003,).

Em termos de reciclagem, o PEAD ocupa posição relevante devido a sua alta aplicabilidade nas embalagens. Tanto que alguns produtores de resina virgem estão saindo do negócio, face a sua baixa atratividade econômica. Cabe destacar ainda que, é mínima a influência da reciclagem do PEAD em relação ao consumo total desta resina (MONTENEGRO *et al.*, 2002).

2.5.2 Modificação do polietileno

Para melhorar a interface dos compósitos, é comum servir-se do tratamento do componente estrutural com um agente compatibilizante. Podendo ser ou não de natureza macromolecular. Esse agente causa uma “ancoragem” de cada fase, uma na outra, a partir da adesão interfacial. Este efeito pode ser conseguido pela adição de uma substância que tenha afinidade química por ambas as fases da mistura polimérica. Essa modificação pode ser feita por diversos métodos, dentre eles, por copolimerização em bloco ou graftização (MANO, 1990; KAPULSKIS *et al.*, 2005; JIANG *et al.*, 2003).

O agente compatibilizante pode ser um polímero reativo capaz de reagir com a outra fase constituinte da mistura, gerando um copolímero graftizado ou funcionalizado. A cadeia principal do copolímero é formada por um tipo de unidade repetida, enquanto a outra unidade forma a cadeia lateral (enxertada) (MANO, 1990).

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.

O polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA) tem sido amplamente usado como agentes compatibilizantes para melhorar a interação interfacial entre componentes de uma mistura física, 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 (QIU *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2003; MANDALIA, BERGAYA, 2006; HOTTA, PAUL, 2004; KAPULSKIS *et al.*, 2005).

A Figura 8 mostra a reação de funcionalização do polietileno, 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).

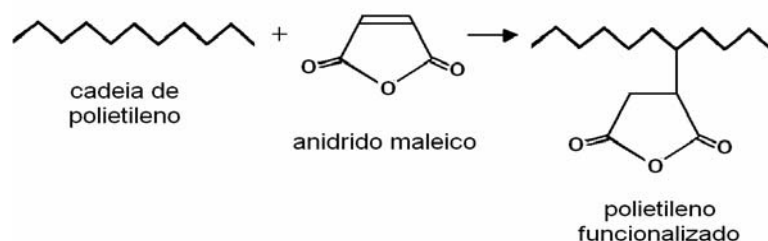


Figura 8. Molécula de polietileno funcionalizada com anidrido maleico (JIANG *et al.*, 2003).

2.6 Polieletrólitos

Os polímeros polieletrólitos são compostos de longas cadeias moleculares que podem apresentar, quando lançadas na água, um número de cargas elétricas muito grande, responsáveis pela atração e fixação dos colóides que se deseja remover da água em tratamento. O uso desses produtos tem se mostrado bastante promissor em estações de tratamento de água que trabalham acima da sua capacidade nominal, ou nos casos em que se deseja a melhoria na qualidade da água tratada. Além de estimular a formação de flocos, o uso de polieletrólitos permite reduzir bastante o consumo de coagulantes, resultando, em vista de os flocos serem mais compactos e da menor quantidade de coagulante empregado, na redução do volume de lodo nos decantadores, com significativa melhora dos processos de decantação e filtração (SPINELLI, 2001; CASTRO, 2005).

Esses polímeros podem ser classificados de acordo com a carga elétrica em sua cadeia. Os que possuem carga negativa são chamados aniônicos, os carregados positivamente são chamados de catiônicos, e os que não possuem carga elétrica são os não-iônicos (SANTOS FILHO, SANTA RITA, 2002).

O crescimento de flocos em suspensões agitadas é limitado pela turbulência, responsável não apenas pela rápida mistura, transporte de partículas e formação de flocos, mas também por sua destruição. A distribuição final do tamanho do floco é função tanto da intensidade como do comprimento do agregado de partículas.

É importante ressaltar que a aplicação do polímero é fundamentada em testes experimentais, para assegurar a combinação satisfatória do mecanismo de atuação do produto químico com as peculiaridades da amostra (DIAS, PEREIRA, 2007).

Os polieletrólitos catiônicos podem ser usados sem a aplicação do coagulante primário (para os tipos de água mais comuns) o que não se poderá fazer quando se tratar de polieletrólitos aniônicos ou não-iônicos (SPINELLI, 2001).

A infinidade de sítios carregados presentes nas moléculas de polieletrólitos pode atrair os sólidos suspensos que apresentam cargas opostas. O floco resultante decanta por gravidade num clarificador ou bacia de sedimentação. Embora seu peso molecular mais alto os torne bastante eficazes, os polieletrólitos podem ser difíceis de misturar e alimentar num processo de tratamento. (KRIEBEL, 2002).

Quando a coagulação se completa, os flocos formados apresentam pequenas dimensões e baixa densidade. Os auxiliares de floculação (polieletrólitos) são adicionados com o objetivo de aumentar os tamanhos desses flocos, também aumentando, de modo apreciável, a velocidade de sedimentação (MORGADO, 1999). Esses polieletrólitos poderão agir segundo mecanismos catiônicos, aniônicos ou não-iônicos. Os catiônicos e aniônicos provavelmente possuem mecanismos eletrostáticos de ação; os não-iônicos formam pontes por mecanismos físicos (MORGADO, 1999; SENA, 2005; WESSLER *et al.*, 2003).

Não existe uma regra geral para a escolha do auxiliar de floculação. O auxiliar de floculação mais eficaz, a faixa de pH, o tipo de polímero (catiônico, aniônico e não-iônico), e a dosagem ideal do polieletrólito, só podem ser efetuadas por meio do teste de jarros (MORGADO, 1999). A Figura 9 apresenta um modelo esquemático dos processos:

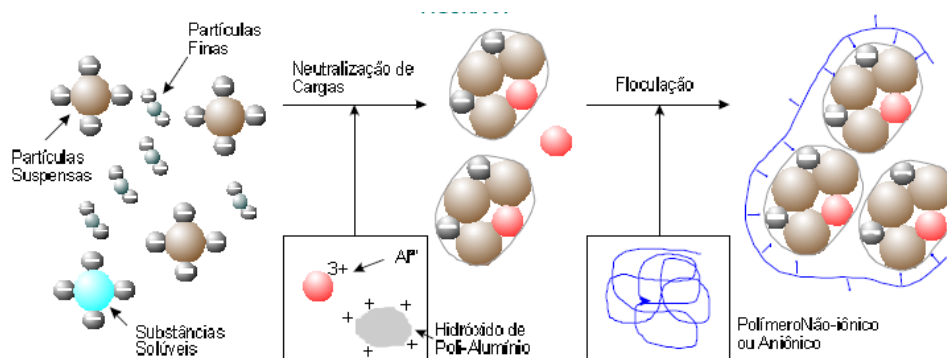
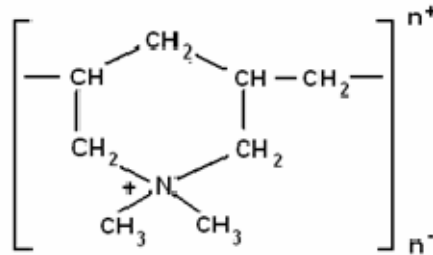


Figura 9. Modelo esquemático dos processos de coagulação e floculação, com a utilização de um polieletrólito (PASTOR *et al.*, 2004).

Em muitos casos, a ação dos polímeros catiônicos está relacionada à força de adsorção de partículas negativas e a conseqüente redução da dupla camada de repulsão, resultando na agregação, já os polímeros aniônicos e não iônicos atuam na formação de pontes partícula-polímero-partícula (DIAS, PEREIRA, 2007).

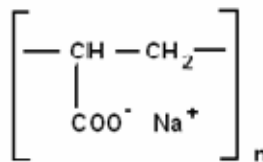
Abaixo são mostrados exemplos de polieletrólitos catiônico, aniônico e não-iônico (WESSLER *et al.*, 2003; DIAS *et al.*, 2004):

- Polieletrólito catiônico



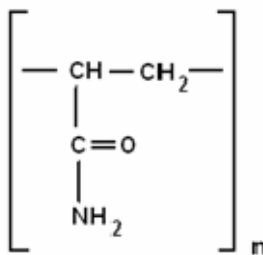
Polidialil-dimetil amônia

- Polieletrólito aniônico



Poliacrilato de sódio

- Polieletrólito não-iônico



Poliacrilamida

As poliacrilamidas (PAM) são polieletrólitos constituídos por unidades repetidas de acrilamida. Esse polímero pode apresentar carga elétrica positiva, negativa, ou ainda não apresentar carga elétrica, e têm sido usados como eficientes floculantes por muitos anos, sendo típico a escolha de polímeros de elevada massa molar que possuam grupos carregados com sinal diferente da superfície da partícula. Assim, haverá uma forte interação eletrostática entre os grupos presentes ao longo da cadeia do polímero e as partículas residuais (SENA, 2005).

As poliacrilamidas não iônicas e aniônicas são amplamente usadas em aplicações no setor mineral, podem ser fabricadas com pesos moleculares muito altos (5 a 15×10^6) e são capazes de formar flóculos grandes de rápida sedimentação e boa compactação. As poliacrilamidas catiônicas são raramente usadas na mineração devido a seu alto custo e baixo peso molecular (2 a 6×10^5) e dificuldade no armazenamento (DIAS *et al.*, 2004).

Argilas bentoníticas também podem ser utilizadas como polieletrólitos, em tratamento de águas contendo alto teor de cor, baixa turbidez e baixo conteúdo mineral. O floco de ferro ou alumínio, produzido nessas condições, é em geral, demasiado leve para decantar

rapidamente. A adição de argila resulta num aumento do peso do floco, melhorando a decantabilidade. As partículas de argila podem, também, adsorver compostos orgânicos, melhorando o tratamento. Embora a dosagem exata deva ser determinada por meio de testes, 10 a 15 mg/l geralmente resulta na formação de bons flocos. Outros agentes usados para aumentar o peso dos flocos são: sílica em pó, calcário e carvão ativado; sendo que o último tem a vantagem adicional de possuir alta capacidade de adsorção (SANTOS FILHO, SANTA RITA, 2002).

2.7 Tratamento de Efluentes

Atualmente, as questões ecológicas têm mobilizado toda a população no sentido de exigir dos governantes e legisladores um maior empenho na manutenção da qualidade de vida. Um dos resultados deste movimento pode ser observado na criação de órgãos controladores e de leis ambientais que limitam as descargas de efluentes nas correntes de ar, nos córregos, rios e lagos.

A partir do reconhecimento da importância da água para a população e para as indústrias, o seu melhor aproveitamento passou a ser um problema de engenharia de processo, um ônus necessário da operação industrial (ORTIZ, 2000).

Define-se como poluição qualquer alteração física, química ou biológica que produza modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora do meio. A poluição hídrica, uma das mais sérias, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano (AGUIAR *et al.*, 2002).

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, que tem estabelecido padrões de concentração de poluentes presentes nos efluentes cada vez menores, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos já existentes. Esse ajuste leva em consideração a adoção de novos procedimentos, a fim de minimizar a geração e aumentar a remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais (CARVALHO, 2003).

A instalação e manutenção de unidades de tratamento de efluentes de baixo custo podem viabilizar a adequação de cada efluente aos padrões exigidos pela legislação, sem encarecer demasiadamente o processo produtivo (ORTIZ, 2000; MAY, 1995; MORPER, 1999).

Os sistemas de adequação de efluentes à legislação vigente devem englobar processos de peneiramento, resfriamento, gradeamento e retenção de gordura e de óleo, correção de pH, adição de floculantes. Na maioria dos procedimentos de adequação do efluente observa-se, no entanto, a necessidade de desenvolvimento de tratamento auxiliar, direcionado para a remoção de contaminantes mais específicos, mais difíceis de serem removidos, como aqueles resultantes de contaminação com metais pesados e compostos orgânicos.

O tratamento das descargas líquidas passa a ser executado em duas etapas básicas, aquela que é comum para a maioria dos resíduos líquidos, que envolve processos que visam à adequação física do efluente, e a segunda, que envolve métodos específicos de remoção de classes químicas de contaminantes do efluente (ORTIZ, 2000).

A adequação desses efluentes aos parâmetros químicos da legislação ambiental é usualmente iniciada pelo acerto do valor de pH (ORTIZ, 2000; AMERICAN PUBLIC HEALTH, 1994). Esse acerto pode ser efetuado com a adição de ácido clorídrico ou ainda com a adição de carbonato de cálcio. A escolha desses dois reagentes químicos está diretamente relacionada com o tipo de efluente a ser tratado e com o custo desses reagentes no mercado nacional (ORTIZ, 2000).

Efluentes contendo metais como cádmio, cobre, chumbo e cromo exibem elevada biotoxicidade, com efeitos acumulativos no bioma. A remediação dos efluentes contaminados

pode ser feita por adsorção, além de vários outros processos de tratamento alternativos (FENG *et al.*, 2004).

O processo de tratamento de efluentes pode ser dividido normalmente em quatro etapas (SENGER, 2005):

- Tratamento preliminar: destina-se a remoção de sólidos sedimentáveis grosseiros, gorduras e areia.
- Tratamento primário: destina-se a clarificação do efluente, pela remoção de sólidos por sedimentação ou flotação, ou pela associação de coagulação e floculação química.
- Tratamento secundário: destina-se à remoção de matéria orgânica biodegradável dissolvida ou coloidal. Nesta etapa também podem ser removidos os nutrientes: nitrogênio e fósforo.
- Tratamento terciário: destina-se a melhoria da qualidade dos efluentes tratados para remoções de cor residual, turbidez e desinfecção.

Dentre os vários processos, podem ser destacados os tratamentos físicos, que são caracterizados por métodos de separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação ou flotação dos resíduos. Esses métodos correspondem à transferência dos resíduos para uma nova fase (SCHOENHALS, 2006; DI BERNARDO, 1993). Porém, quando o efluente a ser tratado apresenta partículas finas (suspensões coloidais) que apresentam grande estabilidade devido a sua pequena dimensão, e também se detecta a existência de cargas superficiais que promovem a sua repulsão, os métodos físicos de separação somente, não são efetivos. Um dos métodos utilizados para desestabilizar essas suspensões é a coagulação através da adição de produtos químicos (SCHOENHALS, 2006).

Nesta revisão focaremos o tratamento primário, motivo do desenvolvimento dessa pesquisa.

2.7.1 Tratamento primário - clarificação de efluentes

A água pode conter uma variedade de impurezas, destacando-se as partículas coloidais, substâncias húmicas e microrganismos em geral. Tais impurezas apresentam, geralmente, cargas superficiais negativas, impedindo que as mesmas aproximem-se uma das outras, permanecendo no meio, se suas características não forem alteradas. Para que as impurezas possam ser removidas, é preciso alterar algumas características da água e, conseqüentemente, das impurezas (MEDEIROS *et al.*, 2002; PAVANELLI, 2001).

A clarificação é uma etapa do tratamento primário para o processo de tratamento de efluentes. Este processo é baseado na desestabilização dos colóides, por coagulação, seguida de floculação e separação de fases por sedimentação ou flotação (SENGER, 2005; PIVELLI, 2004; MORGADO, 1999; SENA, 2005).

A dosagem de coagulante e auxiliar de coagulação, necessária para o tratamento de um efluente é de difícil determinação de forma analítica, pois existem inter-relações complexas entre o coagulante químico e os diversos componentes presentes nos efluentes a serem tratados. Entre essas relações, fatores como pH, temperatura, intensidade e duração da mistura são bastante considerados no processo. Para tanto, equipamentos conhecidos como Jar-Test são utilizados para obter a dosagem mais eficiente e econômica de coagulante para uma determinada intensidade e duração de mistura.

O ensaio de Jar-Test (ou teste de jarros) é, portanto, um método bastante empregado em laboratório para determinar parâmetros básicos fundamentais na elaboração de projetos contendo as dosagens ótimas dos coagulantes, a serem empregados na sedimentação, em estações de tratamento de água (PIVELI, 2004; SOARES *et al.*, 2004).

Neste ensaio é determinada a condição ótima para floculação de impurezas presentes na água. Esse processo de floculação é caracterizado pelo tempo e agitação necessários para formação dos flocos. Uma vez determinada a dosagem ótima dos coagulantes, deve-se verificar qual o tempo, e qual o gradiente de velocidade ótimo para se flocular as impurezas da água em estudo. Além disso, deve-se verificar se a floculação obtida fornece uma água que após a sedimentação apresentará uma grande redução da turbidez (PIVELI, 2004; SOARES *et al.*, 2004).

Ao ensaio Jar-Test são condicionadas as seguintes variações (PIVELI, 2004; SOARES *et al.*, 2004; LEAL, LIBÂNIO, 2002):

- . Espécie de coagulante que apresente melhor resultado (sulfato de alumínio, cloreto férrico, etc);
- . Produtos auxiliares de floculação para obtenção de feitos específicos (polieletrólitos);
- . Concentração de floculantes, produtos auxiliares, alcalinizantes e acidificantes;
- . Turbidez e cor da água bruta e clarificada;
- . Concentração de hidrogênio (pH);
- . Alcalinidade ou acidez natural ou artificial;
- . Substâncias quimicamente redutoras (demanda química do oxigênio ou oxigênio consumido);
- . Seqüência de produtos coagulantes e auxiliares que garantam a formação de flocos;
- . Tempo de decantação que assegure a remoção dos flocos;
- . Gradiente de velocidade, tempo de agitação necessário para a formação dos flocos;
- . Promoção da floculação com a adição de compostos contendo metais anfóteros (Al^{3+} e Fe^{3+}), os quais, sobre certas condições, formam hidróxidos insolúveis, com núcleos precipitantes que ao sedimentarem por co-precipitação e adsorção, removem impurezas.

O efeito da clarificação do efluente é medido através da turbidez. A turbidez representa o grau de interferência da passagem da luz através da amostra. Este termo é aplicado à matéria em suspensão, de qualquer natureza, presente na água. A turbidez é uma característica da água devido à presença de partículas suspensas na mesma, de tamanhos variados, desde suspensões grosseiras até os colóides, dependendo do grau de turbulência.

Uma distinção deve ser feita entre a matéria suspensa chamada de sedimento, que precipita rapidamente, e a matéria suspensa que precipita lentamente (coloidal), que provoca a turbidez (MORGADO, 1999).

A presença de partículas insolúveis do solo, matéria orgânica, microorganismos e outros materiais diversos, provocam a dispersão e a absorção da luz, dando à água uma aparência turva, esteticamente indesejável e potencialmente perigosa. Turbidez acima de 5 ppm torna a água insatisfatória para potabilidade (MORGADO, 1999; PAVANELLI, 2001).

A turbidez é encontrada em quase todas as águas de superfície em valores elevados, enquanto está ausente em águas subterrâneas. Em águas de superfície, a turbidez pode atingir valores de até 2000 ppm correspondentes a SiO_2 , ou mais. Águas de rios e riachos apresentam alta turbidez (MORGADO, 1999).

A literatura relata a unidade da turbidez dada em ppm de SiO_2 (mg/L) ou em parâmetro Unidade de Turbidez (uT), sendo expressa também em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez). Para valores de turbidez acima de 500 uT, a água é praticamente turva, sendo que para valores acima de 50 uT é necessário realizar o processo de filtração. O valor máximo permitido de turbidez, para uma água potável colhida na entrada do sistema de distribuição é de 1 NTU. No entanto, em pontos da rede de distribuição o valor de 5 NTU é permitido, se for demonstrado que a desinfecção não é comprometida pelo uso desse valor menos exigente (MORGADO, 1999; SPINELLI, 2001).

Para a determinação da turbidez é utilizado um aparelho chamado turbidímetro, mas também se pode utilizar um espectrofotômetro. A leitura da turbidez se dá de forma direta (KOWATA *et al.*, 2000; SPINELLI, 2001).

A redução da turbidez da água, determinada pelo ensaio de Jar-Test, envolve os processos físico-químicos:

2.7.1.1 Coagulação

É o processo da adição de reagentes químicos que desestabilizam as partículas coloidais, levando-as a se aglomerar com outras partículas para formar os coágulos. Esse processo está intimamente relacionado ao fenômeno de neutralização, uma vez que consiste na aglutinação das partículas, para que elas se tornem maiores, mais densas e possam sedimentar rapidamente (SENA, 2005; PASTOR *et al.*, 2004).

Esse processo de coagulação, geralmente é realizado na presença de sais de alumínio ou ferro (coagulantes inorgânicos), devido à formação de hidróxidos desses compostos, que possuem ação coagulante sobre as partículas em suspensão, e baseia-se em dois fenômenos: o primeiro, essencialmente químico, consiste nas reações do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas, com carga positiva e dependente da concentração do metal e pH final da mistura; o segundo, fundamentalmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes na água (SENA, 2005; SPINELLI, 2001; KOWATA *et al.*, 2000).

O sulfato de alumínio, denominado alúmem, é provavelmente, a substância química mais amplamente utilizada para coagulação dos suprimentos públicos de água, devido a excelente formação de flocos, seu baixo custo e facilidade de manuseio. A quantidade de sulfato de alumínio necessário para provocar uma coagulação perfeita não pode ser predita teoricamente por análise química ou por outras hipóteses. O seu pH utilizado é de 5,0 a 8,0. (SILVA, 1999).

Existem outros coagulantes como o sulfato ferroso, muito útil para tratar águas que apresentem pH elevado, na faixa de 8,5 a 11,0; sulfato férrico conveniente para tratamento de águas altamente coloridas ou ácidas, efetivo na faixa do pH de 5,0 a 11 e cloreto férrico que produz bons flocos em amplo intervalo de pH de 5,0 a 11,0 (VIANNA, 1997; PAVANELLI, 2001; SENA, 2005).

Os coagulantes químicos que são utilizados em processos convencionais podem ser classificados como:

- . Coagulantes ácidos: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ - Sulfato de alumínio
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - sulfato ferroso
 FeCl_3 - cloreto férrico
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - sulfato férrico
- . Coagulantes básicos: NaAlO_2 - aluminato de sódio.

A adição de sulfato de alumínio é feita seguindo valores médios de adição do coagulante em função da turbidez da água, como mostrado na Tabela 1 (VERANI *et al.*, 1982; SOARES *et al.*, 2004).

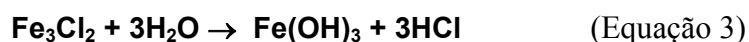
Tabela 1. Valores estimados para a adição de sulfato de alumínio como coagulante em águas em função de sua turbidez (VERANI *et al.*, 1982).

Turbidez	Coagulante (mg/L)		
	Mínimo	Médio	Máximo
10	5	10	17
15	8	14	20
20	11	17	22
40	13	19	25
60	14	21	25
80	15	22	30
100	16	24	32
150	18	27	37
200	19	30	42
300	21	36	51
400	22	39	62
500	23	42	70

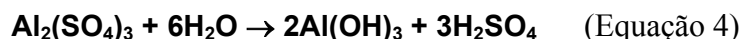
Cada coagulante requer um pH adequado, sendo necessário ajustar a concentração do componente químico escolhido. Utiliza-se quase sempre hidróxido de cálcio ou carbonato de sódio para aumentar o pH da água; ácido sulfúrico para reduzir (quando se trata a água com sulfato de alumínio) e ácido clorídrico (quando se trata a água com cloretos) (SILVA, 1999; ORTIZ, 2000).

O procedimento de ajuste e aumento de pH do efluente a ser tratado pode também ser utilizado para a remoção de metal pesado existente na solução. A adição de carbonato resulta no aumento dos valores de pH e na formação de hidróxidos/carbonatos metálicos, que por serem insolúveis no pH de trabalho, formarão precipitados, o que permitirá a sua remoção da massa líquida por meio de processo físico de separação (ORTIZ, 2000; FURTADO, 2000).

A Equação 3 a seguir se refere à reação de hidrólise do cloreto férrico, sendo esta a responsável pela formação do hidróxido de ferro, que possui ação coagulante sobre as partículas (SENA, 2005):



Da mesma forma, a reação do sulfato de alumínio com a água, forma hidróxido de alumínio, conforme a Equação 4. Forma-se também ácido sulfúrico, este podendo neutralizar a alcalinidade natural ou adicionada porventura existentes na água (MORGADO, 1999):



2.7.1.2 Floculação

A floculação, processo que ocorre logo após ou simultaneamente à coagulação, corresponde à etapa de crescimento dos flocos. Durante esta etapa, a velocidade de agitação da água deve ser suficiente para promover o contato entre os coágulos, sem ser demasiadamente alta, para não acarretar na quebra destes (SENA, 2005; PASTOR *et al.*, 2004). A partir da coagulação há a necessidade da agitação ocorrer em velocidade relativamente baixa, para proporcionar o choque entre as pequenas partículas de impurezas, que se aglomeram formando partículas maiores, denominadas flocos, que podem ser removidas por sedimentação ou filtração rápida.

O processo de floculação é de suma importância no tratamento das águas superficiais e quando bem conduzido evita dificuldades nos tratamentos posteriores, pois possibilita a eliminação de:

- . partículas em suspensão de origem orgânica e inorgânica (turbidez);
- . colóides e pigmentos (responsáveis pela coloração intensa);
- . algas e organismos vegetais;
- . substâncias geradoras de odor, sabor de origem química e biológica;
- . bactérias e organismos patogênicos;
- . precipitados químicos existentes, ou aqueles obtidos por reações químicas. Desta forma pode ser efetuada a remoção de bário, boro, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, fluoretos, manganês, mercúrio, níquel, zinco, etc.

2.7.1.3 Sedimentação

A sedimentação corresponde à fase em que os flocos, com seus tamanhos relativamente aumentados, tendem a decantar, contanto que haja uma diferença suficiente da densidade entre a matéria suspensa e o líquido. Esta etapa é realizada na ausência de agitação, durante um determinado período de tempo para que os flocos formados sedimentem sem haver o seu rompimento devido ao cisalhamento.

Na Figura 10 pode ser observada a remoção de sólidos suspensos da água:

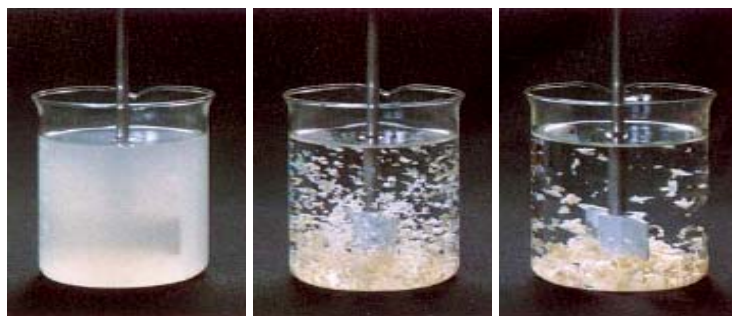


Figura 10. Remoção de sólidos suspensos na água (PASTOR *et al.*, 2004).

O primeiro frasco apresenta a amostra "in natura". No segundo frasco observa-se a ocorrência dos processos de coagulação e floculação, além do início da decantação. No último frasco nota-se o final do processo de decantação.

Na sua grande maioria, a utilização exclusiva de coagulantes e floculantes inorgânicos não permite a formação de flocos suficientemente densos, determinantes para a obtenção de uma taxa de sedimentação satisfatória. Nestes casos, a utilização de auxiliares de floculação, largamente conhecidos como polieletrólitos, mostra-se recomendada (PASTOR *et al.*, 2004).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

- Ácido Clorídrico P.A., PM=35,46, $\rho=1,19$ kg/L; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Ácido Ortofosfórico P.A., 85%, $\rho=1,71$ kg/L; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Ácido Sulfúrico P.A., PM=98,08, $\rho=1,84$ 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.
- Carbonato de Cálcio; ISOFAR Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Cloreto de Alumínio Hexahidratado Puríssimo, PM=241,43; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Cloreto de Amônio P.A., PM=142,04; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Cloreto Férrico Hexahidratado P.A., PM=270,30; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- EDTA Bisódico P.A., PM=372,24; QUIMEX MERCK S/A, Brooklin Novo – SP.
- 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 Potássio, PM=56,11; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Hidróxido de Sódio P.A., PM=40,00; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Negro de Eriocrômio; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- 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.
- Sulfato de Alumínio Hidratado; VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Xileno P.A. 98,5%, $\rho=0,863$ kg/L; ISOFAR INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA, Rio de Janeiro, RJ.
- Policloreto de Alumínio – Panfloc TE, densidade a 25 °C: $1,3-1,4$ g/cm³; PAN-AMERICANA S.A. INDÚSTRIAS QUÍMICAS, Rio de Janeiro, RJ.
- Polipán C33 ; PAN-AMERICANA S.A. INDÚSTRIAS QUÍMICAS, Rio de Janeiro, RJ.

3.2 Equipamentos Utilizados

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Agitador mecânico FISATOM modelo 713D, série 652014.
- Analisador termogravimétrico METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851.
- Balança digital GEHAKA BG440, com sensibilidade de 0,001 g.
- Bomba de vácuo FABBE modelo 141, tipo 2 VC, nº EL018.

- Difratorômetro RIGAKU MINI FLEX II.
- Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier THERMO NICOLET 6700 FT-IR
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X RIGAKU RIX3100.
- Estufa FANEM modelo 002CB.
- Jar Test MILAN EQUIPAMENTOS, modelo JT102, com 6 jarros.
- Medidor de Área Superficial MICROMERITICS ASAP 2020.
- Microscópio Eletrônico de Varredura CAMBRIDGE INSTRUMENT LTD, modelo Stereos Scan 200.
- Microscópio Óptico OLYMPUS SZH10.
- Moinho de facas.
- Mufla VULCAN 3-550, 50/60Hz.
- pHmetro HANNA, modelo HI8514.
- Placa de aquecimento com agitação FISATOM modelo 752^a, série 628544.
- Turbidímetro portátil ORBECO-HELLIGE, modelo 966.

3.3 Métodos

3.3.1 Procedimento experimental

Para a realização deste trabalho, seguiram-se as seguintes etapas:

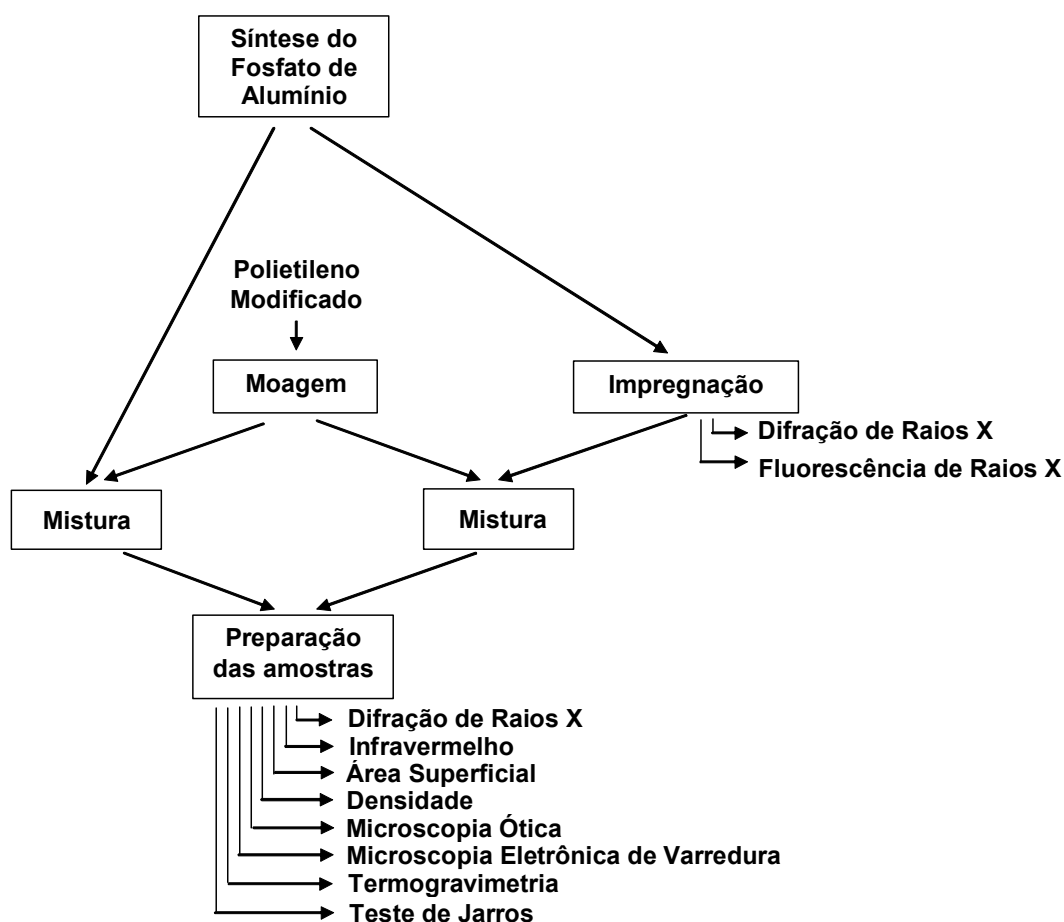


Figura 11. Etapas do Procedimento Experimental.

3.3.2 Preparação do polietileno

O polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA) encontrado na forma de *pellets* foi moído em moinho de facas para facilitar a mistura com o AlPO_4 amorfo.

3.3.3 Síntese do fosfato de alumínio

O AlPO_4 amorfo foi obtido através de precipitação em uma solução etanólica.

Solubilizou-se $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a em etanol, sob agitação constante. Em seguida adicionou-se H_3PO_4 em quantidade equimolar. Esta solução foi resfriada a $0\text{ }^\circ\text{C}$ e mantida a esta temperatura por 24 horas. Após o resfriamento a solução foi neutralizada com NH_4OH concentrado (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001; CAMPELO *et al.*, 2003; GUTIÉRREZ-MORA *et al.*, 2006; WIJZEN *et al.*, 1998). Ao final da neutralização ($\text{pH}=6$), foi observada a formação do aluminofosfato, sob a forma de um gel opaco (BAUTISTA *et al.*, 2006; ARAMENDÍA *et al.*, 1998). A reação do fosfato de alumínio amorfo ocorre segundo a Equação 5.

Esse gel foi lavado e filtrado à 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 dos materiais pulverulentos. Por fim, o pó branco resultante foi calcinado a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, onde os resíduos são eliminados por sublimação (BAUTISTA *et al.*, 2006).

3.3.4 Modificação do fosfato de alumínio

O fosfato de alumínio amorfo foi modificado usando-se a técnica de impregnação.

Devido à última etapa do método de impregnação, que envolve a ativação por calcinação, o fosfato de alumínio utilizado para a modificação não foi previamente calcinado.

As impregnações foram realizadas utilizando-se soluções concentradas (pastosas) do componente impregnante (COSTA, 1991). A modificação do AlPO_4 foi feita adicionando uma solução aquosa concentrada de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ao adsorvente. A mistura amarelada foi seca em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas e submetida a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas, em mufla, para calcinação direta, possibilitando a impregnação na superfície do material.

Foram realizadas impregnações em duas diferentes proporções mássicas de FeCl_3 : 10 e 15%. Tanto a síntese quanto a modificação do AlPO_4 são esquematizadas na Figura 12.

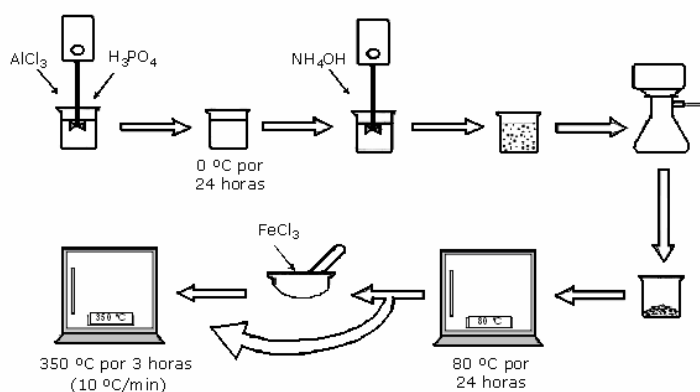


Figura 12. Esquema das etapas da síntese e impregnação do fosfato de alumínio amorfo.

3.3.5 Formulação das misturas

A nomenclatura das amostras foi feita de acordo com a composição e o tipo de suspensão de fosfato de alumínio adicionado, conforme descrita na Tabela 2.

Tabela 2. Nomenclatura das amostras.

Amostra	Composição (%mássica)			Tipo de Suspensão
	PE-g-MA	AlPO ₄	AlPO ₄ -Fe	
PE-g-MA	100	-	-	
AlPO ₄	-	100	-	-
AlPO ₄ -Fe	-	-	100	
AlPO ₄ 50 A	50	50	-	
AlPO ₄ 70 A	30	70	-	
AlPO ₄ 90 A	10	90	-	água
AlPO ₄ 95 A	5	95	-	
AlPO ₄ 97 A	3	97	-	
AlPO ₄ 20 X	80	20	-	
AlPO ₄ 50 X	50	50	-	
AlPO ₄ 70 X	30	70	-	xileno
AlPO ₄ 90 X	10	90	-	
AlPO ₄ 95 X	5	95	-	
AlPO ₄ 97 X	3	97	-	
AlPO ₄ -Fe 50 A	50	-	50	
AlPO ₄ -Fe 70 A	30	-	70	
AlPO ₄ -Fe 90 A	10	-	90	água
AlPO ₄ -Fe 95 A	5	-	95	
AlPO ₄ -Fe 97 A	3	-	97	
AlPO ₄ -Fe 20 X	80	-	20	
AlPO ₄ -Fe 50 X	50	-	50	
AlPO ₄ -Fe 70 X	30	-	70	xileno
AlPO ₄ -Fe 90 X	10	-	90	
AlPO ₄ -Fe 95 X	5	-	95	
AlPO ₄ -Fe 97 X	3	-	97	

3.3.6 Método de mistura

O PE-g-MA foi misturado ao fosfato de alumínio amorfo puro ou impregnado com ferro. As misturas foram feitas em suspensão, seguindo duas metodologias diferentes:

- usando uma suspensão de fosfato de alumínio em água;
- usando uma suspensão de fosfato de alumínio em xileno.

As misturas foram desenvolvidas solubilizando diferentes concentrações de PE-g-MA em xileno à 130°C, sob agitação constante. Em seguida, adicionou-se a essa solução, a suspensão de $AlPO_4$ (puro ou impregnado com Fe) também à 130°C, em proporção mássica pré-estabelecida. Os componentes foram mantidos em contato por 5 minutos e, após esse tempo, o material obtido foi lavado com etanol comercial, filtrado à vácuo e seco em estufa à 50°C, por 24 horas. Os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção dos materiais pulverulentos.

3.3.7 Caracterização dos materiais

3.3.7.1 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, realizadas 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.

3.3.7.2 Difração de raios X (DRX)

Para avaliar a presença ou formação de alguma fase cristalina, bem como verificação da variação da distância entre as camadas (distância interlamelar) de fosfato de alumínio (puro ou impregnado) e de suas misturas, as amostras foram caracterizadas por Difração de raios X. Todas as amostras foram aderidas a uma superfície plana e analisadas no difratômetro RIGAKU, utilizando radiação $K\alpha$ de cobre. A varredura foi feita a 4° (2 θ) por minuto, no método contínuo, operado a 30 kV e 15 mA, com ângulos inicial e final de 2° e 60° (2 θ), respectivamente.

A distância interplanar é calculada segundo a Lei de Braag (Equação 6) (CANEVAROLO Jr., 2003).

$$n\lambda = 2d \text{ sen } (\theta) \quad (\text{Equação 6})$$

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 .

3.3.7.3 Fluorescência de raios X (FRX)

Para se efetuar a análise da composição química global das amostras utilizou-se a técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), esta técnica forneceu os teores percentuais dos óxidos constituintes. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas e analisadas num espectrômetro de raios X RIGAKU, modelo RIX3100, com tubo gerador de Cr e detector proporcional de fluxo.

3.3.7.4 Termogravimetria (TGA)

Para avaliação das propriedades térmicas, que permitem identificar a composição das amostras foi utilizado o Analisador Termogravimétrico Mettler Toledo TGA/SDTA 851, em atmosfera de N₂, da temperatura ambiente até 600°C, com razão aquecimento de 20 °C/min.

3.3.7.5 Densidade

A densidade de um material reflete a sua estrutura química e a sua organização molecular (MANO, 1990). É uma propriedade física importante e pode ser utilizada para distinguir um material puro de um impuro, pois a densidade dos materiais que não são puros (misturas) pode ser uma função da sua composição. Podendo ser relacionada com a concentração de soluções.

As densidades das composições foram determinadas com o auxílio de um picnômetro de 100 mL, que consiste no registro do peso da amostra no aparelho com e sem a adição de um líquido (nesse caso, xileno) e em seguida determinando seu volume, utilizando o método de deslocamento. Aplicando estes dados na Equação 7.

$$\rho = m/[V_{\text{picnômetro}} - (m_{\text{xileno}}/\rho_{\text{xileno}})] \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

ρ = densidade da amostra (g/cm³)

m = massa da amostra (g)

$V_{\text{picnômetro}}$ = volume do picnômetro, neste caso 100 cm³

ρ_{xileno} = densidade do xileno na temperatura da análise (g/cm³)

m_{xileno} = massa de xileno adicionado ao picnômetro contendo amostra (g)

3.3.7.6 Análise Textural

As propriedades texturais dos sólidos foram obtidas pelas isotermas de adsorção-desorção de N₂, permitindo avaliar a área específica, o volume e a distribuição dos poros, através do Medidor de Área Superficial ASAP 2020.

Para esta análise as amostras foram submetidas a um tratamento inicial, ou seja, secagem em estufa por 3 horas, a 70 °C. O equipamento utilizado baseia-se na adsorção e desorção de nitrogênio, fornecendo as áreas específicas, que foi calculada segundo o método de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.) (BRUNAUER *et al.*, 1938), admitindo que mesmo antes da superfície do sólido estar coberta de moléculas é possível começarem a formarem-se outras camadas de adsorvido.

3.3.7.7 Microscopia óptica (MO)

Para avaliar o tamanho dos aglomerados formados pelos compósitos, estes foram analisados por meio de um Microscópio Óptico Olympus SZH10, acoplado a câmera fotográfica Nikon Coolpix 5400. Usando a objetiva de 2x, com zoom 2x e 7x.

3.3.7.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias das amostras foram obtidas empregando um microscópio eletrônico de varredura (Cambridge Instrument) para a observação da morfologia e avaliar a

estrutura superficial formada nos compósitos. Para a realização das fotomicrografias, as partículas inteiras foram revestidas com uma camada de ouro.

3.3.7.9 Teste de jarros

O teste de jarros é um ensaio capaz de estimar as dosagens de produtos químicos que devem ser aplicadas em efluentes para a sua remoção de impurezas.

Os ensaios foram realizados num equipamento de reatores estáticos (Jar-Test), composto de 6 reatores (jarros) com capacidade de 2 litros, permitindo obter rotações de até 250 rpm, apresentado na Figura 13.



Figura 13. Aparelho de Jar-Test usado nos ensaios.

• Análise preliminar - Determinação de pH e da dosagem ótima de coagulantes

O ensaio de coagulação foi de extrema importância para a escolha do floculante ideal em dosagem econômica e eficaz, de acordo com os seguintes passos:

1. Enchimento dos recipientes do instrumento com 1,5 L de água da amostra. Um dos recipientes foi usado como controle, enquanto que os outros recipientes foram ajustados, dependendo das circunstâncias que foram testadas. Mediu-se o pH, turbidez e a alcalinidade.
2. Nos copos foram mergulhadas as palhetas do agitador, as quais têm a função de manter a suspensão em condições de equilíbrio.
3. As dosagens do coagulante adicionadas foram ajustadas. O coagulante foi adicionado a cada recipiente e agitado rapidamente a 200 rpm por 2 minutos. O estágio rápido da mistura ajuda a dispersar melhor o coagulante em todo o recipiente. Os coagulantes ajudam a fazer com que os agregados menores dêem forma a partículas maiores.
4. A velocidade de agitação foi reduzida para 20 rpm, dando continuidade a agitação por 20 minutos. Uma mistura mais lenta promove a formação do floco, realçando as colisões da partícula que conduzem aos flocos maiores. Esta velocidade é lenta o bastante para impedir a quebra dos flocos devido à turbulência causada pela agitação rápida.
5. Os misturadores devem ser desligados a fim de permitir que a agitação seja interrompida e que a água entre em repouso, por 10 minutos. Medir então a turbidez final em cada recipiente. Uma vez paralisada a agitação deve-se marcar o tempo para retirada de amostras durante a sedimentação. A melhor dosagem de coagulante será dada pelo jarro que apresentar menor residual de turbidez.

Para a determinação do melhor pH, como da melhor dosagem de coagulante foram realizados 24 ensaios. Foram realizados 6 ensaios utilizando sulfato de alumínio como coagulante, 6 utilizando cloreto férrico, 6 utilizando Panfloc TE e os outros 6 com Panfloc TE combinados com Polipan C33. A variação da concentração de coagulante foi de 0, 1, 5, 10, 15 e 20 mg/L para cada jarro respectivamente, com variações de pH de 5, 6, 7, 8, 9 e 10. Os

coagulantes foram adicionados no início da agitação rápida (SPINELLI, 2001; DI BERNARDO, 2003).

Após o tempo de decantação, foi coletada cerca de 30 mL da água a 6 centímetros da superfície, para análise de turbidez.

A remoção de turbidez de cada ensaio foi avaliada de acordo com a Equação 8.

$$\text{Remoção de turbidez (\%)} = [(T_f - T_i) / T_f] * 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

T_f = turbidez final (NTU)

T_i = turbidez inicial (NTU)

Para analisar a turbidez e o pH das amostras de efluentes coletados, foram usados turbidímetro e pHmetro devidamente calibrados em soluções-padrão.

- **Determinação de dosagem de auxiliar**

Após a estipulação da dosagem de coagulante e o pH ótimo para a melhor remoção de turbidez da solução, foram adicionados, além do coagulante, os compósitos AlPO₄/PE-g-MA e AlPO₄-Fe/PE-g-MA para atuarem como auxiliares de coagulação, variando a sua concentração em cada jarro em 1, 3, 5 e 10 mg/L. Os compósitos foram adicionados 1 minuto após o início da agitação rápida (SPINELLI, 2001), seguindo todas as condições de operação descritas para a determinação do pH e dosagem de coagulantes ótimos.

Este mesmo procedimento foi realizado para determinar a atuação dos compósitos como auxiliares de coagulação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Modificação do Fosfato de Alumínio

Como foram obtidas duas impregnações de ferro no fosfato de alumínio em porcentagens mássicas diferentes, a impregnação do ferro no AlPO_4 foi quantificada através da análise de FRX. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Composição de óxidos dos fosfatos puro e impregnado com ferro.

Amostra	Composição (% mássica)				
	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Cl	Fe_2O_3
AlPO_4	38,5	0,1	60,3	0,1	0,3
$\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ (10% FeCl_3)	36,8	0,0	56,3	1,8	5,0
$\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ (15% FeCl_3)	35,0	0,0	53,2	3,3	8,4

Pode-se observar pelos resultados que houve maior incorporação de ferro com a solução adicionada na concentração de 15% em massa de cloreto férrico. Essa amostra foi a escolhida para análise e para o desenvolvimento dos compósitos de $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$.

4.2 Método de Mistura

Os recipientes em que foram realizadas as misturas de 50% em peso de PE-g-MA, obtidas com uma suspensão de fosfato em água, apresentaram resíduos de polietileno agarrados no fundo, como mostrados nas Figuras 14c e 14d. Essa separação de fase ocorre devido à imiscibilidade dos solventes utilizados, associado a grande quantidade de polímero (orgânico) a ser incorporado nos materiais inorgânicos. Porém, as misturas obtidas em suspensão de xileno não apresentaram esse tipo de comportamento. A real proporção de PE-g-MA misturado aos fosfatos de alumínio, será determinada a partir de posterior análise térmica (TGA).

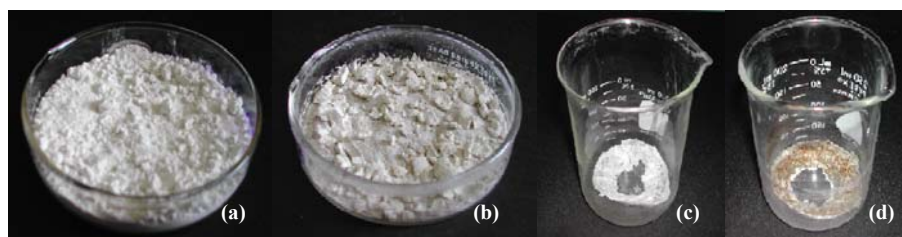


Figura 14. Fotografias das misturas 50 % em peso de (a) $\text{AlPO}_4\text{/PE-g-MA}$ e (b) $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ feitas em suspensão aquosa com os seus respectivos resíduos retido no recipiente (c) e (d).

4.3 Caracterização dos Materiais

4.3.1 Espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 15 mostra os espectros de FTIR do PE-g-MA e dos fosfatos precursores dos compósitos. No espectro do PE-g-MA podem ser observadas algumas bandas características das cadeias de polietileno de alta densidade: em 2917 cm^{-1} , banda correspondente às vibrações de deformação axial do grupo CH_3 de alifáticos; em 2851 cm^{-1} , banda correspondente ao estiramento simétricos e assimétricos do grupo CH_2 e em 1472 cm^{-1} banda correspondente a vibrações do grupo CH_2 , com deformação angular de cadeia em 670 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2000). Além das bandas características do polietileno, o espectro do PE-g-MA apresentou uma pequena banda, característica de carbonila existente no grupamento anidrido, em torno de 1793 cm^{-1} e também uma banda larga bem pequena, referente ao grupamento hidroxila, em torno de 3400 cm^{-1} .

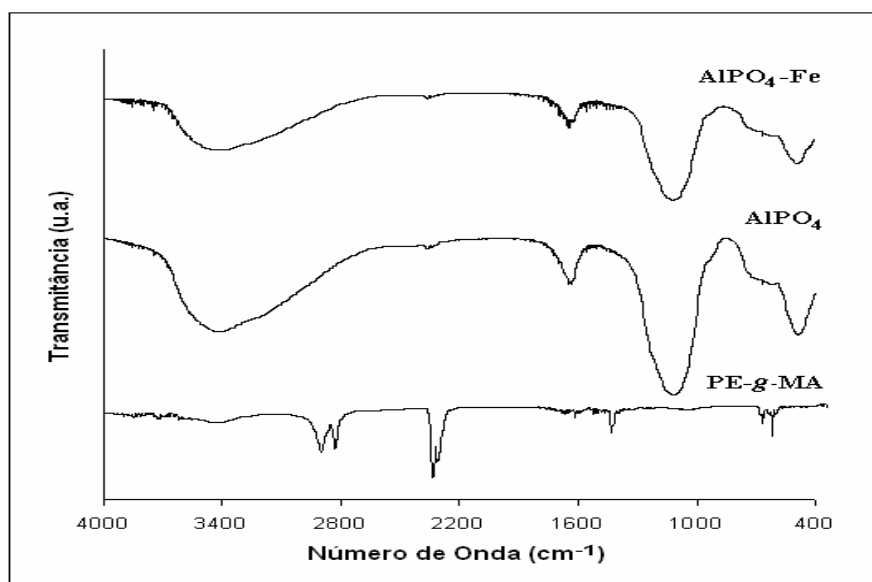


Figura 15. Espectro de FTIR do PE-g-MA e dos fosfatos.

Para as amostras de fosfatos puro e impregnado com ferro, notam-se as correlações apresentadas na Tabela 4 (SILVERSTEIN, 2000; BURRELL *et al.*, 2001).

Tabela 4. Atribuições das frequências nos espectros de FTIR dos fosfatos puro e impregnado.

Número de onda (cm^{-1})		Ligações correspondentes
AlPO_4	$\text{AlPO}_4\text{-Fe}$	
3401	3412	Banda forte e larga referente ao grupo de OH associado, resultante de associação polimérica.
1647	1650	Banda referente à deformação angular da ligação H-O-H
1095	1103	Banda correspondente ao estiramento da ligação P-O do grupo PO_4
920	916	Banda fraca designada pela vibração de grupos Al-(OH)-Al

A banda na região de 920 cm^{-1} apresentou menor intensidade e sofreu um deslocamento com a adição de ferro ao AlPO_4 . Nesse caso supõe-se que a quantidade de ferro incorporada às partículas de fosfato diminui a relação de absorção dos grupos $\text{Al}(\text{OH})\text{-Al}$.

As Figuras 16 e 17 mostram os espectros dos compósitos obtidos a partir das misturas de AlPO_4 em água e em xileno, respectivamente. Assim como Figuras 18 e 19 mostram os espectros das misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ obtidas em água e xileno. Em todas as misturas, surgiram novas bandas referentes ao PE-g-MA, entretanto, sem perder as características referentes aos fosfatos. Este resultado indica que houve a incorporação do polímero aos sólidos. As bandas correspondentes ao polímero em 1470 cm^{-1} tornaram-se mais intensas à medida que se aumentou a proporção de PE-g-MA na composição do material compósito.

Para os materiais compósitos $\text{AlPO}_4\text{/PE-g-MA}$ (50 X) e $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ (70 X) as bandas relativas ao fosfato se apresentam menos intensas, embora ainda estejam presentes, sugerindo a influência da composição desses materiais na estrutura química, além da heterogeneidade do sistema. Essa redução também é observada na proporção de 20% de polímero nesses compósitos. Essa redução foi atribuída ao aumento na heterogeneidade do sistema devido à alta proporção do polímero na mistura.

A metodologia adotada na preparação dos compósitos isentos ou na presença de ferro, utilizando solventes diferentes, mostrou ter influência na interação entre os materiais (fosfato e polímero) somente quando estes apresentaram grande quantidade de polímero.

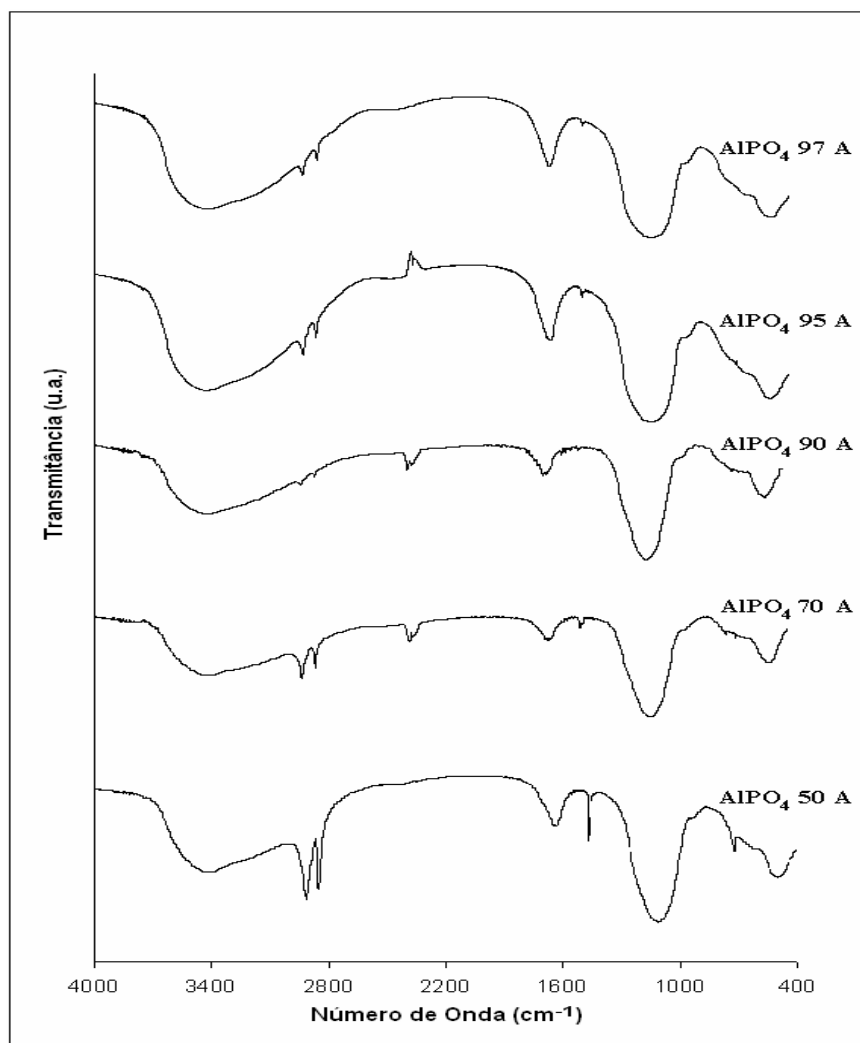
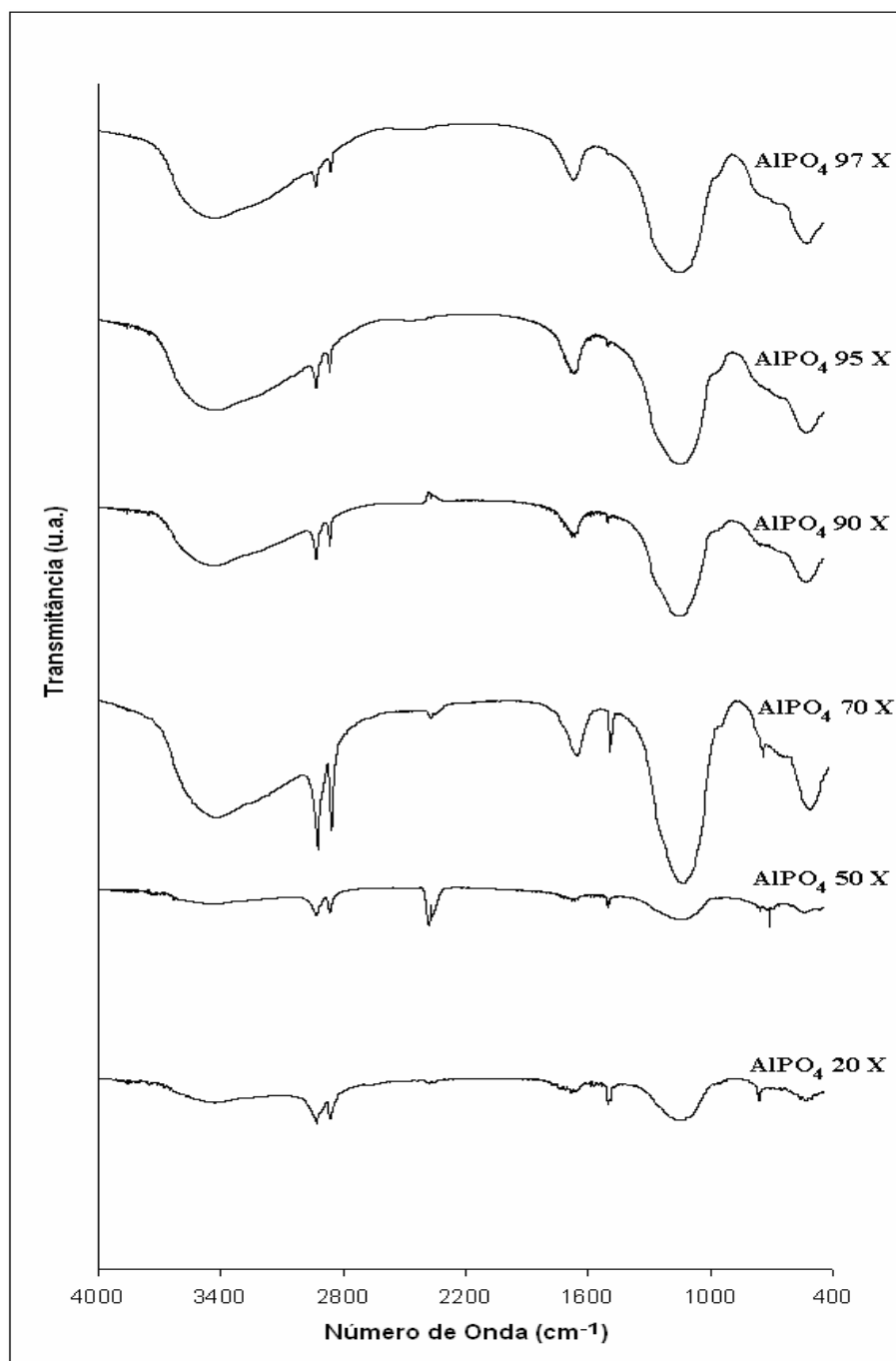


Figura 16. Espectro de FTIR do AlPO_4 e suas misturas com o PE-g-MA obtidas em água.



(b)

Figura 17. Espectro de FTIR do AlPO_4 e suas misturas com o PE-*g*-MA obtidas em xileno.

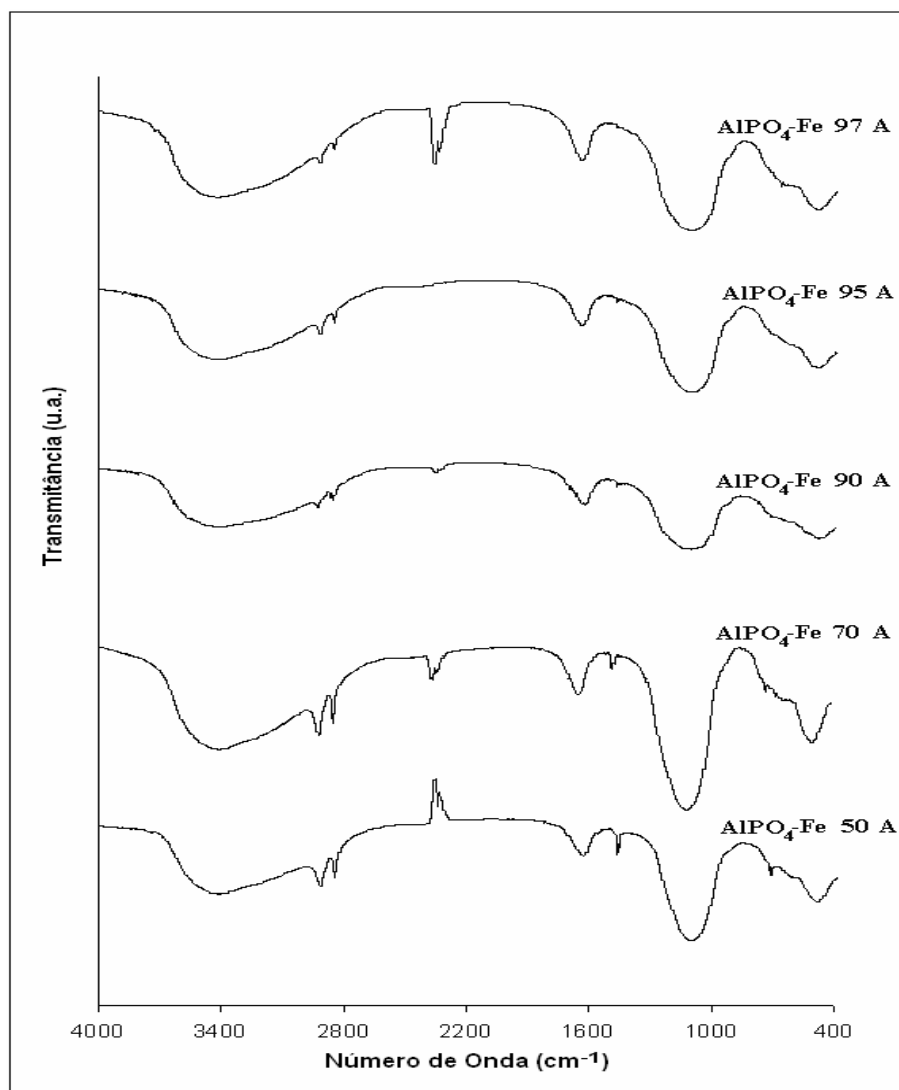
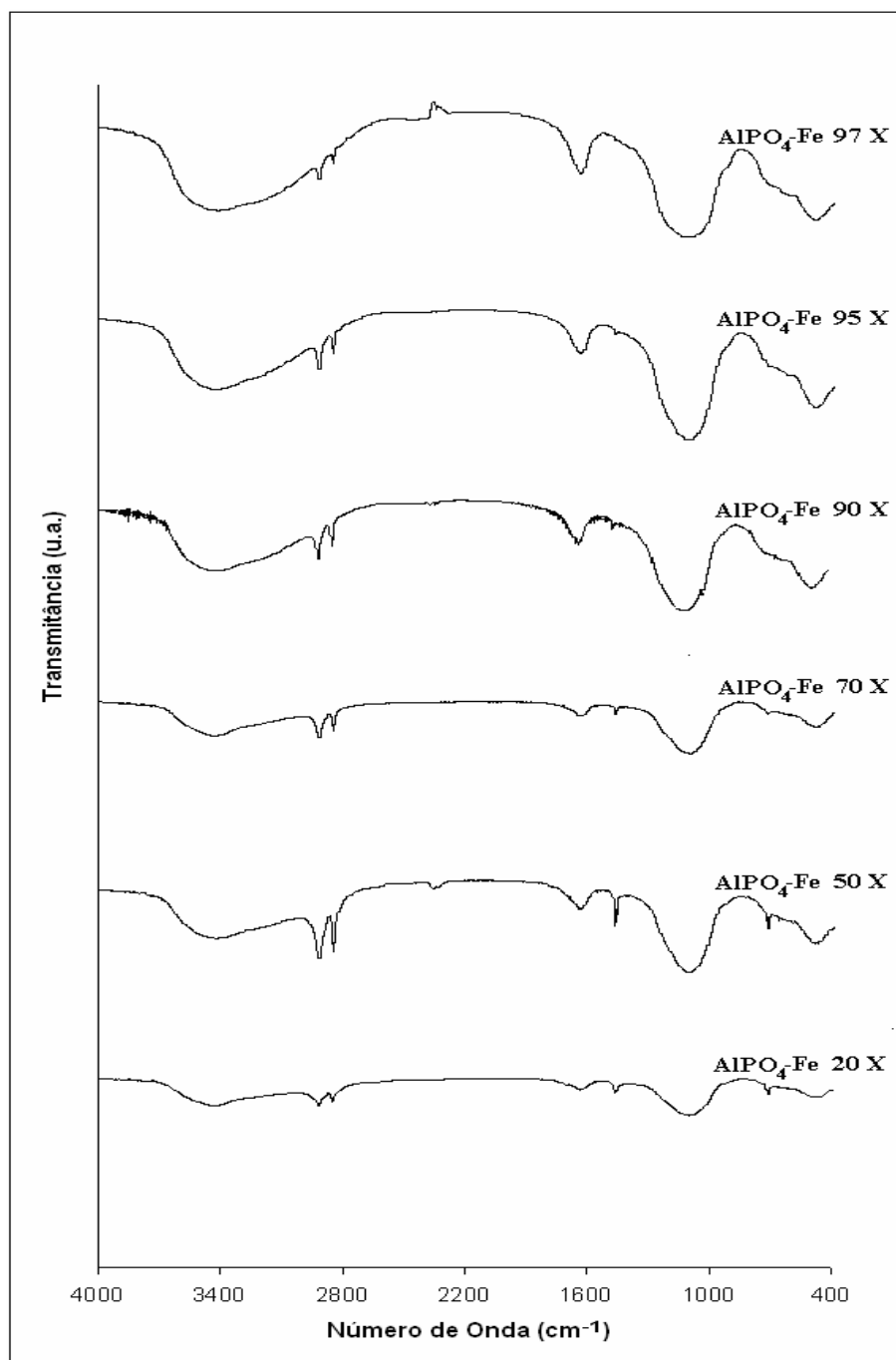


Figura 18. Espectro de FTIR do AlPO₄-Fe e suas misturas com o PE-g-MA obtidas em água.



(b)

Figura 19. Espectro de FTIR do AlPO₄-Fe e suas misturas com o PE-g-MA obtidas em xileno.

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

As Figuras 20a e 20b apresentam os difratogramas dos fosfatos (puro e impregnado com ferro) e do PE-g-MA, respectivamente.

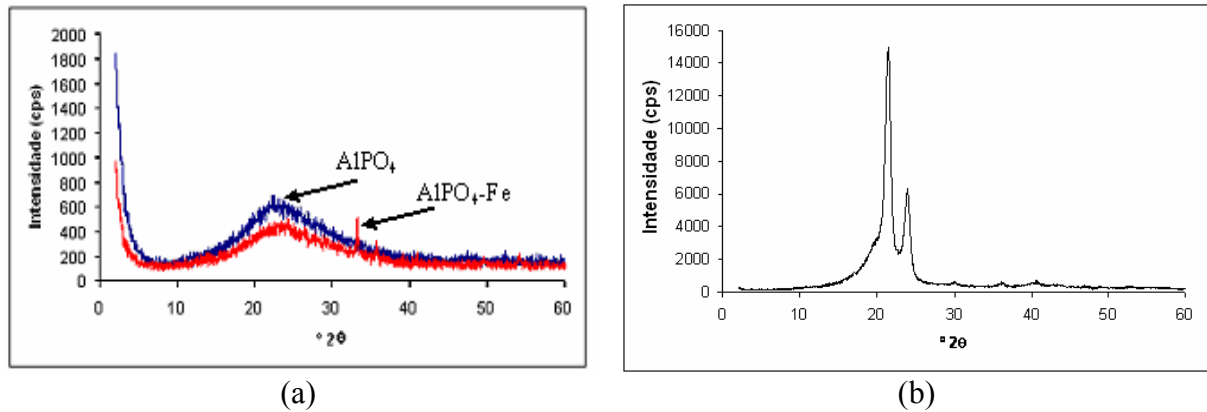


Figura 20. Difratogramas (a) fosfatos de alumínio amorfos e (b) PE-g-MA.

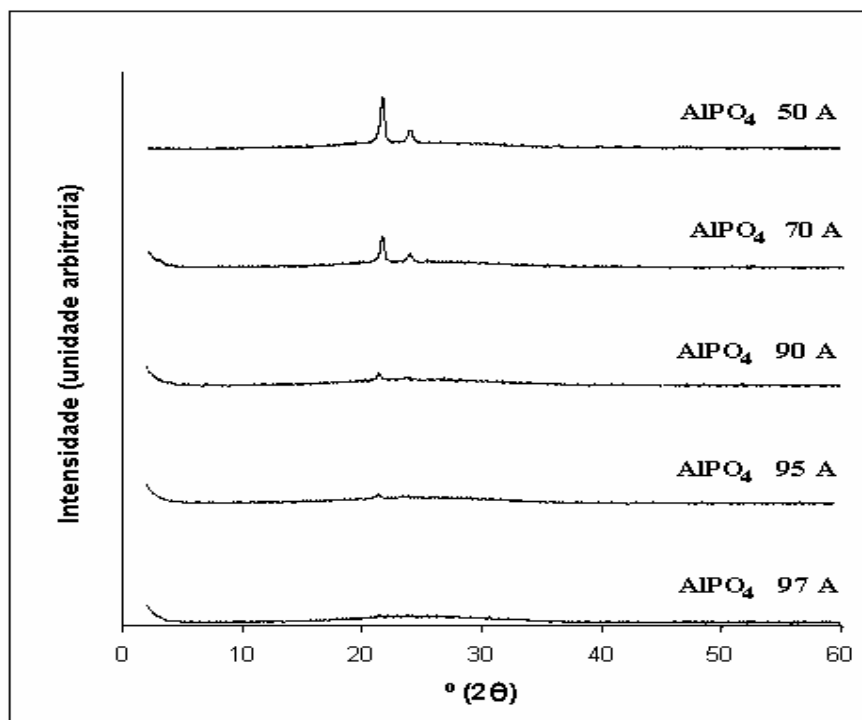
Os resultados da análise de difração de raios-X (DRX), para o fosfato de alumínio, revelaram que o sólido sintetizado apresenta baixa cristalinidade, com o difratograma apresentando um único pico de raios-X bastante alargado, centralizado em aproximadamente 23° (2θ), característica do AlPO₄ amorfo, conforme descrito na literatura (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001; KUMAR *et al.*, 2006; BAUTISTA *et al.*, 2003). Pode-se observar, entretanto, que esse pico diminuiu com a adição do FeCl₃ ao AlPO₄, 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).

Na Figura 20b foram notados dois picos bastante intensos e finos, em 21,5 e 23,9 ° (2θ), indicando que o polietileno graftizado é cristalino, mesmo na presença de grupamentos de anidrido maleico, que provavelmente influenciam na cristalização desse material, o qual apresenta uma cristalinidade em torno de 53% (REDIGHIERI, 2006).

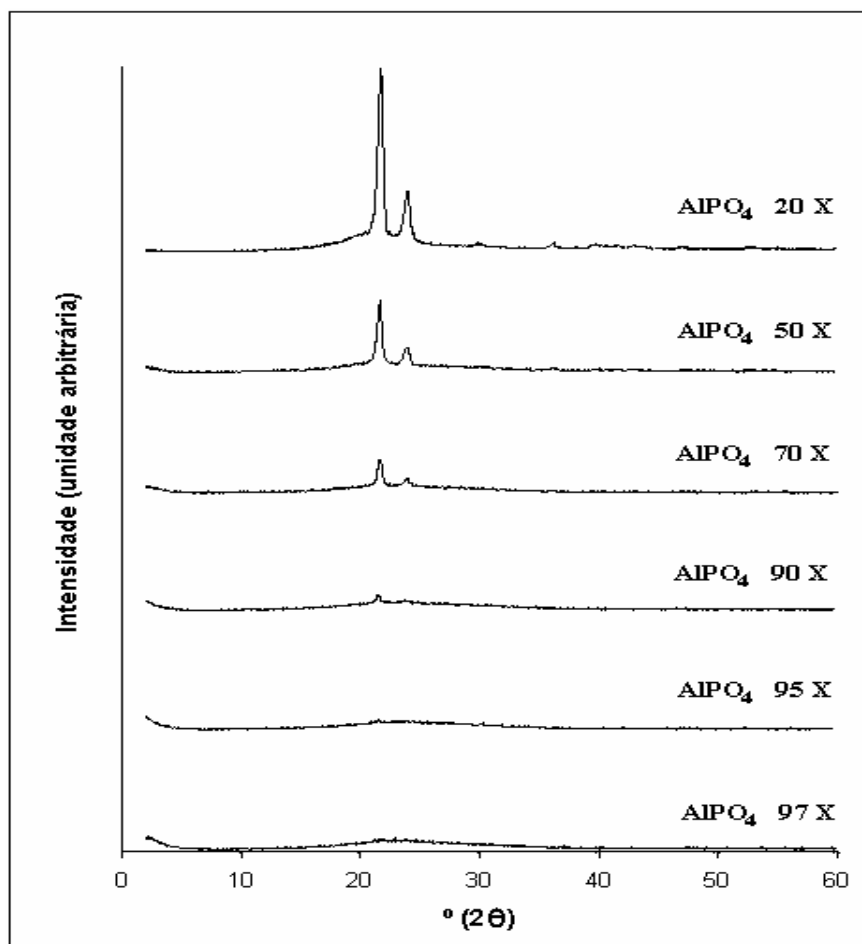
As Figuras 21a e 21b apresentam os difratogramas dos compósitos de AlPO₄/PE-g-MA obtidos em suspensão de água e xileno, respectivamente. Nota-se que, tanto para as misturas obtidas em água quanto em xileno, os picos referentes ao PE-g-MA variaram de intensidade, de acordo com a sua quantidade no material compósito. No entanto, as misturas obtidas em xileno apresentaram picos de DRX pouco mais intensos do que as misturas obtidas em água.

O mesmo efeito de variação da intensidade dos picos em relação à quantidade de PE-g-MA presente e ao método de mistura foi observado nos difratogramas das misturas contendo ferro, obtidas em suspensão de água e xileno (Figuras 22a e 22b). Porém a intensidade dos picos é menor quando comparados às misturas de AlPO₄, sugerindo a interferência da adição de Fe também na sua incorporação à mistura.

Neste caso, o fato de não haver variação no ângulo de difração, não indica que não houve intercalação do fosfato, apesar da distância entre as camadas (distância interlamelar) ser dependente das variáveis citadas no item 3.3.7.2. Essa avaliação deve ser feita em relação ao pico característico ao fosfato de alumínio e comparado as suas misturas, o que não foi possível, devido à sobreposição dos picos referentes ao polietileno graftizado e ao fosfato de alumínio. Essa sobreposição dificulta a identificação do valor exato do ângulo de difração referente ao sólido inorgânico.

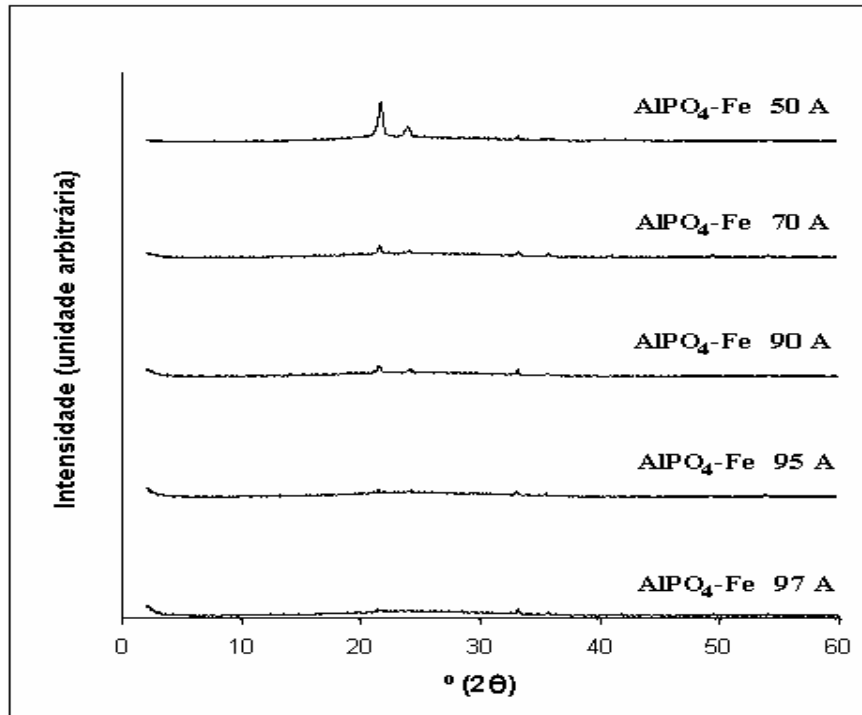


(a)

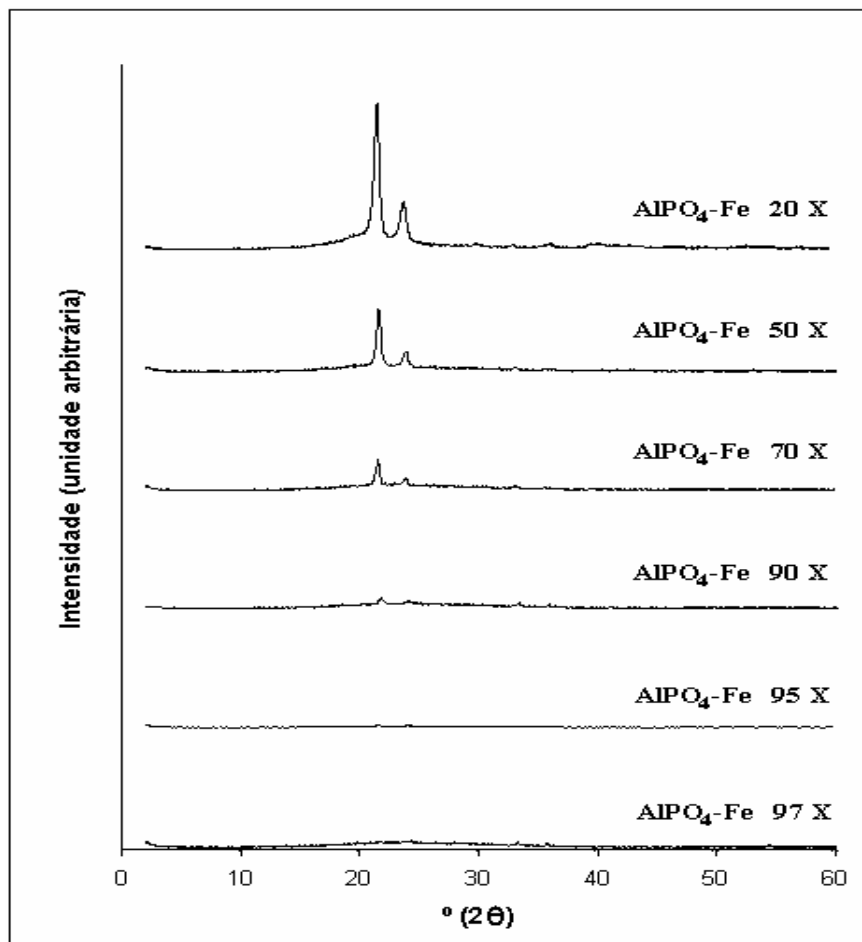


(b)

Figura 21. DRX das misturas de AlPO₄ feitas em suspensão (a) de água e (b) de xileno.



(a)

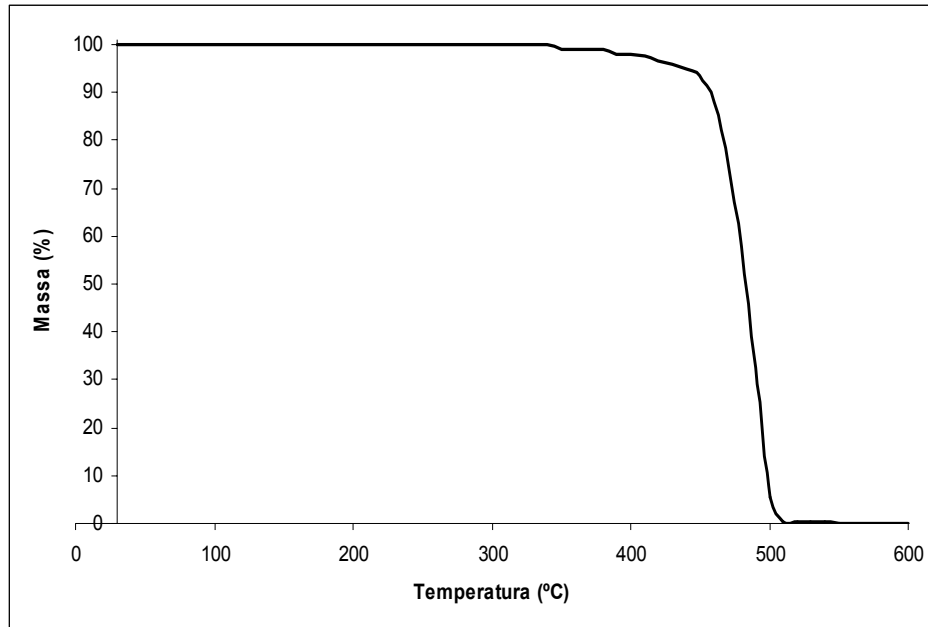


(b)

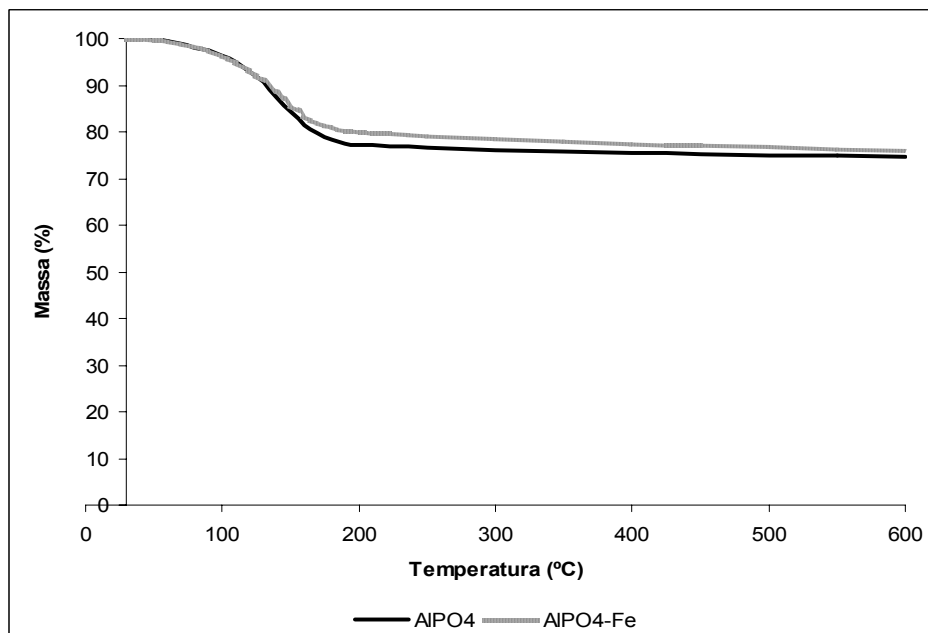
Figura 22. DRX das misturas de AlPO₄-Fe feitas em suspensão (a) de água e (b) de xileno.

4.3.3 Termogravimetria (TGA)

A Figura 23a mostra a curva termogravimétrica do PE-g-MA. A despolimerização provoca a perda total da massa, onde ocorre a degradação térmica em um único estágio, com um rápido decréscimo, iniciado em aproximadamente 350 °C. As amostras de fosfatos puro e impregnado com ferro também apresentaram um único estágio de perda de massa (Figura 23b), atribuídos à perda de água ou solvente residual da síntese do fosfato de alumínio, por volta de 145 °C.



(a)



(b)

Figura 23. Curvas Termogravimétricas (a) PE-g-MA e (b) fosfatos de alumínio amorpho puro e impregnado com ferro.

A análise termogravimétrica dos compósitos de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ obtidos em suspensão de água e xileno está apresentada nas Figuras 24 e 25, respectivamente, onde se notam dois estágios de degradação térmica: o primeiro estágio atribuído à perda de umidade ou solvente residual da síntese do fosfato ou da mistura e o segundo estágio indicando a degradação do PE-g-MA, conforme características do componente puro. A porcentagem de massa resultante indica a quantidade real de AlPO_4 na mistura, na temperatura onde a velocidade de degradação térmica é máxima.

O mesmo comportamento é observado para os compósitos de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ feitas em diferentes composições da suspensão (Figuras 26 e 27).

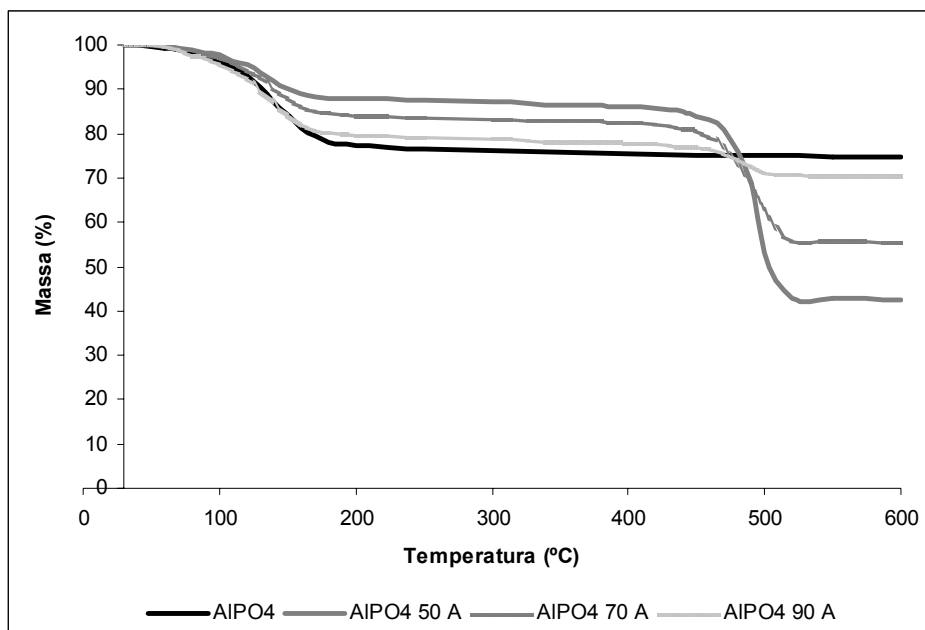


Figura 24. Curvas Termogravimétricas das misturas de AlPO_4 feitas em suspensão de água.

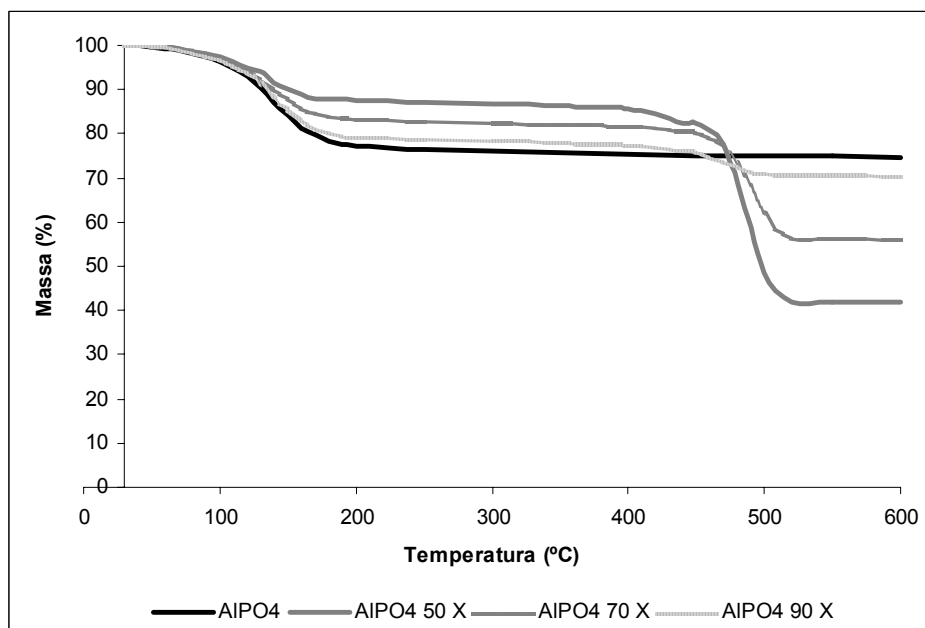


Figura 25. Curvas Termogravimétricas das misturas de AlPO_4 feitas em suspensão de xileno.

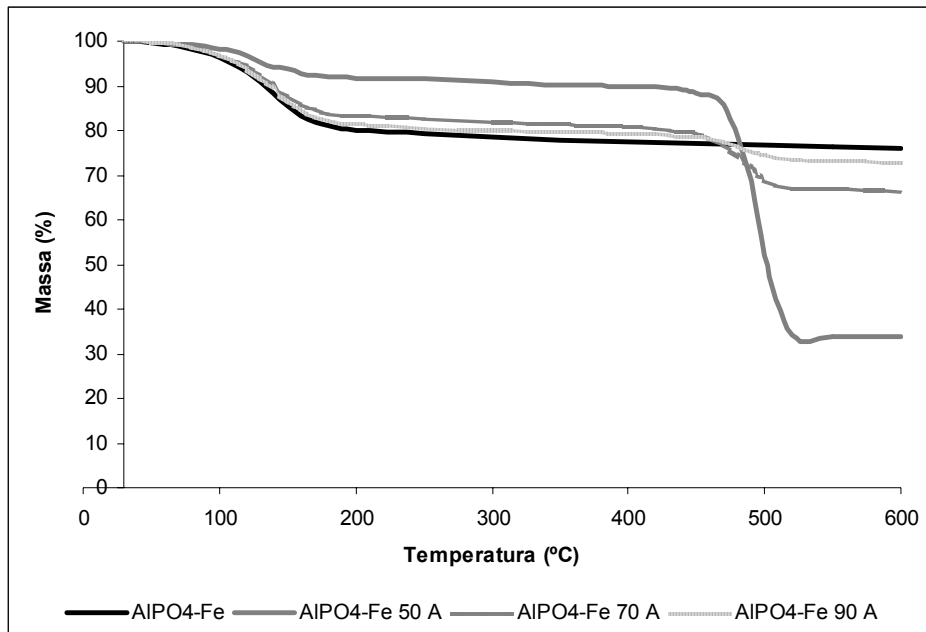


Figura 26. Curvas Termogravimétricas das misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ feitas em suspensão de água.

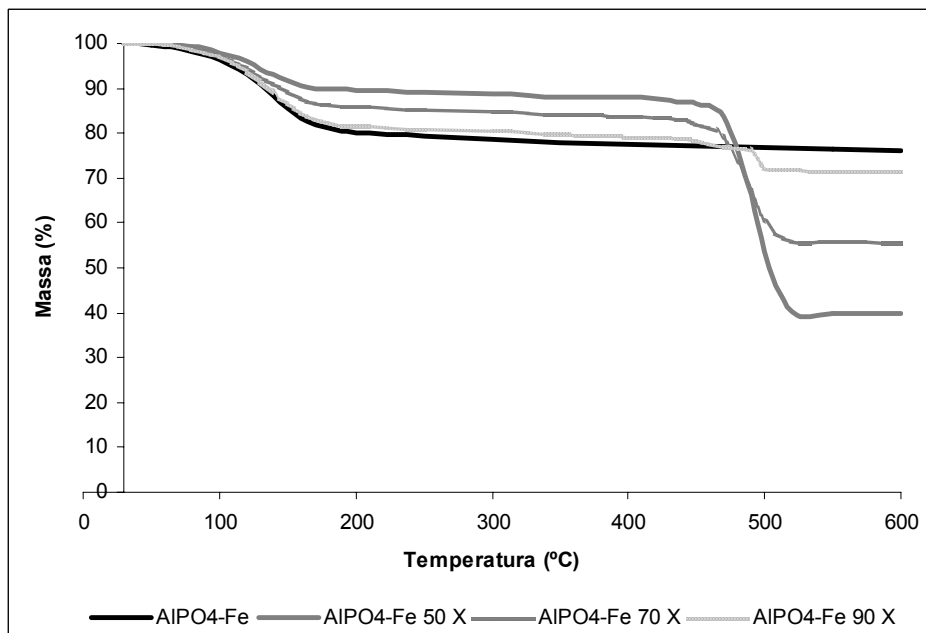


Figura 27. Curvas Termogravimétricas das misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ feitas em suspensão de xileno.

A seguir estão apresentados gráficos contendo as temperaturas iniciais (T_{onset}) de degradação (Figuras 28 e 29) dos compósitos, no 2º estágio, referente ao polímero graftizado e suas respectivas massas residuais (Figuras 30 e 31), visto que o primeiro estágio, atribuído à perda de umidade e/ou solvente não apresentou variações significativas de massa e de temperatura.

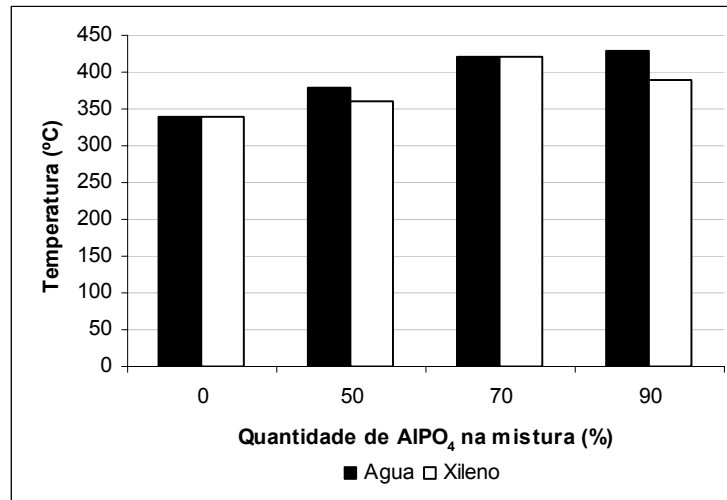


Figura 28. Temperatura inicial de degradação (T_{onset}) do 2º estágio para as misturas de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$.

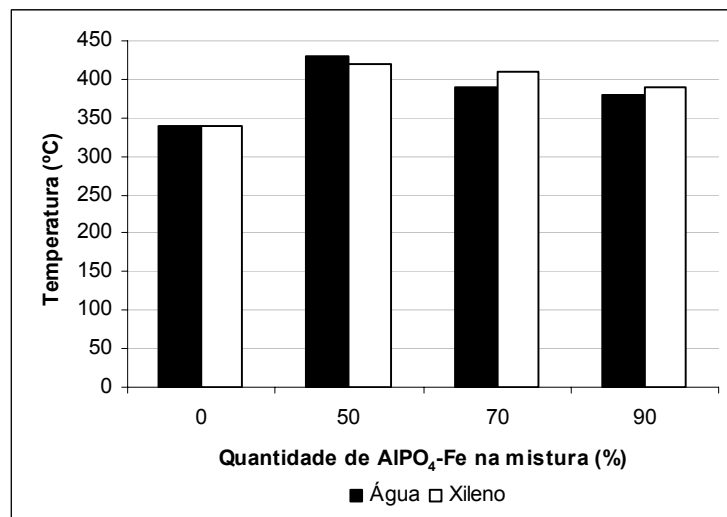


Figura 29. Temperatura inicial de degradação (T_{onset}) do 2º estágio para as misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}/\text{PE-g-MA}$.

Podem ser verificados a partir desses gráficos que os compósitos de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ apresentam um ligeiro aumento na estabilidade térmica quando obtidos em suspensão de água, com as temperaturas iniciais de degradação ligeiramente superiores às temperaturas resultantes da análise com os compósitos obtidos em suspensão de xileno. Também se pode verificar com essas amostras que as composições das misturas têm grande influência na estabilidade térmica desses materiais, com aumento da estabilidade quando se aumenta a porcentagem de AlPO_4 nas misturas. Os compósitos de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}/\text{PE-g-MA}$ apresentam comportamento térmico ligeiramente diferente, com a mistura contendo 50% em massa de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$, mostrando uma maior estabilidade térmica do que as outras composições das misturas.

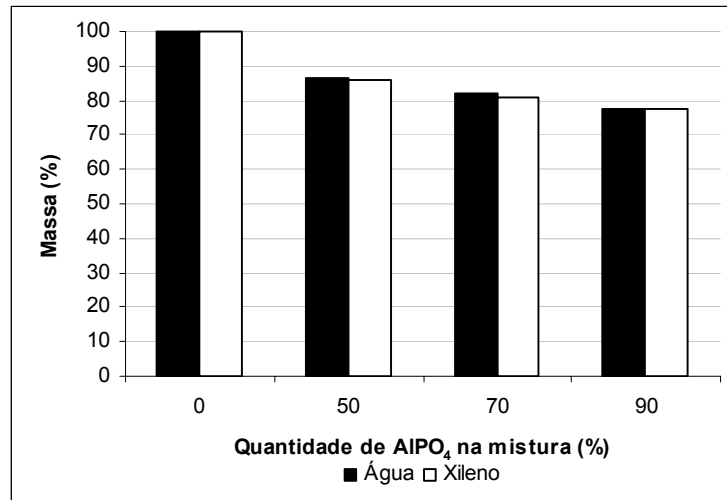


Figura 30. Massa residual referente ao T_{onset} do 2º estágio para as misturas de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$.

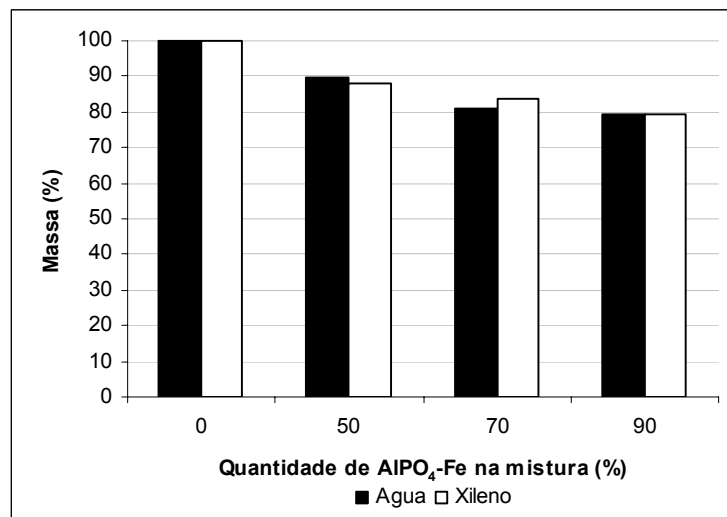


Figura 31. Massa residual referente ao T_{onset} do 2º estágio para as misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}/\text{PE-g-MA}$.

As Figuras 30 e 31 indicam a diminuição gradual da massa residual no 2º estágio de acordo com a diminuição da proporção de PE-g-MA na mistura, conforme esperado.

4.3.4 Densidade

As densidades das misturas, calculadas segundo a Equação 7 (item 3.3.7.5), em relação à quantidade de fosfato presentes nas amostras dos compósitos são mostradas nas Figuras 32 e 33.

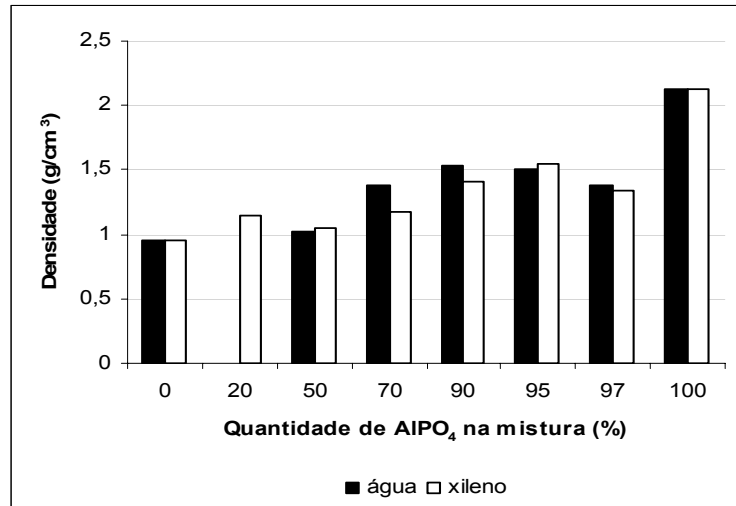


Figura 32. Densidade das misturas de AlPO₄/PE-g-MA.

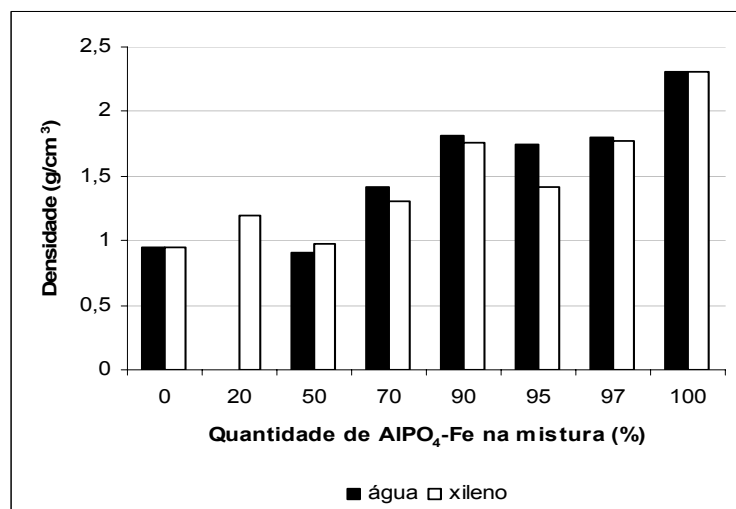


Figura 33. Densidade das misturas de AlPO₄-Fe/PE-g-MA.

Pode-se verificar por estas figuras que a densidade das misturas de AlPO₄/PE-g-MA tendeu a aumentar com o aumento da proporção de fosfato (puro ou impregnado com Fe) no sistema, por ser este um material mais denso do que o polímero graftizado. Contudo, os valores não apresentaram uma tendência linear, em razão da heterogeneidade do sistema ou por não serem influenciados apenas pelas características individuais de cada componente na mistura. Pode-se verificar também que os compósitos de fosfato puro ou impregnado com ferro, na composição 97/3%, em massa, apresentou pouca variação no valor de densidade, mesmo com a variação da metodologia empregada e que a amostra isenta de ferro apresentou menor valor de densidade, o que nos leva a crer que houve alguma influência da presença do polímero na morfologia do AlPO₄.

4.3.5 Análise Textural

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 (Figuras 34 e 35) foram classificadas como isotermas do tipo IV, devido à presença de mesoporos (2-50 nm), com a ocorrência do fenômeno de condensação capilar, onde a quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, que corresponde ao enchimento completo dos capilares com o adsorvido. A histerese correspondeu a do tipo H1, ou seja, materiais cujos poros são regulares de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas, devido à dispersão das camadas do fosfato.

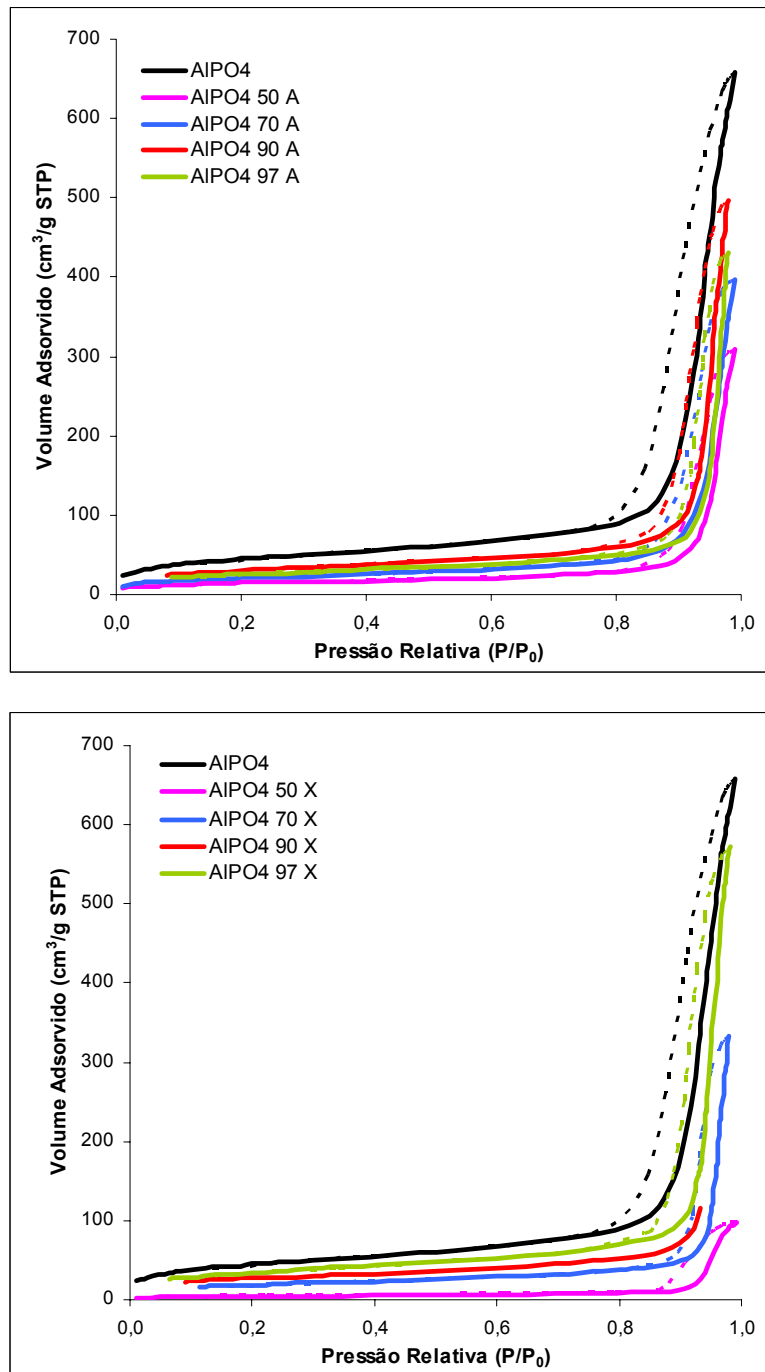


Figura 34. Isotermas de adsorção-dessorção das misturas de $AlPO_4/PE-g-MA$.

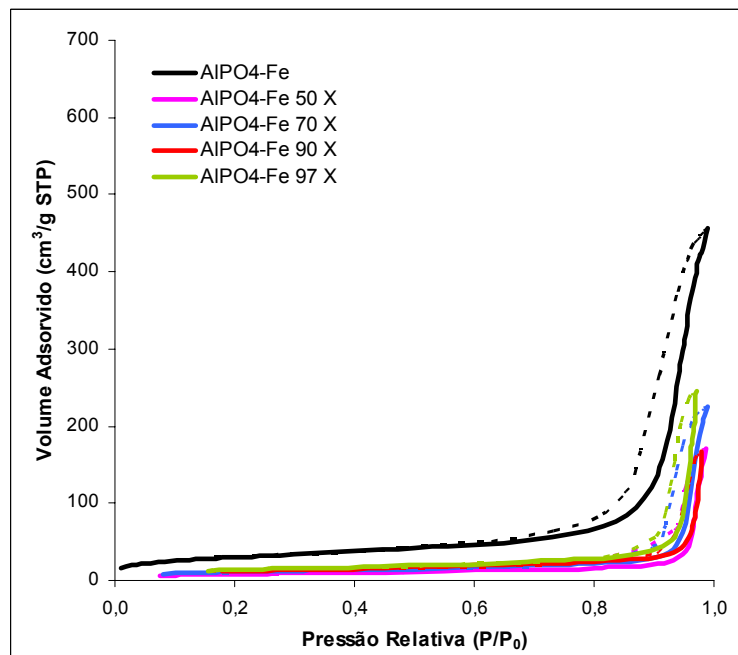
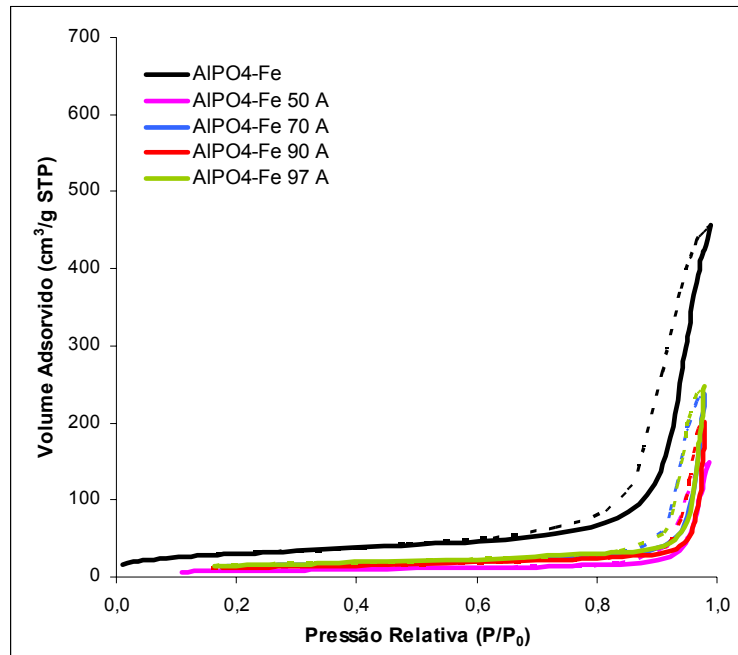


Figura 35. Isothermas de adsorção-dessorção das misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$.

A Tabela 5 fornece outros resultados da aplicação da técnica de adsorção de N_2 , obtidos diretamente dos relatórios de análise, ou então estimados a partir de dados dos mesmos. A área superficial foi calculada através da utilização da equação BET. O volume médio de poros foi obtido pela média aritmética entre o volume total adsorvido e desorvido. O diâmetro médio de poros foi obtido pela relação entre o volume de poros e a área BET.

Tabela 5. Propriedades texturais das amostras.

Amostra	Diâmetro Médio de Poros (Å)	Área Superficial Específica (m²/g)	Volume de Poros (cm³/g)
AlPO ₄	230,3	162	0,93
AlPO ₄ 50 A	269,7	52	0,39
AlPO ₄ 50 X	354,5	16	0,14
AlPO ₄ 70 A	260,7	76	0,49
AlPO ₄ 70 X	280,6	68	0,48
AlPO ₄ 90 A	271,6	109	0,74
AlPO ₄ 90 X	112,5	98	0,16
AlPO ₄ 97 A	270,5	92	0,62
AlPO ₄ 97 X	271,6	125	0,85
AlPO ₄ -Fe	229,8	111	0,64
AlPO ₄ -Fe 50 A	286,9	29	0,20
AlPO ₄ -Fe 50 X	310,6	30	0,23
AlPO ₄ -Fe 70 A	266,4	50	0,33
AlPO ₄ -Fe 70 X	315,3	42	0,33
AlPO ₄ -Fe 90 A	229,7	44	0,25
AlPO ₄ -Fe 90 X	197,4	44	0,22
AlPO ₄ -Fe 97 A	250,8	54	0,34
AlPO ₄ -Fe 97 X	245,7	53	0,32

Pode-se verificar que o fosfato puro possui elevada área superficial e grande volume total de poros, esse resultado confirma a característica do material que, embora seja um material amorfo, possui elevada área superficial. Mesmo utilizando um solvente alternativo para a sua síntese: *etanol*, em lugar do metanol ou isopropanol, que são citados em métodos convencionais (ALMEIDA Jr. *et al.*, 2001; CAMPELO *et al.*, 2003), conseguiu-se desenvolver um material de elevada área superficial. Esse resultado mostra a eficiência do etanol na síntese do AlPO₄.

Contudo, incorporação de Fe a sua superfície do AlPO₄ diminuiu essas propriedades, mostrando novamente que o ferro impregnado interferiu na estrutura morfológica do mesmo, como discutido nos resultados das análises de difração de raios X.

A análise textural dos materiais compósitos mostrou que a área superficial e o volume de poros das misturas decresceram com o aumento da proporção de PE-g-MA no sistema, sugerindo a penetração do polímero graftizado nas camadas do sólido, possivelmente provocando a obstrução dos poros. Essa diminuição também está relacionada à heterogeneidade do sistema, visto que a amostra AlPO₄ 50 X apresentou a menor área superficial e volume poroso quando comparado à amostra AlPO₄ 50 A, provavelmente devido à maior segregação de fases e perda de material durante o processo de mistura.

O aumento dos valores de diâmetro dos poros nas misturas, comparadas aos fosfatos precursores, pode também indicar a ocorrência do processo de intercalação, devido à penetração do PE-g-MA entre as camadas do fosfato (puro ou impregnado), formando poros maiores.

Sendo provavelmente a mistura que sofreu um processo de intercalação, com uma menor obstrução dos poros, a amostra AlPO₄ 97 X, que possui a maior área específica e volume de poros, quando comparada às outras misturas, e um diâmetro de poros maior que o diâmetro do AlPO₄ puro.

4.3.6 Microscopia óptica (MO)

Por meio de microscopia óptica pode-se visualizar a modificação na morfologia dos compósitos. Nas micrografias mostradas nas Figuras 36a, 36b e 36c observou-se que as partículas de fosfato de alumínio puro e impregnado com ferro formam aglomerados de diversos tamanhos, e que as partículas de PE-g-MA apresentam uma morfologia um pouco mais definida. Pode-se notar, também, partículas alaranjadas na Figura 28c, em razão da presença de partículas de ferro no material.

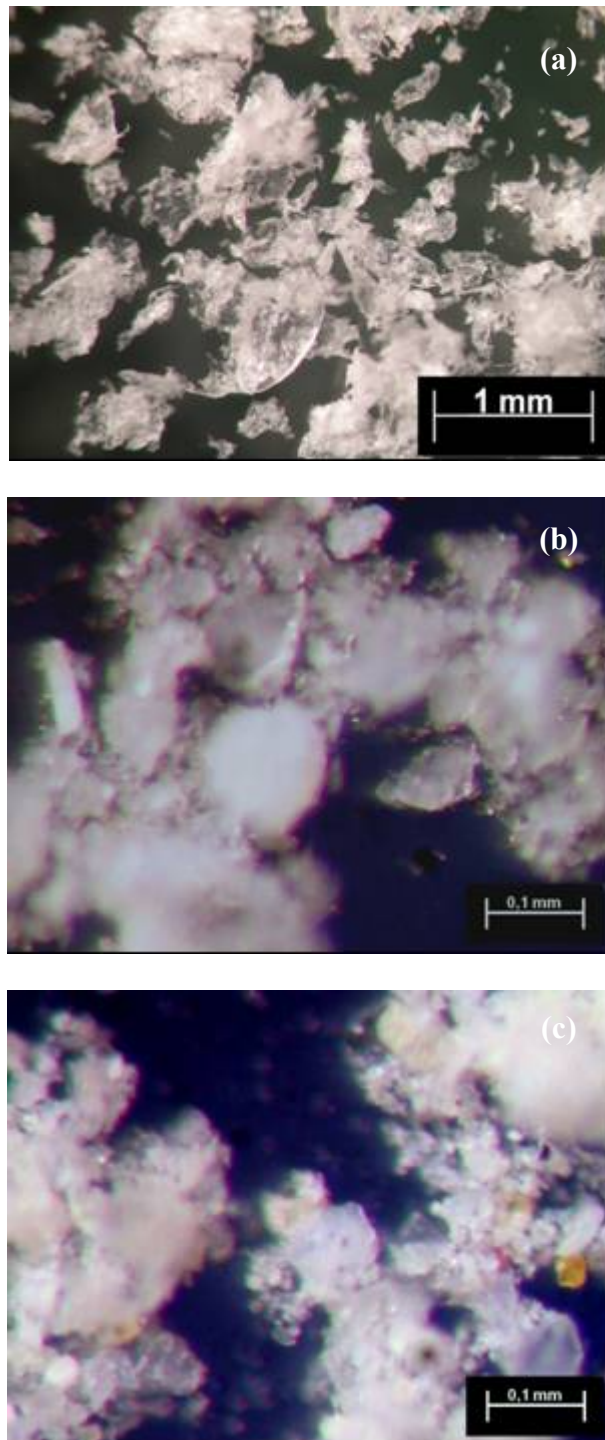


Figura 36. Micrografias ópticas das amostras puras (a) PE-g-MA, (b) AlPO_4 e (c) $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$.

Os materiais compósitos apresentaram uma distinção de morfologia, quando as misturas foram obtidas na presença de água ou de xileno, com maior formação de aglomerados detectados nas misturas obtidas em suspensão de xileno do que na presença de água, tanto para as misturas de AlPO_4 , quanto para as misturas de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ (Figuras 37 a 40).

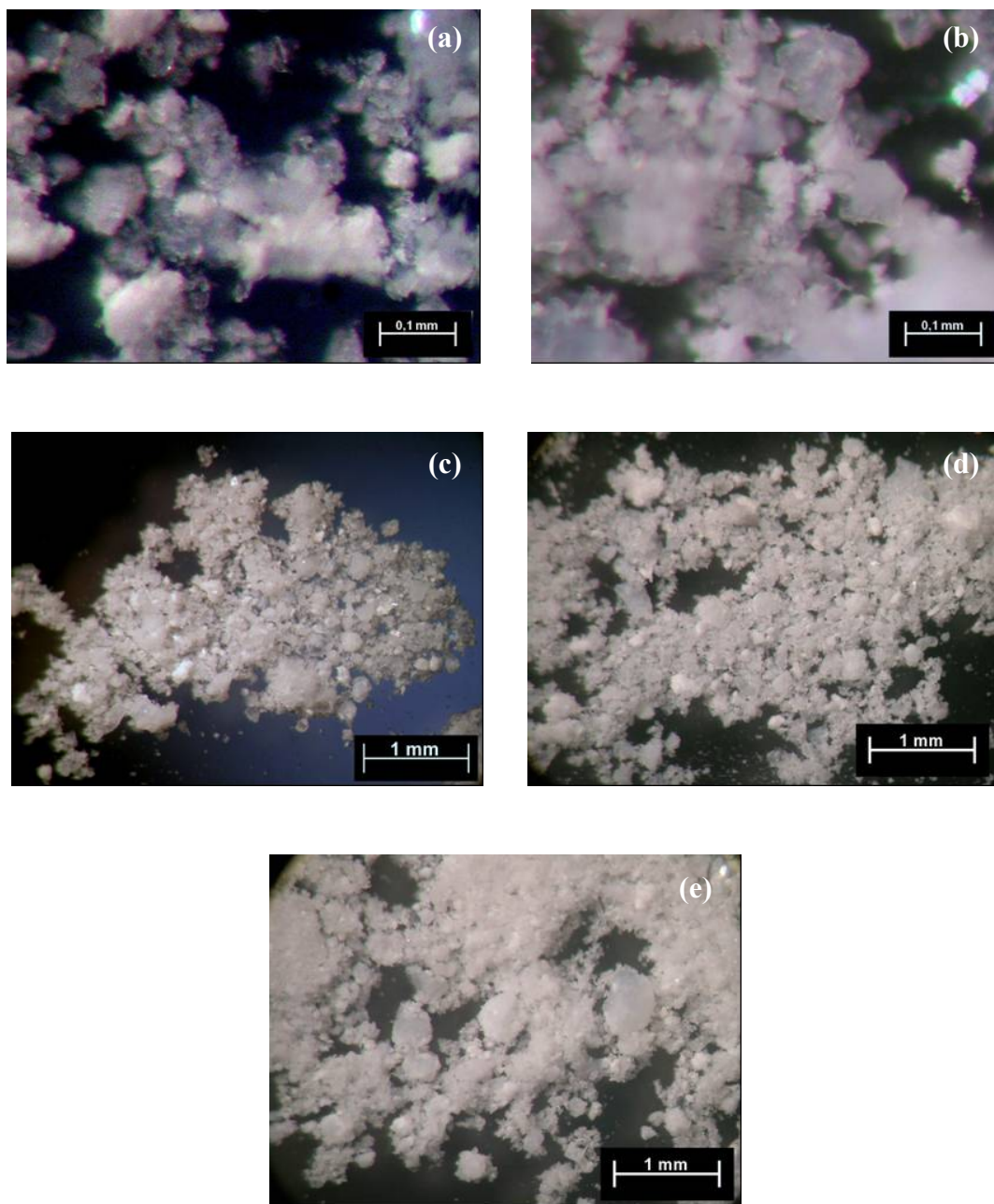


Figura 37. Micrografias ópticas das amostras de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$: (a) 50 A, (b) 70 A, (c) 90 A, (d) 95 A e (e) 97 A.

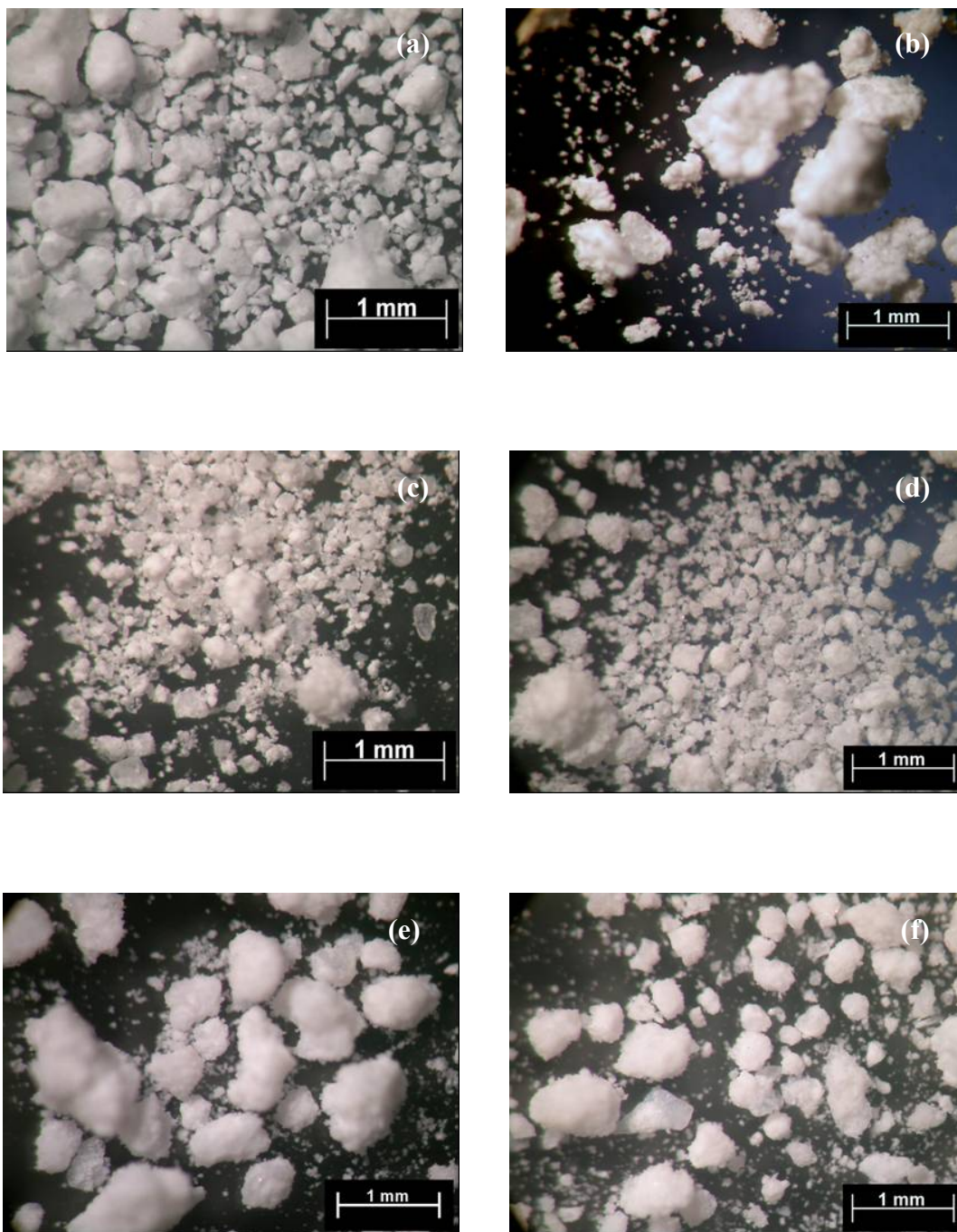


Figura 38. Micrografias ópticas das amostras de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$: (a) 20 X, (b) 50 X, (c) 70 X, (d) 90 X, (e) 95 X e (f) 97 X.

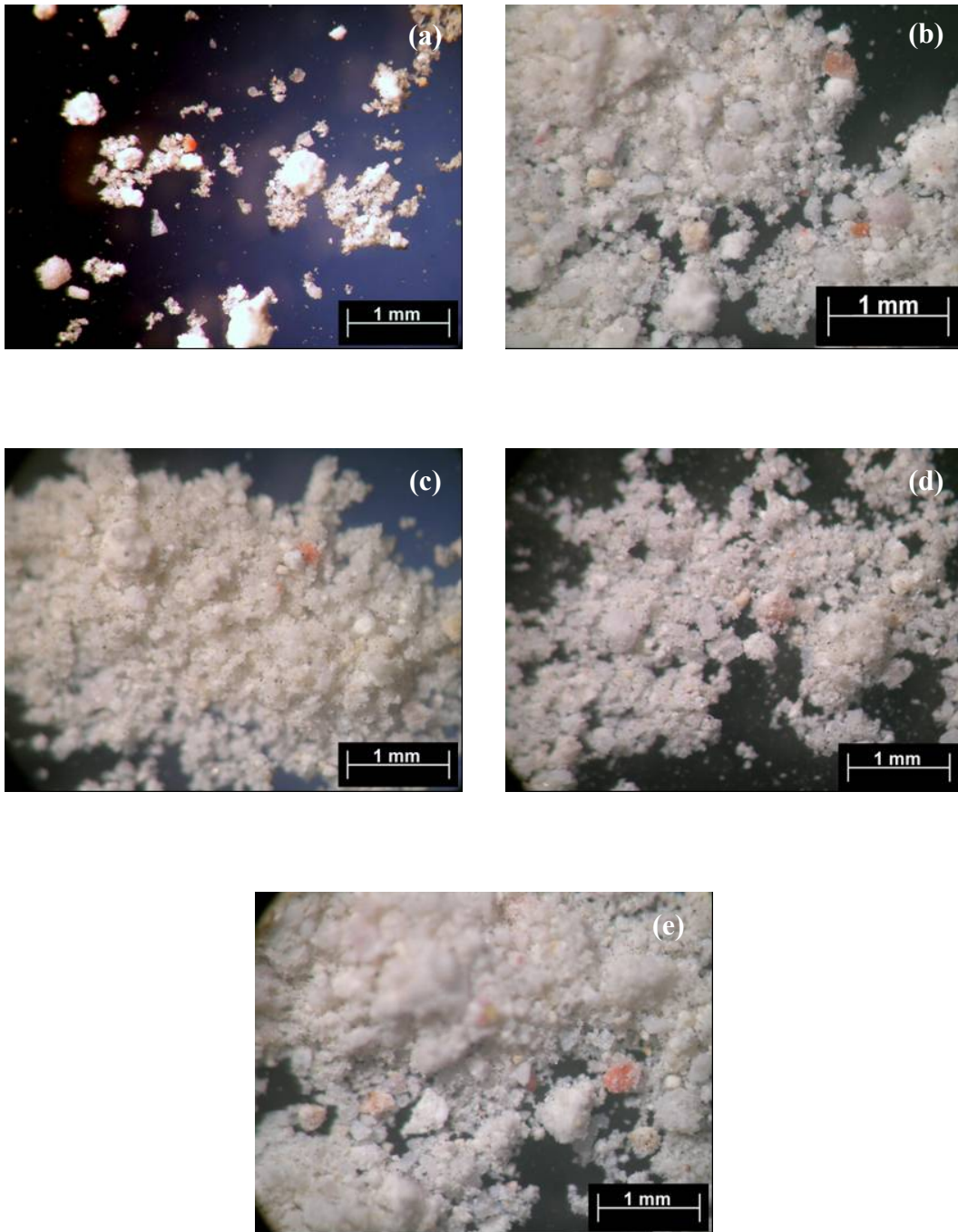


Figura 39. Micrografias ópticas das amostras de $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$: (a) 50 A, (b) 70 A, (c) 90 A, (d) 95 A e (e) 97 A.



Figura 40. Micrografias ópticas das amostras de $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$: (a) 20 X, (b) 50 X, (c) 70 X, (d) 90 X, (e) 95 X e (f) 97 X.

4.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 41a, 41b e 41c apresentam as fotos de microscopia eletrônica de varredura das amostras dos materiais puros (PE-g-MA, AlPO_4 e $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$). A amostra de PE-g-MA (Figura 41a) mostra as partículas de polímero mais dispersas e menores, de tamanhos irregulares, quando comparadas com as amostras de fosfatos (Figuras 41b e 41c), a adição de ferro ao fosfato proporcionou uma formação de agregados ainda maiores.

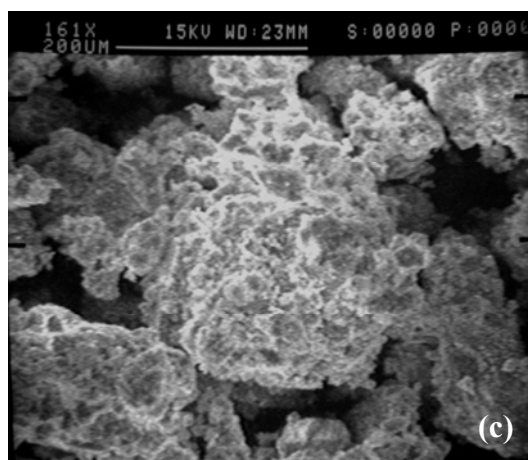
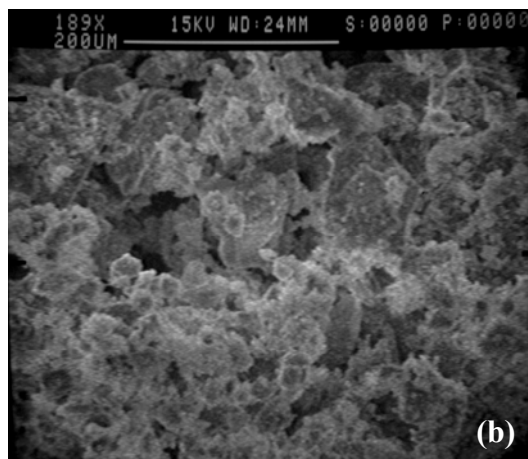
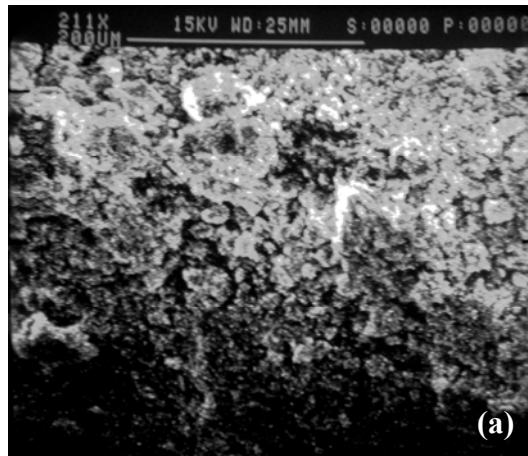


Figura 41. Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras puras (a) PE-g-MA, (b) AlPO_4 e (c) $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$.

As Figuras 42-45 apresentam as microscopias eletrônicas de varredura das amostras dos compósitos em diferentes composições. Essas micrografias mostram a variação do tamanho e formato de partículas, de acordo com a composição de cada mistura. Os agregados são maiores de acordo com o aumento de fosfato (puro ou impregnado) ao sistema.

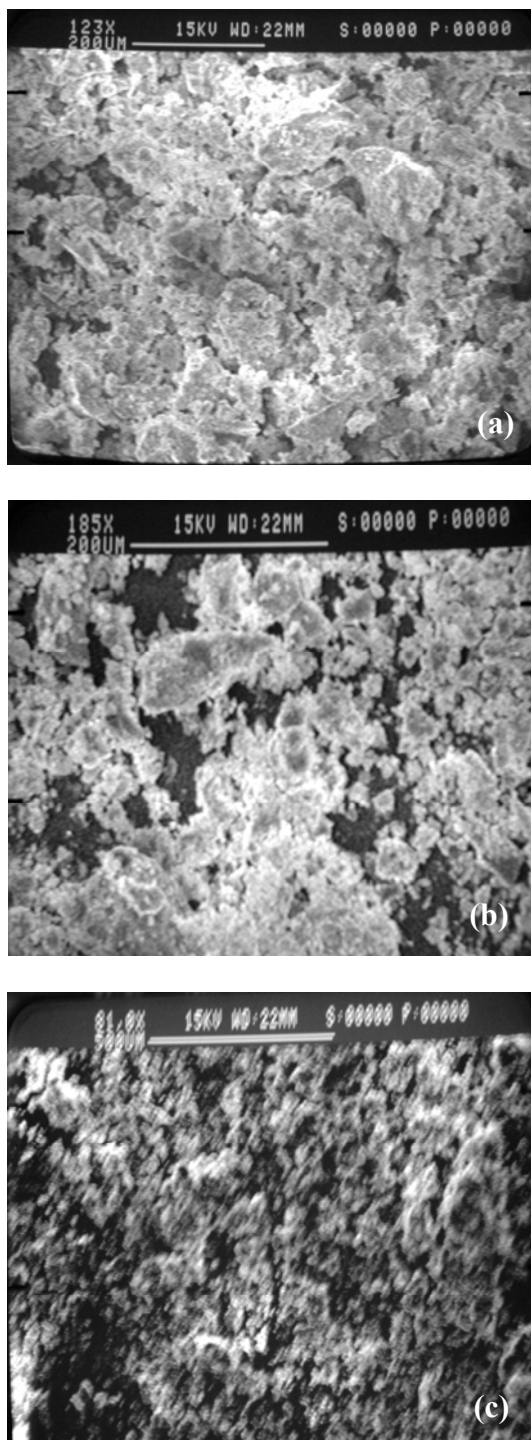


Figura 42. Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras de AlPO_4 : (a) 50 A, (b) 70 A e (c) 90 A.

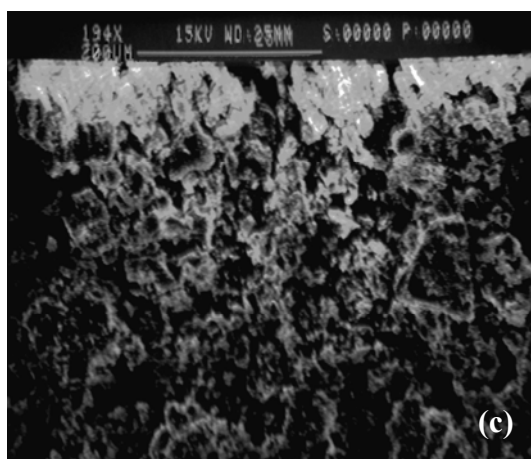
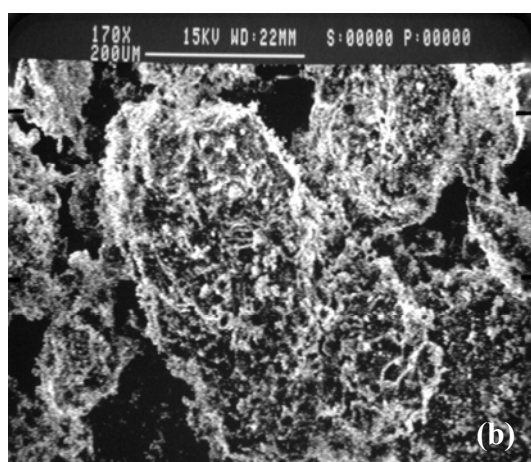
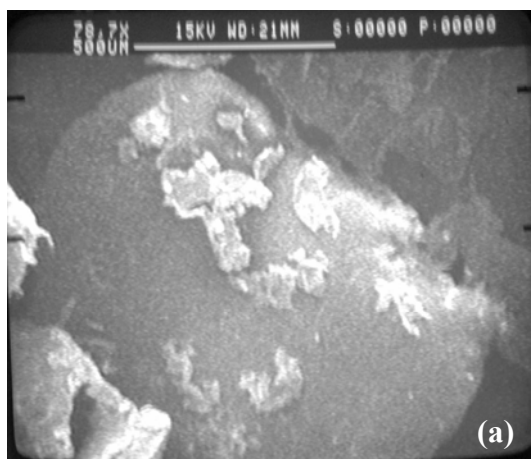


Figura 43. Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras de AlPO₄ (a) 50 X, (b) 70 X e (c) 90 X.

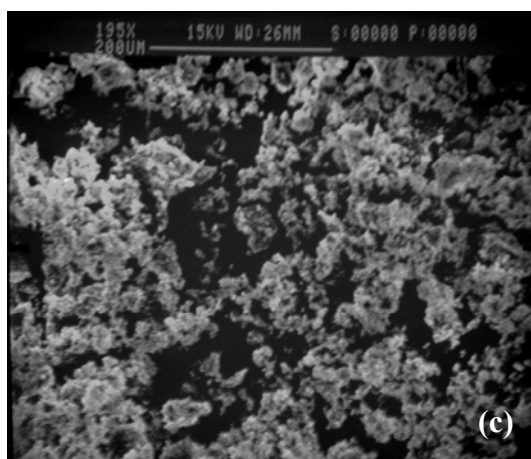
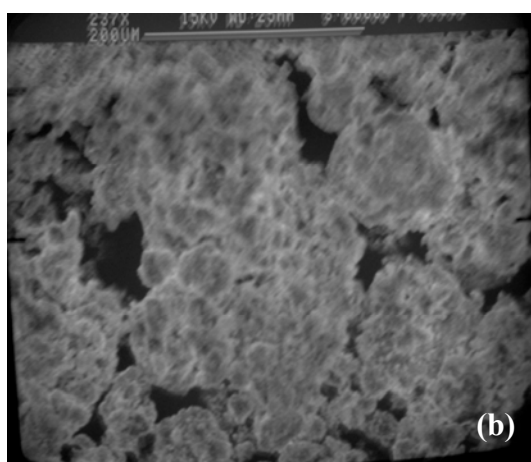
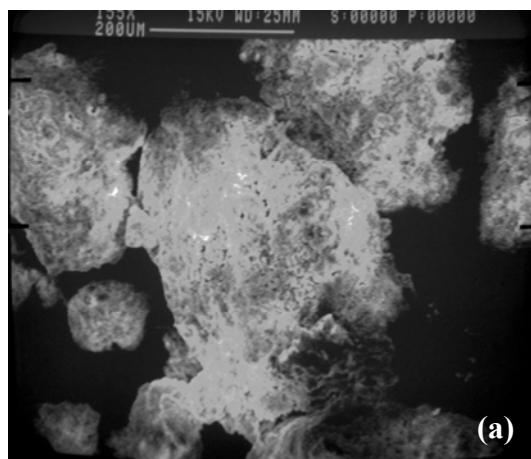


Figura 44. Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ (a) 50 A, (b) 70 A e (c) 90 A.

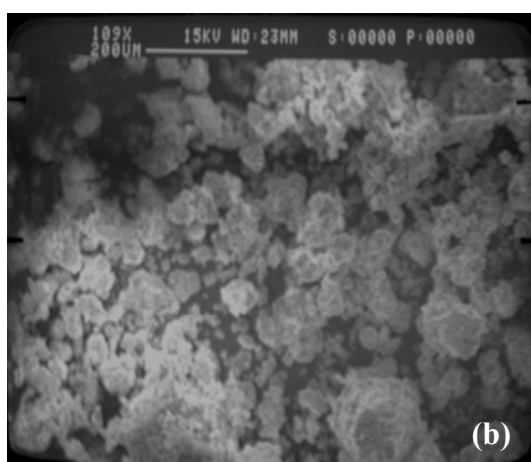
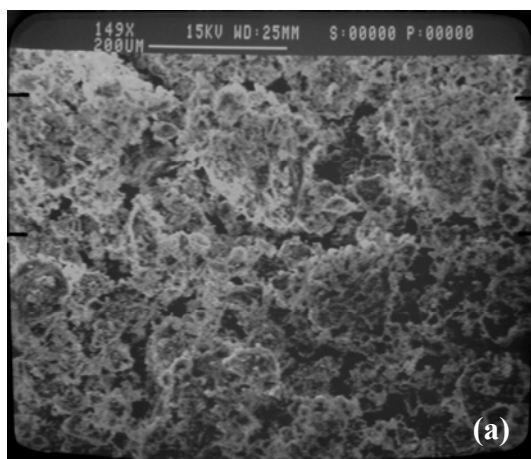


Figura 45. Micrografias eletrônicas (MEV) das amostras de AlPO₄-Fe (a) 50 X e (b) 70 X.

4.3.8 Teste de Jarros

Como primeiro passo procurou-se ajustar a concentração do coagulante e, a seguir, determinar o par ótimo pH x dose. Na sequência, a fim de determinar a concentração de coagulante e pH ótimos, estes parâmetros foram testados em diferentes faixas. A turbidez de cada água bruta utilizada foi de 40 a 60 NTU.

Na Figura 46 estão apresentados os valores de remoção da turbidez, tanto da água bruta como da água tratada, em função da concentração de sulfato de alumínio. Esses valores foram calculados segundo a Equação 8. Pode-se observar uma melhora significativa na qualidade da água bruta quando adicionado 5mg/L ou mais do coagulante, em pH entre 6 e 8.

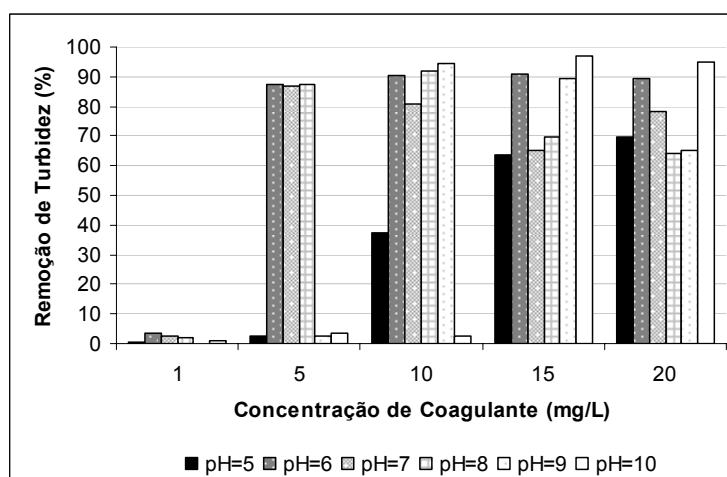


Figura 46. Remoção de turbidez em função da concentração de sulfato de alumínio.

A concentração escolhida para testar o uso das amostras de fosfato puro e de fosfato impregnado como auxiliares, foi de 10mg/L, devido a menor quantidade de coagulante usada para obter uma boa remoção da turbidez, com a fixação do pH em torno de 6,0, devido à proximidade do valor de pH das águas brutas nas estações de tratamento (Figuras 47 e 48).

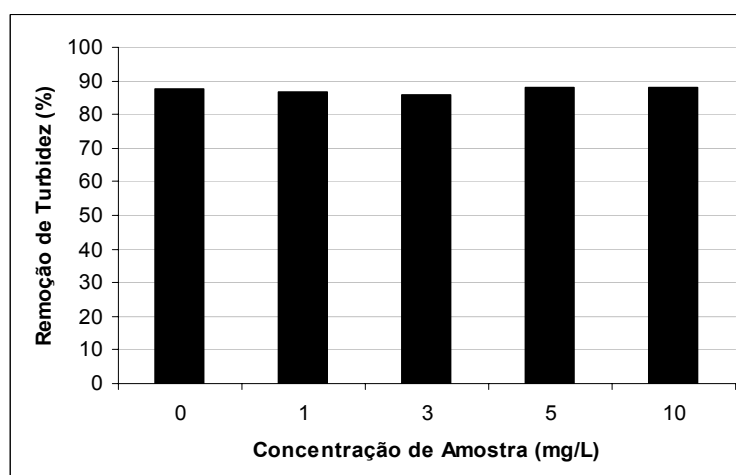


Figura 47. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄, usando sulfato de alumínio como coagulante, em pH=6.

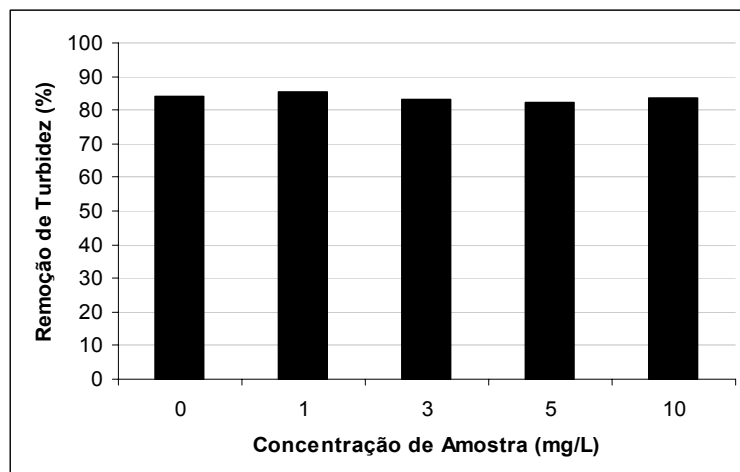


Figura 48. Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$, usando sulfato de alumínio como coagulante, em $\text{pH}=6$.

Os resultados preliminares (Figuras 47 e 48) mostraram que as adições de fosfato de alumínio puro e impregnado combinados com o sulfato de alumínio não apresentaram melhoria na remoção da turbidez da água bruta e, em alguns casos, essa remoção foi negativa.

A Figura 49 mostra que, em relação à turbidez, o cloreto férrico apresentou uma eficiência bastante comprometida ao tratamento, havendo após a adição, um aumento na turbidez da água em relação à água bruta em algumas concentrações de coagulante, a partir de $\text{pH}=8$. Sendo assim, a concentração escolhida para o uso do cloreto férrico como coagulante foi de 10mg/L e o $\text{pH}=6$ pelos mesmos motivos que o sulfato de alumínio, permitindo também a sua comparação.

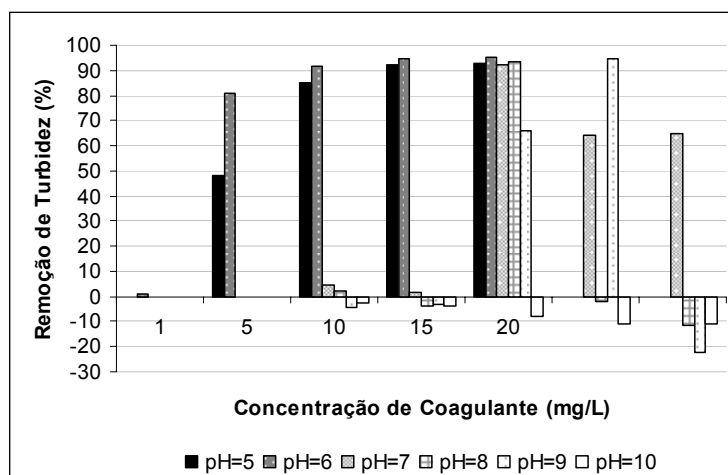


Figura 49. Remoção de turbidez em função da concentração de cloreto férrico.

Os resultados preliminares (Figura 50 e 51) com a adição de fosfato de alumínio puro e impregnado combinados com o cloreto férrico também mostraram remoção negativa de turbidez, e, portanto seguiu-se para a análise do próximo coagulante.

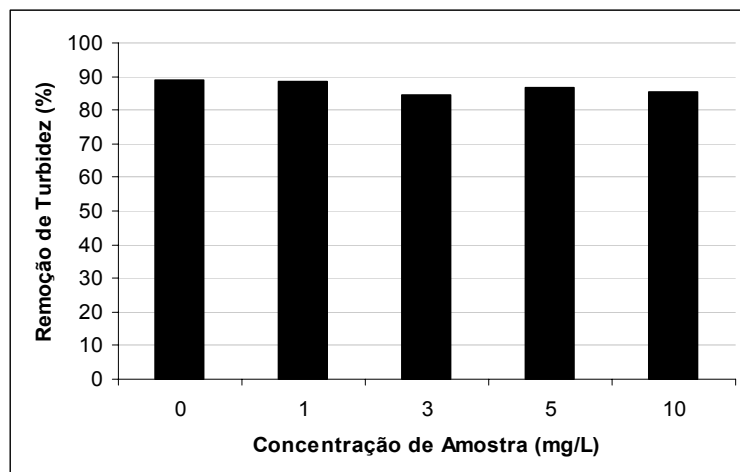


Figura 50. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO_4 , usando cloreto férrico como coagulante, em $\text{pH}=6$.

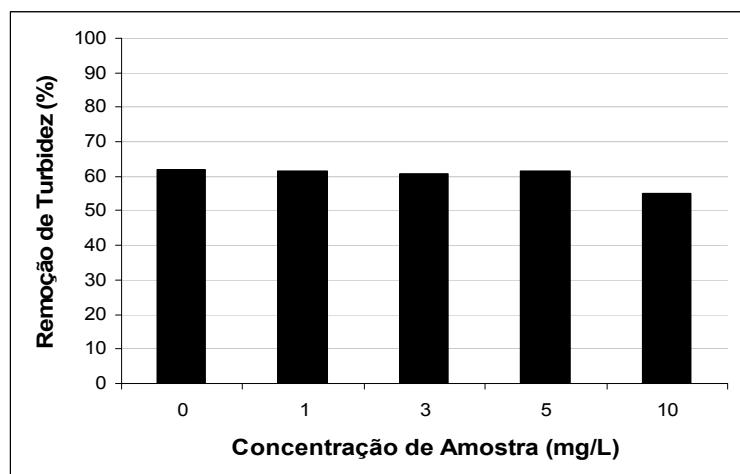


Figura 51. Remoção de turbidez em função da concentração de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$, usando cloreto férrico como coagulante, em $\text{pH}=6$.

Também foi realizado o ensaio com um coagulante orgânico, Panfloc TE, que é um coagulante de policloreto de alumínio, que mostra um comportamento diferente dos demais coagulantes testados. A Figura 52 mostra que, mesmo com concentração idêntica a do sulfato de alumínio e do cloreto férrico, o Panfloc TE obteve resultados inferiores em $\text{pH}=6$, embora este coagulante tenha proporcionado uma formação dos flocos decantados mais estáveis. Portanto, escolheu-se a concentração de 10 mg/L de Panfloc TE para ser estudado com a associação de um outro polieletrólito, devido à baixa remoção alcançada para este tipo de efluente.

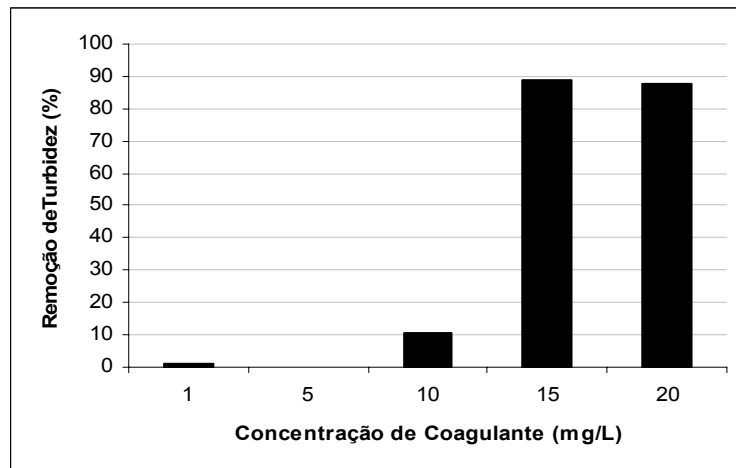


Figura 52. Remoção de turbidez em função da concentração de Panfloc TE, em pH=6.

Sabe-se que a água possui colóides que possuem cargas superficiais negativas, que por isso não se aproximam umas das outras, mantendo um grau de repulsão muito grande. Com a adição do polímero catiônico estas forças são rompidas havendo então a coagulação “desestabilização das partículas coloidais suspensas”.

Devido a esta característica peculiar, procedeu-se uma análise dos dados obtidos para compreender este fenômeno através da combinação de Panfloc TE com um auxiliar de floculação: o Polipan C33, que é um polieletrólito catiônico. Os resultados referentes a essas análises são mostrados na Figura 53, onde foi analisado também o tempo de decantação.

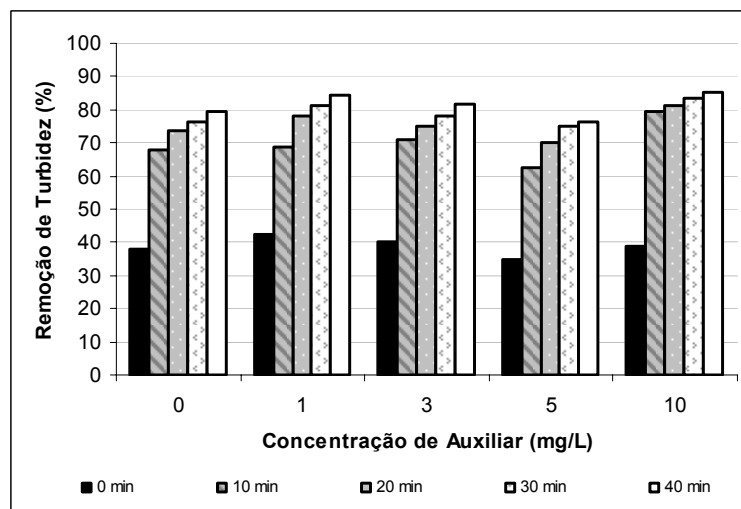


Figura 53. Remoção de turbidez em função da concentração de Polipan C33, em pH=6, usando Panfloc TE como coagulante.

De acordo com a Figura 53, pode-se observar que houve redução satisfatória da turbidez da água. Os resultados sugerem como parâmetros ótimos: concentração de Panfloc TE de 10 mg/L e concentração de Polipan C33 de 1 mg/L. O passo seguinte foi a determinação da concentração das amostra a serem adicionadas.

As Figuras 54 e 55 apresentam os gráficos de remoção de turbidez em função da concentração de $AlPO_4$ e $AlPO_4-Fe$, respectivamente.

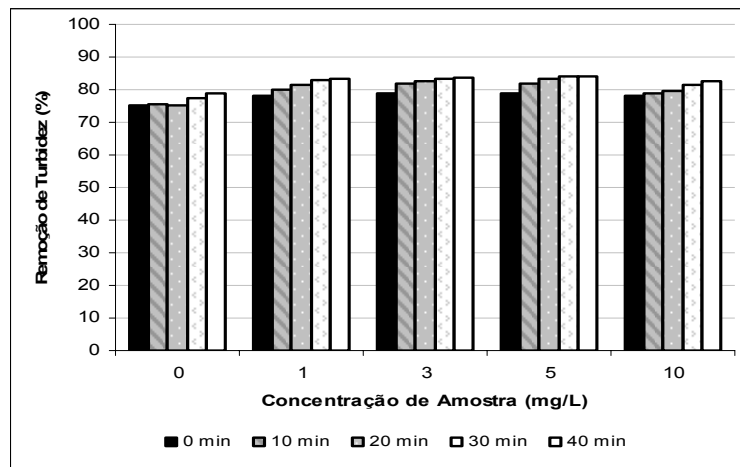


Figura 54. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄, usando Panfloc TE como coagulante e Polipan C33, em pH=6.

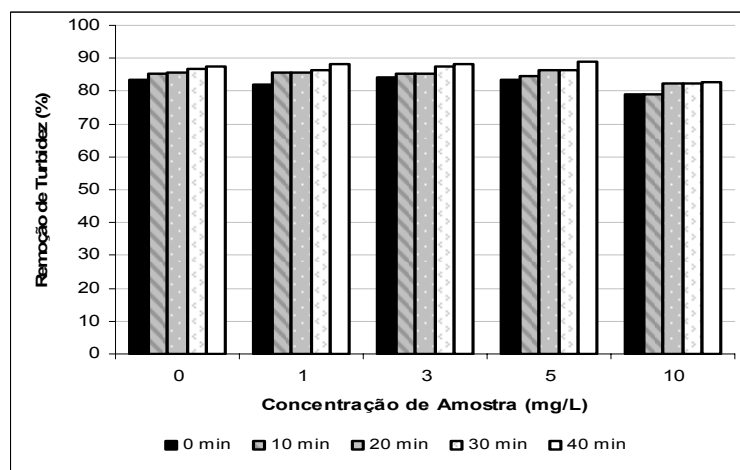


Figura 55. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄-Fe, usando Panfloc TE como coagulante e Polipan C33, em pH=6.

Pode-se observar pelos gráficos que houve uma melhora gradual na remoção da turbidez quando adicionado AlPO₄ no efluente em aproximadamente 4%. Porém quando usado AlPO₄-Fe, a remoção apresentou-se invariável ou até mesmo negativa em relação ao efluente possuindo apenas Panfloc e Polipan.

As Figuras 56 a 70 mostram a remoção de turbidez em função da concentração de amostra de AlPO₄/PE-g-MA e AlPO₄-Fe/PE-g-MA feitas em suspensões de água e xileno. Cada água bruta foi tratada usando Panfloc TE como coagulante e Polipan C33 como auxiliar de floculação, com pH=6.

Os resultados obtidos mostram que a remoção de turbidez com as diferentes composições das misturas é bastante similar, em alguns casos há uma oscilação aleatória em relação ao tempo, devido à variação na leitura do turbidímetro.

Nos ensaios realizados, verificou-se que a turbidez remanescente não variou em relação à turbidez de sua água sem a adição das misturas de AlPO₄ e AlPO₄-Fe, mostrando que a presença do polímero graftizado interferiu na adsorção das impurezas presentes na água bruta. Devido a sua fixação na superfície do fosfato.

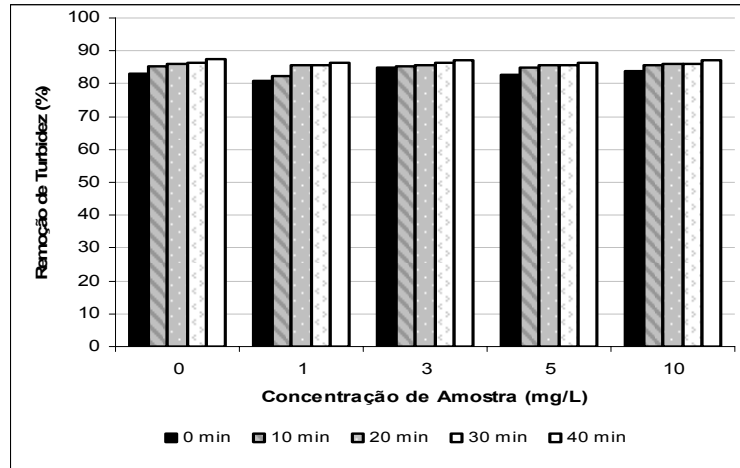


Figura 56. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄/PE-g-MA 50 A.

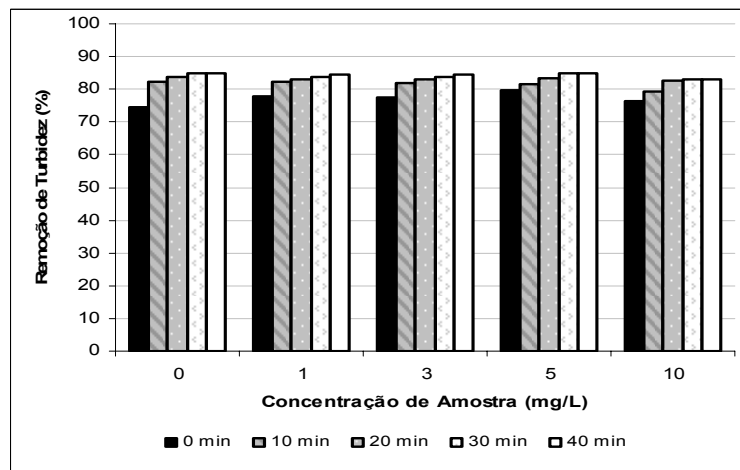


Figura 57. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄/PE-g-MA e 50 X.

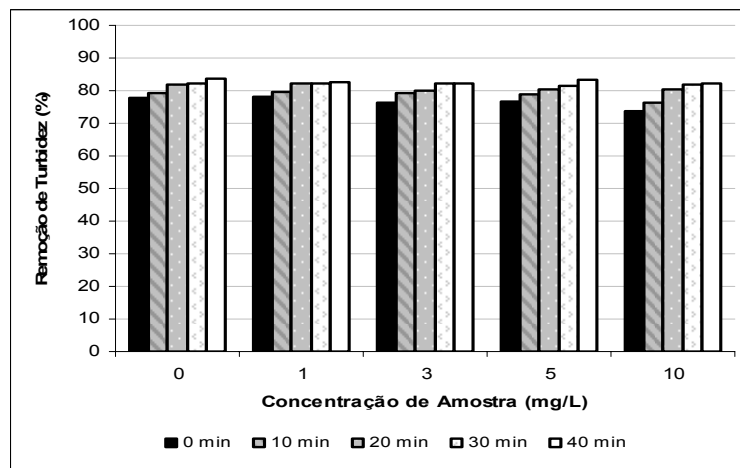


Figura 58. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄/PE-g-MA 70 A.

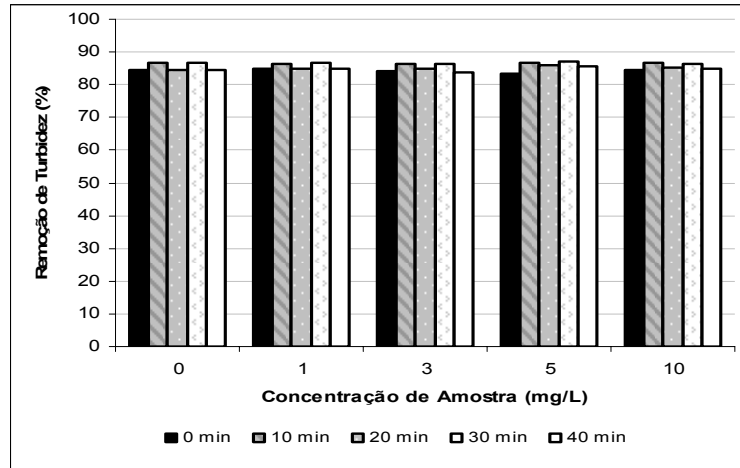


Figura 59. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄/PE-g-MA 70 X.

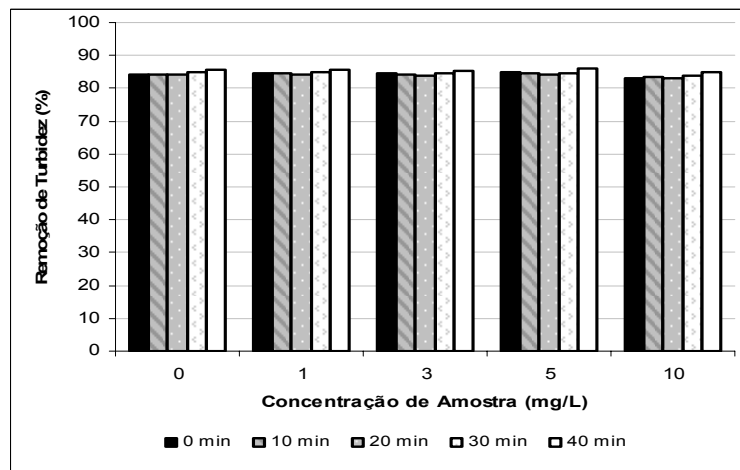


Figura 60. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄/PE-g-MA 90 A.

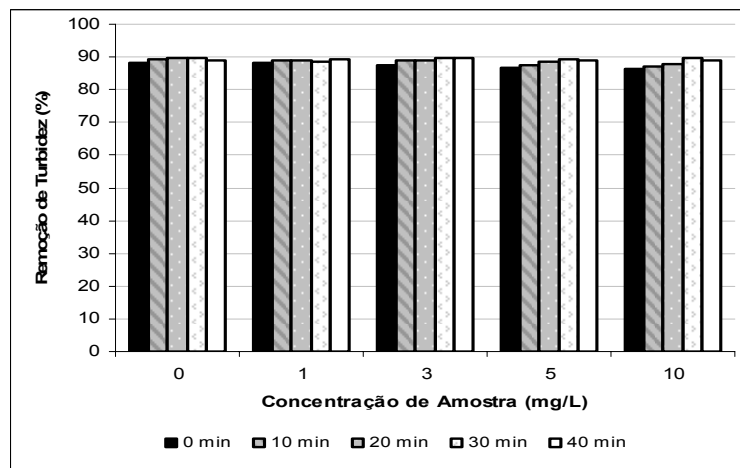


Figura 61. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄/PE-g-MA 90 X.

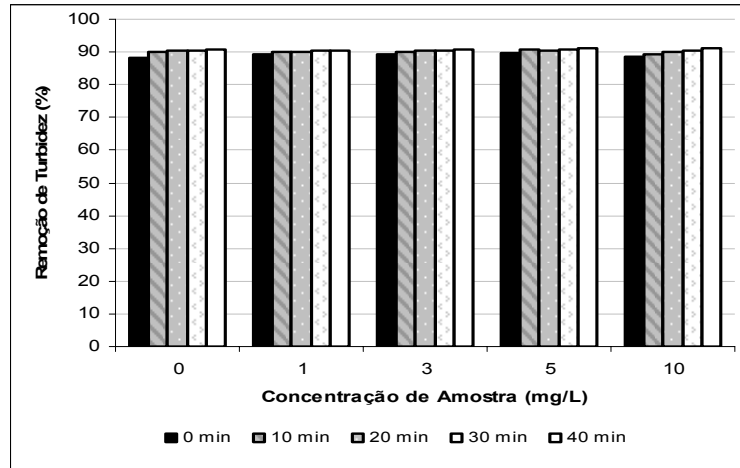


Figura 62. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄/PE-g-MA 97 A.

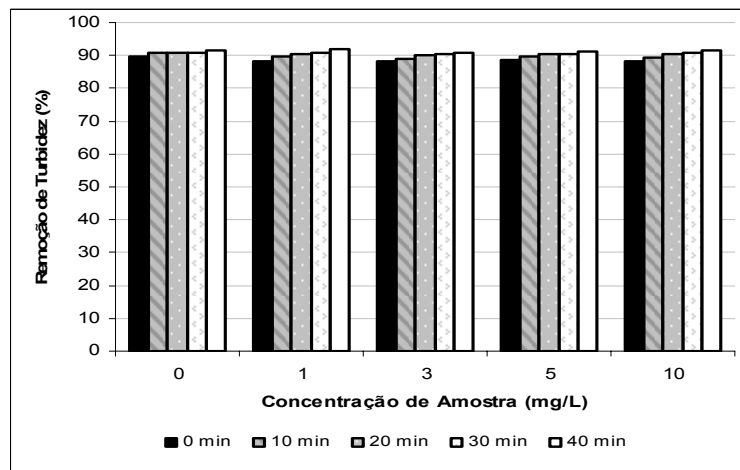


Figura 63. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄/PE-g-MA 97 X.

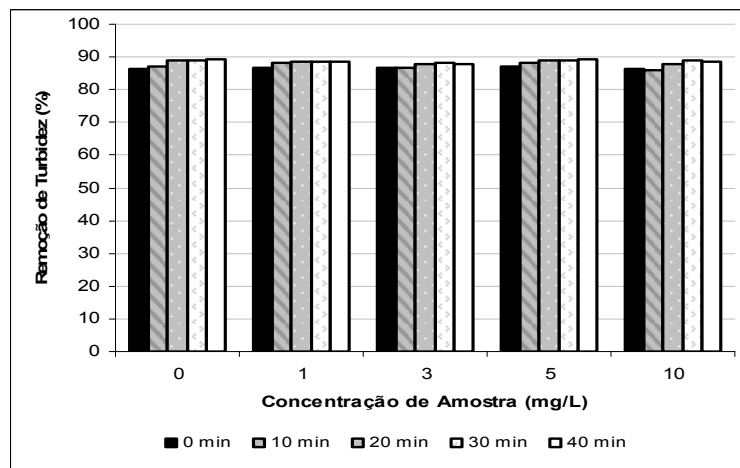


Figura 64. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄-Fe/PE-g-MA 50 A.

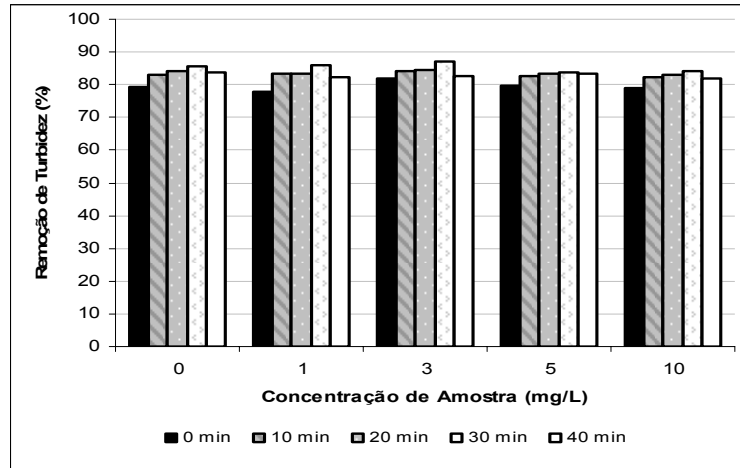


Figura 65. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄-Fe/PE-g-MA 50 X.

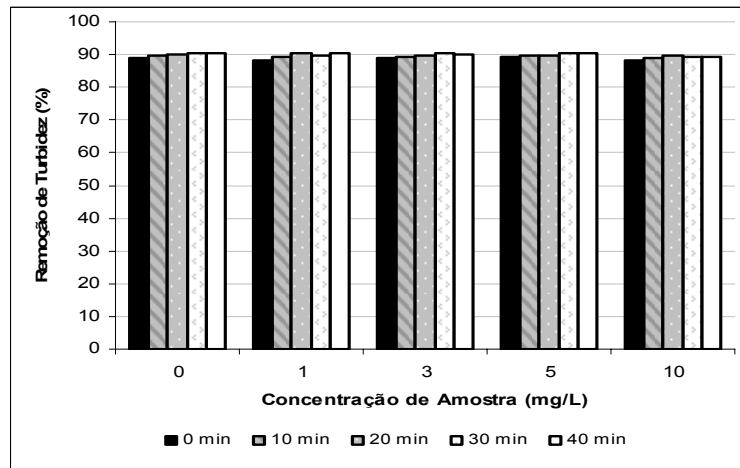


Figura 66. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄-Fe/PE-g-MA 70 A.

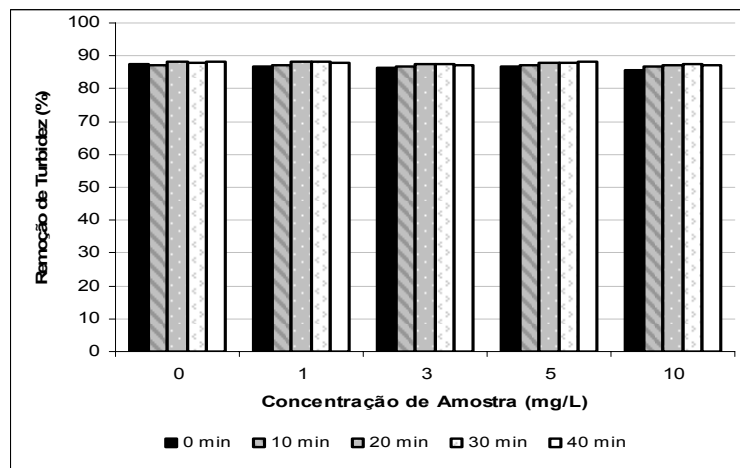


Figura 67. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄-Fe/PE-g-MA 70 X.

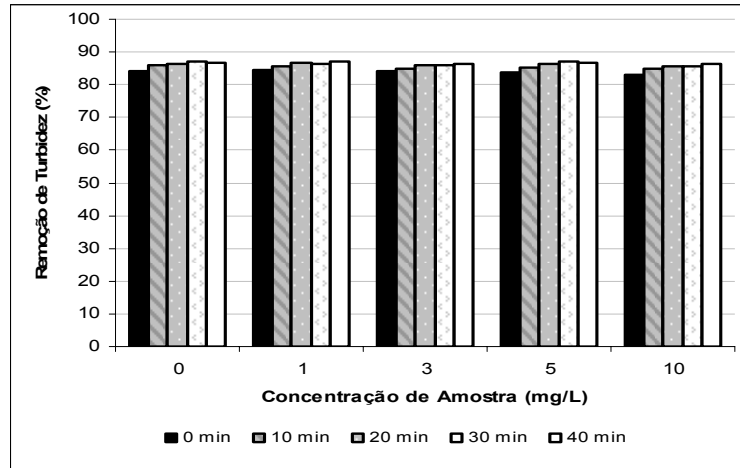


Figura 68. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄-Fe/PE-g-MA 90 A.

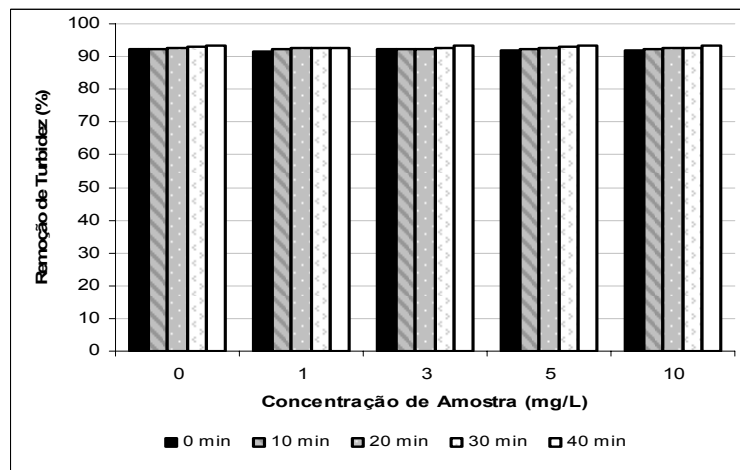


Figura 69. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄-Fe/PE-g-MA 90 X.

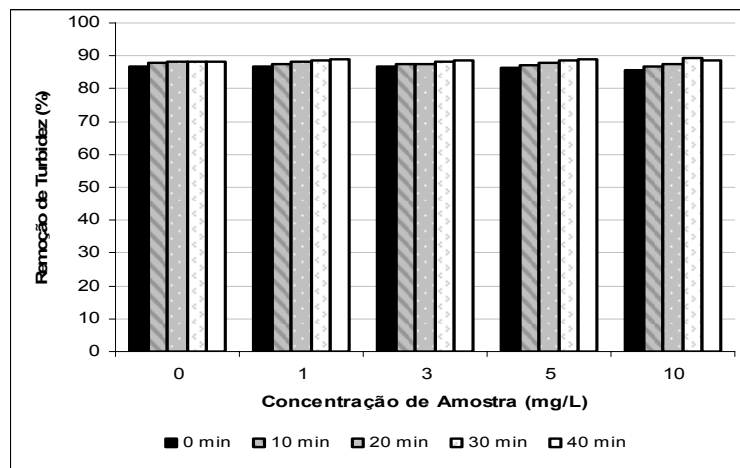


Figura 70. Remoção de turbidez em função da concentração de AlPO₄-Fe/PE-g-MA 97 A.

5 CONCLUSÕES

- Os resultados de fluorescência de raios X (FRX) indicaram que a maior incorporação de ferro é obtida com a solução adicionada na concentração de 15% em massa ao AlPO_4 .
- As misturas obtidas com quantidades equivalentes de fosfato e polímero graftizado, em suspensão de água, apresentaram maior heterogeneidade devido à imiscibilidade dos solventes utilizados, associado a grande quantidade de polímero (orgânico) a ser incorporado nos materiais inorgânicos.
- Tanto para as misturas contendo AlPO_4 , quanto para as contendo $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$, obtidas em suspensão, houve a incorporação do polietileno no material inorgânico. Essa incorporação pode ser comprovada pelo aparecimento de bandas referentes tanto ao sólido inorgânico quanto ao polímero graftizado, nos espectros de FTIR.
- A incorporação do polietileno no material inorgânico também pode ser comprovada pelas análises de DRX, onde os picos referentes ao polímero graftizado apresentam aumento de intensidade, à medida que a quantidade do polímero é aumentada nos compósitos, variando com o tipo de solvente.
- Os compósitos obtidos na presença de xileno apresentaram picos de difração de raios X pouco mais intensos, possivelmente mostrando maior incorporação entre os componentes das misturas devido à utilização de um único solvente.
- Não foi possível verificar a intercalação pela técnica de DRX, devido ao fato dos picos de difração do fosfato e de PE-*g*-MA estarem sobrepostos.
- Nas temperaturas adotadas para realização da análise termogravimétrica pode-se observar a ocorrência da despolimerização do PE-*g*-MA, com perda total da massa, em um único estágio e a perda de massa dos fosfatos puro e impregnado com ferro, também em um único estágio, atribuída à perda de água ou solvente residual da síntese do fosfato de alumínio.
- A partir das temperaturas iniciais de degradação (T_{onset}) dos compósitos de AlPO_4 /PE-*g*-MA e $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ /PE-*g*-MA, obtidos em suspensão de água e xileno, pode-se concluir que houve um aumento na estabilidade térmica devido à presença do fosfato. Também pode ser notado que as composições das misturas influenciaram na estabilidade térmica desses materiais, com aumento da estabilidade quando se aumentou a porcentagem de AlPO_4 nas misturas, com as massas residuais diminuindo gradualmente no 2º estágio, de acordo com a diminuição da proporção de PE-*g*-MA na mistura, conforme esperado.
- A densidade dos materiais compósitos tendeu a aumentar com o aumento do teor de fosfato no sistema, mas não de forma linear. Essa não linearidade foi atribuída a heterogeneidade do sistema ou à influência de cada componente na mistura.
- A análise textural realizada com o AlPO_4 mostrou ser possível utilizar outro tipo de solvente para síntese deste material, em lugar dos métodos convencionais, com

eficiência, resultando em um material inorgânico de elevada área superficial e grande volume total de poros.

- As isotermas obtidas pela análise textural dos materiais compósitos foram classificadas como isotermas do tipo IV, considerando a presença de mesoporos (2-50 nm); e a histerese corresponde a do tipo H1, ou seja, materiais de poros regulares com as extremidades abertas, como consequência da dispersão das camadas do fosfato.
- A área superficial e o volume de poros obtidos pela análise textural da maioria das amostras de compósitos de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ e $\text{AlPO}_4\text{-Fe}/\text{PE-g-MA}$ apresentaram diminuição de valor com o aumento do teor de PE-g-MA na mistura, sugerindo a ocorrência de penetração do polímero graftizado nas camadas dos sólidos, com a possível obstrução dos poros.
- No entanto, a amostra AlPO_4 97 X provavelmente sofreu um processo de intercalação melhor, comparado às outras misturas, devido aos maiores valores de área superficial e de volume de poros e ao diâmetro de poros de dimensões superiores ao fosfato puro.
- O aumento nos valores de área superficial e de volume de poros apresentados pela amostra AlPO_4 97 X associado ao menor valor de densidade também apresentado por esta amostra, pode confirmar a ocorrência de intercalação, indicando que o polímero graftizado, embora se avolumando entre as camadas do fosfato, também tenha provocado um afastamento dessas camadas, aumentando o volume livre da mistura e consequentemente, diminuindo a densidade.
- As microscopias óticas revelaram que as misturas obtidas em suspensão de xileno formaram maiores quantidades de aglomerados do que as misturas com água, confirmando uma possível melhoria na homogeneidade do compósito na presença de xileno.
- Pode ser verificado que as metodologias adotadas na obtenção, tanto do fosfato de alumínio impregnado com ferro, mas também na obtenção dos compósitos de $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ e $\text{AlPO}_4\text{Fe}/\text{PE-g-MA}$ influenciaram na estrutura morfológica do material inorgânico e também na composição dos materiais compósitos, podendo acarretar, consequentemente, em variação de suas propriedades.
- Os resultados dos ensaios de “Jar test” sugerem uma melhor remoção da turbidez para concentração de 1 a 5 mg/L de AlPO_4 , quando associado ao coagulante Panfloc TE e ao auxiliar de floculação Polipan C33, nas condições estudadas.
- Para as amostras de $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$ e as misturas com polímero graftizado não houve variação significativa da turbidez em relação à água bruta utilizada, devido à interferência do ferro e do polímero aderidos à superfície do sólido inorgânico. Ao contrário do esperado o ferro não facilitou a remoção das impurezas da água bruta, por estar localizado também entre as camadas do fosfato.
- Os processos unitários de tratamento são interdependente, como dito anteriormente, havendo então a necessidade de se avaliar a tratabilidade do efluente em todas as etapas do tratamento.

6 RECOMENDAÇÕES DE PESQUISA

As sugestões para a continuidade desse trabalho são:

- Investigar mais detalhadamente quantidades superiores a 90% de AlPO_4 nas misturas, para analisar a intercalação.
- Investigar os compósitos utilizando o método de mistura por fusão.
- Estudar as modificações estruturais causadas nas amostras dos compósitos utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Espectrometria de RMN que permitem uma melhor avaliação da intercalação.
- Utilizar polímero ionizado em substituição ao PE-g-MA para melhorar a interação das misturas como as impurezas da água.
- Estudo de novas aplicações para as misturas, como na utilização como pigmentos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.
- ALCANTARA, A. F. Influência do modo de preparação sobre propriedades de composições BR/SBR com mica. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) Instituto de Macromoléculas- UFRJ, Rio de Janeiro, Outubro 2003.
- 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. Em: 3º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Belo Horizonte, n. 184, 2001.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH. Heavy metals. Standard methods for the examination of water and wastewater, 7ª edição, p. 157-164, 1994.
- ANIRUDHAN, T. S. & RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, p. 116-124, 2006.
- ARAMENDÍA, M. A.; AVILÉS, Y.; BORAU, V.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, J. M.; MORENO, A.; RUIZ, J. R. 1H MAS NMR study of OH groups in the $\text{AlPO}_4/\text{SiO}_2$ system. *React. Kinet. Catal. Lett.*, v. 65, n. 2, p. 207-212, 1998.
- ARAÚJO, A. S.; DINIZ, J. C.; MELO, R. A. A.; SILVA, A. O. S. Síntese e caracterização de aluminofosfatos. 8º Seminário Brasileiro de Catálise, *Trabalhos Técnicos*, v. 2, p. 247-254, 1995.
- ARAÚJO, S. S.; ARAÚJO, P. E. R.; RAPOSO, C. M.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Influência da purificação e organofiliação da argila nas propriedades de nanocompósitos PP/bentonita. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.
- ATKINS, P.W. Physical Chemistry. Oxford University Press, 1994.
- BARROS, M. J. & NOZAKI, J. Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica. *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 736-740, 2002.
- 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, p. 1-4, 2006.
- BAUTISTA, F.M.; CAMPELO, J.M.; GARCÍA, A.; LUNA, D.; MARINAS, J.M.; QUEIRÓS, R.A.; ROMERO, A.A. Influence of acid-base properties of catalysts in the gas-phase dehydration-dehydrogenation of cyclohexanol on amorphous AlPO_4 and several inorganic solids. *Applied Catalysis A: General*, v. 243, p. 93-107, 2003.
- BOLUK, M. Y. & SCHREIBER, H. P. Interfacial Interactions and Mechanical Properties of Filled Polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 40, n. 9/10, 1990.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P. P.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemistry Society*, v. 60, n. 2, p. 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, p. 275-281, 2001.
- CALLAN, J. E.; HESS, W. M.; SCOTT, C. E. Elastomer Blends. Compatibility and Relative Response to Fillers. *Rubber Chemistry and Technology*, p. 814-837, 1971.

- CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, Rio de Janeiro, LTC, 2002, apud REDIGHIERI, K. I. Estudo de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatibilizantes, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRRJ, Seropédica, Fevereiro 2006.
- 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 AlPO_4 Materials. *Chem. Materials*, v. 15, p. 3352-3364, 2003.
- CANEVAROLO Jr., S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2003.
- CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos por argilas e zeólitas naturais, Em: *Semana Científica*, PUC, Campinas, 2003.
- CASTRO, C. M. B. Coagulação e Floculação: Conceitos teóricos e aplicações práticas em estações de tratamento de água para abastecimento público, IPH 214 – Tratamento de Água, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Obras Hidráulicas, p. 1-24, 2005.
- CASTRO, E. G. Híbridos orgânico/inorgânicos formados entre polímeros condutores e géis de polifosfato de alumínio. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- CHEN, J. P. & WU, S. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.280, n. 2, p.334-342, 2004.
- 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, n 22, p.6783-6784, 1979.
- CHUJO, Y. Organic-inorganic hybrid materials. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v.1, p. 806-811, 1996.
- COMMITTEE ON LONG RANGE SOIL AND WATER CONSERVATION. Soil and water quality an agenda for agriculture. *Salts and Trace Elements*, Ed. *National Academy of Science*, v. 10, p. 377-397, 1993.
- CORAN, A. Y. Vulcanization. *Encyclopedia of Polymer and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, second edition, 1989.
- COSTA FILHO, A. P. Síntese e caracterização de nanocompósitos bentonita-ionenos alifáticos com diferentes tamanhos de espaçadores na cadeia polimérica. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Macromoléculas, UFRJ, Rio de Janeiro, Maio 2005.
- COSTA, S. R. R. Caracterização e avaliação catalítica de zeólitas ZSM-5 modificadas. Tese (Doutorado em Engenharia Química) COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1991.
- 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, p. 1-13, 2003.
- DI BERNARDO, L. Filtração Direta Aplicada a Pequenas Comunidades. PROSAB, São Carlos, 2003.
- DI BERNARDO, L. Métodos e técnicas de tratamento de água, ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Santa Catarina, v. 1, 1993.
- DIAS, C. L. P.; SILVA, L. M.; PERES, A. E. C.; VALADÃO, G. E. S., Utilização de Reagentes Auxiliares na Filtragem, *REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto*, v. 57, n. 4, p. 229-234, 2004.
- DIAS, M. S. O. & PEREIRA, J. A. R. Determinação da dosagem ótima de polímeros em sistema de flotação, em escala de laboratório, utilizado no pós-tratamento de efluente de reator UASB da ETE Sideral, Belém/PA.

- ESTEVEES A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; T. TRINDADE. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- FALONE, S. Z. & VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.
- FENG, Q.; LIN, Q.; CONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.278, n. 1, p.1-8, 2004.
- FÉRIS, L. A.; TOCHTROP JUNIOR, E. F.; SANTOS, C. R.; CORRÊA, P. Estudo das alterações de características químicas do solo causadas pela aplicação de um subproduto industrial como micronutriente utilizando plantas como bioindicadores. Em: Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental, Anais de Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental, Brasília, 2004.
- FIGUEIREDO, J. L. & RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- FURTADO, M. Troca iônica elimina metais dos efluentes. *Química e Derivados*, v. 382, p. 45-46, 2000.
- GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 761-767, 2001.
- GENDA, A. Coagulação. PETROBRÁS / REDUC, Rio de Janeiro, 1991.
- GUERREIRO, M. C.; ANASTÁCIO, A. S.; DE LIMA, J. M. Método de estudo da adsorção de triadimenol com micro-colunas de solo e centrifugação. *Química Nova*, v. 27, n 3, p. 499-502, 2004.
- 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 $AlPO_4$ -based nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society* v. 26, p. 1179–1183, 2006.
- HONG, L.; HAN, H.; HA, H.; LEE, J.; KIM, D. Development of Cr-free aluminum phosphate binders and their composite applications, *Composites Science and Technology*, in press, 2006.
- HOTTA, S. & PAUL, D. R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer*, v. 45, p. 7639-7654, 2004.
- ITOH, H.; TADA, A.; HATTORI, H.; TANABE, K. Coadsorption of ammonia and the other bulky bases on aluminum phosphate. *Journal of Catalysis*, v. 115, p. 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, p. 191-195 2003.
- KAPULSKIS, T.A.; DE 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. Em: 6º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, UNICAMP, Campinas, 2005.
- KEARBY, K. 2nd Int. Congr. Catal., Technips, Paris, p.258, 1961.
- KEARBY, K. K. Compositions containing stable aluminum phosphate gel and methods of making and using same. Unites States Patent, 3.342.750, 1 Abril 1965, 19 Setembro 1967.
- KLUG, M.; M. SANCHES, M. N.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; RODRIGUES, C. A. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela n-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear. *Química Nova*, v. 21, n. 4, p. 410-413, 1998.
- KOWATA, E. A.; RIBEIRO, J. T.; TELLES, D. D. Estudo da influência da turbidez e cor declinantes sobre a coagulação de água de abastecimento no mecanismo de adsorção-

- neutralização de cargas. 2º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnologia e IX Expo-Edif, São Paulo, 2000.
- KRIEBEL, G. Alimentação Química: O Problema dos Polímeros. *Água Latino América*, p. 20-23 novembro/diciembre 2002, Disponível em: <<http://www.agualatinoamerica.com>>. Acesso em 27 Julho 2007.
- 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, p. 745-751, 2006.
- LEAL, F. C. T. & LIBÂNIO, M. Estudo da remoção da cor por coagulação química no tratamento convencional de águas de abastecimento. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 7, n. 3, p. 117-128, 2002.
- LEE, S. Y. & ARIS, R. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27 (2) , 207-340, 1985.
- LIBÂNIO, M. Avaliação do Modelo de Argaman & Kaufman na estimativa do desempenho de unidades de floculação aplicadas ao Tratamento das Águas de Abastecimento. ABES , Rio de Janeiro, 1996.
- LIRA, L. M.; Avaliação de sistemas nanoparticulados baseados em bentonita sódica purificada como incrementadores de dissolução em comprimidos preparados por granulação úmida e compressão direta. Dissertação (Mestrado em Ciências) Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas Universidade Federal do Rio de Janeiro , Julho 2004.
- LIVAGE, J. & GANGULLI, D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: a review, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 68, p. 365-381, 2001.
- LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GLUSHKO, O. L.; TIKHONOVA, L. P.; VITAL, J.; FONSECA., S. B. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.242, n. 1-3, p. 151-158, 2004.
- MACÊDO, J. A. B. As Indústrias Farmacêuticas e o Sistema de Gestão Ambiental (SGA). *Revista Fármacos & Medicamentos. Editorial Racine*, p. 46-50, 2000.
- MACHADO Jr., H. F. Alquilação do tolueno com metanol sobre zeólitas modificadas com cátions alcalinos e AIPONS. Tese (Doutorado em Química Orgânica), UFRRJ, Rio de Janeiro, 160p. 1997.
- MANDALIA, T. & BERGAYA, F. Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites – Effect of surfactant/CEC ratio. *Journal of Physics and Chemistry*, v. 67, p. 836-845, 2006.
- MANO, E. B Introdução a Polímeros. Editora Edgard Blücher Ltda,1985.
- MANO, E. B Polímeros como Materiais de Engenharia. Editora Edgard Blücher Ltda,1990.
- MAY, P. H. Economia ecológica – aplicações no Brasil. Ed. Campus, v. 1, p.179, 1995.
- MAZZER, C. & CAVALCANTI, O. A. Introdução à gestão ambiental de resíduos. *Infarma*, v.16, n. 11-12, p. 67-77, 2004.
- McLACHLAN, M. J.; MANNERS I.; OZIN, G. A. New (Inter)Faces: polymers and inorganic materials. *Advanced Materials*, v. 12, p. 675-681, 2000.
- MEDEIROS, L. C. Consumo per capita de resinas plásticas cresceu 5,3% em 2006, Comunicação Abiquim, 18/01/07, SP, 2006, Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>>. Acesso em: 23 Julho 2007,
- MEDEIROS, M. A. C.; PELEGRINI, R.; SOBRINHO, G. D.; ALBUQUERQUE, A. F.; OLIVEIRA, Á. C.; VENDEMIATTI, J. A. S. Química Sanitária e Laboratório de Saneamento. Apostila CESET/UNICAMP, 2002.
- MELLO, C. A. D. & DEBACHER, N. A. Utilização de argila como coagulante no tratamento de águas residuais de minas de carvão. XI Encontro de Química da Região Sul (XI SBQSUL), QA 140, Pelotas, 2003.

- MIOTTO, D. M. M. & MACHADO, N. R. C. F. Utilização de zeólitas modificadas CaX e MgX como adsorventes de compostos orgânicos. *Maringá*, v. 24, n. 6, p. 1627-1635, 2002.
- MONTENEGRO, R. S. P.; ZAPORSKI, J.; RIBEIRO, M. C. M. Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Área de Operações Industriais 1 - Gerência Setorial do Complexo Químico, Relatório Setorial, 2002. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/relato/peadx.pdf>>. Acessado em: 24 Junho 2006.
- MORGADO, A. F. Águas naturais, Apostila de águas naturais, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.
- MORPER, M. R. Combination therapy tackles wastewater toxins. *Chemical Engineering*, v. 15, p. 66-70, 1999.
- NETO, A. Tratamento de Água de Abastecimento, Editora Universidade de São Paulo, São Paulo, 1966.
- NUNES, L.M.; AIROLDI, C. Hidrogenofosfato de titânio lamelar: síntese, troca iônica e intercalação. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 799-807, 2001.
- OLIVEIRA, A. C. & RANGEL, M. C. Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio. *Química Nova*, v. 26, n. 2, p. 170-176, 2003.
- OLIVEIRA, P. J. & SOARES, B. G. Efeito da Compatibilização da Mistura NBR/EVA Sobre sua Morfologia de Fase Co-contínua. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, 2003.
- ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução. Tese (Doutorado, em Ciências) Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo, 2000.
- PASTOR, J. R.; CARVALHO, A. R. P. e ZIBORDI, G. Tratamento Químico para Estações de Tratamento de Água. KURITA DO BRASIL, 2004.
- PAVANELLI, G. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. Nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica: Efeito do peso molecular da matriz no comportamento reológico e na estrutura. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2, p. 8-13, 2007.
- 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.
- PERUZZO, L. C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. Tese (Doutorado em Engenharia Química), UFSC, Florianópolis, 2003.
- PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; CARVALHO, M. B. Potencialidades das argilas com pilares como adsorventes microporosos. 1998. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografia/Monografias1998/AS-169.pdf>>. Acesso em: 1 Agosto 2006.
- PIVELI, R. P. Curso: qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. 2004.
- PYUN, J. & MATYJASZEWSKI, K. Synthesis of nanocomposites organic/inorganic hybrids materials using controlled "living" radical. *Chemistry of Materials*, v.13, p. 3436-3448, 2001.
- QIU, W.; ENDO, T.; HIROTSU, T. A novel Technique for Preparing of Maleic Anhydride Grafted Polyolefins. *European Polymer Journal*, in press, 2005.
- REDIGHIERI, K. I. Estudo de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatibilizantes, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)

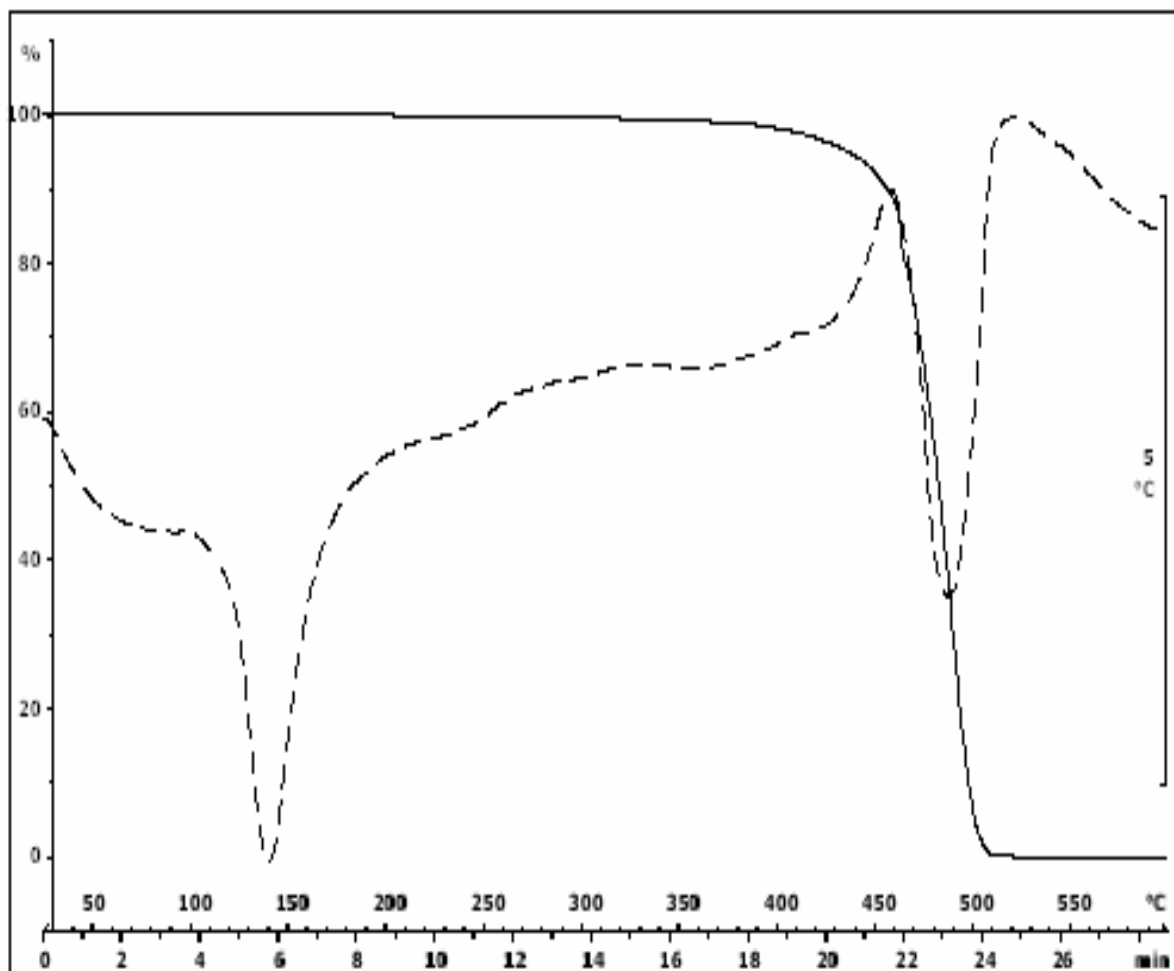
- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRRJ, Seropédica, Fevereiro 2006.
- RIBEIRO, A. M. Craqueamento catalítico de cargas combinadas de polímeros utilizando catalisadores comerciais de FCC. Tese (Mestrado em Engenharia Química), UFRRJ, Seropédica, Fevereiro 2004.
- ROCHA, W. D.; LUZ, J. A. M.; LENA, J. C.; BRUAN-ROMERO, O. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. *Revista Escola de Minas*, v. 59, n. 4, p. 409-414, 2006.
- RODELLA, G. B. Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportados em TiO₂, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; DA SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. *Cerâmica*, v. 50, p. 190-196, 2004.
- ROSSETO, R.; SANTOS, Á. C. M. A.; GALEMBECK, F. Hydrous non-crystalline phosphates: structure, function and a new white pigment. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 17, n. 8, p. 1465-1472, 2006.
- RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- SAHLIT, S. Curso de Engenharia de Meio Ambiente. Petrobrás / Detran, Rio Janeiro, 1990.
- SANCHES, C.; SOLLER-ILLIA, G. J. A. A.; RIBOT, F.; LALOT, T.; MAYER, C. R.; CABUIL, V. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3061-3083, 2001.
- SANTOS FILHO, J. D. & SANTA RITA, E. S. Gerenciamento do resíduo gerado na clarificação de água da RLAM. Monografia (Especialista em Gerenciamento e Tecnologia Ambientais na Indústria), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2002.
- SANTOS, M. A. S. Isoterma de Adsorção. 2003. Disponível em: <<http://www.ufsm.br/juca/adsorção.pdf>>. Acesso em: 13 Agosto 2006.
- SCHOENHALS, M. Avaliação da eficiência do processo de flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Fevereiro 2006.
- SENA, R. F. Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Fevereiro 2005.
- SENGER, A. M. A. Tratamento de efluente das indústrias de beneficiamento de pedras preciosas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- SILVA, R. R.; CZUBINSKI, F. F.; CROCHEMORE, L.; JUNIOR, E. F. T.; FÉRIS, L. A. Estudo de aplicação de um resíduo líquido industrial à base de alumínio como reagente coagulante. *Revista de Iniciação Científica da ULBRA*, n.3, p. 101-108, 2004.
- SILVA, T. S. S. Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto, Dissertação (Mestrado em Saúde Pública), Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro 1999.
- 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, H. M.; MORGADO, A. F.; DANTAS, C. A. F.; PEREIRA, N. C.; CAMPREGHER, N. Teste de Jarros, Florianópolis, 2004.

- SOARES, J. L. Desenvolvimento de Novos Adsorventes e Processos Híbridos em Reforma Catalítica por Vapor de Água. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Santa Catarina, Fevereiro 2003.
- SOUSA, K. S. Síntese e caracterização termoquímica de materiais híbridos inorgânicos-orgânicos de sílica gel e ácido tioglicólico. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, Março 2005.
- SPINELLI, V. A. Quitosana, Polieletrólito Natural para Tratamento de Água Potável. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), PPGEA/UFSC, Florianópolis, 2001.
- TANAKA, H. & CHIKAZAWA, M. Modification of amorphous aluminum phosphate with alkyl phosphates. *Materials Research Bulletin* v. 35, p. 75–84, 2000.
- THENG, B. K. G. Formation and properties of clay-polymer complexes, Elsevier, New York, 1979.
- TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 4, p. 228-239, 2002.
- VERANI, L. H. W.; DIAS, W.; HICKEL, R. Teste dos Jarros. Química Tecnológica Geral B, ENQ/UFSC, 1982.
- VIANNA, M. R. Hidráulica Aplicada às Estações de Tratamento de Água. Imprimatur, Artes Ltda, Rio de Janeiro, 1997.
- WESSLER, R. A.; AMORIM, S.; CAVALLI, V. Estudo da viabilidade técnica e econômica da utilização de um polímero orgânico natural catiônico em substituição ao sulfato de alumínio convencionalmente utilizado em Estações de Tratamento de Água (ETA'S). Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto de Blumenau (SAMAE), 2003.
- WIJZEN, F.; KOCH, B.; ROCHA, J.; ESCULCAS, A.; LIÉGEOIS-DUYCKAERTS, M.; RULMONT, A. Texture and structure of amorphous co-precipitated silica-aluminum phosphate catalyst supports. *Journal of Catalysis*, v. 177, p. 96–104, 1998.
- YANO, S. & HIROSE, S. Dynamic Viscoelasticity of Isoprene Rubber Reinforced with Short Cellulose Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 40, n. 5/6, 1990.
- YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWY, T.; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 235, n 1-3, p.153-163, 2003.

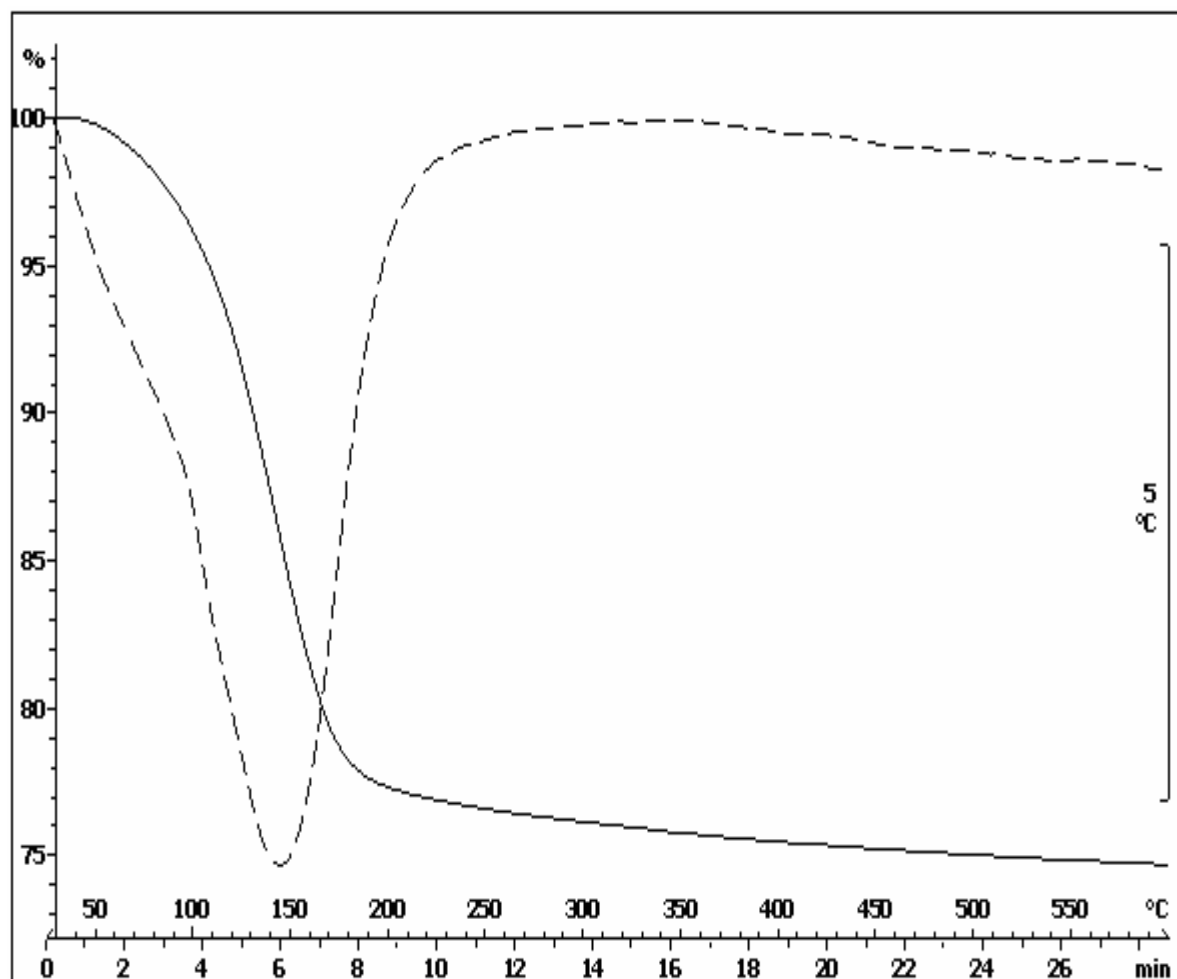
8 ANEXOS

- Anexo A- Curva Termogravimétrica do PE-*g*-MA.
- Anexo B- Curva Termogravimétrica do AlPO₄.
- Anexo C- Curva Termogravimétrica do AlPO₄-Fe.
- Anexo D- Curva Termogravimétrica do AlPO₄/PE-*g*-MA 50 A.
- Anexo E- Curva Termogravimétrica do AlPO₄/PE-*g*-MA 50 X.
- Anexo F- Curva Termogravimétrica do AlPO₄/PE-*g*-MA 70 A.
- Anexo G- Curva Termogravimétrica do AlPO₄/PE-*g*-MA 70 X.
- Anexo H- Curva Termogravimétrica do AlPO₄/PE-*g*-MA 90 A.
- Anexo I- Curva Termogravimétrica do AlPO₄/PE-*g*-MA 90 X.
- Anexo J- Curva Termogravimétrica do AlPO₄-Fe/PE-*g*-MA 50 A.
- Anexo L- Curva Termogravimétrica do AlPO₄-Fe/PE-*g*-MA 50 X.
- Anexo M- Curva Termogravimétrica do AlPO₄-Fe/PE-*g*-MA 70 A.
- Anexo N- Curva Termogravimétrica do AlPO₄-Fe/PE-*g*-MA 70 X.
- Anexo O- Curva Termogravimétrica do AlPO₄-Fe/PE-*g*-MA 90 A.
- Anexo P- Curva Termogravimétrica do AlPO₄-Fe/PE-*g*-MA 90 X.

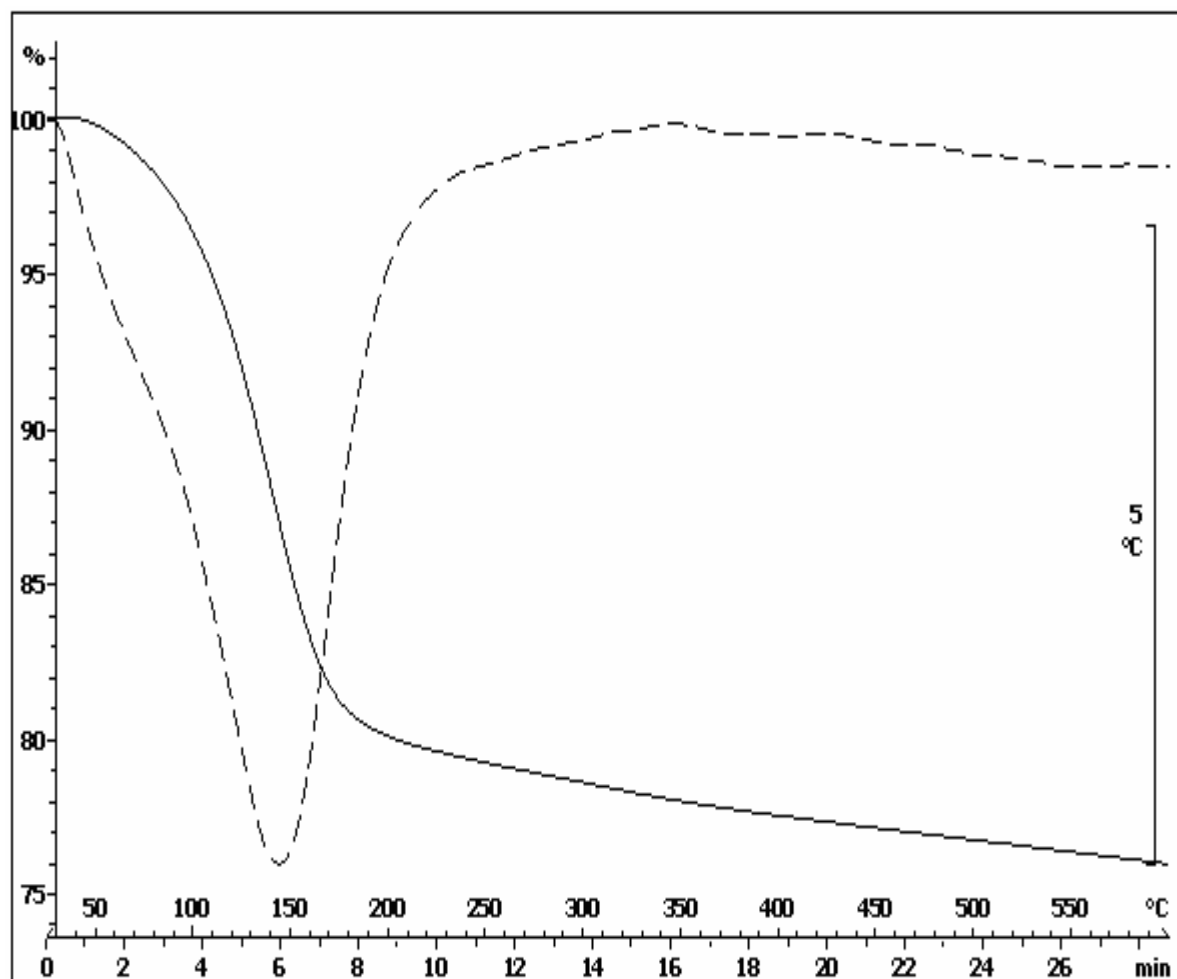
Anexo A. Curva Termogravimétrica do PE-g-MA.



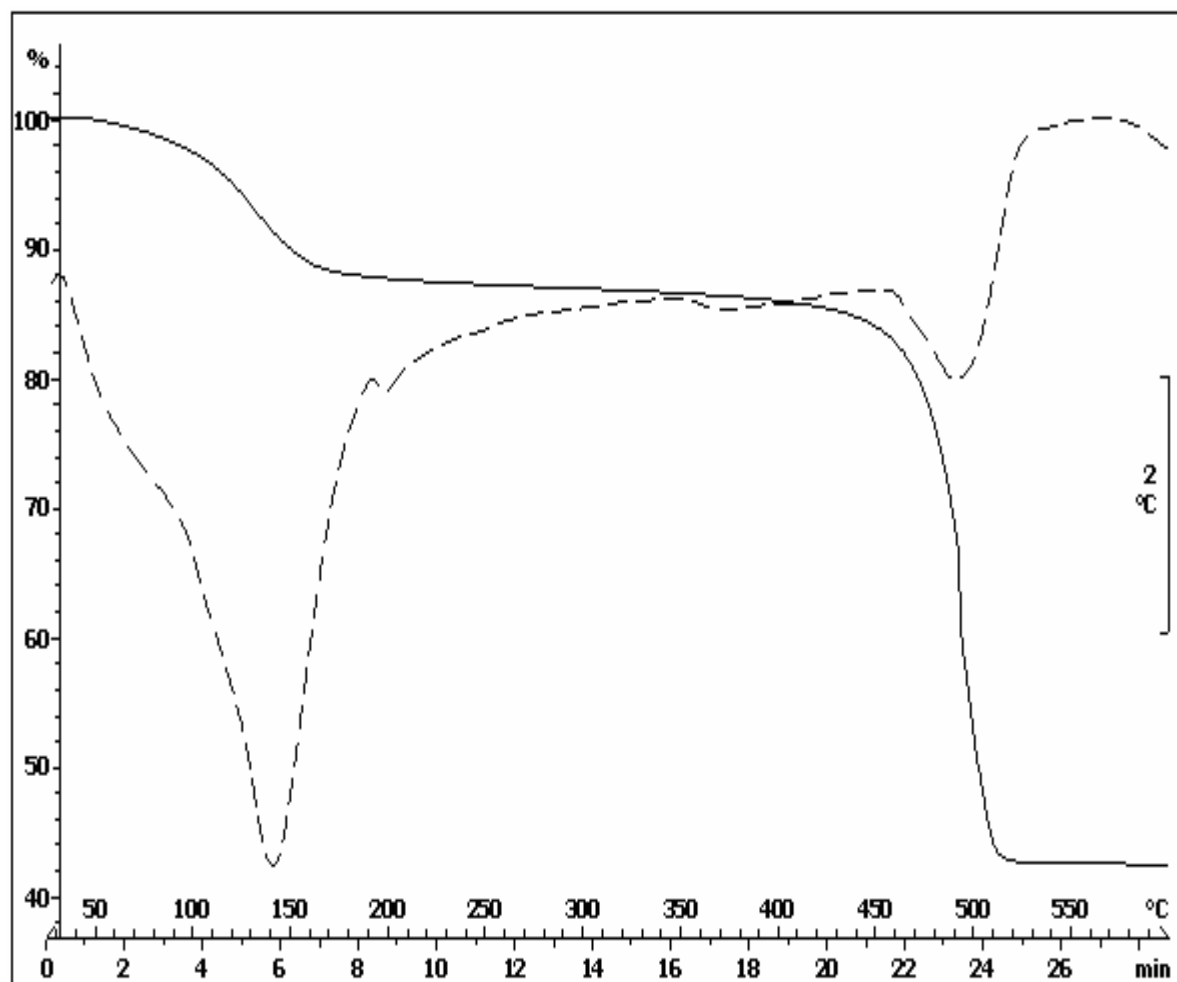
Anexo B. Curva Termogravimétrica do AlPO_4 .



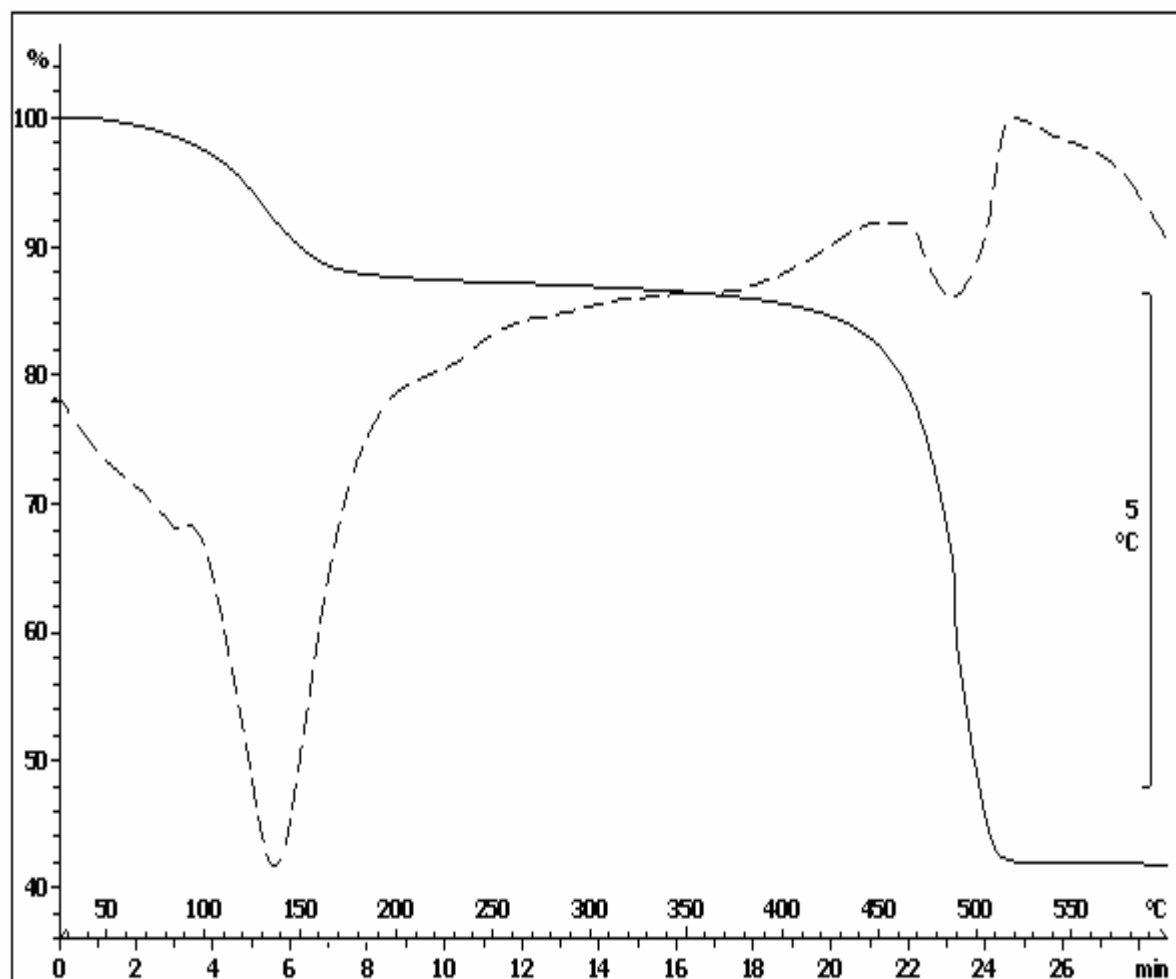
Anexo C. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4\text{-Fe}$.



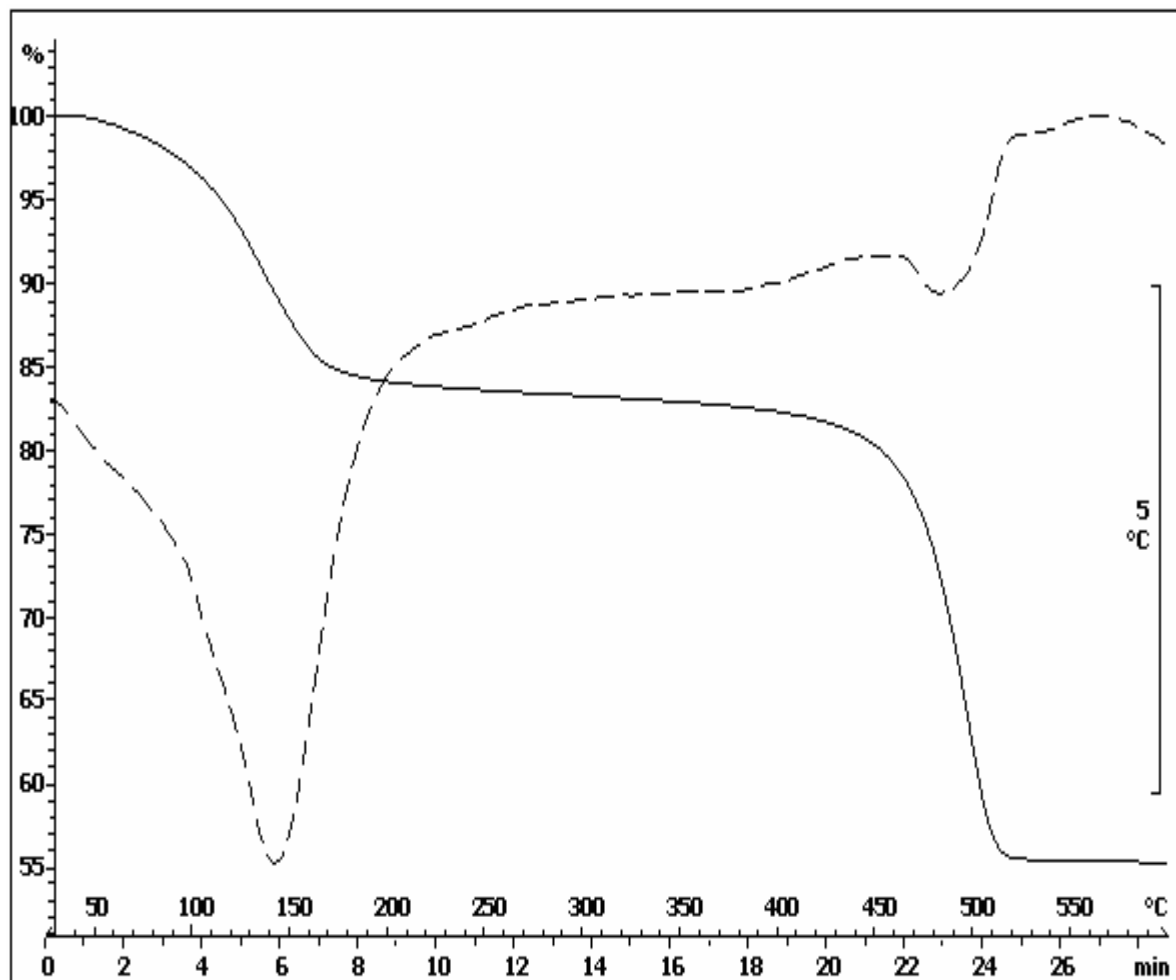
Anexo D. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 50 A.



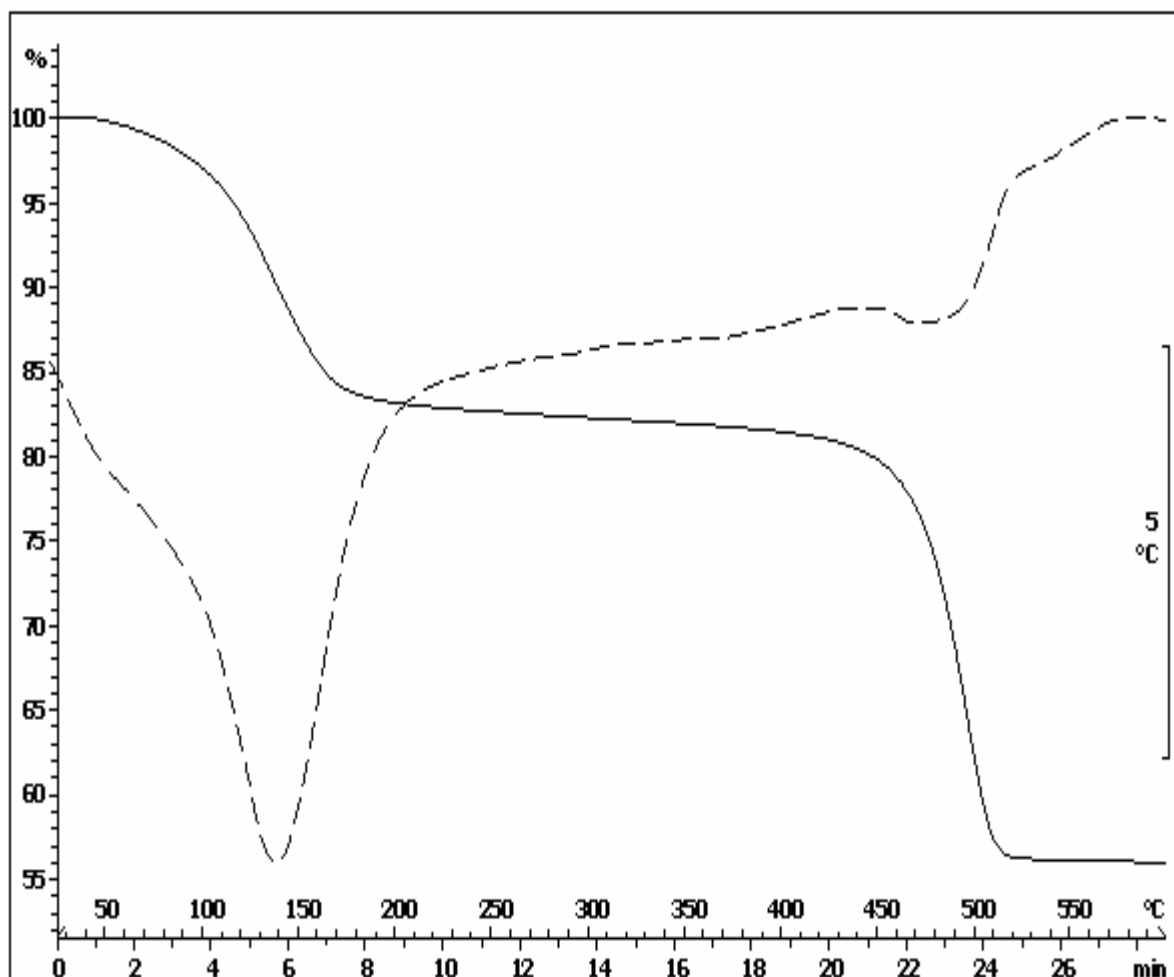
Anexo E. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 50 X.



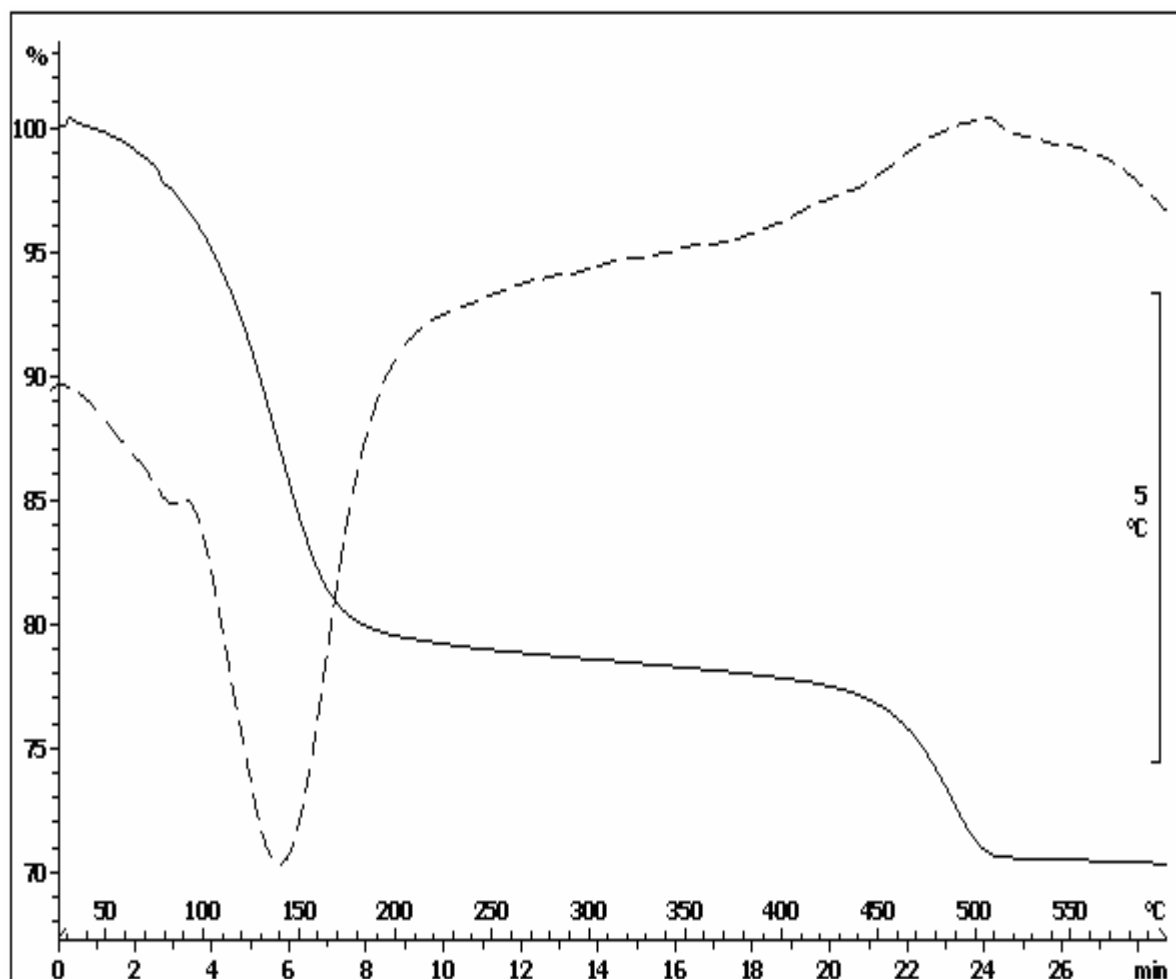
Anexo F. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 70 A.



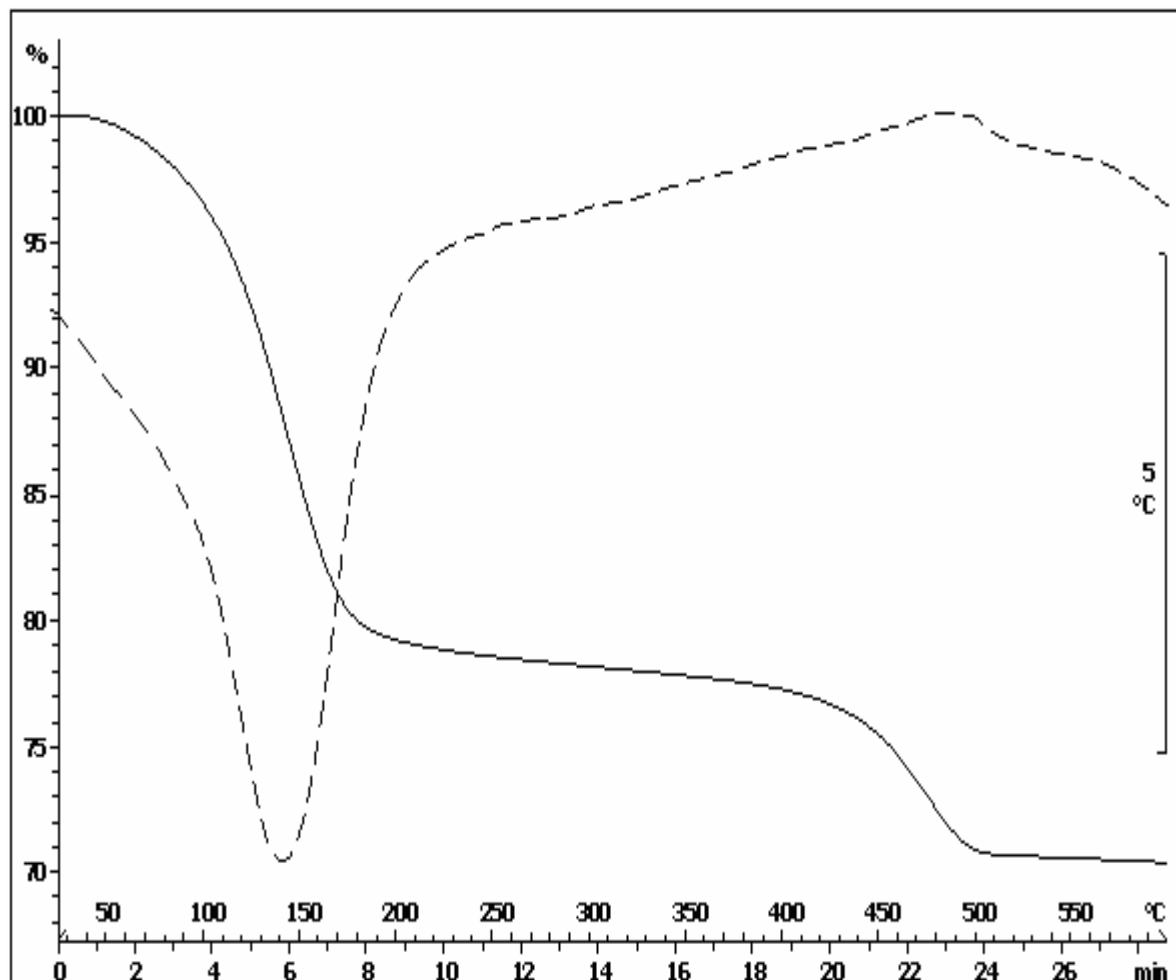
Anexo G. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 70 X.



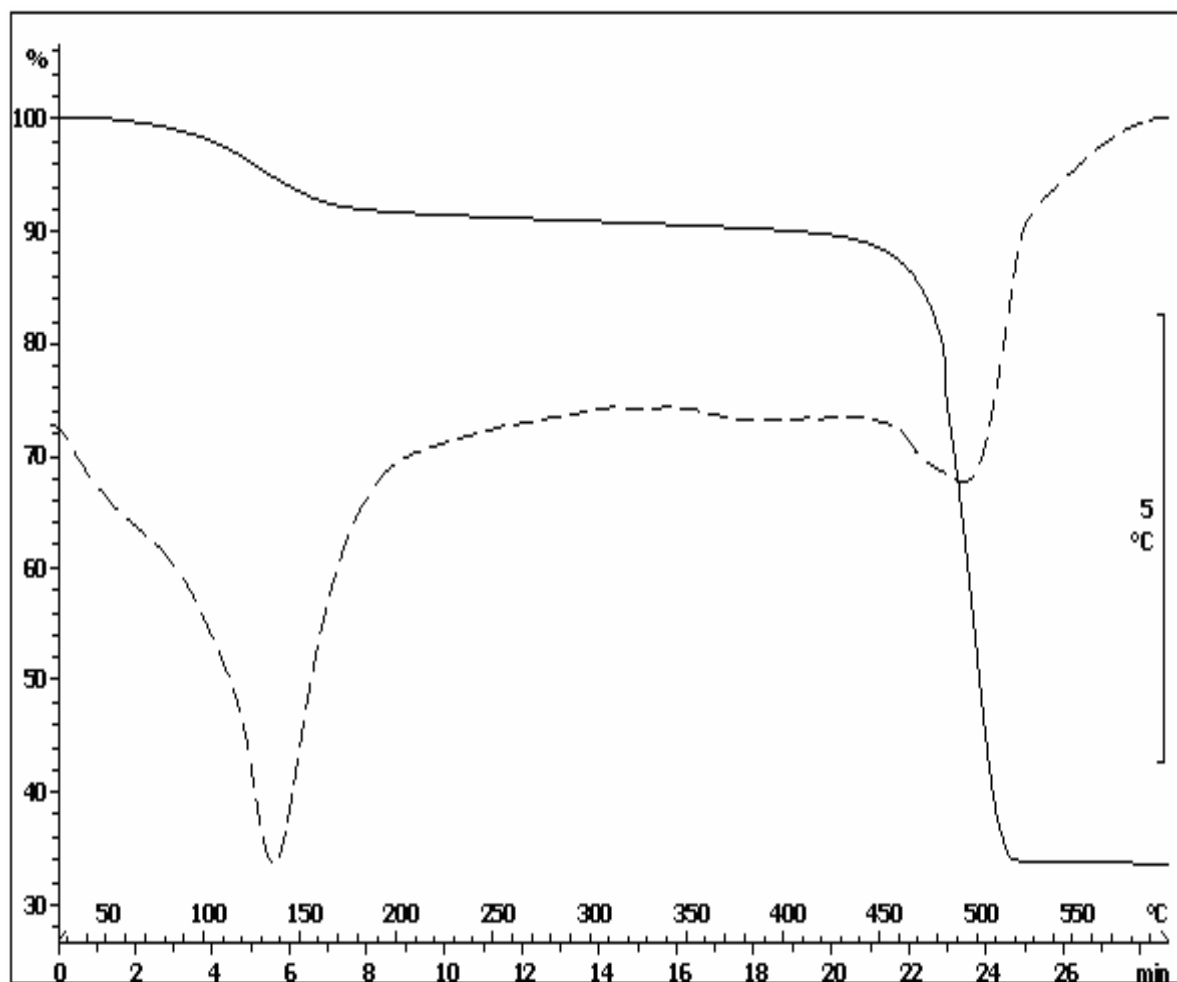
Anexo H. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 90 A.



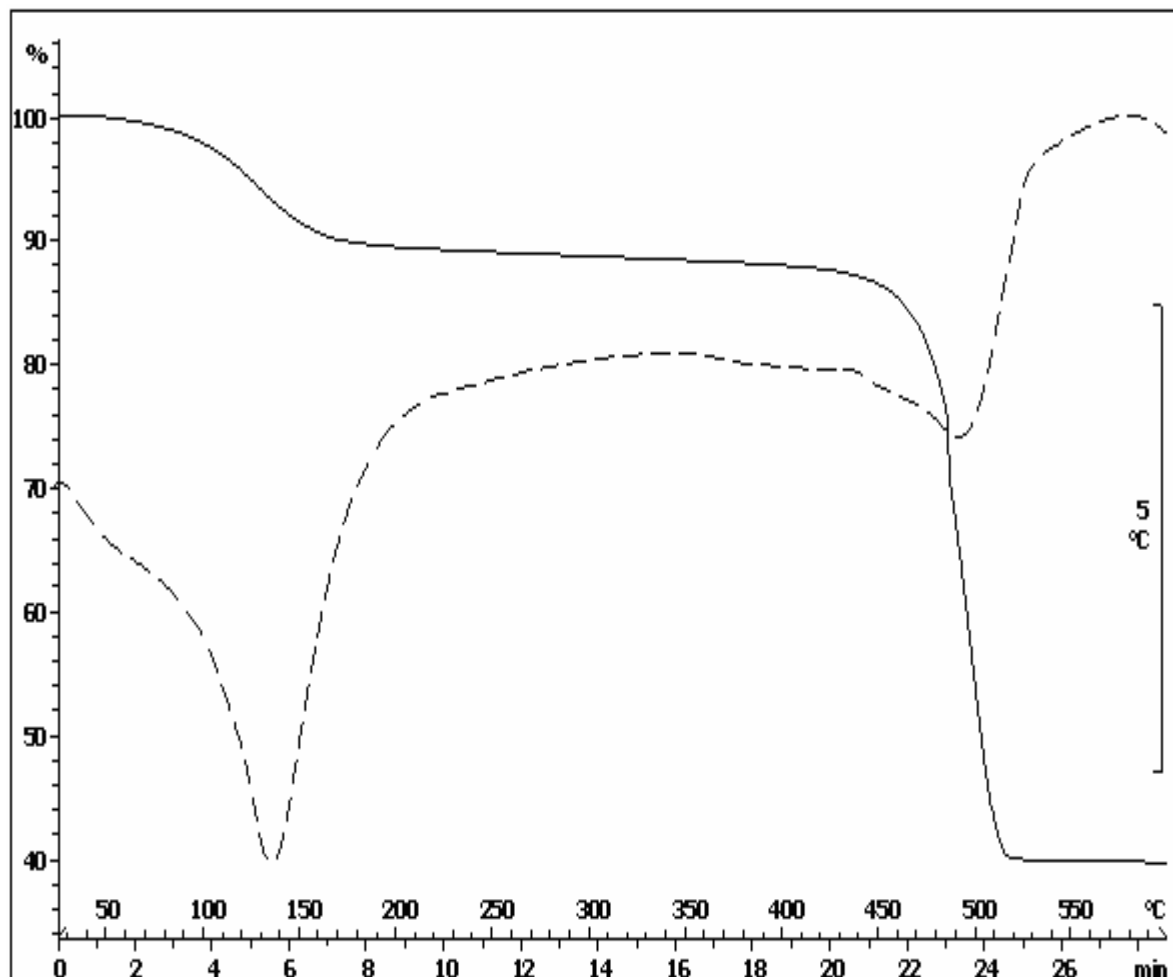
Anexo I. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4/\text{PE-g-MA}$ 90 X.



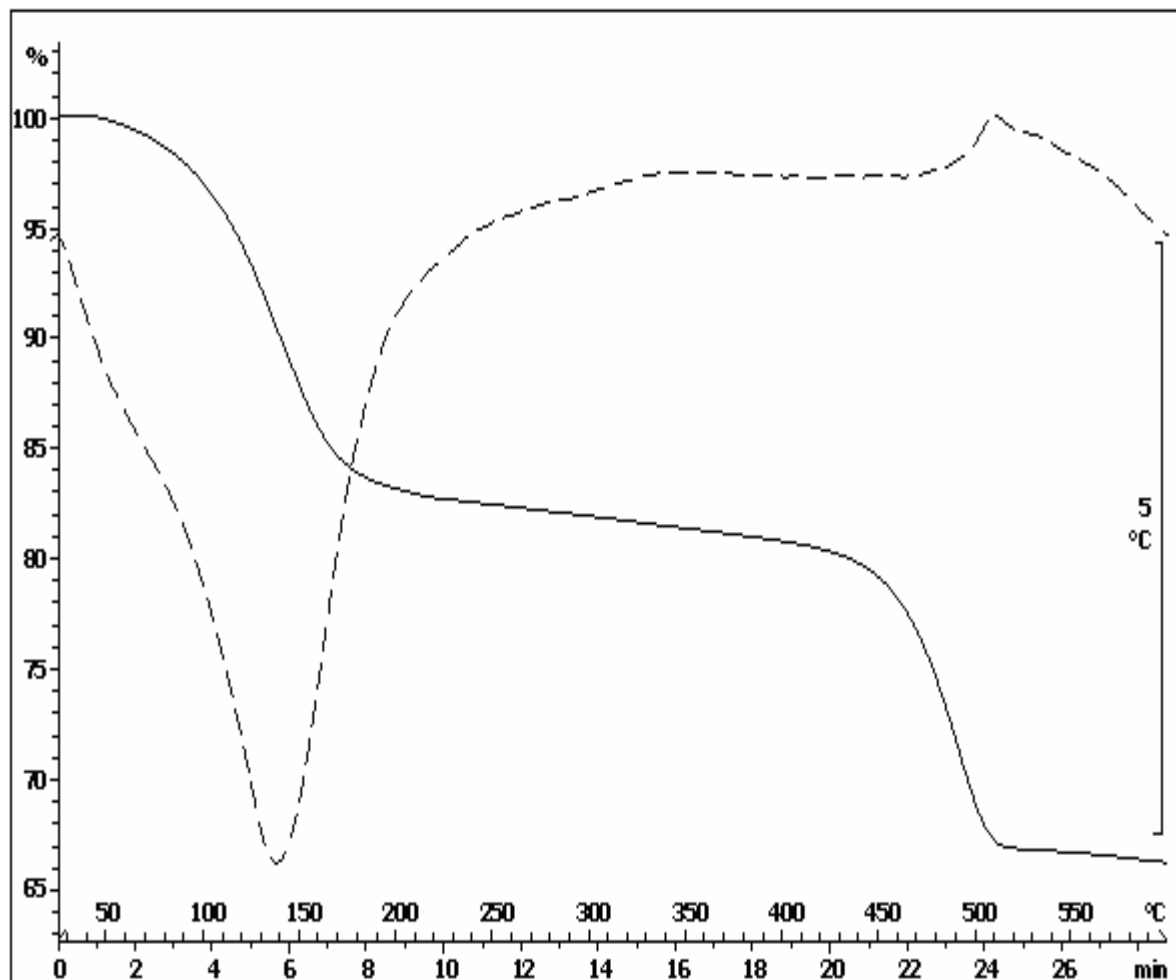
Anexo J. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ 50 A.



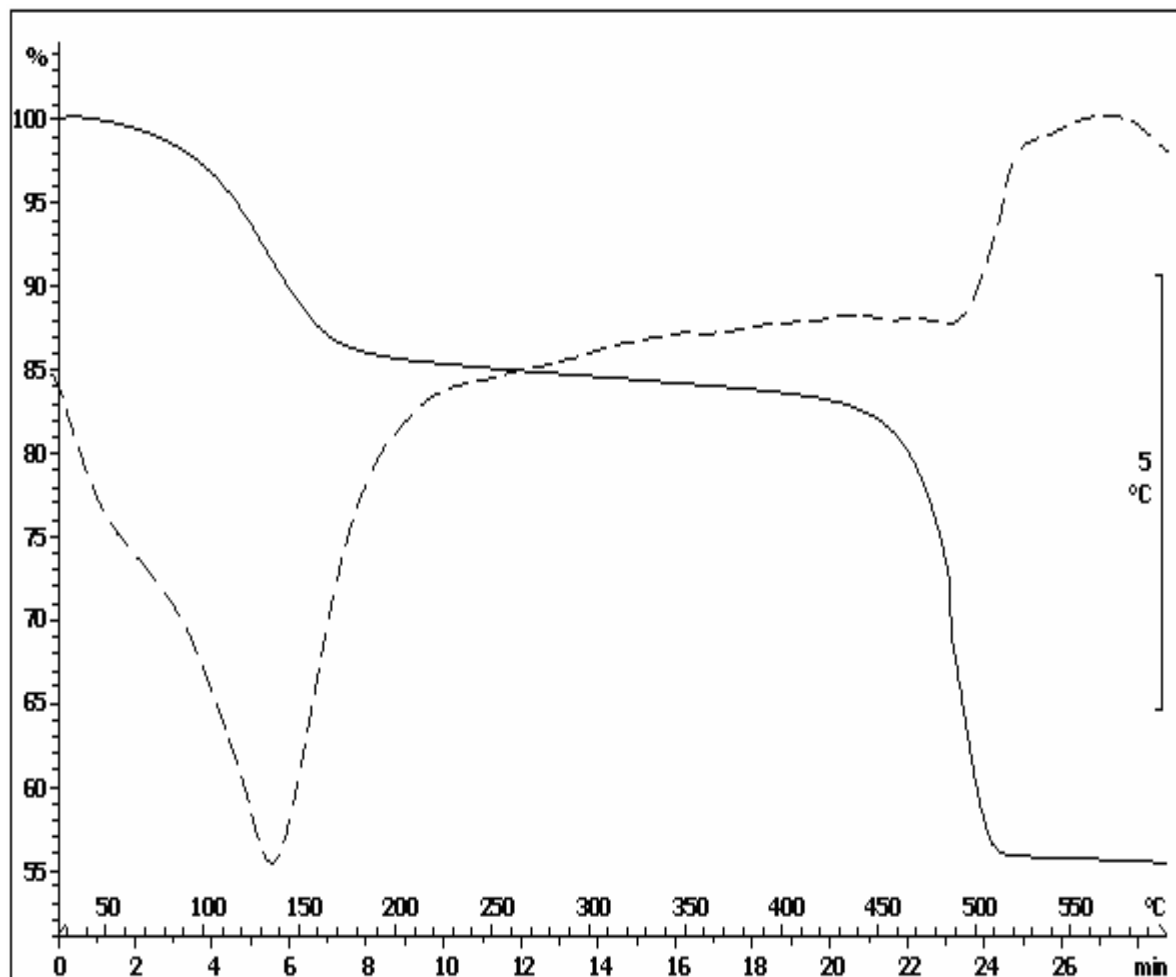
Anexo L. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA 50 X}$.



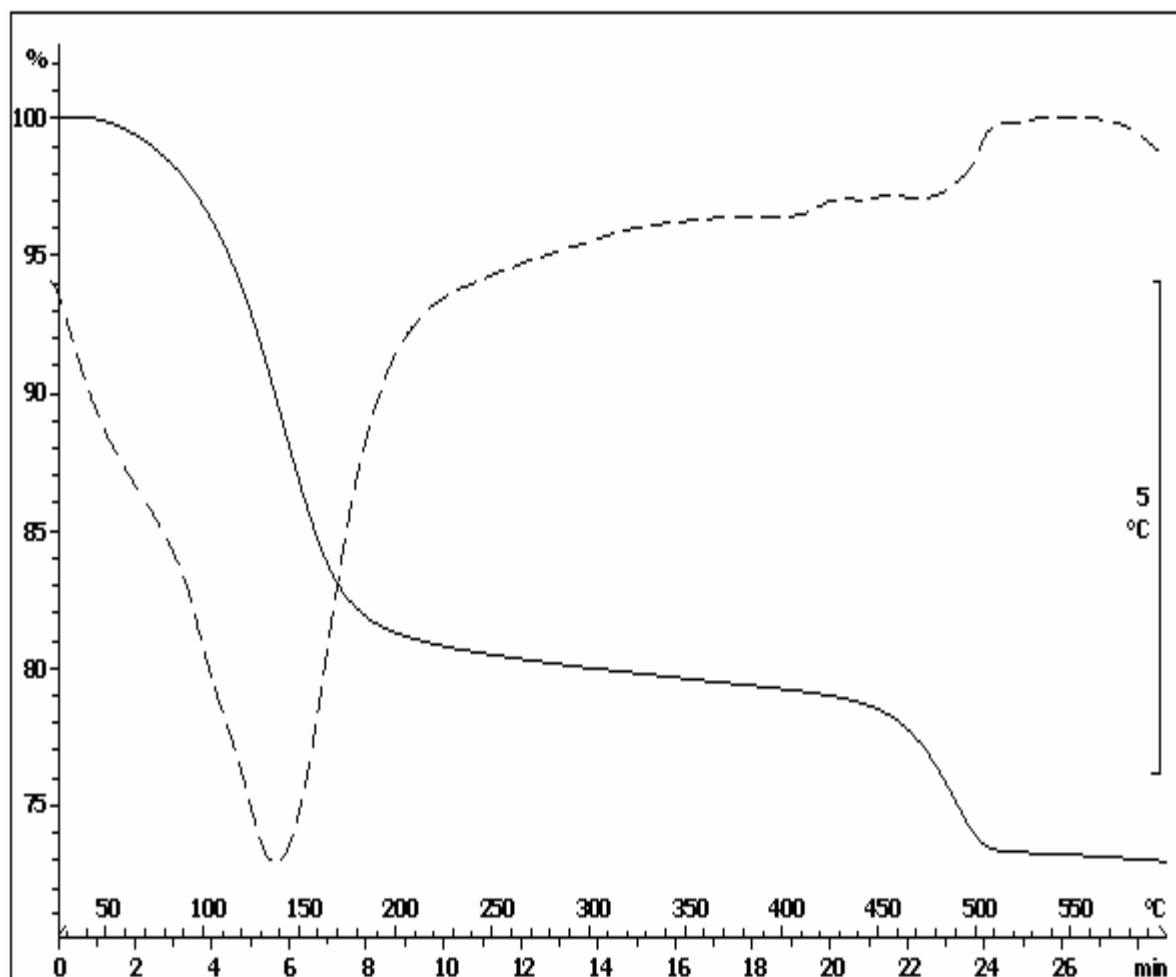
Anexo M. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ 70 A.



Anexo N. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ 70 X.



Anexo O. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ 90 A.



Anexo P. Curva Termogravimétrica do $\text{AlPO}_4\text{-Fe/PE-g-MA}$ 90 X.

