



**RAPHAELA DO VALE BARACHO**

**FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA COM  $\alpha$  e  $\gamma$ -  
CICLODEXTRINAS E SUA APLICAÇÃO NA  
ÁREA AMBIENTAL**

**LAVRAS - MG**

**2013**

**RAPHAELA DO VALE BARACHO**

**FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA COM  $\alpha$  e  $\gamma$ -CICLODEXTRINAS E  
SUA APLICAÇÃO NA ÁREA AMBIENTAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Luciana de Matos Alves Pinto

**LAVRAS - MG**

**2013**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca da UFLA**

Baracho, Raphaela do Vale.

Funcionalização da sílica com  $\alpha$  e  $\gamma$ -ciclodextrinas e sua aplicação na área ambiental / Raphaela do Vale Baracho. – Lavras : UFLA, 2013.

69 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Luciana de Matos Alves Pinto.

Bibliografia.

1. Descontaminação ambiental. 2. Corante têxtil. 3. Corantes sintéticos. 4. Adsorção. 5. Remoção. 6. Efluentes têxteis. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 541.33

**RAPHAELA DO VALE BARACHO**

**FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA COM  $\alpha$  e  $\gamma$ -CICLODEXTRINAS E  
SUA APLICAÇÃO NA ÁREA AMBIENTAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 26 de abril de 2013.

Dr. Paulo Sérgio Castilho Preté UFLA

Dra. Josefina Aparecida de Souza UFLA



Dra. Luciana de Matos Alves Pinto

Orientadora

**LAVRAS - MG**

**2013**

*Aos meus amados pais, José Baracho e Maria Rita, que me ensinaram a ter honestidade e dignidade em qualquer momento da vida, seja ele bom ou ruim, para que assim eu nunca precisasse passar por cima de ninguém para subir na vida.*

*Ao meu padrinho Renato (in memoriam), que partiu deste mundo sem ter tido a esperança de uma vida melhor e mais digna, mas se faz presente na essência de todos que o amaram e amam.*

*À minha tia Sônia (segunda mãe), que me levava para os bailes na minha adolescência e sempre me confortou com um conselho, uma piada ou puxão de orelha.*

*À minha comadre e prima Paula, que é como se fosse mais irmã do que prima. Aos meus familiares, que acompanharam todas as minhas dificuldades, vitórias e derrotas, que choraram comigo nas horas tristes, mas que fazem sempre questão de me aplaudir a cada conquista.*

*Ao meu marido, Marcelo, pelos oito anos de cumplicidade, confidências e amor sincero.*

*Em especial, ao meu filho, Raul, que é por quem sempre terei forças para continuar.*

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pelo dom da vida e da escolha.

Aos meus pais, José Baracho e Maria Rita, por não me desampararem nos momentos de indecisão e por me apoiarem sempre, fazendo qualquer tipo de esforço e sacrifício para sempre estarem ao meu lado.

Ao meu irmão Nilo, que financiou meus estudos por vários anos, com incondicional amor.

Ao meu marido, Marcelo, que sempre me deu força nas horas difíceis, me aconselhando e não me deixando desistir nunca, mesmo nos dias em que perdi noites de sono para estudar ou terminar algum trabalho.

Ao meu filho, Raul, que alegrou meus dias desde o momento em que foi concebido, me dando forças para ir cada dia mais longe.

À minha orientadora, Luciana de Matos Alves Pinto, por ter me aceitado como mestranda na área de Bioquímica Ambiental e por ter me dado a oportunidade de desenvolver este trabalho.

À doutoranda, comadre e amiga-irmã Aline Tirelli, simplesmente por ser essa pessoa maravilhosa que eu amo tanto, sempre presente nas horas mais complicadas e difíceis da minha vida, pela amizade verdadeira acima de tudo.

Ao mestrando Lucas Bragança de Carvalho, que sempre me socorreu nas horas de desespero e sempre teve paciência e disponibilidade incondicional comigo e com meu trabalho.

À Jéssica Moreira Andrade, pela ajuda indispensável na execução deste trabalho, pelas risadas, desabafos, incentivo e pelas “seguradas de barra” durante os proclamas do meu casamento.

À madrinha Maria Luiza, a quem tanto estimo, pela amizade verdadeira e exemplo de esforço e determinação.

Aos colegas do Laboratório de Bioquímica: Vinícius, Samira, Ana Paula, Tamara, Mariene, Mayara, Pricila, Valquíria, Luciana, Jéssica Boreli, Fabíola, Juliana, Rodrigo, Biju, todos os outros e à querida Xulita, pelas dicas de laboratório e de utilização de aparelhos.

Aos professores doutores Paulo Sérgio Castilho Preté e Josefina Aparecida de Souza, por terem aceitado o convite para participar da banca examinadora.

Aos professores(as) do curso de Química, que participaram da minha história durante a graduação e a pós-graduação e que, hoje, se tornaram meus amigos(as).

Ao pessoal do “bloquinho”, especialmente ao Joalis, que sempre me deu atenção, conselhos e me fez dar risada em momentos difíceis.

Ao pessoal da Pós-Graduação, especialmente à Shirley, por toda ajuda (que não foi pouca), pelos esclarecimentos e amizade.

À FAPEMIG, pela bolsa concedida, visto que foi muito bem utilizada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela oportunidade de realizar o mestrado.

A todos meus familiares que, direta ou indiretamente, me ajudaram no decorrer desta árdua caminhada.

Enfim, a todos os meus amigos, colegas e pessoas especiais que acompanharam todo o meu esforço e dedicação, torcendo sempre pelo meu sucesso, deixo aqui o meu muito obrigada!

## RESUMO

A modificação química da sílica gel tem recebido bastante atenção nos últimos tempos, visto que suas aplicações têm sido muito direcionadas a processos de adsorção e descontaminação ambiental. Com isso, a poluição química proveniente de despejos industriais e residenciais tem ameaçado os recursos hídricos disponíveis ao meio ambiente. A combinação entre as propriedades da sílica e das ciclodextrinas (CDs) possibilita a aplicação de ambas em processos de adsorção de corantes têxteis, pois estes efluentes coloridos contêm substâncias nocivas aos ecossistemas aquáticos, já que a pigmentação da água suprime a penetração da luz solar, reduzindo a atividade fotossintética. Neste trabalho propôs-se a preparação de materiais híbridos à base de sílica e de ciclodextrinas para aplicação como matriz no tratamento de efluentes. A funcionalização da CD à superfície da sílica foi realizada sob refluxo, por meio da utilização do ácido cítrico como agente ligante e do xilol como solvente. O material obtido foi caracterizado por métodos espectroscópicos, termogravimétricos, difratometria de raios x e análise elementar. A eficiência do produto na remoção de corante em meio aquoso foi avaliada tendo como molécula modelo o azul de metileno. Constatou-se que excelentes resultados de adsorção foram obtidos em ampla faixa de pH, tanto para a  $\alpha$  quanto para a  $\gamma$ -CDSI. A adsorção do azul de metileno foi monitorada por meio de isotermas de solubilidade que indicaram uma boa capacidade máxima de adsorção, tanto para o material  $\alpha$ -CDSI ( $q_{\text{máx}}=201,613 \text{ mg g}^{-1}$ ) quanto para o  $\gamma$ -CDSI ( $q_{\text{máx}}=222,941 \text{ mg g}^{-1}$ ) e cinéticas de adsorção que indicaram propriedades adsorventes bem interessantes para esses materiais, apontando a eficiência do processo em um curto intervalo de tempo. Por meio de um ajuste não linear, o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos materiais produzidos foi o modelo de Langmuir, o qual apresentou os melhores coeficientes de correlação ( $r^2$ ). Os resultados obtidos mostraram que os materiais produzidos à base de ciclodextrinas têm potencial elevado para substituir outros adsorventes nos processos de remoção de corantes têxteis em solução aquosa, devido à facilidade na obtenção e de suas boas propriedades adsorptivas.

Palavras-chave: Ciclodextrinas. Descontaminação ambiental. Corante têxtil.

## ABSTRACT

The chemical modification of silica gel has received a great deal of attention lately, since its applications have been much directed towards processes of adsorption and environmental decontamination. Moreover, the chemical pollution coming from industrial and home wastes has endangered the water resources available to the environment. The combination between the properties of silica and cyclodextrins (CDs) enables the application of both in the processes of textile dyes adsorption, for these colored effluents contain substances harmful to the aquatic ecosystems, since the water pigmentation suppresses the penetration of sunlight, reducing the photosynthetic activity. The preparation of hybrid silica-and-cyclodextrin-based materials for application as a matrix in the effluent treatment is proposed in this work. The functionalization of CD to the silica surface was performed under reflux using citric acid as a binding agent and xylol as a solvent. The obtained material was characterized by spectroscopic, thermogravimetric, x-ray diffractometry and elementary analysis methods. The efficiency of the product in removing dye in aqueous medium was evaluated having methylene blue as the model molecule. The attainment of excellent results of adsorption was found in broad pH range for both  $\alpha$ - and  $\gamma$ -CDSI materials. The adsorption of methylene blue was monitored by means of solubility isotherms which pointed out a good maximum adsorption capacity for both  $\alpha$ -CDSI ( $q_{\text{máx}}=201.613 \text{ mg g}^{-1}$ ) and  $\gamma$ -CDSI ( $q_{\text{máx}}=222.941 \text{ mg g}^{-1}$ ) materials and adsorption kinetics which showed quite interesting adsorbent properties for those materials, pointing out the efficiency of the process in a short time interval. By means of a non-linear adjustment, the isotherm model which best adjusted to the produced materials was the Langmuir adsorption model, which presented the best correlation coefficients ( $r^2$ ). The obtained results showed that the materials produced on the basis of cyclodextrins have a high potential to replace other adsorbents in the processes of textile dyes removal in aqueous solution due to the ease in the attainment and because of their good adsorption properties.

Keywords: Cyclodextrins. Environmental decontamination. Textile dye.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química da $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ -CD, formadas por 6, 7 e 8 monômeros de glicose (RAMA et al., 2005).....	19
Figura 2	Representação esquemática da formação do complexo de inclusão entre uma CD e o p-xileno (MARTINS; VEIGA, 2002).	21
Figura 3	Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque, os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3) (PRADO; FARIA; PADILHA, 2005) .....	24
Figura 4	Representação química da molécula modelo do corante azul de metileno (3,7-bis dimetilamino).....	26
Figura 4	Espectros da região do infravermelho das amostras de ácido cítrico (AC), $\alpha$ -CD, sílica gel (Si) e $\alpha$ -CDSI .....	37
Figura 5	Espectros da região do infravermelho das amostras ácido cítrico (AC), $\gamma$ -CD, sílica (Si) e $\gamma$ -CDSI. ....	39
Figura 6	Difratograma de raios X obtido para os precursores ácido cítrico (A), $\gamma$ -CD (B), $\alpha$ -CD (C) e sílica (D) e para os materiais sintetizados $\alpha$ -CDSI (E), $\gamma$ -CDSI (F) .....	40
Figura 5	Curvas termogravimétricas para as amostras de sílica gel, $\alpha$ -CDSI, $\alpha$ - CD e ácido cítrico.....	41
Figura 6	Curvas TG e DTA para a amostra $\alpha$ -CDSI.....	43
Figura 7	Curvas termogravimétricas para as amostras de sílica gel, $\gamma$ -CDSI, $\gamma$ - CD e ácido cítrico.....	44
Figura 8	Curvas TG e DTA para a amostra de $\gamma$ -CDSI.....	45
Figura 9	Cinética de adsorção do AM (50 mg L <sup>-1</sup> ) para o composto $\alpha$ -CDSI, em que se observam concentração do corante (.) e porcentagem de remoção (°).....	47
Figura 10	Cinética de adsorção do AM (50 mg L <sup>-1</sup> ) para o composto $\gamma$ -CDSI, em que se observam concentração do corante (▪) e porcentagem de remoção (°).....	48
Figura 11	Efeito do pH na remoção de AM por $\alpha$ -CDSI .....	49
Figura 12	Efeito do pH na remoção de AM por $\gamma$ -CDSI.....	50
Figura 13	Modelo isotérmico de Langmuir para $\alpha$ -CD suportada em sílica gel.....	51
Figura 14	Modelo isotérmico de Freundlich para $\alpha$ -CD suportada em sílica gel.....	51
Figura 15	Modelo isotérmico de Langmuir para $\gamma$ -CD suportada em sílica gel.....	52
Figura 16	Modelo isotérmico de Freundlich para $\gamma$ -CD suportada em sílica gel.....	52

Figura 17	Isoterma de adsorção do azul de metileno em $\alpha$ -CDSI, em sistema com agitação constante .....	54
Figura 18	Isoterma de adsorção do azul de metileno em $\gamma$ -CDSI, em sistema com agitação constante .....	54
Figura 19	Isotermas de adsorção para o azul de metileno em $\alpha$ -ciclodextrina suportada em sílica, nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C.....	56
Figura 20	Isotermas de adsorção para o azul de metileno em $\gamma$ -ciclodextrina suportada em sílica, nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C.....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Análise elementar dos precursores $\alpha$ e $\gamma$ -CD e dos materiais sintetizados $\alpha$ e $\gamma$ -CDSI.....	46
Tabela 2	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a reação de adsorção de AM em $\alpha$ e $\gamma$ -CDSI .....	55
Tabela 3	Parâmetros calculados para as isotermas de Langmuir e Freundlich, para o processo de adsorção de AM em $\alpha$ e $\gamma$ -CDSI, a 25 °C.....	57
Tabela 4	Parâmetros calculados para as isotermas de Langmuir e Freundlich, para o processo de adsorção de AM em $\alpha$ e $\gamma$ -CDSI, a 35 °C.....	57
Tabela 5	Parâmetros calculados para as isotermas de Langmuir e Freundlich, para o processo de adsorção de AM em $\alpha$ e $\gamma$ -CDSI, a 45 °C.....	57

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Propiedades físico-químicas das ciclodextrinas (DEL'VALLE, 2004).....	20
----------	---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS

AC	ácido cítrico
AM	azul de metileno
CDs	ciclodextrinas
$\alpha$ -CD	alfa ciclodextrina
$\beta$ -CD	beta ciclodextrina
$\gamma$ -CD	gama ciclodextrina
CDSI	ciclodextrina funcionalizada em sílica
DRX	difratometria de raios X
TGA	análise termogravimétrica
DTA	análise termogravimétrica diferencial
IV	infravermelho
Si	sílica

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1	Ciclodextrinas.....	17
2.2	Complexos de inclusão.....	20
2.3	Sílica gel.....	23
2.4	Efluentes têxteis.....	25
2.5	Adsorção.....	27
2.6	Modelos de isotermas para adsorção do AM em $\alpha$ e $\gamma$ -CDSI.....	29
3	OBJETIVO GERAL.....	31
3.1	Objetivos específicos.....	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1	Funcionalização da sílica com $\alpha$ e $\gamma$ -ciclodextrinas.....	32
4.2	Caracterização dos materiais.....	32
4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	32
4.2.2	Difratometria de raios X.....	33
4.2.3	Análise termogravimétrica.....	33
4.2.4	Análise elementar.....	33
4.3	Estudos de adsorção.....	33
4.3.1	Remoção do corante AM de solução aquosa.....	34
4.3.1.1	Cinética de adsorção do AM em $\alpha$ -CDSI e $\gamma$ -CDSI.....	34
4.3.1.2	Efeito do pH.....	34
4.3.1.3	Modelos de isotermas para adsorção do AM em $\alpha$ -CDSI e $\gamma$ -CDSI.....	35
4.3.1.4	Isotermas de adsorção do AM em $\alpha$ -CDSI e $\gamma$ -CDSI.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1	Caracterização dos materiais.....	37
5.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	37
5.1.2	Difratometria de raios X.....	39
5.1.3	Análise termogravimétrica.....	40
5.1.4	Análise elementar.....	46
5.2	Estudos de adsorção com o corante.....	47
5.2.1	Cinética de adsorção.....	47
5.2.2	Efeito do pH.....	48
5.2.3	Modelos de isotermas para adsorção do AM em $\alpha$ -CDSI e $\gamma$ -CDSI.....	50
5.2.4	Isotermas de adsorção.....	53
5.2.5	Efeito da temperatura na adsorção.....	55
6	CONCLUSÃO.....	59
	REFERÊNCIAS.....	61

## 1 INTRODUÇÃO

Uma quantidade muito grande de efluentes contaminados com corantes é gerada, todos os anos, por diferentes indústrias. Como a maioria destes corantes é tóxica, mutagênicos e/ou carcinogênicos, é de suma importância sua remoção do ambiente aquático. A coloração em águas residuais é um aspecto que também precisa ser tratado, pois a presença de corantes na água reduz a penetração da luz solar, o que impede os processos fotossintéticos da flora aquática.

Corantes sintéticos pertencem a uma classe de compostos orgânicos que apresentam, em sua estrutura, um caráter aromático que pode torná-los mais estáveis e, portanto, aumentar a dificuldade destes em se biodegradarem.

Ciclodextrinas (CDs) são oligossacarídeos cíclicos formados por moléculas de D-glicose unidas por meio de ligações glicosídicas  $\alpha$  (1-4), obtidas pela degradação enzimática do amido. As mais conhecidas são  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -ciclodextrinas, constituídas por 6, 7 e 8 unidades de glicose, respectivamente, que adotam a conformação de cadeira.

A grande importância dada às CDs deve-se à capacidade destas em formarem complexos de inclusão molecular e alterarem as propriedades físico-químicas de outras moléculas, como a solubilidade em água, a estabilidade e o maior tempo de disponibilidade.

A produção de materiais híbridos é um campo de pesquisa que vem apresentando um desenvolvimento considerável, nos últimos anos, por viabilizarem produtos finais mais eficientes e de baixo custo.

A modificação química da sílica gel tem recebido bastante atenção nos últimos tempos, sendo suas aplicações direcionadas a processos de adsorção e descontaminação ambiental. A funcionalização da sílica com grupos orgânicos pode envolver uma variedade de funções inseridas nas cadeias e ancoradas

covalentemente ao suporte, propiciando, assim, ao material, uma série de características novas a serem exploradas.

A combinação entre propriedades das ciclodextrinas e da sílica gel possibilita a aplicação destes materiais em processos de adsorção de corantes têxteis em sistemas aquosos.

No presente trabalho propõe-se a obtenção de um novo material híbrido entre sílica e  $\alpha$  e  $\gamma$ -ciclodextrinas e a posterior avaliação de sua capacidade de remoção de corante orgânico em meio aquoso.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Ciclodextrinas

No ano de 1957, French mostrou que o primeiro relato da existência das CDs foi mencionado por Villiers, no ano de 1891, o qual obteve uma pequena quantidade de material cristalino após a hidrólise do amido com *Bacillus amylobacter*, o qual denominou celulosina, devido às suas características semelhantes às da celulose. Determinou também que a composição dessa substância devia ser  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 3H_2O$  (VENTURINI et al., 2008).

Em 1904, Schardinger caracterizou as CDs como oligossacarídeos cíclicos e identificou o *Bacillus macerans* como produtor da ciclodextrina glicosiltransferase (CGTase), enzima que modificava a estrutura da molécula de amido. Devido aos estudos de Schardinger, as ciclodextrinas foram inicialmente denominadas dextrinas de Schardinger.

Em 1938, Freudenberg confirmou a estrutura das ciclodextrinas e sua habilidade de formar complexos de inclusão. Tilden e Hudson, no ano de 1939, descobriram uma amilase do *Bacillus macerans* que produzia as CDs. Essa descoberta comprovou que as CDs não eram produtos sintetizados durante o metabolismo microbiano, mas resultantes da ação de uma enzima extracelular, produzida pelo micro-organismo que hidrolisa o amido e compostos relacionados.

Somente em 1942 as estruturas das CDs foram definidas por French e Rundle, que determinaram a massa molecular e o número de subunidades da  $\alpha$ -CD e  $\beta$ -CD. Em 1948, Freudenberg e Cramer elucidaram o mesmo para a  $\gamma$ -CD, além de observarem que as CDs eram capazes de formar complexos de inclusão (JESUS; PINTO; FRACETO, 2009). Foi, portanto, por volta de 1950, que as pesquisas sobre CDs chamaram a atenção, particularmente para os resultados de

Cramer, que descobriu sua atividade catalítica em algumas reações (NAKAMURA; HORIKOSHI, 1977).

Segundo Loftsson e Masson (2001), as CDs de maior importância e ocorrência natural são  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -CD, constituídas por seis, sete ou oito monômeros de D-(+)-glicopiranoses, respectivamente, unidas por ligações  $\alpha$  (1-4).

Esses agentes têm, em sua estrutura, grupos hidroxila primária e secundária, orientados para o exterior da molécula (Figura 1). Portanto, possuem um exterior hidrofílico e uma cavidade interna hidrofóbica que, por sua vez, permitem que as ciclodextrinas formem complexos de inclusão molecular, podendo, dessa forma, alterar as propriedades físico-químicas de moléculas, como a solubilidade em água, a estabilidade e a biodisponibilidade (MATIOLI, 2000).

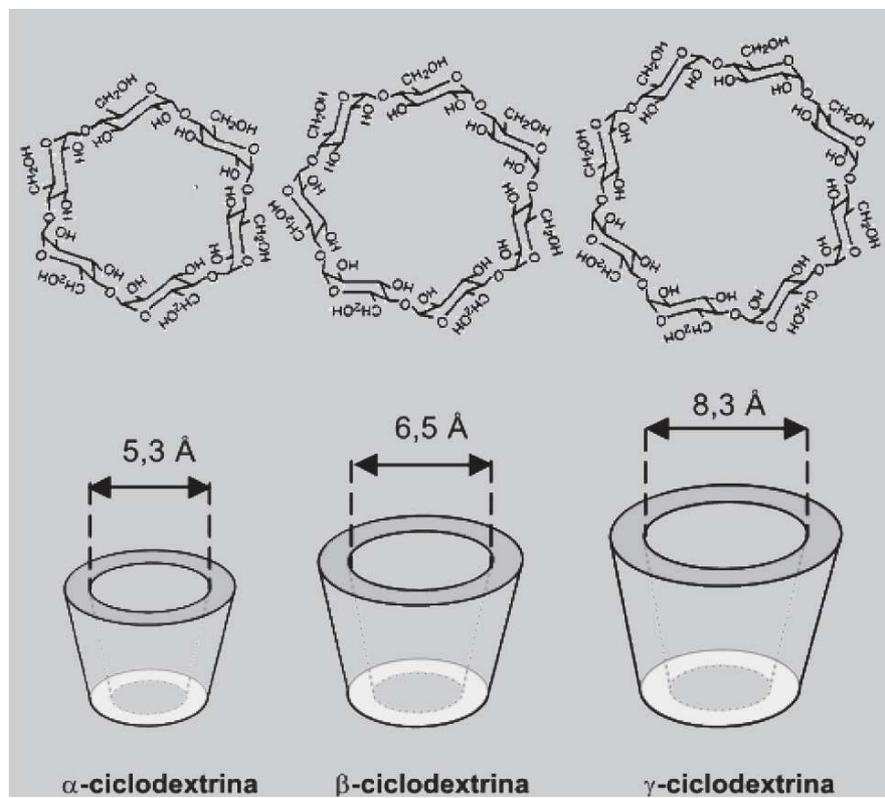


Figura 1 Estrutura química da  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -CD, formadas por 6, 7 e 8 monômeros de glicose (RAMA et al., 2005)

Algumas propriedades físico-químicas das CDs podem ser vistas no Quadro 1.

Quadro 1 Propriedades físico-químicas das ciclodextrinas (DEL'VALLE, 2004)

<b>Propriedades</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\beta</math></b>	<b><math>\gamma</math></b>
N° de unidades de glicose	6	7	8
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	972	1135	1297
Solubilidade em água (g 100 mL <sup>-1</sup> ), a 25 °C	14,5	1,85	23,2
Diâmetro interno da cavidade (Å)	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Diâmetro externo da cavidade (Å)	14,6	15,4	17,5
Volume da cavidade (Å <sup>3</sup> )	174	262	472

A baixa toxicidade das CDs é a base para a sua aplicação na área farmacêutica, agroquímica, alimentícia e de química fina, assim como na indústria de cosméticos e artigos de higiene pessoal. Já foram propostas aplicações destes oligossacarídeos como estabilizantes de corantes, inibidores de corrosão, em materiais impermeabilizantes e como antioxidantes (DODZIUK, 2006). Também já foram descritas aplicações na área de tratamento da água e na recuperação de solos contaminados, assim como na produção de polímeros biodegradáveis (VILLAVARDE et al., 2005).

## 2.2 Complexos de inclusão

Por apresentarem uma cavidade apolar, as ciclodextrinas são ótimas candidatas a formar complexos de inclusão com substâncias lipofílicas, acomodando substâncias ou partes destas no interior de sua cavidade. Dessa forma, têm sido utilizadas para modificar características físico-químicas das substâncias hospedeiras, melhorando a biodisponibilidade, a estabilidade e a solubilidade destes compostos, sem formação ou rompimento de ligações covalentes, mantendo a capacidade destas de permear as membranas biológicas (JESUS; PINTO; FRACETO, 2009).

Em solução aquosa, a cavidade das CDs é ocupada por moléculas de água que se encontram em um ambiente desfavorável. Sendo assim, sua

substituição por substâncias hóspedes menos polares é favorecida, como é possível visualizar na Figura 2 (SALTÃO; VEIGA, 2001).

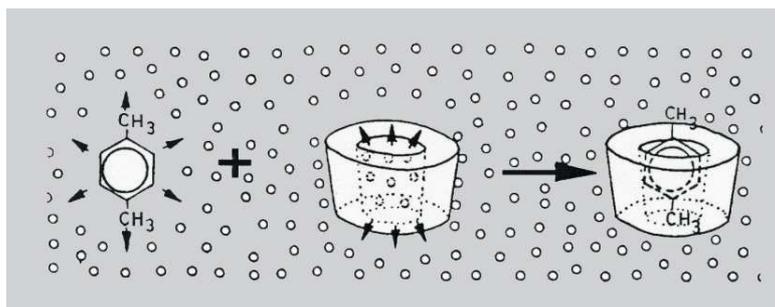


Figura 2 Representação esquemática da formação do complexo de inclusão entre uma CD e o p-xileno (MARTINS; VEIGA, 2002)

As CDs formam complexos relativamente não específicos com uma grande variedade de substratos e a principal condição é que o substrato possa se adaptar à cavidade, ainda que parcialmente. Devido a esta habilidade, estas macromoléculas vêm sendo utilizadas como protótipos para a investigação de interações não covalentes envolvendo diferentes compostos. De acordo com estudos feitos por Saenger et al. (1998), uma grande variedade de substratos, desde gases nobres a derivados de benzeno, corantes aromáticos e água, pode ser encontrada incluídos em CDs. Quanto à estequiometria dos complexos de inclusão, são considerados quatro tipos mais comuns de razão molar CD, que são substrato 1:1, 1:2, 2:1 e 2:2, dependendo do tamanho e do aspecto estrutural do substrato em relação à cavidade da CD (TAKAHASHI, 1998).

É, geralmente, constatado que o fenômeno de reconhecimento molecular, o qual envolve interações não covalentes, deriva de interações tais como ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, forças de van der Waals, efeito hidrofóbico, interações do tipo dipolo-dipolo, transferências de cargas e efeitos estéricos (TAKAHASHI, 1998; REKHARSKY; INOUE, 1998).

A discriminação estereosseletiva, durante a formação do complexo, emerge das diferenças que o substrato em potencial apresenta para se adaptar à cavidade da CD e o ajuste espacial é considerado o fator mais importante para reger o processo de complexação (HARATA, 1998). Dessa forma, para moléculas pequenas, é mais fácil formar complexos com  $\alpha$  e  $\beta$ -CD, devido à compatibilidade do volume do substrato e da CD. Já no caso da  $\gamma$ -CD, se o substrato for muito pequeno, o encaixe torna-se desfavorável.

Devido ao tamanho muito maior da cavidade desta CD, é interessante citar que, de forma geral, nenhuma interação fraca, individualmente, é capaz de levar à interação específica de duas moléculas e tal fato somente pode ocorrer por meio da cooperação de diversas interações fracas simultâneas. Dessa forma, as moléculas interagem umas com as outras, à medida que são influenciadas por forças decorrentes das características próprias de cada substância. Ocorre, então, um fenômeno complexo de interação molecular, uma vez que cada interação corresponde a um conjunto de forças distintas (REKHARSKY; INOUE, 1998).

As extremidades da cavidade da CD isolada são abertas de tal forma que o substrato pode entrar no seu anel por ambos os lados. Em solução aquosa, a cavidade levemente apolar é ocupada por moléculas de água que são energeticamente desfavoráveis, dada a natureza da interação polar-apolar e, portanto, podem ser facilmente substituídas por um substrato que seja menos polar que a água. Considera-se que a força motriz para a complexação seja a substituição das moléculas de água de alta entalpia por substratos apropriados (SZEJTLI, 1998).

Em sentido geral, o conceito de tamanho, o qual prediz a alta estabilidade do complexo para melhor ajuste geométrico e estérico do substrato e do receptor, pode explicar a tendência geral da termodinâmica da complexação das CDs naturais. Devido ao fato de o diâmetro da cavidade da  $\alpha$ -CD ser menor que o da  $\beta$ -CD e das forças de van der Waals serem criticamente dependentes da

distância entre as moléculas, pode-se esperar que, para um mesmo substrato, as forças induzidas pela complexação da cadeia estendida serão maiores ( $-\Delta H$ ) para a  $\alpha$ -CD do que para a  $\beta$ -CD. Certamente, as interações de van der Waals são dependentes tanto do tamanho quanto da forma do substrato incluído (REKHARSKY; INOUE, 1998).

As interações moleculares podem ser avaliadas utilizando-se diferentes técnicas, que se baseiam em alterações físico-químicas da molécula incluída. Em solução aquosa, um dos métodos mais comumente empregados no estudo de complexação é o diagrama de solubilidade de fases e a espectroscopia de UV-Visível. Outros métodos de análise também são utilizados para a caracterização dos complexos de inclusão com CD, como espectroscopia de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e análises térmicas, como a termogravimetria (TG) e a termogravimetria diferencial (DTG) (LYRA et al., 2010).

### **2.3 Sílica gel**

A sílica gel (Figura 3) é um polímero inorgânico inerte, resistente, amorfo, com alta porosidade, que tem muitas aplicações tecnológicas, tais como a fabricação de vidros, cerâmicas, isolantes térmicos, silicones, etc. (GREENWOOD; EARNSHAW, 2002).

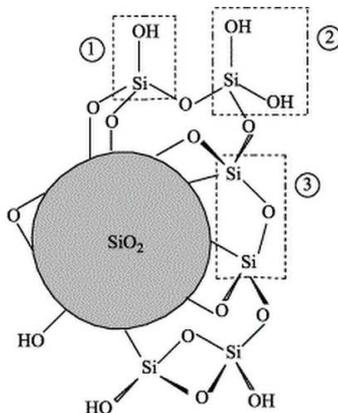


Figura 3 Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque, os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3) (PRADO; FARIA; PADILHA, 2005)

Os grupos silanóis (Si-OH) da superfície da sílica gel permitem a imobilização de uma grande variedade de moléculas organofuncionais ou inorganofuncionais em sua superfície (IAMAMOTO; GUSHIKEM, 1990; SPENCER; PEREIRA; GRASELLI, 1990). Assim, a sílica gel desempenha papel importante na função de suporte para uma grande gama de substâncias com extensa aplicabilidade prática. A modificação da sílica permite a obtenção de compostos com maior versatilidade e com propriedades específicas, relacionadas às espécies ligadas à sua superfície (PRADO; MIRANDA; JACINTHO, 2003).

Entre suas diversas aplicabilidades, podem-se destacar a capacidade de troca catiônica (DIAS; GUSHIKEM, 1997; FRANCISCO; GUSHIKEM, 2002), a quelação de espécies (PRADO; MIRANDA; JACINTHO, 2003), a pré-concentração (PADILHA et al., 1997), a fase estacionária para cromatografia (SILVA; JARDIM; AIROLDI, 2001), a adsorção de pesticidas (PRADO; MIRANDA; JACINTHO, 2003), a catálise (WILSON; CLARK, 2000) e os

sensores eletroquímicos (FUJIWARA; PESSOA; GUSHIKEM, 2003; RIBEIRO et al., 2003).

Uma das maneiras mais utilizadas para modificar a sílica é por meio das reações com agentes silantes, também chamados de organossilanos. Devido à baixa acidez de Lewis do átomo de silício, a ligação deste átomo com o átomo de carbono tem caráter apolar. Por isso, estes silanos são extremamente eficientes em reações de imobilização e proporcionam a efetiva ligação da parte orgânica do agente com o suporte inorgânico do óxido. Essa ligação só é possível devido à reatividade dos grupos alcóxidos frente aos silanóis presentes na superfície da sílica (JAL; PATEL; MISHRA, 2004).

#### **2.4 Efluentes têxteis**

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos principais problemas enfrentados pela indústria têxtil. Os efluentes, quando não tratados adequadamente e lançados em águas naturais, podem modificar o ecossistema natural, diminuindo a transparência da água e dificultando a penetração da radiação solar, o que pode ter efeito inibidor sobre a fotossíntese e a disponibilidade de gases (GARG et al., 2004).

No tratamento de águas residuais, tecnologias tradicionais são ineficazes para a remoção de corantes sintéticos, pois a maioria desses compostos é altamente resistente à luz e a agentes oxidantes moderados, sendo os tratamentos biológicos, químicos e físicos convencionais ineficazes. O uso de métodos acoplados e de novas tecnologias tem sido testado, incluindo processos físico-químicos e biológicos (VAGHELA et al., 2005; VANHULLE et al., 2008).

A poluição de corpos d'água por estes compostos provoca, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos, afetando, principalmente, processos de fotossíntese. Nos seres humanos, estudos têm mostrado que

algumas classes de corantes podem acarretar irritação na pele, nas vias aéreas e, quando ingeridos, podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas, como, por exemplo, toluidinas, benzidinas e radicais livres, entre outros (KUNZ et al., 2002; PAULINO et al., 2006).

Todavia, admite-se que outro problema ambiental envolvendo corantes esteja representado pela ampla utilização de azocorantes, espécies químicas de reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico. Uma vez que os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, a necessidade de novas tecnologias de tratamento é de extrema importância (KUNZ et al., 2002; SOUZA; BOZIC; KUSIC, 2005; KOPRIVANAC; PERALTA-ZAMORA, 2007).

O azul de metileno (AM) é uma molécula modelo catiônica cuja estrutura está representada na Figura 4 e que tem sido largamente utilizado em estudos de caracterização de adsorventes como indicativo da capacidade de adsorção de moléculas grandes (BESTANI et al., 2008). É um composto facilmente monitorado, apresentando forte absorção na região do UV-visível ( $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$ ), de difícil degradação e, por isso, é também bastante utilizado como modelo em reações de oxidação (SOUZA et al., 2007).

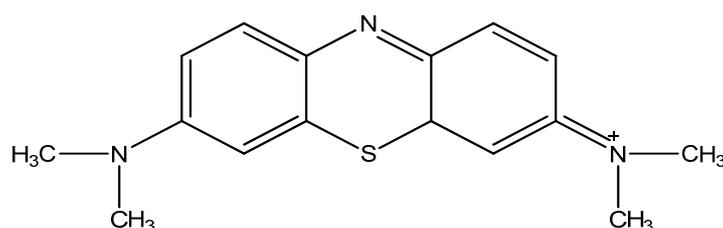


Figura 4 Representação química da molécula modelo do corante azul de metileno (3,7-bis dimetilamino)

## 2.5 Adsorção

O fenômeno de adsorção foi descoberto por Fontana e colaboradores, na segunda metade do século XVIII, quando pesquisaram o comportamento de alguns gases na presença de carvão. Porém, sua aplicação só foi desenvolvida bem mais tarde, na Segunda Guerra Mundial, em máscaras de gases tóxicos que utilizavam carvão ativado como adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Pode-se dizer que a adsorção é um fenômeno de superfície no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície de uma segunda fase. O material inicialmente adsorvido é o adsorvato e o material no qual se faz a remoção é chamado adsorvente (ADAMSON; GAST, 1997).

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que uma espécie química, o adsorvato, se fixa na superfície de outra espécie, que recebe o nome de adsorvente (ATKINS; PAULA, 2008).

A adsorção tem se destacado, atualmente, como um processo de separação, principalmente por ser um processo com alta seletividade em âmbito molecular, permitindo a separação de vários componentes e também por apresentar baixo consumo energético, características muito importantes nos dias atuais (RUTHVEN, 1996).

Dependendo da força de adsorção e da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

Na adsorção física, também denominada de fisissorção, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato são relativamente fracos, envolvendo, principalmente, interações de van der Waals, sendo um processo reversível, não específico, que ocorre, normalmente, com a deposição de mais de uma camada de adsorvato. Nesse tipo de adsorção, a energia de ligação

adsorvente-adsorvato apresenta um valor entálpico médio de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sendo um processo que interessa às operações unitárias por ser reversível (ATKINS; PAULA, 2008)

A adsorção química, também denominada de quimissorção, resulta de uma interação mais elevada entre o adsorvente e o adsorvato, ocorrendo, assim, uma significativa transferência de elétrons, equivalente à formação de uma ligação química entre o adsorvato e a superfície sólida. Tais interações são mais fortes e mais específicas do que as forças da adsorção física e são, obviamente, limitadas à cobertura em monocamada. Neste tipo de adsorção, uma vez que as interações entre o adsorvente e o adsorvato são de natureza iônica e/ou covalente, o valor entálpico médio pode variar de 250 a  $500 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sendo um processo de interesse na catálise heterogênea (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis, como eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém, a propriedade mais importante é a área superficial específica (NÓBREGA, 2001).

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para a remoção de corantes de solução aquosa, por causa de suas excelentes propriedades. Entretanto, o uso extensivo de carvão ativado para a remoção de corante de efluentes industriais é muito caro, limitando a sua aplicação em grande escala. Em consequência deste fato, existe um grande interesse em encontrar adsorventes alternativos e de baixo custo para a remoção de corantes (GOODELL et al., 2004; PADMESH et al., 2005).

## 2.6 Modelos de isotermas para adsorção do AM em $\alpha$ e $\gamma$ -CDSI

A isoterma de Langmuir prevê a adsorção em monocamada, sendo uma única camada na superfície do adsorvente e nada mais. O modelo desta isoterma segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Cada um destes sítios ativos pode acomodar um composto adsorvido e a energia de adsorção de cada espécie é a mesma em todos os sítios da superfície (CIOLA, 1981).

O modelo de Langmuir interpreta melhor do que a isoterma de Freundlich, quando se forma uma única camada molecular, como descrito na Equação 1:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 1}$$

em que  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução, em  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $q_e$  é a capacidade de adsorção do material, em  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $q_{\max}$  é a capacidade máxima de adsorção, em  $\text{mg g}^{-1}$  e  $K_L$  é a constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção. Estas constantes podem ser determinadas por métodos de ajuste não lineares, usados neste trabalho, ou pela forma linearizada, representada pela Equação 2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{Equação 2}$$

A isoterma de Freundlich é uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da camada adsortiva, de acordo com a Equação 3 (CIOLA, 1981; SLEIKO, 1985).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad \text{Equação 3}$$

em que  $K_F$  e  $n_F$  são parâmetros empíricos de Freundlich, sendo constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981; SLEIKO, 1985). Os valores de  $n_F$  e  $K_F$  podem ser determinados por métodos de ajuste não lineares ou pela Equação 4, a partir do coeficiente angular e da interseção da reta com o eixo das ordenadas ao traçarmos  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ .

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad \text{Equação 4}$$

A constante de Freundlich,  $K_F$ , é uma indicação da capacidade de adsorção do material adsorvente em estudo e a constante  $n_F$  indica a eficiência do processo de adsorção. O valor de  $n_F$  deve ser sempre maior do que 1 e, para valores no intervalo entre 2 e 10, indica que o processo é favorável. Este modelo de isoterma falha quando a concentração do adsorvato é muito alta (CASTELLAN, 2008).

### 3 OBJETIVO GERAL

Este trabalho foi realizado com o objetivo de obter a otimização da funcionalização da sílica com  $\alpha$  e  $\gamma$ -ciclodextrinas, produzindo materiais híbridos que possam ser aplicados como matrizes no tratamento de efluentes, adsorvendo corante têxtil e colaborando com a descontaminação ambiental.

#### 3.1 Objetivos específicos

- a) sintetizar os compostos  $\alpha$  e  $\gamma$ -CDSI;
- b) caracterizar os compostos sintetizados a partir de seus precursores;
- c) analisar a adsorção do corante azul de metileno (AM) em ambas as CDSI, por meio de curvas cinéticas de adsorção;
- d) avaliar a influência do pH na remoção do corante;
- e) determinar as isotermas de equilíbrio para a adsorção de AM sobre as CDSI preparadas;
- f) observar o efeito da temperatura na remoção do corante AM.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Funcionalização da sílica com $\alpha$ e $\gamma$ -ciclodextrinas

Foram utilizados 1 g de  $\alpha$  e  $\gamma$ -CD da Roquette e 1 g de sílica gel (60G) da Vetec. A preparação dos compostos  $\alpha$ -CDSI e  $\gamma$ -CDSI foi realizada em refluxo de 6 horas, utilizando-se, como agente ligante, 1 g de ácido cítrico (99,5% de pureza), a fim de substituir os organossilanos, que têm custo relativamente maior e 50 mL de xilol como solvente (CARVALHO et al., 2012).

Posteriormente, o material foi filtrado e lavado exaustivamente, com acetona e água destilada sob vácuo, e seco em estufa, a 65 °C, até peso seco.

### 4.2 Caracterização dos materiais

Os produtos de síntese foram caracterizados por métodos espectroscópicos, termogravimétricos e difratometria de raios x. A análise elementar também foi escolhida como técnica de caracterização, a fim de se verificar a quantidade dos elementos presentes no material produzido.

#### 4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Utilizou-se espectrofotômetro Digilab Excalibur, série FTS 3000, com transformada de Fourier para a obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho, empregando-se janelas de KBr, a partir de 97 mg de KBr e 3 mg do material analisado que, após pesagem, foi seco em estufa, a 60 °C, por 1 hora, mantido em dessecador e levado à prensa hidráulica, por 10 segundos, sob pressão de 3 toneladas. Os espectros foram obtidos na faixa de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 8  $\text{cm}^{-1}$  e número de acumulações igual a 32 scans.

#### **4.2.2 Difractometria de raios X**

Na difratometria de raios X dos produtos e seus precursores, utilizou-se uma fonte de Cu-K $\alpha$  em  $2\theta$ ,  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$  na região compreendida entre  $5^\circ$  e  $80^\circ$ , corrente do tubo de 40 mA, voltagem de 40 kV e varredura de  $20 \text{ min}^{-1}$ , num difratômetro URD-6 Carl Zeiss, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

#### **4.2.3 Análise termogravimétrica**

As curvas TG foram obtidas sob atmosfera de N<sub>2</sub>, utilizando-se um aparelho Shimadzu Modelo 60 AH, com temperaturas variando entre  $25^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , com fluxo de gás de  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , massa inicial da amostra de cerca de 5 mg e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

#### **4.2.4 Análise elementar**

A análise elementar foi realizada em um analisador universal da marca Elementar, modelo Vario Micro Cube. O analisador utiliza como gases de arraste e ignição o hélio e o oxigênio, respectivamente. As amostras de 2 mg foram acondicionadas em cápsulas de estanho e completamente incineradas, a  $1.200^\circ\text{C}$ .

#### **4.3 Estudos de adsorção**

As soluções do corante foram preparadas pela solubilização do AM em água destilada, à concentração de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  e posteriores diluições para as concentrações: 25, 50, 100, 250, 500, 750 e  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ , de acordo com a

metodologia de Carvalho et al. (2012). Em seguida, foi construída a curva analítica para o corante, de acordo com os princípios e a lei de absorvidade molar de Lambert Beer, trabalhando com as amostras em triplicata. Por meio desta curva pôde-se encontrar a concentração de equilíbrio do corante remanescente após o processo de adsorção.

Foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis marca Varian, modelo Cary 50 Probe, na determinação das concentrações das soluções do corante, antes e após a adsorção, em comprimento de onda correspondente a 665 nm.

#### **4.3.1 Remoção do corante AM de solução aquosa**

##### **4.3.1.1 Cinética de adsorção do AM em $\alpha$ -CDSI e $\gamma$ -CDSI**

O corante AM (Figura 4) foi utilizado nos testes de adsorção porque é considerado um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos em solução aquosa (LIMA; RIBEIRO; AIROLDI, 2006).

Os experimentos foram conduzidos em triplicata, sob agitação constante, à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), em frascos de 50 mL, aos quais se adicionaram 10 mg de  $\alpha$ -CDSI e  $\gamma$ -CDSI em 10 mL de AM 50 ppm (mg L<sup>-1</sup>). Em intervalos de tempo pré-determinados, coletaram-se alíquotas da solução, que foram centrifugadas, por 5 minutos, a 5.000 g. A remoção do corante foi monitorada pela leitura das absorbâncias em 665 nm.

##### **4.3.1.2 Efeito do pH**

No estudo do efeito do pH sobre o processo de adsorção, foram imersos 10 mg de  $\alpha$ -CDSI e  $\gamma$ -CDSI em 10 mL do corante AM, na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. O pH do meio reacional foi ajustado com soluções de HCl ou NaOH

0,025 e 0,1 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. O material foi mantido sob agitação, por 24 horas. Decorrido esse período, foi feita a quantificação do corante adsorvido por meio do espectrofotômetro.

#### 4.3.1.3 Modelos de isothermas para adsorção do AM em $\alpha$ -CDSI e $\gamma$ -CDSI

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram empregados neste trabalho para realizar o estudo do processo adsorção, pois, além de serem clássicos, são os que mais se aplicam à modelagem de adsorção de um sistema sólido-líquido (CARVALHO et al., 2012).

#### 4.3.1.4 Isothermas de adsorção do AM em $\alpha$ -CDSI e $\gamma$ -CDSI

Ensaio de adsorção foram conduzidos para se determinar a quantidade de corante adsorvido nos produtos de síntese. Os experimentos foram realizados pela adição de 10 mL de solução aquosa do AM (25 a 1.000 ppm), em 10 mg de adsorvente, sem ajustes de pH. Os ensaios foram conduzidos em triplicata, à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), sobre mesa de agitação constante, por um período de equilíbrio de 24 horas. As amostras foram, então, centrifugadas e analisadas quanto à concentração de AM adsorvido em espectrofotômetro UV-Vis. A quantidade de corante adsorvida foi calculada utilizando-se a Equação 5:

$$Q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad \text{Equação 5}$$

em que **Q** corresponde à massa adsorvida de AM por grama de adsorvente, em mg g<sup>-1</sup>; **V** é o volume da solução, em mL; **C<sub>i</sub>** e **C<sub>f</sub>** são as concentrações iniciais e

finais do corante, em  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente e  $\mathbf{m}$  corresponde à massa de adsorvente, em gramas. Os dados experimentais de equilíbrio deste trabalho foram correlacionados com os modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos materiais

#### 5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Nas análises feitas por espectroscopia na região do infravermelho (IV), a variação da intensidade de algumas bandas de absorção e alguns deslocamentos em outras fazem com que fiquem evidenciados os suportes da  $\alpha$  e da  $\gamma$ -CD à superfície da sílica.

Nos espectros de IV do primeiro composto sintetizado ( $\alpha$ -CDSI), as bandas de absorção em  $3.700\text{-}3.000\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4) são características de estiramentos O-H pertencentes aos grupos silanóis, referentes à deformação axial das hidroxilas livres e da água remanescente adsorvida (SILVERSTEIN et al., 2005).

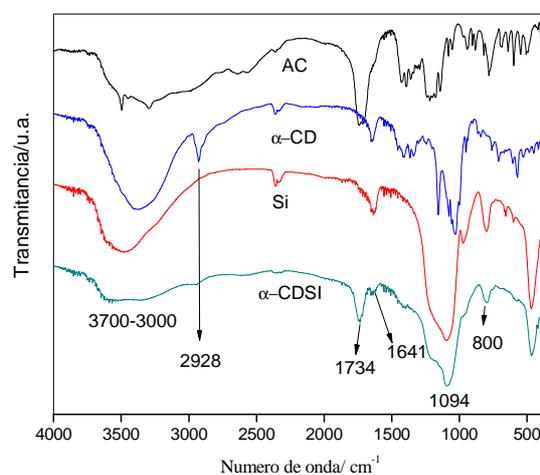


Figura 3 Espectros da região do infravermelho das amostras de ácido cítrico (AC),  $\alpha$ -CD, sílica gel (Si) e  $\alpha$ -CDSI

A presença da banda em  $1.734\text{ cm}^{-1}$  é referente à carbonila. Em  $1.641\text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma leve alteração na intensidade das vibrações angulares das moléculas de água (SILVERSTEIN et al., 2005), cujas alterações podem estar relacionadas a algumas interações mais fortes que estas moléculas fazem com a estrutura do composto sintetizado ( $\alpha$ -CDSI).

Em  $2.928\text{ cm}^{-1}$ , a banda de absorção foi atribuída à vibração de deformação axial de C-H, proveniente de estruturas da  $\alpha$ -CD (SILVERSTEIN et al., 2005), o que sugere ser um outro indício da modificação da sílica com a  $\alpha$ -CD.

Em  $1.094\text{ cm}^{-1}$ , foi encontrada a banda característica correspondente ao grupamento  $\equiv\text{Si-OH}$ , que nada mais é do que uma deformação dos silanóis livres que cobrem a superfície da sílica.

Em  $800\text{ cm}^{-1}$ , observou-se uma banda característica atribuída a um estiramento realizado por grupos silanóis (Si-OH) (SILVERSTEIN et al., 2005). Os grupos silanóis proporcionam à sílica essa alta reatividade, pois são conhecidos como centros reativos que possibilitam a imobilização de moléculas (CORRIU et al., 1996; DOU et al., 2011). Apesar de as modificações na superfície da sílica provocarem uma redução na intensidade de algumas bandas, é provável que os grupos silanóis estejam sendo utilizados nas ligações de ancoramento da CD na sílica.

Nos espectros de IV (Fig. 5) do segundo composto sintetizado ( $\gamma$ -CDSI), observaram-se as mesmas bandas de absorção e vibrações presentes no infravermelho do primeiro material (Figura 4). Isto nos dá um indicativo de que, como no primeiro caso, houve o suporte da CD na superfície da sílica.

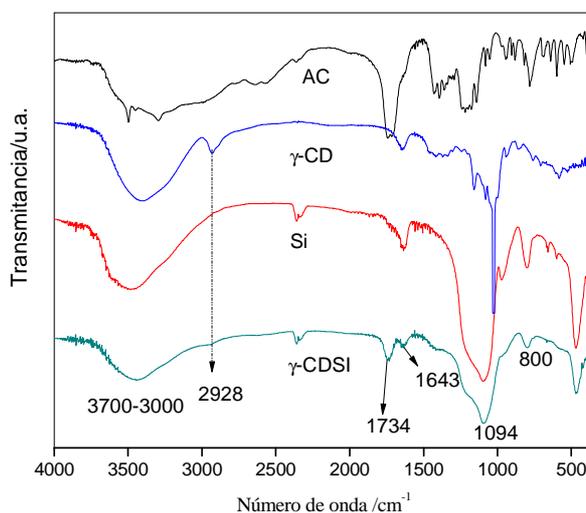


Figura 4 Espectros da região do infravermelho das amostras ácido cítrico (AC),  $\gamma$ -CD, sílica (Si) e  $\gamma$ -CDSI.

### 5.1.2 Difractometria de raios X

A formação de complexos de inclusão, geralmente, resulta em mudanças bem visíveis nos padrões de difração de raios X das ciclodextrinas e da molécula hóspede, como a redução do grau de cristalinidade dos padrões de difração, o desaparecimento de picos característicos das ciclodextrinas individuais e, em alguns casos, o aparecimento de novos picos. Essa técnica é uma prova indireta da formação de complexos (SZEJTLI, 1998).

Os resultados da difratometria de raios X referentes aos precursores e aos materiais sintetizados (Figura 6) mostram mudanças na estrutura cristalina dos materiais, como mencionado por Carvalho et al. (2012). Observou-se, então, que, enquanto os precursores  $\alpha$ -CD,  $\gamma$ -CD e ácido cítrico apresentam certa cristalinidade, os compostos  $\alpha$ -CDSI e  $\gamma$ -CDSI não fornecem nenhum pico que

caracterize essa cristalinidade, indicando que o material produzido é totalmente amorfo (CARVALHO et al., 2012).

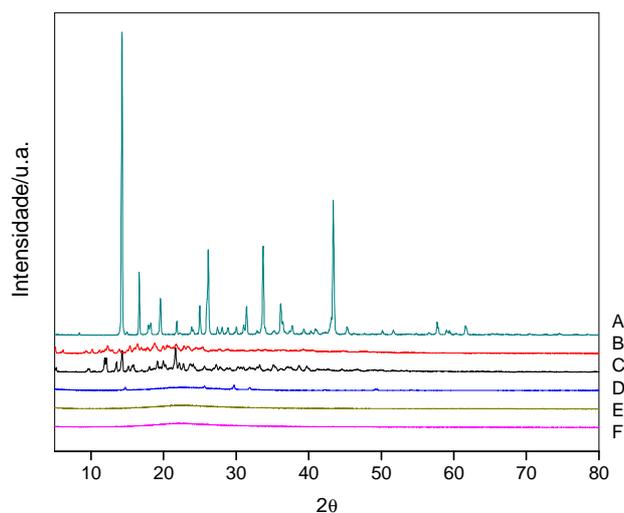


Figura 5 Difratograma de raios X obtido para os precursores ácido cítrico (A),  $\gamma$ -CD (B),  $\alpha$ -CD (C) e sílica (D) e para os materiais sintetizados  $\alpha$ -CDSI (E),  $\gamma$ -CDSI (F)

### 5.1.3 Análise termogravimétrica

Na análise termogravimétrica (TGA), a massa de uma amostra, sob atmosfera de gás inerte, é monitorada continuamente em função da temperatura ou do tempo, à medida que a temperatura da amostra aumenta (temperatura essa pré-programada), sendo obtidas duas curvas em função da temperatura: uma delas é relacionada ao percentual da massa (Massa %) e a outra é a sua derivada, a qual permite a determinação precisa da temperatura em que ocorre determinada perda de massa da amostra (CALDERINI, 2006).

Além de uma avaliação da estabilidade térmica do híbrido entre sílica e CD, foi feita a avaliação dos precursores, podendo-se, a partir daí, estimar a

massa de CD ancorada à superfície da sílica que foi de, aproximadamente, 43% da massa total para o primeiro composto ( $\alpha$ -CDSI) (Figura 5) e, aproximadamente, 45% para o segundo composto sintetizado ( $\gamma$ -CDSI) (Figura 7). Carvalho et al. (2012) encontraram um valor intermediário para o percentual de massa ancorada, 44%, como era de se esperar para a  $\beta$ -CD, que é uma ciclodextrina intermediária.

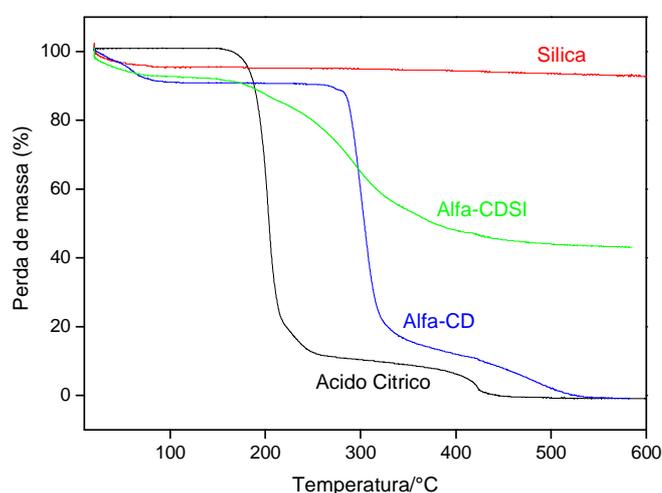


Figura 5 Curvas termogravimétricas para as amostras de sílica gel,  $\alpha$ -CDSI,  $\alpha$ -CD e ácido cítrico

A curva TG da sílica (Figura 5) apresentou uma etapa de perda de massa compreendida entre 28 °C e 107 °C, correspondente à perda de moléculas de água de hidratação.

No termograma do material  $\alpha$ -CDSI, observaram-se três nítidas etapas de perda de massa, sendo a primeira atribuída à desidratação, entre 25 °C e 100 °C, com perda de 8% da massa. A segunda e a terceira apresentaram-se sobrepostas no gráfico e são atribuídas à decomposição de estruturas orgânicas

ancoradas sob a superfície da sílica, entre 180 °C e 370 °C, a decomposição de estruturas com ligações menos intensas e entre 370 °C e 526 °C, a decomposição de espécies com ligações mais intensas ou mais fortemente associadas à superfície da sílica, somando uma perda de massa de 49%, demonstrando a funcionalização da superfície, de acordo com Dou et al. (2011).

A curva TG para a  $\alpha$ -CD apresenta três regiões de perda de massa, sendo a primeira entre 25 °C e 100 °C (decomposição de 9%), referente à perda de moléculas de água de hidratação; a segunda, entre 270 °C e 360 °C (exotérmica), referente à decomposição, estimada em 74%, dos grupos orgânicos e a terceira etapa, entre 360 °C e 535 °C, atribuída à degradação dos resíduos finais, totalizando 17%, cuja atribuição também foi feita para o material de Cruz et al. (2008).

Para o ácido cítrico observaram-se duas etapas de perda de massa, sendo a primeira correspondente à perda de moléculas de água de hidratação, entre 160 °C e 260 °C, correspondente a cerca de 88% de sua decomposição, e a segunda, entre 260 °C e 420 °C, atribuída à decomposição dos resíduos finais do ácido.

Os resultados sugerem a interação entre a  $\alpha$ -CD e a sílica, pois se observou uma alteração na faixa de temperatura na qual ocorreu a decomposição dos constituintes isolados daquele ancorado à superfície da sílica, dando o suporte necessário para estimar a massa total de  $\alpha$ -CD presente no material  $\alpha$ -CDSI que foi, como mencionado anteriormente, de 43% da massa total. Carvalho et al. (2012) observaram um comportamento semelhante na análise termogravimétrica do seu trabalho realizado com a  $\beta$ -CD.

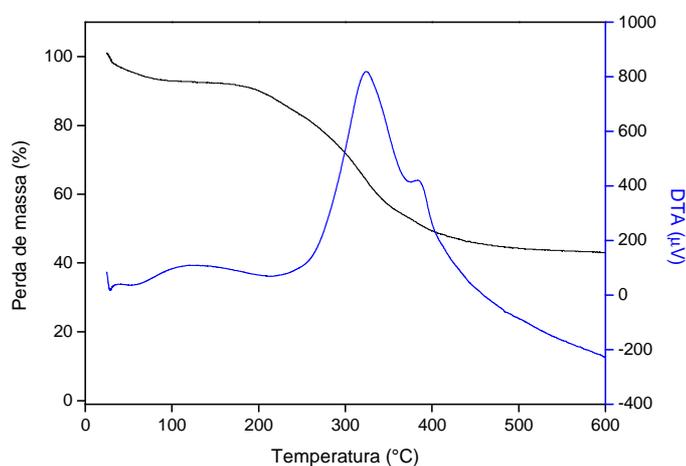


Figura 6 Curvas TG e DTA para a amostra  $\alpha$ -CDSI

Na análise termogravimétrica diferencial do material  $\alpha$ -CDSI (Figura 6), observam-se dois intervalos de temperatura, nos quais ocorre perda de massa: o primeiro entre 50-210 °C, provavelmente devido à perda de moléculas de água que interagem mais fracamente com os grupos hidroxila da parte externa da molécula da CD e o segundo intervalo, mais intenso, entre 225-370 °C, correspondente a um pico exotérmico responsável pela decomposição térmica da amostra. Macedo, em sua dissertação de mestrado no ano de 2010, apresenta resultados semelhantes para uma  $\gamma$ -CD diferentemente modificada, porém, com propriedades parecidas com a do material deste estudo, segundo o perfil termogravimétrico diferencial (MACEDO, 2010).

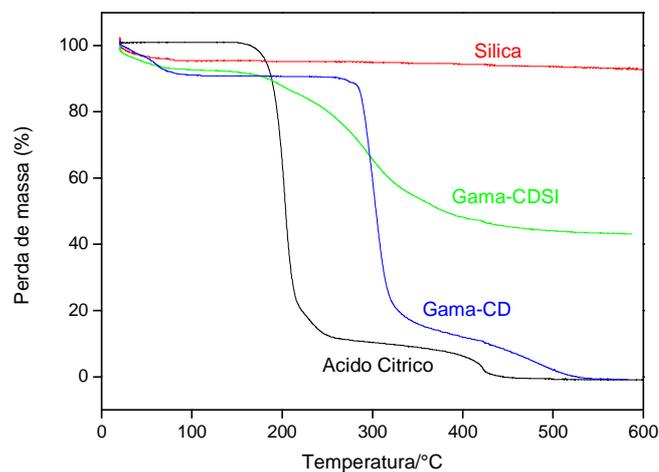


Figura 7 Curvas termogravimétricas para as amostras de sílica gel,  $\gamma$ -CDSI,  $\gamma$ -CD e ácido cítrico

No termograma do segundo material sintetizado, observou-se que a curva TG da sílica e a do ácido cítrico (Figura 7) mantiveram-se as mesmas demonstradas no termograma do primeiro material, visto que utilizou-se a mesma sílica gel e o mesmo ácido cítrico nos dois casos.

Na curva TG do material  $\gamma$ -CDSI, observaram-se três nítidas etapas de perda de massa, sendo a primeira atribuída à desidratação, entre 25 °C e 100 °C, com perda de 7% da massa. A segunda e a terceira apresentaram-se sobrepostas no gráfico e são atribuídas à decomposição de estruturas orgânicas ancoradas sob a superfície da sílica, entre 210 °C e 315 °C; à decomposição de estruturas com ligações menos intensas e entre 315 °C e 526 °C e à decomposição de espécies com ligações mais intensas ou mais fortemente associadas à superfície da sílica, somando uma perda de massa de 48%, demonstrando a funcionalização da superfície, de acordo com dados fornecidos por Dou et al. (2011).

A curva TG para a  $\gamma$ -CD apresenta duas regiões de perda de massa, sendo a primeira entre 25 °C e 100 °C (decomposição de 7%), referente à perda de moléculas de água de hidratação e a segunda entre 210 °C e 315 °C (exotérmica), referente à decomposição, estimada em 93%, dos grupos orgânicos.

Os resultados vistos sugerem a interação entre a  $\gamma$ -CD e a sílica, pois se observou uma alteração na faixa de temperatura na qual ocorreu a decomposição dos constituintes isolados daquele ancorado à superfície da sílica, fornecendo o suporte necessário para estimar a massa total de  $\gamma$ -CD presente no material  $\gamma$ -CDSI, que foi, como mencionado anteriormente, de 45% da massa total.

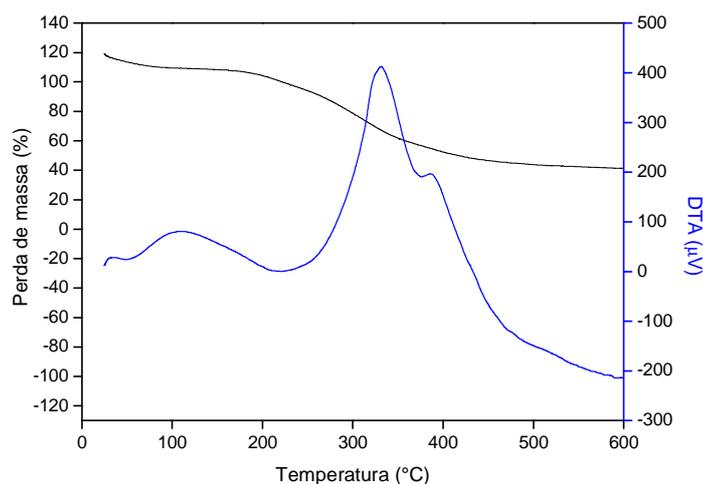


Figura 8 Curvas TG e DTA para a amostra de  $\gamma$ -CDSI

Observou-se, no termograma de análise diferencial do  $\gamma$ -CDSI (Figura 8), o mesmo comportamento mencionado anteriormente para o  $\alpha$ -CDSI, com picos exotérmicos praticamente nas mesmas duas faixas de temperaturas responsáveis por perda de água e pela decomposição da amostra, respectivamente.

O perfil termogravimétrico dos materiais sintetizados evidencia que as CDs tenham sido incorporadas à superfície da sílica, visto que as curvas TG apresentaram mudanças quanto ao tempo de degradação para as CDs ancoradas.

#### 5.1.4 Análise elementar

Por meio da análise elementar (CHN) foi possível detectar que o componente principal dos precursores  $\alpha$  e  $\gamma$ -CD é o oxigênio, com 53,21% e 50,97%, respectivamente. Na composição estrutural destes precursores e materiais existem outros elementos em quantidades inferiores, tais como carbono e hidrogênio. A composição química pode ser visualizada na Tabela 1.

Tabela 1 Análise elementar dos precursores  $\alpha$  e  $\gamma$ -CD e dos materiais sintetizados  $\alpha$  e  $\gamma$ -CDSI

Amostra	O (%)*	C (%)	H (%)	C/H
$\alpha$ -CD	53,21	39,14	6,50	6,02
$\gamma$ -CD	50,97	40,76	6,98	5,84
$\alpha$ -CDSI	**	20,87	3,07	6,81
$\gamma$ -CDSI	**	18,21	2,88	6,33

\* Obtido por diferença

\*\* Não pode ser obtido por diferença, por apresentar no suporte outros elementos além do oxigênio como, por exemplo, o silício

Os valores experimentais que constam na Tabela 2, referentes aos precursores e aos materiais sintetizados, mostraram-se coerentes e aproximados em relação aos valores teóricos da análise, que são 56% de oxigênio, 42% de carbono e 7% de hidrogênio.

O componente majoritário das amostras é o oxigênio, devido ao fato de este apresentar maior massa molar do que o carbono e a análise de CHN ser em termos de porcentagem da massa total da molécula (BURGOS; OKIO, 2012).

## 5.2 Estudos de adsorção com o corante

### 5.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção do AM em  $\alpha$ -CDSI (Figura 9) foi monitorada por um período de 4 horas e indicou boas propriedades adsorventes para esse material, além de demonstrar um processo muito eficiente num curto intervalo de tempo.

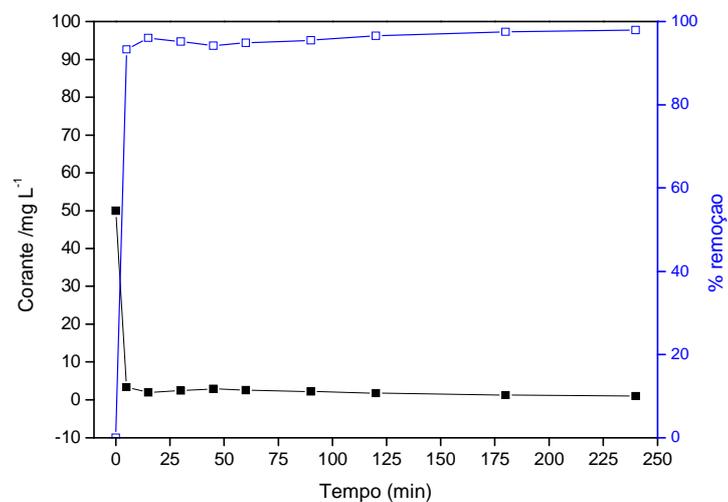


Figura 9 Cinética de adsorção do AM ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) para o composto  $\alpha$ -CDSI, em que se observam concentração do corante (.) e porcentagem de remoção (.)

A remoção do corante nos instantes iniciais (primeiros 15 minutos) atingiu uma eficiência de quase 96% (Figura 11). Deste ponto em diante, a adsorção foi atingindo o equilíbrio e cerca de 98% do AM foram removidos da solução.

Para o segundo material (Figura 10), observou-se um comportamento cinético semelhante ao primeiro, em que, nos instantes iniciais do teste, obteve-se uma excelente remoção do corante, atingindo praticamente 96%. Posteriormente, a remoção atingiu o equilíbrio e cerca de 98% do corante foram removidos da solução.

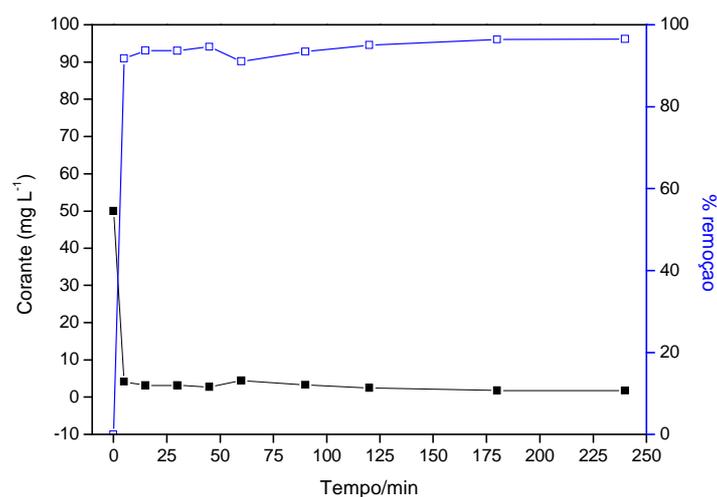


Figura 10 Cinética de adsorção do AM (50 mg L<sup>-1</sup>) para o composto  $\gamma$ -CDSI, em que se observam concentração do corante (▪) e porcentagem de remoção (◻)

### 5.2.2 Efeito do pH

Já foi demonstrado em estudos que o processo de adsorção depende do pH da solução, que afeta as propriedades superficiais do adsorvente e provoca

ionização do adsorvato (MAGRIOTIS et al., 2010). Assim, o pH pode favorecer ou não o processo de adsorção.

Na Figura 11 representa-se o efeito do pH na remoção do corante azul de metileno pelo primeiro material sintetizado ( $\alpha$ -CDSI). A adsorção do referido corante apresentou-se dependente do pH da solução em que se encontrava. Em ampla faixa de pHs foram obtidos valores de remoção superiores a 90%.

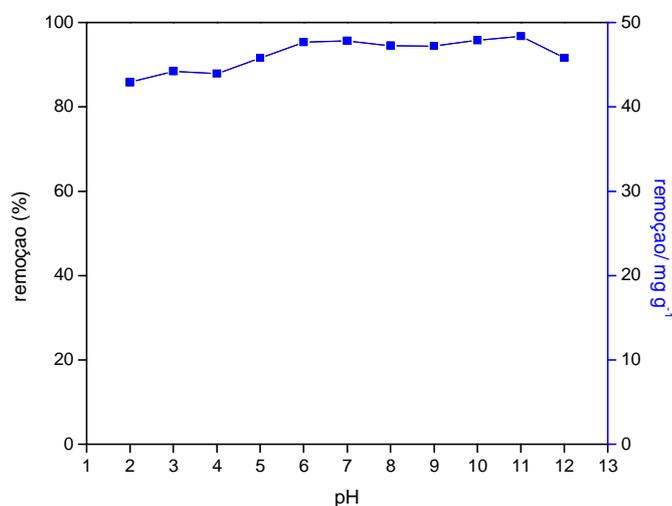


Figura 11 Efeito do pH na remoção de AM por  $\alpha$ -CDSI

Levando em consideração que o pH das amostras com o corante e o adsorvato é 4, observa-se que o percentual de remoção foi mais baixo nas amostras em que os valores de pH foram ajustados para níveis mais ácidos que o natural da suspensão, como observado também por Chen, Chen e Diao (2010).

Para o segundo composto ( $\gamma$ -CDSI), houve um mesmo comportamento (Figura 12). Em pHs muito ácidos, como 2,0, por exemplo, praticamente não ocorreu remoção do corante. Como o corante estudado é catiônico, em meio ácido é provável que ocorram repulsões eletrostáticas entre grupos de cargas

semelhantes, por apresentarem excesso de cargas positivas na superfície do adsorvente.

Já em pHs acima de 3,0 obteve-se uma excelente remoção, superior a 80%.

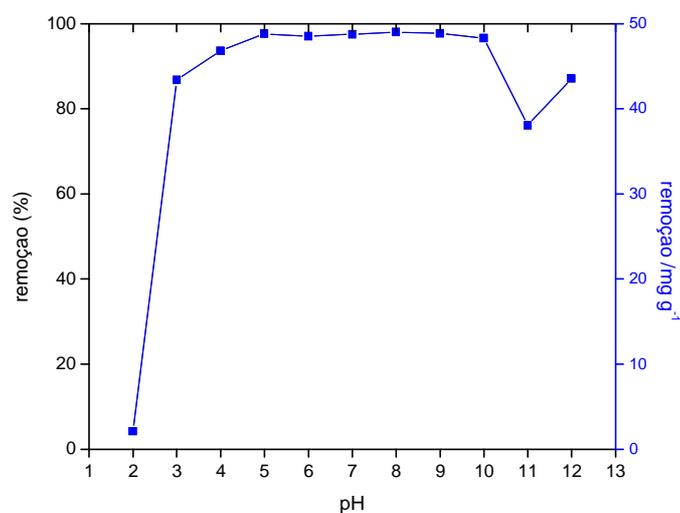
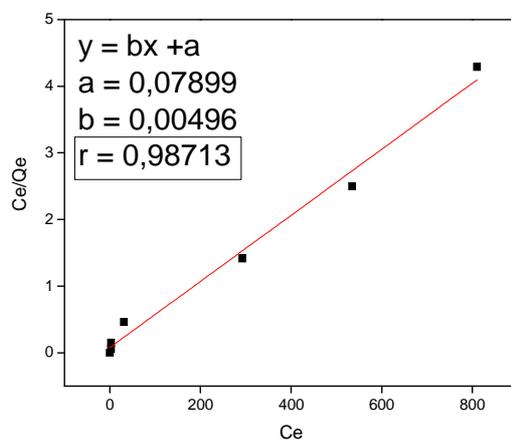
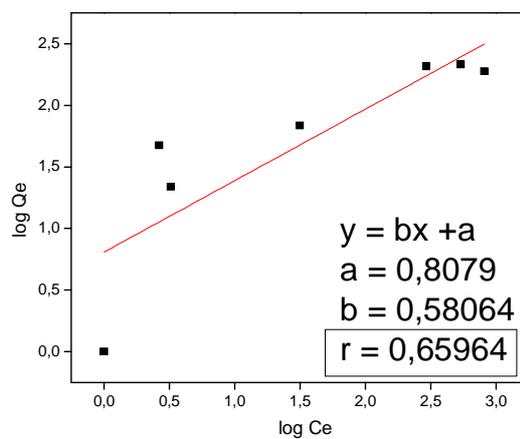


Figura 12 Efeito do pH na remoção de AM por  $\gamma$ -CDSI

No caso de pHs acima de 10, a adsorção pode estar ocorrendo, como apresentado na Figura 12, ou pode estar ocorrendo uma degradação do corante.

### 5.2.3 Modelos de isotermas para adsorção do AM em $\alpha$ -CDSI e $\gamma$ -CDSI

Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir (Figuras 13 e 14) e Freundlich (Figuras 15 e 16) foram aplicados para interpretar os dados experimentais, tendo o primeiro modelo sido o que forneceu o melhor coeficiente de correlação ( $r^2$ ) para adsorção do azul de metileno em  $\alpha$ -CD e  $\gamma$ -CD suportadas em sílica.

Figura 13 Modelo isotérmico de Langmuir para  $\alpha$ -CD suportada em sílica gelFigura 14 Modelo isotérmico de Freundlich para  $\alpha$ -CD suportada em sílica gel

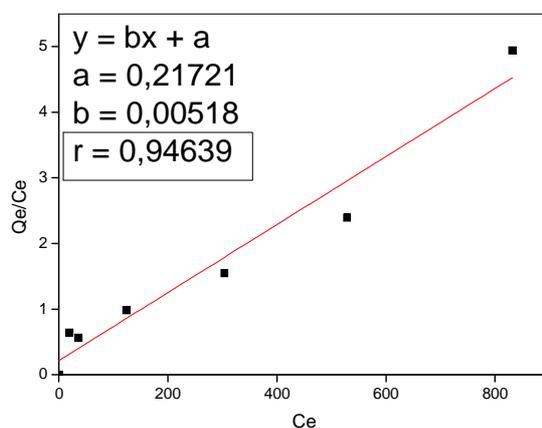


Figura 15 Modelo isotérmico de Langmuir para  $\gamma$ -CD suportada em sílica gel

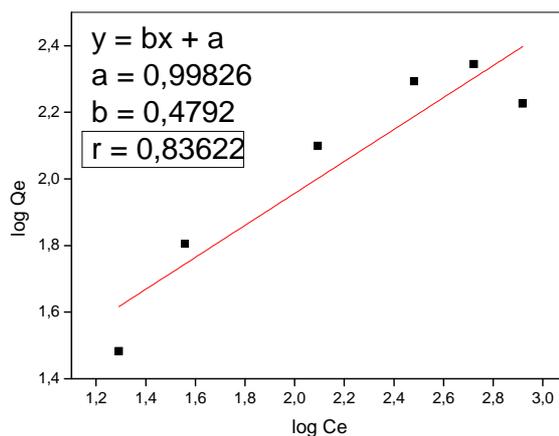


Figura 16 Modelo isotérmico de Freundlich para  $\gamma$ -CD suportada em sílica gel

Carvalho et al. (2012) conseguiram, em seu trabalho, o mesmo ajuste isotérmico para o composto  $\beta$ -CDSI, apontando como o melhor coeficiente de correlação aquele calculado para o modelo de Langmuir.

Levando em consideração que ocorrem interações fortes entre o adsorvente e o adsorvato, que há a formação de uma ligação química

proporcionada por uma significativa transferência de elétrons e que as interações foram limitadas à cobertura em monocamada, pode-se dizer que o processo que ocorreu foi uma adsorção química, também chamada de quimissorção (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

A quimissorção é o resultado da interação química com moléculas existentes na superfície do sólido. Fortes forças estão envolvidas e o processo é, normalmente, irreversível. O adsorvato sofre uma mudança química e, geralmente, é dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (CIOLA, 1981).

#### **5.2.4 Isotermas de adsorção**

A isoterma de adsorção representa a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. Para se construir uma isoterma de adsorção, coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio, determinando-se, assim, a quantidade de material adsorvido (VEGLIO; ESPOSITO, 2003). O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o modelo matemático que o representa (PEREIRA; SILVA, 2009).

As isotermas de adsorção do azul de metileno em  $\alpha$  e  $\gamma$ -CDSI estão representadas nas Figuras 17 e 18, respectivamente. Os parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich, após o ajuste isotérmico, para as reações de adsorção estão apresentados na Tabela 3.

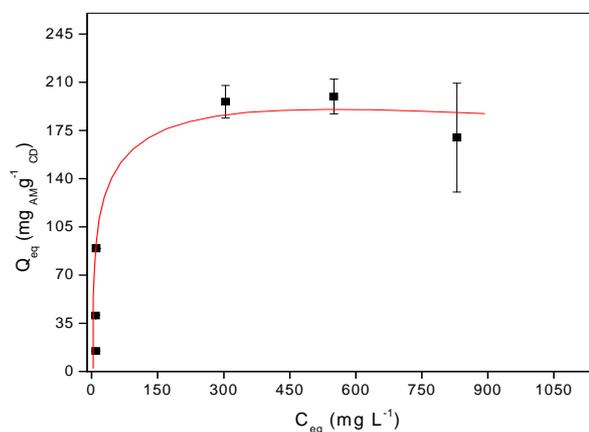


Figura 17 Isoterma de adsorção do azul de metileno em  $\alpha$ -CDSI, em sistema com agitação constante

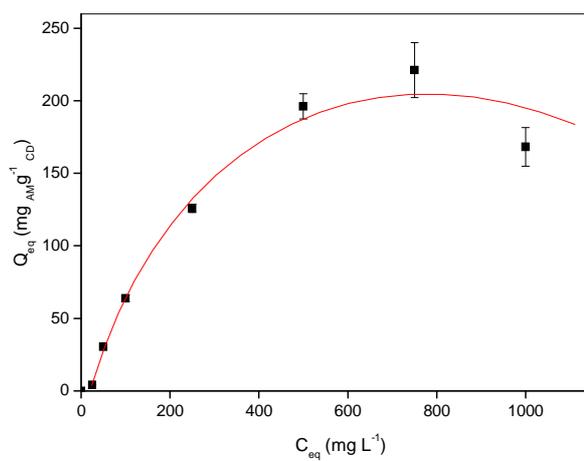


Figura 18 Isoterma de adsorção do azul de metileno em  $\gamma$ -CDSI, em sistema com agitação constante

Tabela 2 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a reação de adsorção de AM em  $\alpha$  e  $\gamma$ -CDSI

Material	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$r_L^2$	$K_F$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	$n_F$	$r_F^2$
$\alpha$ -CDSI	201,613	0,063	0,987	3,807	1,722	0,659
$\gamma$ -CDSI	222,941	0,005	0,982	9,134	2,053	0,947

Na literatura, já foi mencionado, por Carvalho et al. (2012), um  $q_{\text{máx}}$  de 212,0  $\text{mg g}^{-1}$ , obtido em estudos feitos com a  $\beta$ -CD também suportada em sílica gel, valor intermediário aos encontrados para  $\alpha$  e  $\gamma$ -CDSI no presente trabalho, que foram de 201,613 e 222,941  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente, como era de se esperar, visto que à medida que o tamanho da cavidade da CD aumenta, sua capacidade de adsorção também aumenta.

Os valores de  $q_{\text{máx}}$  encontrados corroboram os índices de adsorção de AM em processos que utilizam carvões ativados para a remoção do corante (cerca de 10 a 388  $\text{mg g}^{-1}$ ) (GERCEL et al., 2007; KARAGÖZ et al., 2008; HAMEED; DIN; AHMAD, 2007).

### 5.2.5 Efeito da temperatura na adsorção

Foram realizados ensaios (Figuras 19 e 20) em diferentes temperaturas, em sistema sem agitação, a fim de se determinar os parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção. A adsorção é um fenômeno exotérmico e sua eficiência deve, à pressão constante, diminuir continuamente com a temperatura. Em muitos sistemas isto ocorre, mas em outros, notadamente na quimissorção, obtêm-se resultados diferentes.

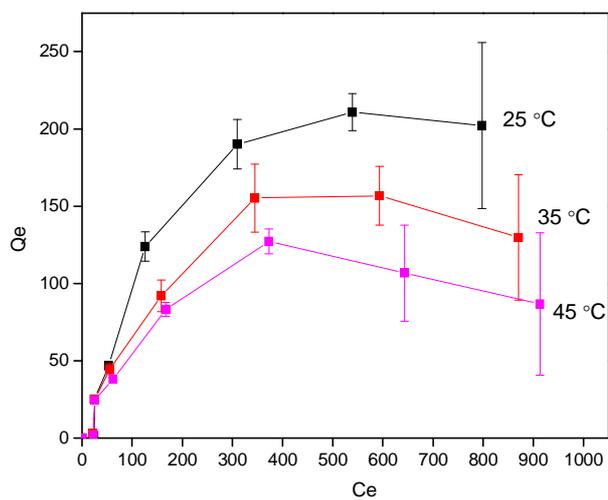


Figura 19 Isotermas de adsorção para o azul de metileno em  $\alpha$ -ciclodextrina suportada em sílica, nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C

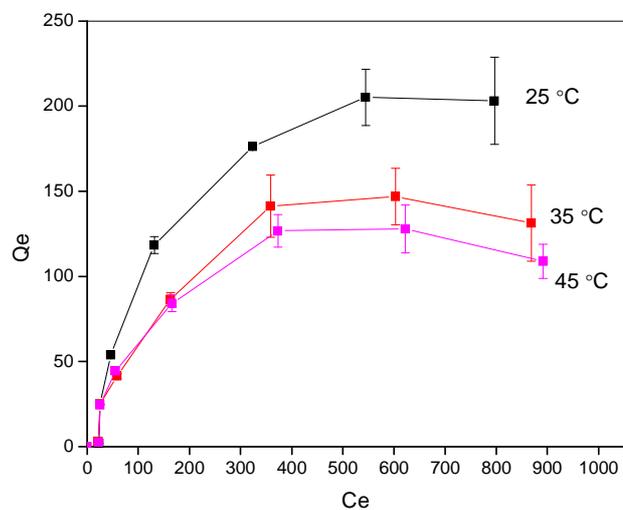


Figura 20 Isotermas de adsorção para o azul de metileno em  $\gamma$ -ciclodextrina suportada em sílica, nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C

A temperatura apresenta influência significativa na capacidade máxima de adsorção dos processos e essa influência pode ser observada nas Tabelas 3, 4 e 5.

Tabela 3 Parâmetros calculados para as isotermas de Langmuir e Freundlich, para o processo de adsorção de AM em  $\alpha$  e  $\gamma$ -CDSI, a 25 °C

Material	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$r_L^2$	$K_F$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	$n_F$	$r_F^2$
$\alpha$ -CDSI	244,499	0,008	0,922	0,340	0,951	0,611
$\gamma$ -CDSI	263,158	0,005	0,980	0,504	1,022	0,624

Tabela 4 Parâmetros calculados para as isotermas de Langmuir e Freundlich, para o processo de adsorção de AM em  $\alpha$  e  $\gamma$ -CDSI, a 35 °C

Material	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$r_L^2$	$K_F$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	$n_F$	$r_F^2$
$\alpha$ -CDSI	151,846	0,014	0,942	0,990	1,240	0,688
$\gamma$ -CDSI	153,975	0,012	0,955	0,925	1,238	0,701

Tabela 5 Parâmetros calculados para as isotermas de Langmuir e Freundlich, para o processo de adsorção de AM em  $\alpha$  e  $\gamma$ -CDSI, a 45 °C

Material	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$r_L^2$	$K_F$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	$n_F$	$r_F^2$
$\alpha$ -CDSI	98,232	0,038	0,945	0,881	1,299	0,561
$\gamma$ -CDSI	123,762	0,019	0,464	1,003	1,296	0,623

A agitação também influencia o processo de adsorção. Para o ensaio feito a 25 °C sem agitação, no caso do adsorvente  $\alpha$ -CDSI, há um aumento de cerca de 43  $\text{mg g}^{-1}$  na sua capacidade máxima de adsorção, em comparação com

o ensaio feito sob mesa de agitação. E, no caso do adsorvente  $\gamma$ -CDSI, há um aumento de cerca de 41 mg g<sup>-1</sup> no seu  $q_{\text{máx}}$ .

A influência da temperatura sobre o processo de adsorção foi mostrada nas Tabelas 4, 5 e 6. As capacidades máximas de adsorção ( $q_{\text{máx}}$ ) foram bruscamente influenciadas pelas mudanças de temperatura (25 °C, 35 °C e 45 °C) e foram de 244,499, 151,846 e 98,232 mg g<sup>-1</sup>, para o composto  $\alpha$ -CDSI e de 263,158, 153,975 e 123,762 mg g<sup>-1</sup>, para o composto  $\gamma$ -CDSI. Como esperado, à medida que a temperatura aumentou, a capacidade máxima de adsorção diminuiu (CARVALHO et al., 2012). Na temperatura de 25 °C, no caso do adsorvente  $\alpha$ -CDSI, há um aumento de cerca de 43 mg g<sup>-1</sup> para a remoção do corante em sistema com agitação, comparado com o processado em repouso. No caso do adsorvente  $\gamma$ -CDSI, este aumento foi de cerca de 41 mg g<sup>-1</sup>. Esses resultados podem ser comparados com os resultados obtidos por Carvalho et al. (2012), cujo material ( $\beta$ -CDSI) apresentou o mesmo comportamento, frente aos estudos feitos em diferentes temperaturas.

## 6 CONCLUSÃO

A funcionalização da sílica gel com  $\alpha$  e  $\gamma$  ciclodextrinas mostrou-se um processo extremamente viável, pois foram facilmente obtidos materiais com boas propriedades adsorptivas.

Por meio das referidas caracterizações, confirmou-se o ancoramento das CDs na superfície da sílica, de acordo com mudanças vibracionais obtidas nas análises feitas por infravermelho, mudança na cristalinidade dos materiais observados por difratometria de raios x e subsequente mudança nas temperaturas de degradação dos materiais frente aos precursores nas análises termogravimétricas. Também foi possível estimar com sucesso o percentual das massas das CDs ancoradas na superfície da sílica.

Os novos materiais adsorventes produzidos, além de demonstrarem relevante estabilidade térmica, apresentaram alta capacidade de remoção em ampla faixa de pHs, favorecendo, assim, o seu uso em diversos efluentes que não possuam tratamento prévio.

Os testes de adsorção foram realizados com sucesso, levando a apostar na eficácia dos materiais sintetizados, pois ambos apresentaram elevado  $q_{m\acute{a}x}$  e excelente percentagem de remoção.

No que diz respeito aos valores de  $q_{m\acute{a}x}$ , o material produzido com a  $\gamma$ -CD mostrou-se mais eficiente, devido à sua maior capacidade de adsorção. Por outro lado, torna-se menos viável, devido ao seu custo ser mais elevado do que o da  $\alpha$ -CD.

Observou-se, em comparação com a capacidade máxima de adsorção do material  $\beta$ -CDSI produzido por Carvalho et al. (2012), um  $q_{m\acute{a}x}$  crescente à medida que o número de subunidades de glicose que formam as CDs aumenta, ou seja, quanto maior a cavidade da CD, maior o seu potencial de adsorção.

Certamente, este novo material pode contribuir para a redução de impactos ambientais gerados pelo descarte indiscriminado de efluentes nos meios aquosos, minimizando também os custos com os processos de tratamento dos rejeitos a serem descartados ou reutilizados nos processos de produção.

## REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1997.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-química**: volume 1. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BESTANI, B. et al. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 17, p. 8441-8444, Nov. 2008.

BURGOS, A. E.; OKIO, C. K. Y. A. Preparação de composto de associação entre citrato de Ródio (II) e  $\beta$ -ciclodextrina. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 762-765, 2012.

CALDERINI, A. **Encapsulação e caracterização físico-química do fármaco vasodilatador minoxidil em ciclodextrinas**. 2006. 196 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, São Paulo.

CARVALHO, L. B. et al. Cyclodextrin/silica hybrid adsorbent for removal of methylene blue in aqueous media. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, Dordrecht, v. 72, n. 11-12, p. 1-11, Dec. 2012. Disponível em: < <http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs10847-012-0272-z.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2013.

CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CHEN, M.; CHEN, Y.; DIAO, G. Adsorption kinetics and thermodynamics of methylene blue onto p-tert-butyl-calix[4,6,8]arene-bonded silica gel. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 55, p. 5109-5116, Oct. 2010.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CORRIU, R. J. P. et al. **Hybrid silica gels containing 1,3-butadiyne bridging units: thermal and chemical reactivity of the organic fragment**. *Chemistry of Materials*, v. 8, n. 1, p. 100-106, Jan. 1996.

CRUZ, L. A. C. et al. **Synthesis of magnetite nanoparticles- $\beta$ -cyclodextrin complex**. *Journal of Alloys and Compounds*, Lausanne, v. 466, p. 330-334, 2008.

DEL'VALLE, E. M. M. Cyclodextrins and their uses: a review. **Process Biochemistry**, London, v. 39, n. 9, p. 1033-1046, May 2004.

DIAS, N. L.; GUSHIKEM Y. 2-mercaptoimidazole covalently bonded to silica gel surface in selective separation of mercury(II) from an aqueous solution. **Separation Science and Technology**, Philadelphia, n. 32, p. 2535-2545, Dec. 1997.

DODZUIK, H. **Cyclodextrins and their complexes**. Verlag: Wiley-VCH, 2006.

DOU, B. et al. **Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry**. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 186, n. 2-3, p. 1615-1624, Feb. 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Calouste-Gulbenkian, 1987.

FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM Y. Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems prepared by the sol-gel method: structural stability studies. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 12, n. 8, p. 2552-2558, May 2002.

FRENCH, D. The schardinger dextrans. **Journal of Advances Carbohydrate Chemistry**, London, v. 12, p. 189-260, 1957.

FUJIWARA, S. T.; PESSOA, C. A.; GUSHIKEM, Y. Hexacyanoferrate ion adsorbed on propylpyridiniumsilsesquioxane polymer film-coated  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : use in an electrochemical oxidation study of cysteine. **Journal Electrochimica Acta**, Oxford, v. 48, n. 24, p.3625-3631, Oct. 2003.

GARG, V. K. et al. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. **Dyes and Pigments**, London, v. 63, n. 3, p. 243-250, 2004.

GERCEL, O. et al. **Preparation of activated carbon from a renewable bioplant of *Euphorbia Rigida* by  $\text{H}_2\text{SO}_4$  activation and its adsorption behavior in aqueous solutions.** Applied Surface Science, Amsterdam, v. 253, n. 11, p. 4843-4852, Mar. 2007.

GOODELL, B. et al. Decolorization and degradation of dyes with mediated fenton reaction. **Water Environmental Research**, v. 76, n. 7, p. 2703-2707, Nov./Dec. 2004.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements.** 2<sup>nd</sup>. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, n. 3, p. 819-825, Mar. 2007.

HARATA, K. Structural aspects of stereo differentiation in the solid state. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, n. 5, p. 1803-1828, 1998.

IAMAMOTO, M. S.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of Co(II) and Cu(II) on silica gel surface modified with pyridinium ion from acetone and ethanol solutions. **Journal of Colloid Interface Science**, Washington, v. 134, n. 1, p. 275-276, Jan. 1990.

JAL, P. K.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta: an international journal of analytical chemistry**, London, v. 62, n. 5, p. 1005-1028, Apr. 2004.

JESUS, M. B.; PINTO, L. M. A.; FRACETO, L. F. Ciclodextrinas: aspectos históricos e características químicas. **Química no Brasil**, São Paulo, v. 3, p. 133-144, 2009.

KARAGÖZ, S. et al. **Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption**. *Bioresource Technology*, Essex, v. 99, n. 14, p. 6214-6222, Sept. 2008.

KOPRIVANAC, N.; BOZIC', A. L.; KUSIC, H. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization. **Dyes and Pigments**, London, v. 74, n. 2, p. 380-387, 2007.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. S.; AIROLDI, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 501-506, maio/jun. 2006.

LOFTSSON, T.; MASSON, M. Cyclodextrins in topical drug formulations: theory and practice. **International Journal Pharmaceutics**, Iceland, v. 225, p. 15-30, 2001.

LYRA, M. A. M. et al. Ferramentas analíticas aplicadas à caracterização de complexos de inclusão fármaco-ciclodextrina. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, Portugal, v. 31, n. 2, p. 117-124, ago. 2010.

MACEDO, O. F. L. de. **Preparação e caracterização de complexo de inclusão entre trimetoprim e 2-hidroxiopropil-gama-ciclodextrina**. 2010. 81 f. Dissertação (Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. **Adsorption of etheramine on kaolinite: a cheap alternative for the treatment of mining effluents**. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 184, n. 1-3, p. 465-471, 2010.

MARTINS, M. R. F. M.; VEIGA, F. Promotores de permeação para a liberação transdérmica de fármacos: uma nova aplicação para as ciclodextrinas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, Portugal, v. 38, n. 1, p. 33-54, jan./mar. 2002.

MATIOLI, G. **Ciclodextrinas e suas aplicações em:** alimentos, fármacos, cosméticos, agricultura, biotecnologia, química analítica e produtos gerais. Maringá: EDUEM, 2000.

NAKAMURA, N.; HORIKOSHI, K. Production of Schardinger beta-dextrin by soluble and immobilized cyclodextrin glycosyltransferase of an alkalophilic *Bacillus* sp. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 19, n. 1, p. 87-99, Jan. 1977.

NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade de gás natural usando um dispositivo com adsorção**. 2001. 85 f. Monografia (Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PADILHA, P. M. et al. Determination of metal ions in natural waters by flame-aas after preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. **Analytical Letters**, Irlanda, v. 32, p. 1807-1820, 1997.

PADMESH, T. et al. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 125, n. 1-3, p. 121-129, Oct. 2005.

PAULINO, A. et al. Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. **Journal of Colloid Interface Science**, Estados Unidos, v. 301, n.1, p. 55-62, 2006.

PEREIRA, P. H. F.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da adsorção de surfactante catiônico em uma matriz inorgânica preparada via óxido de nióbio. **Cerâmica**, São Paulo, v. 55, n. 335, p. 312-317, jul./set. 2009.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Application and chemical modification of silica-gel obtained from sand. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 544-547, maio/jun. 2005.

PRADO, A. G. S.; MIRANDA, B. S.; JACINTHO, G. V. M. Attachment of two distinct humic acids onto a silica gel surface. **Surface Science**, Oxford, v. 542, n. 3, p. 276-282, Sept. 2003.

RAMA, A. C. R. et al. Aspectos biofarmacêuticos da formulação de medicamentos para neonatos. Fundamentos da complexação de indometacina com hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina para tratamento oral do fechamento do canal arterial. **Revista Brasileira Ciências Farmacêuticas**, Portugal, v. 41, n. 3, p. 281-299, jul./set. 2005.

REKHARSKY, M. V.; INOUE, Y. Complexation thermodynamics of cyclodextrins. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, n. 5, p. 1875-1917, 1998.

RIBEIRO, E. S. et al. Electrochemical study of meldonium's blue, methylene blue and toluidine blue immobilized on a SiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxide matrix obtained by the sol-gel processing method. **Solid State Electrochemical**, Berlin, v. 7, p. 428, p. 665-670, Feb. 2003.

RUTHVEN, D. M. **Adsorption: theory e practice**. Houston: Gulf publishing Company, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption e adsorption process**. New York: John Wiley e Sons, 1984.

SAENGER, W. R. et al. Structures of the common cyclodextrins and their larger analogues beyond the doughnut. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, n. 5, p. 1787-1802, 1998.

SALTÃO, R.; VEIGA, F. Ciclodextrinas em novos sistemas terapêuticos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, Portugal, v. 37, n. 1, p. 1-17, jan./abr. 2001.

SCHARDINGER, F. **Wiener Klinische Wochenschrift**, Wien, v. 17, p. 207-209, 1904.

SILVA, C. R.; JARDIM, I. C. S. F.; AIROLDI, C. New generation of sterically protected C18 stationary phases containing embedded urea groups for use in high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, Holanda, v. 987, p. 127-138, 2001.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7<sup>nd</sup>. ed. New York: John Willey, 2005.

SLEIKO, F. L. **Adsorption technology**. New York: Marcel Decker, 1985.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 226-228, mar./abr. 2005.

SOUZA, L. A. et al. Morfoanatomia da plântula e do tirodendro de *Arrabidaea mutabilis* Bureau & K. Schum. (Bignoniaceae). **Acta Science Biological Science**, Oxford, v. 29, n. 2, p. 131-136, 2007.

SPENCER, N. D.; PEREIRA, C. J.; GRASELLI, R. K. The effect of sodium on the  $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ -catalyzed partial oxidation of methane. **Journal of Catalysis**, Califórnia, v. 126, n. 2, p. 546-554, Dec. 1990.

SZEJTLI, J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, n. 5, p. 1743-1754, July 1998.

TAKAHASHI, K. Organic reactions mediated by cyclodextrins. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, n. 5, p. 2013-2034, June 1998.

VAGHELA, S. et al. Laboratory studies of electrochemical treatment of industrial azo dye effluent. **Environmental Science Technology**, Amsterdam, v. 39, n. 8, p. 2848-2855, 2005.

VANHULLE, S. et al. Decolourisation, cytotoxicity and genotoxicity reduction during a combined ozonation/fungal treatment of dye contaminated wastewater. **Environmental Science Technology**, Amsterdam, v. 42, n. 2, p. 584-589, Jan. 2008.

VEGLIO, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A. P. Standardisation of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modelling study. **Process Biochemistry**, London, v. 38, n. 6, p. 953-961, Jan. 2003.

VENTURINI, C. G. et al. Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 360-368, 2008.

VILLAVARDE, J. et al. Inclusion complexes of  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrins and the herbicide norflurazon: I. preparation and characterization. II. enhanced solubilisation and removal from soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 60, n. 5, p. 656-664, July 2005.

VILLIERS, A. C. R. Sur la fermentation de la féculé par l'action du ferment butyrique. **Academy of Science**, San Francisco, v. 112, p. 536-538, 1891.

WILSON, K.; CLARK, J. H. Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis. **Pure and Applied Chemistry**, New York, v. 72, n. 7, 1313-1319, 2000.