

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Sílicas híbridas com impressão molecular
para adsorção de compostos de taninos**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jaqueline Benvenuti

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Sílicas híbridas com impressão molecular para adsorção de compostos de taninos

Jaqueline Benvenuti

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química

Área de concentração: Pesquisa e
desenvolvimento de processos.

Orientadores:

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Prof^ª. Dr^ª. Mariliz Gutterres

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Sílicas híbridas com impressão molecular para adsorção de compostos de taninos*, elaborada por Jaqueline Benvenuti, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

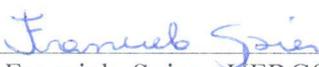
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Fisch - ULBRA



Prof. Dr. Fernando Dal Pont Morisso - FEEVALE



Dra. Franciela Spier - UFRGS

Agradecimentos

Aos professores João Henrique Zimnoch dos Santos e Mariliz Gutterres pela oportunidade de ser orientada por esses dois grandes mestres, pacientes, preocupados e motivadores – “E então, Jaqueline, vamos ganhar o Nobel, ou não?” – muito obrigada!

Aos amigos do Laboratório K-106, sempre dispostos a ajudar – desde achar um becker no laboratório novo, para mim, até profundas discussões sobre sol-gel, impressão molecular, taninos, em busca de explicações para os experimentos que não davam certo... Obrigada aos que pacientemente ensinaram e compartilharam comigo seus conhecimentos em SAXS, BET, Potencial Zeta, DRS.

Ao pessoal do laboratório LACOURO, pela troca de ideias sobre adsorção, taninos, etc., me salvando também na reserva de equipamentos, nessa correria entre o Campus do Vale e o DEQUI/UFRGS. Pela amizade e vibrações positivas, obrigada!

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS pelas análises de SAXS.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado. Ao Edital MCTI/FINEP CT-HIDRO 01/2013.

A minha irmã, também engenheira e quase doutora, Tatiane, pelo exemplo, incentivo, paciência e horas gastas madrugadas dentro dando dicas e revisando meus trabalhos.

Aos meus pais, que torcem pelo meu sucesso mais que tudo: aos pouquinhos estou chegando lá! Obrigada pela torcida e desculpem-me pela ausência.

Ao Ricardo, sempre presente, pela paciência, cuidado e carinho, muito obrigada pelo incentivo ao longo do mestrado. Tua presença fez toda a diferença!

A todos os amigos, que direta ou indiretamente, a UFRGS me deu nesses 7 anos em Porto Alegre, muito obrigada pela torcida e parceria!

Resumo

O processamento de peles para a fabricação de couro utiliza uma mistura complexa de substâncias - dentre elas, os taninos - que torna o tratamento de águas residuais difícil e oneroso. Vários estudos estão sendo conduzidos na tentativa de melhorar o tratamento e até mesmo reutilizar o efluente tratado. Neste trabalho foi avaliado o desenvolvimento de adsorventes funcionais sintetizados pelo método sol-gel e dotados de impressão molecular, para adsorção de compostos de taninos. Por serem de fácil preparação, os materiais híbridos obtidos viabilizam a sua produção para o uso como sólidos adsorventes. A caracterização dos materiais híbridos orgânico-inorgânico obtidos foi realizada por análise de Porosimetria de nitrogênio (BET), Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), Espectroscopia de refletância difusa no UV-vis (DRS), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e Potencial Zeta (PZ). As características estruturais e texturais dos materiais híbridos gerados variaram para cada rota sol-gel e processo de extração de *template* empregado, resultando em materiais com diferentes capacidades de adsorção. As sílicas sem funcionalização não foram capazes de adsorver os compostos de tanino em solução aquosa, enquanto que as sílicas funcionalizadas com APTES demonstraram sua potencialidade como adsorvente para os compostos testados, atingindo remoções superiores a 80%. Diferenças nas capacidades de adsorção entre as sílicas funcionalizadas com e sem impressão molecular também foram observadas, onde a sílica sem impressão apresentou uma adsorção superior de taninos, indicando que mais estudos são necessários para encontrar um processo de extração eficiente do *template*. É importante salientar que as sílicas que obtiveram a maior capacidade de adsorção, puderam adsorver os compostos de taninos por vários ciclos consecutivos.

Palavras-chave: materiais híbridos orgânico-inorgânicos; sol-gel; impressão molecular; taninos, efluentes de curtumes.

Abstract

The processing of hides for leather manufacturing uses a complex mix of chemicals that makes the wastewater treatment difficult and costly. Several studies are being conducted in attempt to improve the treatment and even reuse the treated effluent. This study evaluated the development of functional adsorbent synthesized by the molecular imprinting method in a sol-gel matrix, for adsorbing tannin compounds. Easy to prepare, hybrid materials obtained enable their production for use as solid adsorbents. The characterization of organic-inorganic hybrid materials obtained was performed by nitrogen porosimetry analysis (BET), small-angle X-ray scattering (SAXS), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Zeta Potential (PZ). The structural and textural characteristics of hybrid materials ranged for each sol-gel route and template employed extraction process resulting in materials with different adsorption capacities. The silicas without functionalization were unable to adsorb the tannin compounds in aqueous solution, whereas the silica functionalized with APTES demonstrated the potential of the adsorbent for the tested compounds, with removals above of 80%. Differences in adsorption capacities between functionalized silica with and without molecular imprinting were observed where the unprinted silica had a higher adsorption of tannins, indicating that more studies are needed to find a process of efficient template extraction to improve adsorption capacity to the imprinted materials. Further, the silicas with improved adsorption capacity could adsorb the tannin compounds for several consecutive cycles of adsorption.

Keywords: hybrid organic-inorganic materials; sol-gel; molecular imprinting; tannin, tannery wastewater.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas	xii
Introdução	1
Revisão Bibliográfica	4
2.1 Produção de couros e efluentes gerados.....	4
2.1.1 Processamento de peles em couro.....	4
2.1.2 Efluentes gerados em Curtumes.....	9
2.1.3 Legislação Ambiental aplicada aos efluentes líquidos.....	10
2.1.4 Tratamento de efluentes líquidos de curtumes.....	10
2.1.5 Toxicidade associada aos poluentes presentes nos efluentes.....	12
2.2 Compostos fenólicos nos efluentes líquidos	13
2.3 Síntese SOL-GEL	14
2.3.1 Funcionalização da sílica	18
2.3.2 Incorporação de moléculas no processo sol-gel.....	19
2.4 Impressão Molecular	20
Procedimento Experimental.....	23
3.1 Materiais e Rotas de Síntese	23
3.2 Síntese dos materiais com impressão molecular pelo processo sol-gel	24
3.3 Extração do <i>template</i> para formação das cavidades de impressão molecular	26
3.4 Modificações na síntese sol-gel da rota ácida.....	27
3.5 Funcionalização da sílica híbrida com APTES.....	28
3.6 Testes de adsorção.....	28
3.7 Caracterização dos materiais obtidos	29
Resultados e discussão	31

4.1 Sílicas híbridas com impressão molecular do tanino sintético e sem funcionalização	31
4.1.1 Caracterização das sílicas híbridas obtidas pelas diferentes rotas sol-gel.....	31
4.1.2 Avaliação da adsorção para as sílicas híbridas com impressão molecular do tanino sintético	44
4.1.3 Modificações na síntese sol-gel das sílicas híbridas	46
4.2 Funcionalização das sílicas híbridas com alcoxisilano amino-substituído	48
4.2.1 Caracterização das sílicas híbridas funcionalizadas com APTES.....	49
4.2.2 Avaliação da adsorção para as sílicas híbridas funcionalizadas	52
Conclusões.....	55
Referências Bibliográficas	57
Apêndice A	70

Lista de Figuras

Figura 1. Fluxograma das etapas do processamento de peles em couros	5
Figura 2. (a) Estruturas químicas que compõem taninos hidrolisáveis (b) Tanino hidrolisável de Tara.....	8
Figura 3. Estrutura geral de um tanino condensado.....	8
Figura 4. (a) Recurtente fenólico (b) Recurtente naftalênico condensado.....	9
Figura 5. Fluxograma típico do sistema de tratamento de efluentes e alternativas de tratamentos terciários	11
Figura 6. Visão geral do processo sol-gel e as diferentes formas para aplicações diversas. Adaptado de (BRINKER, 1990).	15
Figura 7. Substituintes organosilanos usados na organofuncionalização da sílica. ...	19
Figura 8. Impressão molecular em sílicas híbridas, mecanismos covalente e não-covalente. Adaptado de DÍAZ-GARCÍA; LAÍÑO, 2005.	21
Figura 9. Fluxograma das rotas de síntese sol-gel utilizadas.	27
Figura 10. Classificação IUPAC. (a) Tipos de isotermas de fisissorção. (b) Tipos de <i>loops</i> de histerese. Adaptado de (SING, 1985).....	34
Figura 11. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ Rota <i>Two-steps</i> e gráfico da distribuição dos poros.	34
Figura 12. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ da Rota Básica e gráfico da distribuição dos poros.	35
Figura 13. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ Rota Ácida e gráfico da distribuição dos poros.	36
Figura 14. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para a Rota Silicato e gráfico da distribuição dos poros.	37
Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ da Rota Não-Hidrolítica e gráfico da distribuição dos poros.....	38
Figura 16. Estrutura das partículas segundo o valor de P. Fonte: adaptado de (HENCH; WEST, 1990)	39

Figura 17. Espectro de UV-Vis obtidos por refletância difusa para as diferentes rotas de encapsulamento do tanino sintético.....	40
Figura 18. Espectros DRS das sílicas encapsuladas e extraídas para controle da extração do tanino do xerogel.	41
Figura 19. Espectro de infravermelho das sílicas obtidas pelas cinco rotas com o tanino sintético encapsulado.	42
Figura 20. Detalhe das bandas na região de 1750-400 cm^{-1} e identificação dos principais picos obtidos para as cinco rotas.	43
Figura 21. Espectro de FT-IR para o tanino sintético.	44
Figura 22. Espectro de absorção da solução sobrenadante do teste de adsorção do tanino sintético pelas sílicas ácidas.	45
Figura 23. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para o material híbrido funcionalizado com APTES.	51
Figura 24. Representação gráfica da remoção do tanino sintético da solução problema para cada branco da sílica funcionalizada com diferentes % APTES como adsorvente.....	53
Figura 25. Eficiência de remoção de ácido tânico das soluções problema em quatro ciclos de adsorção	54

Lista de Tabelas

Tabela 1: Produtos químicos empregados por etapa do processamento de peles	6
Tabela 2: Métodos para remoção de compostos fenólicos de efluentes líquidos	14
Tabela 3: Exemplos de impressão molecular em matriz sol-gel e seus <i>templates</i>	22
Tabela 4: Resumo das rotas de síntese empregadas neste trabalho	24
Tabela 5: Técnicas utilizadas para remoção do <i>template</i>	26
Tabela 6: Características texturais e de síntese das cinco rotas sol-gel	32
Tabela 7: Absorção máxima no UV-visível do tanino puro e encapsulado nas diferentes rotas e o deslocamentos do máximo de absorção.....	41
Tabela 8: Valores de Potencial Zeta obtidos para algumas sílicas (brancos/extraídos).....	47
Tabela 9: Potencial zeta das sílicas amino-funcionalizadas com APTES.....	48
Tabela 10: Características texturais e de síntese das sílicas amino-funcionalizadas com APTES.....	49
Tabela 11: Porcentagens de remoção dos contaminantes obtidas pelas sílicas de diferentes razões TEOS:APTES sem impressão molecular (brancos).....	52
Tabela 12: Porcentagens de remoção dos contaminantes obtidas pelas sílicas de razão TEOS:APTES 5:1 com IM	54

Lista de Abreviaturas

TEOS – tetraetoxissilano

APTES – aminopropiltriethoxissilano

UV-Vis – Espectroscopia molecular no ultravioleta-visível

DRS – Espectroscopia molecular no ultravioleta-visível por refletância difusa

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

SAXS – Espalhamento de raios X em baixos ângulos

BET – Análise de adsorção de N₂ utilizando equação de Brunauer-Emmett-Teller para cálculo da área específica

D_{pVH} – diâmetro médio de poro calculado pela equação de Barret-Joyner-Halenda, da análise de adsorção de N₂

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

Capítulo 1

Introdução

A Indústria do Couro, uma das mais antigas e tradicionais no Brasil, gera efluentes líquidos com considerável potencial de contaminação e degradação do ambiente, devido aos produtos químicos empregados e à elevada carga orgânica associada às peles. Nos diversos tratamentos da pele que ocorrem em meio aquoso são adicionados ácidos, bases, sais, curtentes, tensoativos, engraxantes, corantes, recurtentes, além de outros produtos. Parte destes reagentes não é absorvida pelas peles e, conseqüentemente, permanece nas águas residuárias do processo.

Desta forma, os efluentes dos curtumes contém componentes importantes que demandam atenção no tratamento de águas residuárias, como agentes patogênicos, nutrientes e metais pesados, além dos poluentes orgânicos recalcitrantes relacionados à toxicidade dos efluentes, quesito que vem sendo incluído nos padrões de lançamento de efluentes e cada vez mais exigido pelos órgãos ambientais. Apesar de eficientes para remover carga orgânica, os métodos físico-químicos e biológicos comumente aplicados no tratamento de efluentes de curtumes podem ser incapazes de remover algumas substâncias com maior capacidade recalcitrante, como o caso dos compostos fenólicos.

Com o agravamento dos problemas relacionados à disponibilidade e à qualidade dos recursos hídricos, o tratamento adequado e a possibilidade de reuso da água se tornam parte fundamental do processo de racionalização e conservação do ambiente. Com isso, este trabalho visa desenvolver um material adsorvente capaz de remover compostos fenólicos (em especial, compostos de taninos) que são substâncias empregadas no processamento das peles e presentes nos efluentes de curtumes.

A técnica empregada para a síntese do material adsorvente é o chamado processo sol-gel, que é um método de síntese de materiais envolvendo a transição de um sol (suspensão coloidal de partículas sólidas) para um gel (rede sólida e porosa formada pela agregação das partículas coloidais de um sol). Os precursores químicos são geralmente à base de metais, onde os mais utilizados são os alcóxido de silício. Os materiais produzidos

por esse método passam por reações de hidrólise e de condensação para a formação da rede de sílica.

O método sol-gel pode ser empregado tanto para modificar a superfície de um sólido (nesse caso, um adsorvente), como para a incorporação de moléculas na rede de sílica, para as mais diversas aplicações. Por poder ser moldado e adaptado ao material que se queira encapsular – variando-se precursores da sílica (ou também funcionalização com organosilanos) e catalisadores da reação, por exemplo – isso faz do processo sol-gel uma interessante estratégia para se aplicar na técnica chamada de impressão molecular, onde há a incorporação e posterior extração de uma molécula molde (*template*), com o intuito de se criar cavidades no adsorvente com tamanho e forma da molécula molde, com aplicações, por exemplo, na adsorção seletiva de compostos químicos de interesse.

Neste trabalho, portanto, sílicas híbridas são obtidas pelo processo sol-gel funcionalizadas com organosilanos e/ou com impressão molecular de compostos de taninos, para utilização como material adsorvente na remoção destes contaminantes de meios aquosos. No próximo capítulo será apresentada uma revisão da literatura acerca dos efluentes de curtume – onde esses compostos de taninos são encontrados – e da técnica de impressão molecular envolvendo materiais à base de sílica.

O objetivo geral da presente dissertação foi investigar as potencialidades e limitações do desenvolvimento de adsorventes funcionais, híbridos e dotados de impressão molecular sintetizados pelo método sol-gel, para adsorção de compostos de taninos de matrizes aquosas.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar o efeito das rotas sol-gel sobre as características estruturais e texturais dos materiais híbridos gerados;
- Avaliar a influência do método de extração na eficiência de remoção dos taninos;
- Correlacionar a natureza da rota na capacidade de adsorção;
- Estudar o efeito da funcionalização da sílica sobre as características texturais e sobre a capacidade de adsorção dos taninos para as sílicas com e sem impressão molecular;

O presente estudo foi estruturado da seguinte forma: inicialmente, são descritos os processos para o encapsulamento em sílica de taninos por cinco diferentes rotas de síntese sol-gel e os processos de extração para formação dos sítios de impressão molecular. Na sequência, é feita a caracterização dos materiais híbridos obtidos, por diferentes técnicas envolvendo análises estruturais e texturais. Ao final, foi avaliada a funcionalização da sílica híbrida com um organosilano e sua efetividade na adsorção

dos compostos de taninos testados.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são abordados os conceitos envolvidos e uma revisão bibliográfica no tema do processamento do couro, efluentes gerados, técnicas aplicadas nas estações de tratamento de efluentes de curtume e principais poluentes encontrados. Também é dada uma ênfase especial para a presença de poluentes recalcitrantes, como os compostos fenólicos, moléculas presentes, por exemplo, nos taninos, microbicidas, corantes e resinas fenólicas, frequentemente empregados na indústria coureira. Por fim, discutem-se as tecnologias de remoção destes compostos fenólicos dos efluentes, apresentando a técnica de impressão molecular e o método sol-gel de síntese de sílicas híbridas preparadas para adsorção destes contaminantes, representados neste estudo pelos compostos de taninos.

2.1 Produção de couros e efluentes gerados

Nos últimos anos, o País processou cerca de 45 milhões de peles por ano, tendo como destino de exportação 91 países (CICB, 2014). O setor coureiro brasileiro gera milhares de empregos e movimentam bilhões a cada ano. Por outro lado, essa indústria esbarra nas questões ambientais relativas aos resíduos gerados no processo, tanto na forma de efluentes líquidos como na forma de resíduos sólidos, pelo considerável potencial de contaminação e degradação do ambiente, devido à elevada carga orgânica e de contaminantes associada às peles e aos produtos químicos empregados no processamento das peles.

2.1.1 Processamento de peles em couro

A sequência clássica para transformar a pele - natural ou salgada, um material putrescível - em couro, um material resistente e durável, é feita pela adição de produtos químicos, lavagens e processos mecânicos nas operações de ribeira (limpeza e preparação da pele), curtimento (estabilização do produto; transformação da pele em couro), acabamento molhado, secagem, pré-acabamento e acabamento final (conferem as características finais desejadas ao couro).

A Figura 1 apresenta um esquema das etapas envolvidas no processamento das

peles em couro.

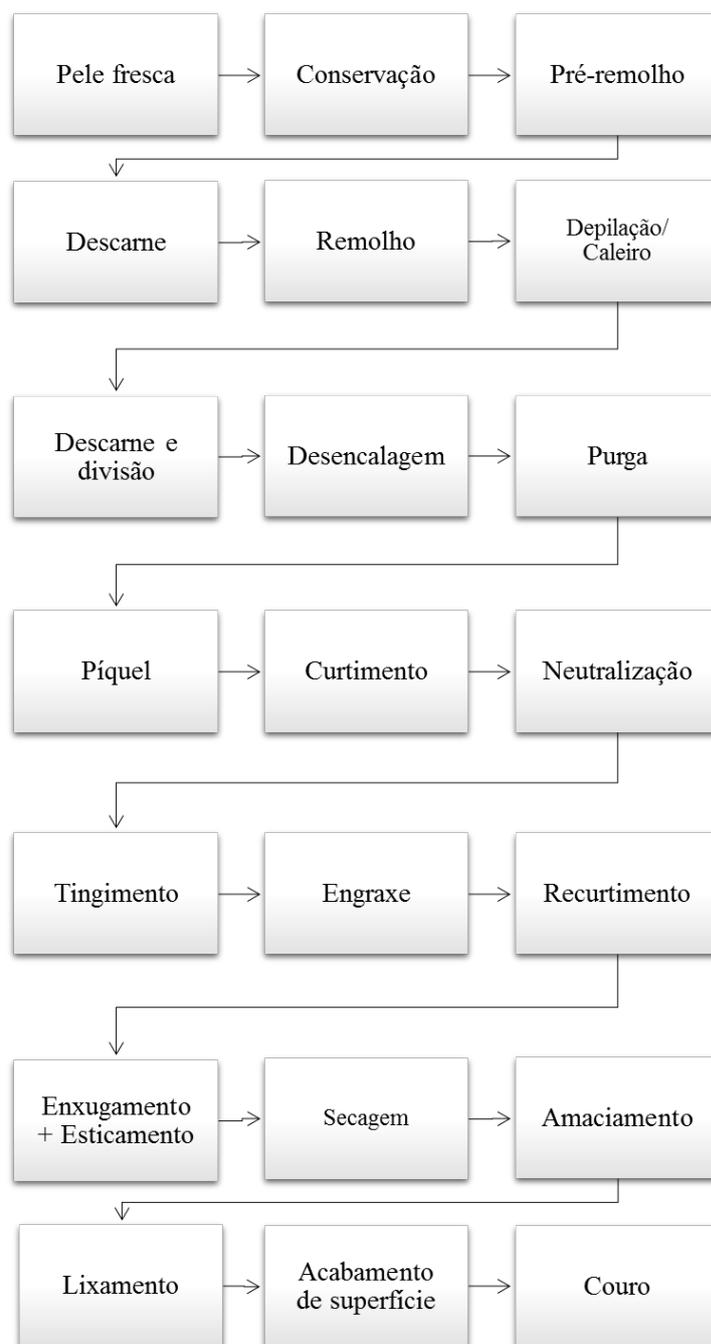


Figura 1. Fluxograma das etapas do processamento de peles em couros

Para que a transformação das peles em couro ocorra é necessário a adição de uma vasta gama de produtos químicos de composições variadas ao longo do processo. A Tabela 1 apresenta alguns destes produtos químicos empregados nas principais etapas da produção de couros e uma breve explicação da finalidade de cada etapa do processamento das peles (ANDRIOLI; MELLA; GUTTERRES, 2014).

Tabela 1: Produtos químicos empregados por etapa do processamento de peles

Etapa	Produtos Utilizados	Finalidade da etapa
Conservação	Sal (cloreto de sódio), agentes conservantes microbicidas	Conservar a pele - do frigorífico ao curtume
Remolho	Sais, álcalis, ácidos, tensoativos, enzimas	Limpar e reidratar a pele – retorná-la ao estado de hidratação de pele fresca
Depilação e caleiro	Cal, sulfeto de sódio, aminas, enzimas	Retirar pelos e epiderme e abrir a estrutura fibrosa (inchar a pele)
Desencalagem	Sais amoniacaais, bissulfito de sódio ou ácidos fracos	Retirar a cal – eliminar o inchamento da pele
Purga	Enzimas proteolíticas (pancreáticas, microbianas)	Etapa enzimática de limpeza da pele e remoção final da epiderme
Píquel	Ácidos, em geral, sulfúrico e fórmico	Desidratar e acidificar a pele, interromper a atividade enzimática
Curtimento	Sais de cromo, taninos vegetais, reguladores de pH e biocidas	Estabilizar a pele, química, mecânica e termicamente
Desacidulação	Bicarbonato de sódio, formiato de sódio, taninos neutralizantes	Neutralizar ácidos presentes no couro – ajuste de pH
Recurtimento	Sais de Cr, Al, Zr, taninos vegetais e sintéticos, resinas	Corrigir defeitos e conferir propriedades químicas e físico-mecânicas
Tingimento	Corantes e auxiliares	Conferir coloração ao couro
Engraxe	Óleos, agentes tensoativos, ácido fórmico	Lubrificar as fibras, dar maciez ao couro e melhorar a impermeabilização
Acabamento	Polímeros, solventes, pigmentos, auxiliares químicos	Revestimento com produtos químicos resinosos e pigmentados e formadores de filmes sobre a superfície

Dos produtos apresentados na Tabela 1, se tratando de contaminantes remanescentes no efluente líquido dos curtumes, destacam-se a seguir os grupos que podem conter compostos fenólicos em sua estrutura:

Microbicidas:

Microbicidas são quaisquer substâncias químicas, sintéticas ou naturais, que contêm um ou mais agentes ativos designados a destruir, tornar inofensivo, evitar a ação ou exercer controle sobre microrganismos considerados nocivos, agindo na conservação de materiais. Alguns microbicidas têm em sua estrutura grupos fenólicos que atuam inibindo o crescimento e levando à morte dos microrganismos (GRIEBEL, 1997). As moléculas fenólicas não são consumidas neste processo e estão aptas para atuarem em outras células de microrganismos ainda vivos. A maioria desses microbicidas apresenta riscos à saúde, por serem carcinogênicos, e riscos ao meio ambiente, por desequilibrarem o ecossistema aquático (FONTOURA; GUTTERRES, 2015; FONTOURA, 2013).

Corantes:

Na etapa de tingimento, diferentes corantes são utilizados. Os corantes podem ser aniônicos ou catiônicos, azo corantes ou complexados com metais e possuem diferentes formas de fixação ao couro (PICCIN, 2013). Devido à sua estrutura complexa, de origem sintética e natureza recalcitrante, se torna obrigatória a sua remoção de efluentes industriais antes de serem lançados nos corpos hídricos receptores (BROWN, 1987).

Resinas:

As resinas utilizadas no recurtimento de couro são produtos de condensação de compostos de nitrogênio de baixa massa molecular - como uréias, dicianodiamidas, melaminas - com formaldeído. Eles podem ser modificados por condensação com compostos como ácidos sulfônicos e sais alcalinos de naftaleno. As resinas podem apresentar cargas catiônicas ou aniônicas. As resinas totalmente solúveis em água são as de maior interesse. Destacam-se as **resinas fenólicas uréia-formol**, onde a combinação destes recurtentes aproveita as propriedades dos compostos fenólicos e das resinas ureia-formol. O efeito deste sinergismo confere excelente efeito de dispersão de taninos vegetais. Os derivados fenólicos-uréia-formol possuem grupos sulfônicos e carboxílicos, sendo produtos fortemente aniônicos e de solubilidade variável.

Taninos vegetais:

Na etapa de curtimento, o produto curtente utilizado reage com a matriz da pele, estabilizando-a química, mecânica e termicamente. Estes efeitos são alcançados pelos enlaces transversais (*crosslinking*) das cadeias de colágeno com vários agentes curtentes. Os curtimentos clássicos empregam cromo ou tanino vegetal como agentes curtentes.

Taninos vegetais são compostos fenólicos na forma de monômeros, oligômeros e polímeros de elevada massa molecular que se encontram amplamente distribuídos entre as plantas do reino vegetal. Taninos são capazes de precipitar proteínas e de complexar amido, celulose e metais (HASLAM, 1988).

No processo de curtimento de peles, os taninos vegetais curtentes são compostos de grande complexidade que curtem devido ao seu conteúdo em substâncias polifenólicas, capazes de reagir com o colágeno da pele, tornando-a resistente à degradação bioquímica. No curtimento vegetal admite-se que a ação exercida pelos taninos ocorre por intermédio de ligações de hidrogênio de grupos fenólicos dos taninos tanto com grupamentos funcionais CO como com grupos NH das cadeias peptídicas de aminoácidos do colágeno (HEIDEMANN, 1993).

Os taninos vegetais são divididos em taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os taninos **hidrolisáveis** dividem-se, por ação de enzimas ou ácidos, em compostos de baixa massa molecular sem valor curtente. Precipitam por hidrólise com

sais minerais diluídos formando glicose e ácido gálico ou elágico. A Figura 2 (a) mostra a estrutura das moléculas formadoras dos taninos hidrolisáveis e a Figura 2 (b), a estrutura completa do tanino hidrolisável de Tara, uma leguminosa de porte arbustivo, originária do Peru.

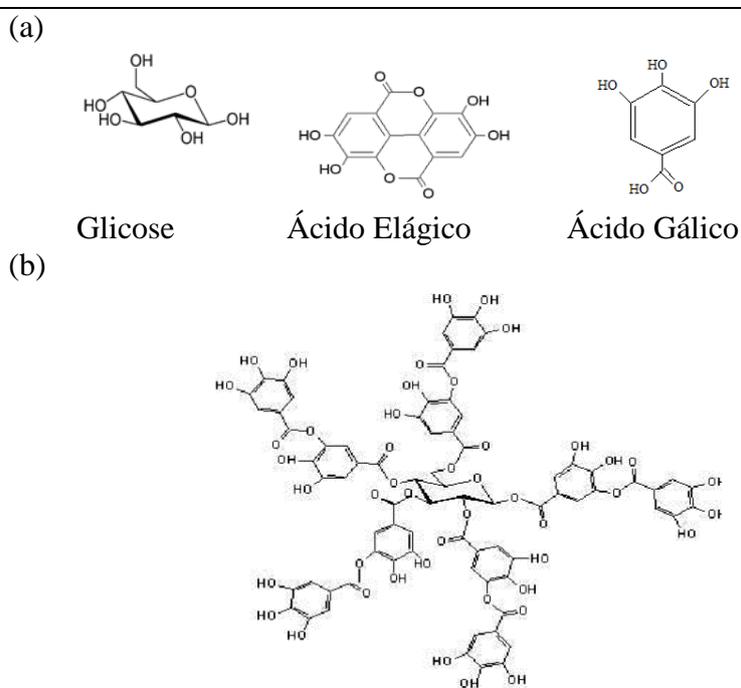


Figura 2. (a) Estruturas químicas que compõem taninos hidrolisáveis (b) Tanino hidrolisável de Tara.

Os taninos **condensados** (Figura 3) formam-se a partir de compostos polihidroxilados relativamente simples, que não têm poder curtente. Por condensação enzimática, por exemplo, formam-se a partir destes, dímeros, trímeros, tetrâmeros ou produtos condensados maiores, que são os curtentes tecnicamente usados (COVINGTON, 2009). Os taninos condensados são sujeitos à oxidação e à polimerização para formar produtos insolúveis. Quando misturados com água, incham e condensam. Muitos têm moléculas pequenas, mas os mais importantes, como os de acácia e quebracho, são polímeros maiores (BASF, 2004).

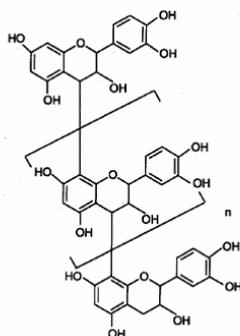


Figura 3. Estrutura geral de um tanino condensado.

Taninos sintéticos aromáticos são produtos aniônicos e diferenciam-se em

fenólicos – Figura 4(a) – e naftalênicos – Figura 4(b). São produzidos a partir da reação de sulfonação do produto de partida, como ácidos sulfônicos aromáticos, seguido de condensação com aldeídos. O número e a posição de grupos sulfônicos e sulfo-metilenos nas moléculas de taninos influenciam o seu poder curtente. Com o aumento destes grupos, reduz-se em geral, sua capacidade como curtente. Já, a presença de grupos hidroxila fenólicos ou os grupos sulfonamida aumenta a ação curtente (COVINGTON, 2009; HEIDEMANN, 1993).

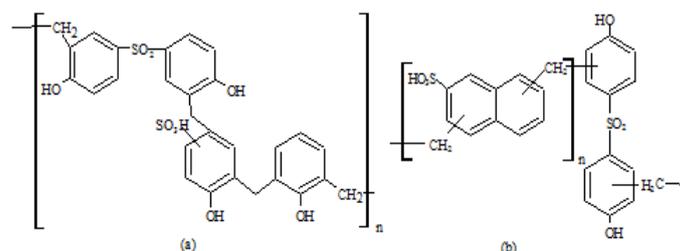


Figura 4. (a) Recurtente fenólico (b) Recurtente naftalênico condensado

Um tratamento de pré-curtimento geralmente é feito aos couros curtidos com taninos vegetais com o uso de taninos sintéticos fenólicos, combinações de cromo ou tanino vegetal com outros sais metálicos (para reduzir a oferta de cromo ou conferir tons mais claros ou para aumentar a estabilidade hidrotérmica). Na etapa de recurtimento, os ajustes das propriedades químicas e físico-mecânicas e de defeitos do couro são realizados com o uso de recurtentes minerais, vegetais e combinações de taninos sintéticos naftalênicos e fenólicos, resinas e polímeros.

2.1.2 Efluentes gerados em Curtumes

Devido à adição de quantidade significativa de produtos químicos, exemplificados anteriormente na Tabela 1, além da matéria orgânica oriunda das peles, os efluentes e resíduos gerados na produção do couro possuem alta toxicidade e composição complexa, visto que geralmente as vazões de efluente das diversas etapas do processo são misturadas para posterior tratamento integrado.

As características gerais dos efluentes líquidos gerados no processamento das peles são atribuídas à elevada carga orgânica e nitrogenada das etapas iniciais de processo associadas às operações de limpeza das peles e pH alcalino. Durante o curtimento, os efluentes caracterizam-se pela presença de metais, como o cromo e outros curtentes, ou ainda compostos orgânicos (taninos) e pH ácido. Nas etapas finais, os efluentes caracterizam-se pela quantidade de substâncias solúveis ou em emulsão, como os corantes, tensoativos, recurtentes sintéticos e óleos, que dificultam o tratamento e reuso da água (GUTTERRES *et al.*, 2014; PICCIN, 2013).

Nem toda a quantidade de produtos químicos utilizada no processo é sorvida pelo couro, permanecendo residual nos banhos de processo e efluentes brutos finais. As exigências feitas pelo mercado internacional e pelos órgãos ambientais locais estão cada vez mais severas, com padrões e limites mais restritivos quanto aos produtos químicos perigosos empregados no processamento do couro e quanto aos níveis de lançamento

permitidos de poluentes presentes nos efluentes.

2.1.3 Legislação Ambiental aplicada aos efluentes líquidos

No Brasil, a legislação em vigor sobre efluentes líquidos em âmbito nacional é a Resolução CONAMA nº 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Esta, ainda, foi alterada pelas Resoluções CONAMA nº 410, de 2009 e CONAMA nº 430, de 2011.

Em âmbito estadual, a Resolução CONSEMA nº 128/06 dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Em 03 de outubro de 2014, a resolução foi modificada pela Resolução CONSEMA nº 286/2014 que altera o valor do padrão de emissão para o parâmetro nitrogênio total.

A Resolução n.º 129 do CONSEMA define critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul. Este foi o primeiro Estado brasileiro a normatizar os limites para este parâmetro. A Resolução determina que sejam feitas análises de toxicidade dos efluentes com organismos-teste de três diferentes níveis tróficos, identificando assim, possíveis substâncias tóxicas perigosas à saúde pública e ao meio ambiente. Em outubro de 2014, a resolução foi alterada pela Resolução CONSEMA nº 287/2014 que dispõe sobre novo prazo para atendimento ao parâmetro limite de toxicidade crônica.

2.1.4 Tratamento de efluentes líquidos de curtumes

O tratamento de efluentes de curtume se dá geralmente pelas etapas de tratamento preliminar, tratamento primário (físico-químico), secundário (biológico) e em alguns casos se emprega também o tratamento terciário (como tecnologia avançada para reuso da água). Alguns banhos do processo podem ser tratados separadamente e reciclados ao processo, como acontece com a reutilização dos banhos de caleiro, através de operações de retirada de gordura e separação dos sólidos (COOPER; GUTTERRES; MARCÍLIO, 2011) e a recuperação do cromo e/ou reutilização total ou parcial dos banhos na etapa de curtimento (MELLA *et al.*, 2012). A Figura 5 mostra um esquema típico das etapas do tratamento de efluentes de curtume e alternativas para se aplicar como tratamento terciário. A seguir são descritas as principais etapas de tratamento de efluentes de curtume.

–Tratamento Preliminar

As operações de tratamento preliminar ou pré-tratamento têm como objetivos principais a eliminação de materiais grosseiros e abrasivos, que podem entupir ou danificar bombas e tubulações, e a homogeneização dos efluentes - que são extremamente variáveis em qualidade e volume - de modo que possam ser tratados de forma constante e uniforme e se possa melhorar a eficiência do tratamento como um todo (GUTTERRES; MELLA, 2015).

- Tratamento Primário

O tratamento primário ou físico-químico consiste de coagulação/floculação, seguido por sedimentação primária. Com a adição de produtos químicos coagulantes e floculantes, o objetivo da floculação é formar agregados que possam ser facilmente removidos por sedimentação ou filtração (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003). Os flocos formados na etapa de coagulação/floculação são geralmente decantados pela ação da gravidade juntamente com as partículas sólidas presentes no efluente, formando-se assim, lodo (sólidos depositados) e clarificado (líquido sobrenadante). Esta etapa influencia positivamente o tratamento biológico, pois são minimizados os choques de carga e o pH pode ser estabilizado.

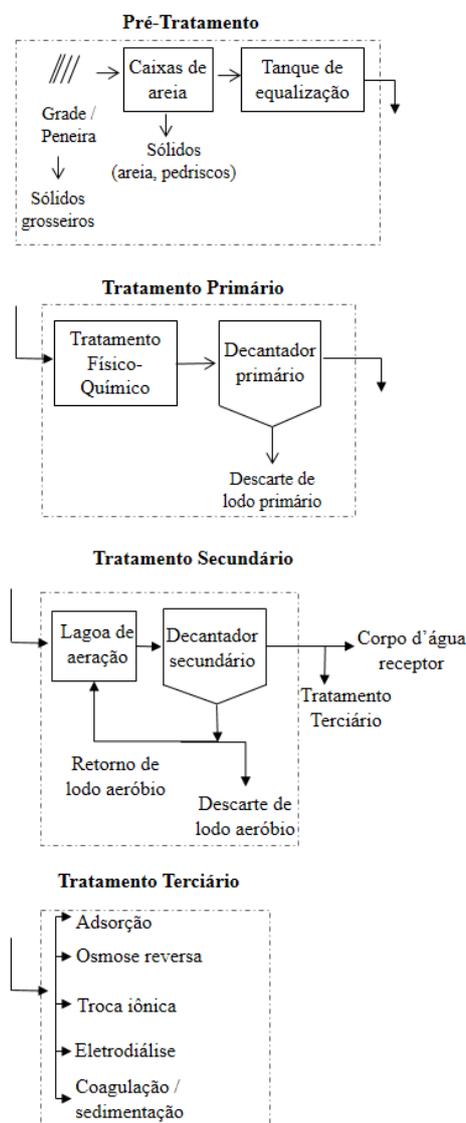


Figura 5. Fluxograma típico do sistema de tratamento de efluentes e alternativas de tratamentos terciários

- Tratamento Secundário

O tratamento secundário, também conhecido como biológico, tem como principal objetivo a degradação da matéria orgânica e a remoção de alguns elementos nutrientes biológicos (nitrogênio e fósforo) presentes no efluente clarificado, remanescente do tratamento primário. Esta etapa é dependente de fatores como temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido, responsáveis pelo desenvolvimento dos microrganismos no sistema (AQUIM, 2009). Pode-se operar em condições aeróbias ou anaeróbias, sendo predominante a utilização de processos aeróbios (sistema de lodos ativados) nos efluentes de curtumes. A sedimentação nessa etapa produz lodo biológico. Parte deste pode ser recirculado para o sistema com a finalidade de se obter biomassa, e parte do lodo em excesso é descartada para destinação final (DURAI; RAJASIMMAN, 2011). O líquido sobrenadante (clarificado) constitui o efluente tratado e, desde que atenda aos limites estabelecidos pela legislação, pode ser lançado em corpo receptor.

- Tratamento Terciário

Geralmente após o tratamento biológico o efluente pode ser enviado ao corpo receptor, porém, algumas empresas praticam ainda um polimento - visando a remoção de poluentes específicos ou o aumento da eficiência final do processo de tratamento de efluentes. Este tratamento terciário pode ser mais uma etapa de tratamento biológico, osmose reversa, ultrafiltração ou processos oxidativos avançados. Pode-se com isso, inclusive, reutilizar a água tratada no processo (GUTTERRES; AQUIM, 2013).

2.1.5 Toxicidade associada aos poluentes presentes nos efluentes

Embora os métodos de tratamento biológico empregados nas estações de tratamento sejam simples de operar (RAJ; HAN, 2005), além de eficientes na remoção de carga orgânica, tem sido relatado que podem ser ineficazes no tratamento desses efluentes devido a vários fatores, como:

- baixa biodegradabilidade do efluente (ATES; ORHON; TUNAY, 1997; GANESH; BALAJI; RAMANUJAM, 2006);

- deficiências de nutrientes essenciais para a atividade bacteriana (SONG; WILLIAMS; EDYVEAN, 2001);

- presença de inibidores e compostos tóxicos recalcitrantes (KLINKOW; OLEKSY-FRENZEL; JEKEL, 1998; MUNZ *et al.*, 2008; REEMTSMA, 1997);

Os poluentes orgânicos recalcitrantes são compostos orgânicos de difícil degradação e bioacumulativos. Apresentam alta estabilidade química, fotoquímica e taxa de biodegradação muito lenta - se acumulam no meio ambiente e causam danos aos animais e seres humanos (DI IACONI *et al.*, 2010; HARITASH; KAUSHIK, 2009;

KHATAEE; KASIRI, 2010a, 2010b; NIKOLAOU *et al.*, 2009; PASIECZNA-PATKOWSKA *et al.*, 2010).

Vários poluentes recalcitrantes podem, portanto, não ser degradados por processos biológicos tradicionais e permanecer no efluente (KIM *et al.*, 2002; VIDAL *et al.*, 2004), como o caso, nos curtumes, de corantes, surfactantes, óleos, resinas, microbicidas, taninos vegetais e sintéticos, dentre outras substâncias que elevam o nível de toxicidade das águas residuais (AYOUB; HAMZEH; AL-HINDI, 2013).

Como representante destes compostos recalcitrantes, será dada ênfase aos compostos fenólicos, em especial os taninos utilizados no tratamento do couro.

2.2 Compostos fenólicos nos efluentes líquidos

Nos curtumes, a maior contribuição em compostos fenólicos às correntes de efluente líquido se dá nas etapas de curtimento e recurtimento, quando são aplicados produtos como taninos vegetais e sintéticos. A presença destes compostos fenólicos nas águas causa aumento da toxicidade do efluente (DE NICOLA *et al.*, 2007; LIBRALATO; AVEZZÙ; VOLPI GHIRARDINI, 2011; MERIÇ *et al.*, 2005; SUDHA *et al.*, 2008).

As novas regras impostas pelos órgãos ambientais às emissões de efluentes líquidos industriais começaram a reger também os limites relacionados à toxicidade desses efluentes, como a Resolução n.º 129 do CONSEMA, no estado do Rio Grande do Sul, parâmetro este que não estava presente na legislação ambiental até então.

A remoção de compostos fenólicos de efluentes industriais é um importante problema de ordem prática. Fenóis resistem ao tratamento biológico convencional (HE *et al.*, 2007; LOFRANO *et al.*, 2007), além de serem tóxicos para os seres humanos, vida aquática, plantas superiores e animais, contaminando o solo e as águas subterrâneas (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002; MONTEIRO; BOAVENTURA; RODRIGUES, 2000; SINGH; BHAT; SHARMA, 2001; TIŠLER; ZAGORC-KONČAN, 1997; WANG *et al.*, 2002). O fenol está na lista de poluentes orgânicos prioritários indicada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (YAN *et al.*, 2006). A Organização Mundial da Saúde (OMS) fixou em 1 mg/L a concentração máxima admissível de fenol na água potável (KUMARAN; PARUCHURI, 1997). Assim, a eliminação desta classe de contaminantes se torna necessária para preservar a qualidade ambiental.

Há uma extensa literatura sobre águas residuais de curtimento ao cromo. Para efluentes do curtimento com taninos vegetais e sintéticos, há também preocupação e pesquisas sobre o seu impacto ambiental (DHAYALAN *et al.*, 2007; LOFRANO *et al.*, 2007; MANNUCCI *et al.*, 2010; MARÍN-MARTINEZ *et al.*, 2008; SUDHA *et al.*, 2008). Na Tabela 2 são colocadas algumas técnicas de remoção destes contaminantes fenólicos de efluentes líquidos disponíveis na literatura.

Tabela 2: Métodos para remoção de compostos fenólicos de efluentes líquidos

Método	Referência
Biosorção (algas)	(ARAVINDHAN; RAO; NAIR, 2009)
Adsorção (argilas, aparas de couro, zeólitas)	(ANIRUDHAN; RAMACHANDRAN, 2006; LIU; LUO; LIN, 2010; MARSAL <i>et al.</i> , 2012; YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011)
Oxidação eletroquímica	(COSTA; OLIVI, 2009; MASCIA <i>et al.</i> , 2010; MURUGANANTHAN; BHASKAR RAJU; PRABHAKAR, 2005; SZPYRKOWICZ <i>et al.</i> , 2005)
Oxidação fotocatalítica	(AHMED <i>et al.</i> , 2010; ARAÑA <i>et al.</i> , 2007; ARULDOSS <i>et al.</i> , 2011; PASIECZNA-PATKOWSKA <i>et al.</i> , 2010)
Oxidação Fenton	(BOYE <i>et al.</i> , 2005; KAVITHA; PALANIVELU, 2005; LOFRANO <i>et al.</i> , 2007; THANKAPPAN <i>et al.</i> , 2015);
Degradação sonoquímica	(KHOKHAWALA; GOGATE, 2010; KOBAYASHI <i>et al.</i> , 2011; REN <i>et al.</i> , 2013; SPONZA; OZTEKIN, 2014)
Ozonização	(KALYANARAMAN; KAMESWARI; RAO, 2014; SAROJ <i>et al.</i> , 2005; SRINIVASAN <i>et al.</i> , 2012)
Membranas	(CASSANO <i>et al.</i> , 2003; MOLINARI <i>et al.</i> , 2004; MUNZ <i>et al.</i> , 2009; ROMERO-DONDIZ <i>et al.</i> , 2015).
Biodegradação (fungos, bactérias, enzimas)	(ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002; DI IACONI <i>et al.</i> , 2010; SUNDARAPANDIYAN <i>et al.</i> , 2010; YAN <i>et al.</i> , 2006)

Dentre estes métodos, a adsorção é uma técnica promissora visto que sua aplicação não depende de fontes de energia como algumas técnicas e que se pode trabalhar com adsorventes de baixo custo.

O desenvolvimento de novos materiais adsorventes para remoção de poluentes específicos precisa, portanto, ser continuamente investigado, visando o aumento da eficiência e a redução dos custos no tratamento dos efluentes.

2.3 Síntese SOL-GEL

É feita aqui a descrição do método de síntese chamado sol-gel, utilizado neste trabalho como técnica para obtenção de um novo material adsorvente capaz de remover compostos fenólicos (compostos de taninos) de soluções aquosas, com vistas à sua aplicação em tratamento de efluentes de curtumes.

Sol-gel é por definição um método de síntese de materiais que envolve a transição de um sistema sol para um gel. Um sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas (1 a 1000 nm) em um líquido. Um gel é uma rede sólida e porosa formada pela agregação das partículas coloidais de um sol com o líquido disperso no interior dos poros (BRINKER, 1990).

Uma definição mais abrangente incluindo todos os processos em fase líquida de preparação de materiais cerâmicos considera o método como uma rota coloidal de síntese com um estado intermediário envolvendo um sol, um gel ou ambos (BERGNA; ROBERTS, 2006). Por essa definição, o método sol-gel é considerado um conjunto de procedimentos que possibilita a obtenção de uma variedade de materiais - Figura 6 - a partir da mesma matriz (KICKELBICK, 2007).

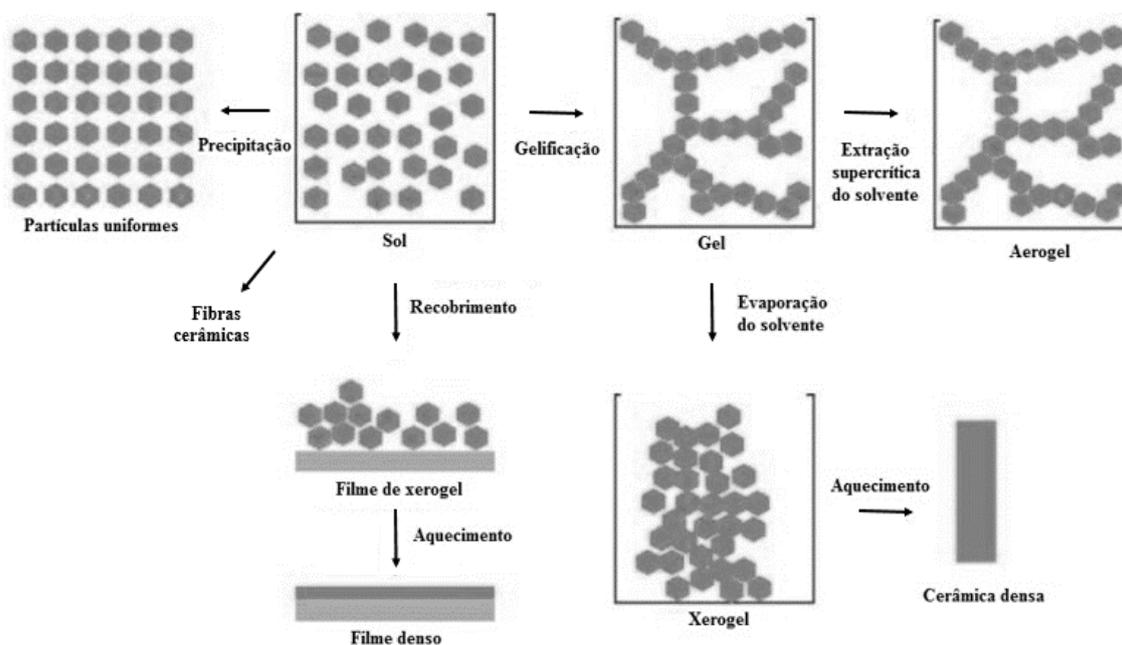


Figura 6. Visão geral do processo sol-gel e as diferentes formas para aplicações diversas. Adaptado de (BRINKER, 1990).

A Figura 6 ilustra a versatilidade do processo sol-gel com o qual se podem formar diferentes materiais, derivados tanto do sol, como do gel. A partir do sol, técnicas de recobrimento produzem filmes finos; por precipitação, pós de cerâmicas ultrafinas e uniformes podem ser formados e ajustando a viscosidade do sol, fibras cerâmicas podem ser obtidas. Mesmo que o processo de gelificação do sol não ocorra, são todos considerados métodos sol-géis.

Após a gelificação do sol, por diferentes métodos de remoção do solvente e tratamentos térmicos, diversos materiais podem ser produzidos: na secagem, à pressão e temperatura ambientes, a evaporação do solvente resulta no encolhimento da rede e se obtêm um material chamado xerogel, onde o gel é convertido a pó, após trituração. Aplicando altas temperaturas ao xerogel, são obtidos também materiais cerâmicos densos. Quando condições supercríticas são aplicadas ao gel, a rede não encolhe, formando um material com baixa densidade e altamente poroso, o chamado aerogel.

- PRECURSORES

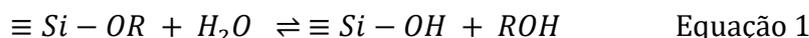
No processo sol-gel, diferentes precursores químicos podem ser utilizados na preparação dos materiais, entre eles, sais inorgânicos (cloretos, nitratos, entre outros) e

alcóxidos (de silício, alumínio, zircônio e titânio) (VANSANT; VAN DER VOORT; VRANCKEN, 1995a). Os precursores alcóxido (grupo orgânico ligado a um átomo de oxigênio negativamente carregado) são os mais estudados, sendo o alcóxido de silício (alcoxilano) o mais utilizado. Isso se deve principalmente ao fato de que os compostos de silício são relativamente estáveis e de fácil manipulação, quando comparados aos demais metais de transição (SCHUBERT; HÜSING, 2005).

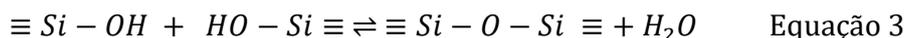
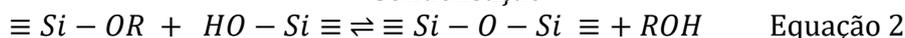
- REAÇÕES ENVOLVIDAS NO PROCESSO SOL-GEL

Para descrever o processo sol-gel, geralmente são empregadas três reações, conforme equações seguintes (BRINKER, 1990):

Hidrólise



Condensação



A reação de hidrólise (Equação 1) troca grupos alcóxidos (OR) por hidroxilas (OH), com a formação de grupos reativos do tipo silanol (Si - OH). E as reações de condensação do grupo silanol, produzem ligações siloxano (O - Si - O), e liberam álcool (ROH) (Equação 2) ou água (Equação 3) como produtos. As reações de condensação iniciam antes do término das reações de hidrólise, o que torna o mecanismo complexo de ser estudado (BRINKER, 1990).

- Parâmetros que influenciam as reações de hidrólise e condensação

As propriedades do material formado pelo processo sol-gel são dependentes da taxa relativa entre as reações de hidrólise e condensação. Os fatores que influenciam essa taxa de reação devem ser, portanto, compreendidos e estudados para se poder ajustar as propriedades desejadas no material final (área específica, tamanho do grão, volume de poros, etc.). Dentre estes fatores, destacam-se o tipo de precursor, a razão água/alcóxido, o tipo de catalisador e o pH, o tipo de solvente e a temperatura.

- O tipo de precursor

Ramificações no grupo alcóxido ou aumento no tamanho da cadeia alteram a taxa de hidrólise de alcoxilanos, pelo chamado efeito estérico. Os substituintes ligados ao átomo de silício também são importantes pois estabilizam ou desestabilizam os estados de transição durante as reações de hidrólise e condensação, o chamado efeito indutivo (BRINKER, 1990).

- *A razão água/alcóxido*

O aumento do teor de água favorece a formação de grupos silanóis em relação a grupos Si-O-Si. Como regra geral, com razão água/alcóxido $\gg 2$, a reação de condensação será favorecida e se razão água/alcóxido ≤ 2 , a reação de hidrólise será favorecida (BENVENUTTI et al., 2009).

- *O tipo de catalisador (pH)*

Os alcoxisilanos possuem baixa reatividade e, para tanto, catalisadores devem ser adicionados ao processo para acelerar as reações envolvidas. Quando adicionado um ácido (a chamada **rota hidrolítica ácida**), a hidrólise é favorecida e a condensação é a etapa limitante, levando a formação de um material com pequeno tamanho de poro e com grupos Si-OH reativos. Em pH básico (**rota hidrolítica básica**), as reações de condensação são mais rápidas que as reações de hidrólise, com a formação de cadeias caracterizadas por partículas grandes e uniformes com grandes poros, ocorrendo a precipitação das partículas ao invés da gelificação (SCHUBERT; HÜSING, 2005).

- *O solvente*

Por serem, a água e o alcoxisilano, imiscíveis, um solvente mútuo tal como o álcool é geralmente utilizado como um agente de homogeneização. No entanto, os géis podem ser preparados a partir de misturas de água-alcoxisilano sem adição de solvente, dado que o álcool produzido como um subproduto da reação de hidrólise é suficiente para homogeneizar o sistema na fase inicial (VANSANT; VAN DER VOORT; VRANCKEN, 1995a). A polaridade, momento dipolar, viscosidade e o comportamento prótico ou aprótico do solvente também influenciam as taxas de reação. (BRAMBILLA, 2007).

- *A temperatura*

A temperatura tende a acelerar tanto uma gelificação como uma precipitação. Em temperaturas elevadas, por exemplo, as reações de condensação são mais rápidas, resultando em uma estrutura de gel mais rígida (LALENA, 2008).

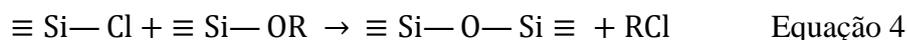
- **Diferentes rotas/reações de síntese sol-gel**

Além das rotas hidrolíticas ácida e básica, já descritas anteriormente, utilizando alcoxisilanos como precursor, outras rotas de preparação de sílicas pelo método sol-gel também são estudadas.

- *Rota Não-hidrolítica*

No processo não-hidrolítico geralmente são empregados precursores alcóxido metálicos e cloreto metálicos com a eliminação de um cloreto de alquila para a formação da rede de óxido (Equação 4). Neste caso, a condensação ocorre em torno de 100°C -

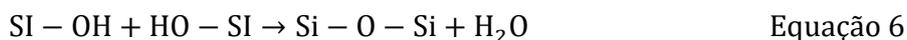
energias maiores do que as envolvidas nos processos hidrolíticos. Além disso, quando se utiliza o alcóxido de silício, que é pouco reativo, torna-se necessária a utilização de ácidos de Lewis (FeCl_3 ou AlCl_3) como catalisadores (VIOUX; MUTIN, 2004).



A rota não-hidrolítica é interessante especialmente para síntese de materiais onde se quer incorporar uma parte hidrofóbica, além de permitir um controle mais rígido sobre a textura e homogeneidade do material final, garantindo maior reprodutibilidade das sínteses, quando comparado às rotas hidrolíticas.

- Rota Silicato (*water glass*)

A rota silicato ou *water glass*, utiliza um sal inorgânico como precursor no processo sol-gel, o silicato de sódio. Em solução aquosa, o silicato de sódio gelifica em temperatura que pode variar da ambiente até 70°C. O processo é controlado pelo pH do meio e pela concentração de silício. Pela variação do pH, as espécies hidroxila são levadas à condensação, onde as seguintes reações estão envolvidas (ILER, 1979; SANTOS, 2014):



A busca de novos materiais tem impulsionado o desenvolvimento de materiais híbridos que combinam a presença de domínios orgânicos e inorgânicos. Os materiais gerados pelo processo sol-gel a partir de alcoxisilanos podem ser classificados como “materiais híbridos orgânico-inorgânicos”. Onde o termo híbrido refere-se à mistura de dois materiais a nível molecular (KICKELBICK, 2007) e o termo orgânico-inorgânico diz respeito à rede de sílica formada na presença dos grupos orgânicos alcóxido do precursor. A combinação desses compostos pode resultar em materiais com propriedades novas ou superiores às dos materiais puros.

Nesse contexto, sílica vem sendo modificada (funcionalizada) com diversos compostos orgânicos de forma a propiciar inércia ou rigidez, conferida pela sílica, aliada à especificidade, conferida pela presença de grupos orgânicos.

2.3.1 Funcionalização da sílica

A funcionalização das partículas de sílica é um método de modificar quimicamente e ativar diferentes propriedades à superfície da sílica para se ajustar o material às aplicações desejadas. Assim, o objetivo é valer-se do efeito sinérgico entre as propriedades mecânicas e estruturais do substrato puro e as interações intermoleculares específicas das moléculas do agente modificador.

Modificação química da superfície é, por definição, a ligação química de moléculas ou fragmentos de moléculas a uma superfície, a fim de alterar as suas

propriedades químicas ou físicas de uma maneira controlada (VANSANT; VAN DER VOORT; VRANCKEN, 1995a).

Diversos organosilanos com diferentes grupos orgânicos, efeitos estéricos e indutivos, características hidrofílicas ou hidrofóbicas podem ser utilizados como modificadores da sílica, como por exemplo, octadecil, mercaptopropil, iodopropil e glicidoxipropiltrimetoxissilano, metil, octil, isocianatopropiltriethoxissilano, entre outros (Figura 7). Este tipo de material funcionalizado é utilizado principalmente em cromatografia (fase estacionária de colunas cromatográficas), em pré-concentração/extração de compostos orgânicos e metais, em catálise, sensores, biomateriais, entre outros (ARAGHI; ENTEZARI, 2015; BRAMBILLA *et al.*, 2007; CAPELETTI, 2014; LIU; CHU; DING, 2010; LU, 2013; WAN IBRAHIM; VELOO; SANAGI, 2012). Além disso, surfactantes, óxidos metálicos e metais de transição também são utilizados na funcionalização das sílicas (GELLER *et al.*, 2005; ØYE *et al.*, 2006).

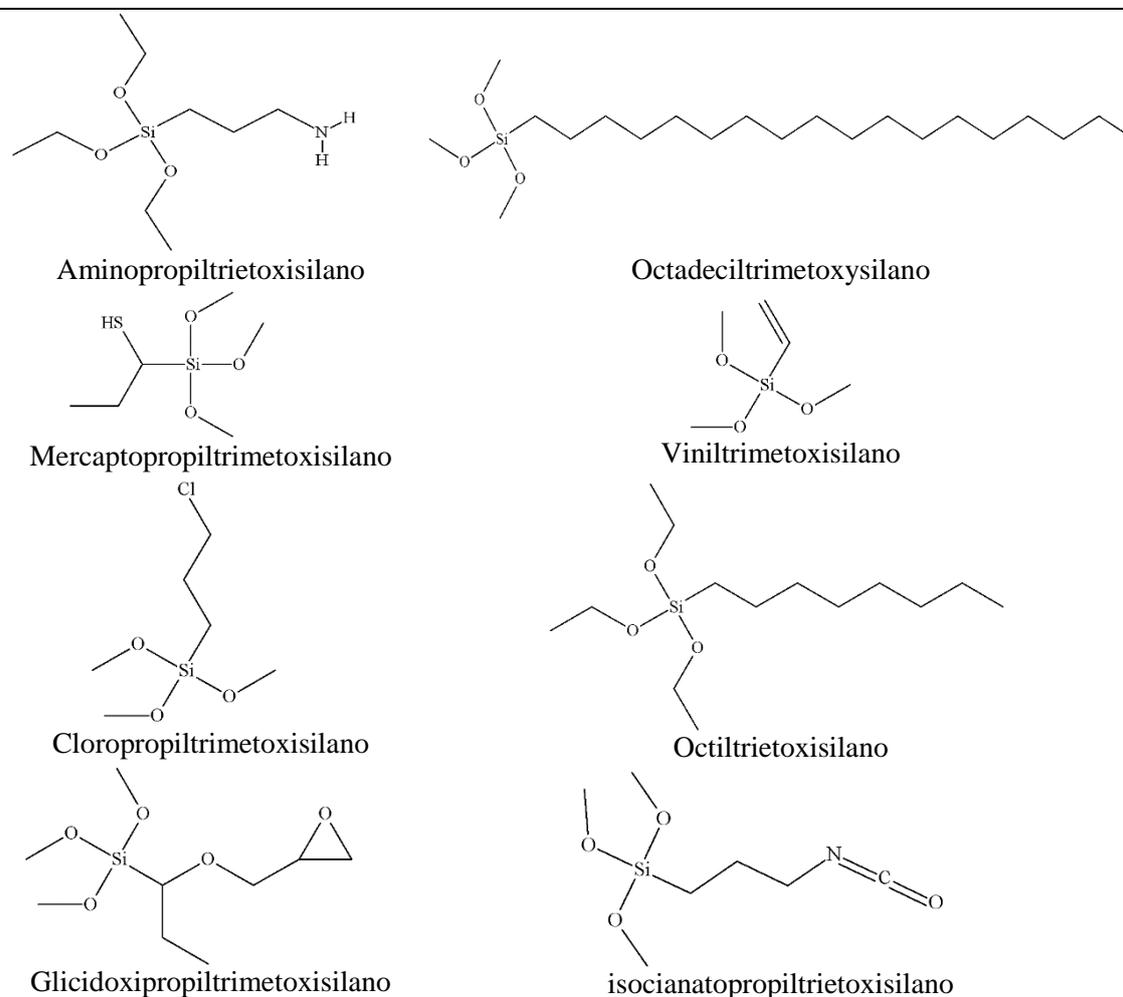


Figura 7. Substituintes organosilanos usados na organofuncionalização da sílica.

2.3.2 Incorporação de moléculas no processo sol-gel

Pela versatilidade do processo sol-gel, diferentes moléculas têm sido imobilizadas à rede, como enzimas, metais, indicadores de pH, fármacos, corantes e taninos para as

mais diversas aplicações, como catalisadores, sensores colorimétricos, materiais antimicrobianos, filmes para crescimento celular, proteção contra a corrosão, liberação controlada de fármacos e outros compostos, fotocatalise e impressão molecular, etc. (CAPELETTI, 2014; CIRIMINNA *et al.*, 2011; COPELLO *et al.*, 2013; ESCOBAR *et al.*, 2014; SANTOS, 2014).

Por poder ser moldado e adaptado ao material que se queira encapsular - fazendo, por exemplo, combinações entre precursores e catalisadores ou variando as razões destes na síntese sol-gel - o material híbrido obtido possui, portanto, características morfológicas, texturais e estruturais que podem ser controladas (SAKKA, 2005). Isso faz com que o processo sol-gel produza uma interessante matriz para se aplicar na técnica de impressão molecular - onde há a incorporação e posterior extração de uma molécula modelo.

2.4 Impressão Molecular

Impressão molecular é uma tecnologia em que sítios de reconhecimento molecular são criados em uma matriz (suporte), utilizando uma molécula molde (*template*). A molécula selecionada para impressão estabelece ligações com monômeros funcionais polimerizáveis e o complexo resultante forma uma rígida rede tridimensional. A subsequente extração da molécula molde gera os locais de reconhecimento na matriz, com características morfológicas e estereoquímicas relativas à molécula modelo. Assim, a matriz com impressão molecular fica propensa a se religar, seletivamente, ao *template* (MAYES; MOSBACH, 1997; RAMSTRÖM; MOSBACH, 1999; WULFF; SARHAN; ZABROCKI, 1973).

O arranjo entre o *template* e o monômero funcional pode ocorrer através de interações não-covalentes (ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, etc.) ou ligações covalentes. Em geral, a impressão covalente gera sítios mais homogêneos e bem definidos, enquanto que a impressão não-covalente gera sítios que não estão localizados exclusivamente no interior das cavidades (o que é inconveniente em áreas como catálise e cromatografia), porém, apresenta maior flexibilidade no conjunto de funcionalidades e é de preparo simples, quando comparada à impressão covalente (MAYES; MOSBACH, 1997; WULFF; BIFFIS, 2001).

A impressão molecular pode se dar tanto em polímeros orgânicos como em matrizes inorgânicas. A escolha do material de partida é um passo importante na preparação de materiais com impressão molecular. Em geral, estes componentes são monômeros reativos que são capazes de formar redes poliméricas (matriz orgânica) ou géis estáveis, no caso de matrizes inorgânicas (YAN; RAMSTRÖM, 2005).

Dentre as matrizes inorgânicas, podem-se destacar os materiais derivados do processo sol-gel. As condições suaves de processamento e a versatilidade do processo tornam a matriz sol-gel adequada para a impressão molecular. Como exemplos, podem ser preparados xerogéis com áreas superficiais diversas (dimensões dos poros e distribuições de tamanho de poro), boa estabilidade térmica, boa fotoestabilidade,

condutividades eléctricas ajustáveis, e ampla janela óptica que permite a utilização de ferramentas espectroscópicas modernas para estudar os *templates* no interior do xerogel (HOLTHOFF; BRIGHT, 2007; SUN *et al.*, 2015).

Da mesma forma que os polímeros orgânicos, a impressão molecular em matrizes sol-gel pode ocorrer por dois mecanismos: não-covalente e covalente (Figura 8).

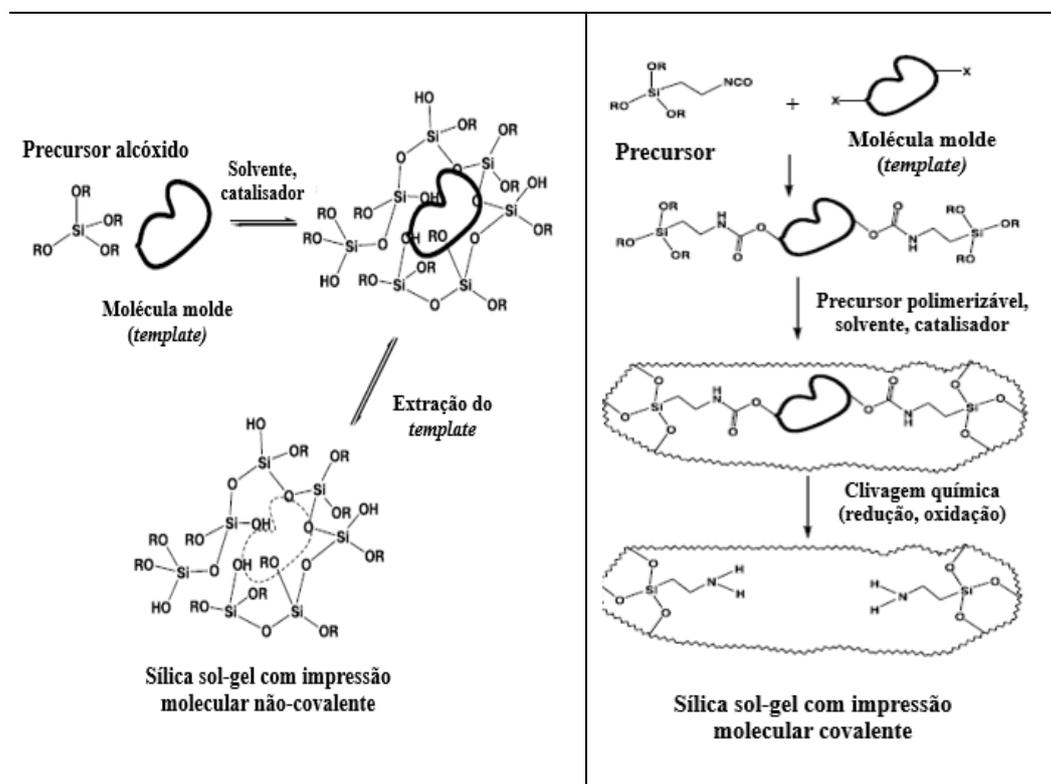


Figura 8. Impressão molecular em sílicas híbridas, mecanismos covalente e não-covalente. Adaptado de DÍAZ-GARCÍA; LAÍÑO, 2005.

Os métodos de extração do *template* geralmente utilizados são a extração líquida, com solventes orgânicos, por Soxhlet ou ultrassom, lavagens com solventes com forte poder de eluição, tratamento químico com substâncias capazes de romper as ligações químicas entre o *template* e a matriz sol-gel e tratamento térmico (DÍAZ-GARCÍA; LAÍÑO, 2005).

Em uma breve consulta sobre trabalhos publicados em banco de dados como o *Scopus*, cruzando os temas sol-gel e impressão molecular, pode-se perceber que a combinação dessas técnicas é algo novo (primeiros trabalhos datam de 1996), mas que tem crescido nos últimos anos (de 5 trabalhos em 1996 para mais de 300 em 2014). A Tabela 3 mostra alguns destes trabalhos.

A maior parte dos trabalhos utiliza o material com impressão molecular obtido para pré-concentração de compostos, extração em fase sólida, sensores seletivos e adsorção em soluções aquosas (visando aplicação em tratamento de águas). Nessa

pesquisa, não foram encontrados trabalhos publicados envolvendo a impressão molecular de moléculas de tanino em matriz sol-gel.

Tabela 3: Exemplos de impressão molecular em matriz sol-gel e seus *templates*

<i>Templates</i>	Referência
Óleos essenciais (β -damascenona)	(AZENHA <i>et al.</i> , 2008)
Indicadores de fluorescência (aminopiridina)	(CUMMINS; DUGGAN; MCLOUGHLIN, 2005)
Cafeína	(SILVA; AUGUSTO, 2006)
Fármaco (nafcilina)	(FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2004)
Corante (rodamina B)	(ESCOBAR; SANTOS, 2014)
Pesticida (DDT)	(GRAHAM <i>et al.</i> , 2008)
Fármacos (nafcilina)	(GUARDIA; BADÍA; DÍAZ-GARCÍA, 2006)
Herbicida (ácido diclorofenoxiacético)	(HAN; JIA; LIANG, 2010)
Microbicida (pentaclorofenol)	(HAN; FANG; YAN, 2005)
Componente de plásticos (bisfenol A)	(JIANG <i>et al.</i> , 2007)
Fármaco (triazolam)	(JIN <i>et al.</i> , 2011)
Fármaco (naproxeno)	(KADHIRVEL <i>et al.</i> , 2013)
Ácidos carboxílicos	(KUNITAKE; LEE, 2004)
Proteína (BSA)	(LI; LI; ZHANG, 2008)
Proteína (creatinina)	(LI <i>et al.</i> , 2012)
Cafeína	(LIN <i>et al.</i> , 2003)
Fármacos (fluoxetina, gentamicina, lidocaína, morfina, nifedipina, paracetamol e tetraciclina)	(MORAIS <i>et al.</i> , 2012)
Fármaco (lisinopril)	(OLWILL <i>et al.</i> , 2004)
Metal (Pb II)	(QUIRARTE-ESCALANTE <i>et al.</i> , 2009)
Metal (Cu II)	(SUN <i>et al.</i> , 2015)
Explosivo (TNT)	(WALKER <i>et al.</i> , 2007)
Proteína (HSA)	(ZHANG <i>et al.</i> , 2006)

Neste trabalho de mestrado, compostos de taninos foram então selecionados para atuarem como *template* no desenvolvimento de sílicas híbridas com impressão molecular sintetizadas pelo método sol-gel.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados para confecção das sílicas híbridas pelo método sol-gel de síntese. Em seguida, são descritas as sínteses e as diversas modificações realizadas, bem como a funcionalização das mesmas. Para a preparação dos materiais com impressão molecular foi utilizado inicialmente como molécula molde (*template*) tanino sintético fenólico, substância utilizada em curtumes, nas etapas de curtimento e/ou recurtimento que se tem interesse em retirar do efluente, por ser um contaminante potencial para as águas, e após ácido gálico e ácido tânico que são moléculas bases da constituição de taninos vegetais. Os processos de extração do *template* para gerar as cavidades de impressão molecular são também descritos. O procedimento realizado nos testes de adsorção, para avaliar a eficiência das sílicas híbridas com impressão molecular dos taninos e as metodologias de caracterização dos materiais obtidos finalizam o capítulo.

3.1 Materiais e Rotas de Síntese

Os seguintes reagentes químicos e materiais foram utilizados conforme recebidos, sem processamento adicional.

- Ácido clorídrico P.A. (HCl) 37% - Nuclear
- Ácido gálico P.A. > 98% – Dinâmica
- Ácido tânico P.A. > 99% – Dinâmica
- Água deionizada
- Álcool etílico comercial (C₂H₅OH) 96% - Nuclear
- Álcool metílico P.A. (CH₃OH) > 99 % - Nuclear
- (3-Aminopropil)trietoxissilano (APTES), (H₂N(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃) 98% - Sigma-Aldrich
- Argônio, N50 ultra-puro 99,99% - White Martins
- Cloreto de ferro III (FeCl₃) 98% - Merck
- Cloreto de potássio (KCl) 99% - Nuclear

- Hidróxido de amônio P.A. (NH₄OH) 30% - Nuclear
- Hidróxido de potássio P.A. (KOH) > 85% – Synth
- Metassilicato de sódio P.A. (Na₂SiO₃) > 99% – J.T.Baker Chemical Co.
- Tanino sintético comercial (produto da condensação de ácidos sulfônicos aromáticos)
- Tetracloroeto de Silício (SiCl₄) 99% - Sigma-Aldrich
- Tetraetoxisilano (TEOS), ((C₂H₅O)₄Si) > 98% – Acros Organics
- Zeólita NaY comercial

As rotas de síntese explicadas na sequência são resumidas na Tabela 4.

Tabela 4: Resumo das rotas de síntese empregadas neste trabalho

Rota sol-gel	Precursor	Catalisador	Nome Rota	Template
Hidrolítica	TEOS	Ácido	Rota Ácida	Tanino sintético Ácido Gálico Ácido Tânico
		Ácido + Base	Rota <i>Two-steps</i>	Tanino sintético Ácido Gálico Ácido Tânico
		Base	Rota Básica	Tanino sintético
	Metassilicato de sódio	Ácido	Rota Silicato	Tanino sintético
	TEOS+APTES		Rota APTES	Tanino sintético Ácido Gálico Ácido Tânico
Não-Hidrolítica	TEOS+SiCl ₄		Rota Não-Hidrolítica	Tanino sintético

3.2 Síntese dos materiais com impressão molecular pelo processo sol-gel

Para o preparo dos materiais adsorventes com impressão molecular foram empregadas cinco rotas de síntese pelo método sol-gel com diferentes combinações de precursores de sílica e catalisadores. Os processos foram realizados ao ar (rotas hidrolíticas) ou em atmosfera inerte (rota não-hidrolítica), seguindo o protocolo indicado para cada rota descritos a seguir.

Utilizando **TEOS** como material de partida:

- Rota Hidrolítica Ácida (A) catalisada por HCl (CURRAN; STIEGMAN, 1999)
- Rota Hidrolítica Básica (B) catalisada por NH₄OH (STÖBER; FINK; BOHN, 1968)
- Rota Hidrolítica *Two-steps* (Ts) catalisada por HCl e NH₄OH (ESCOBAR; SANTOS, 2014)

Utilizando **SiCl₄** em conjunto com **TEOS**:

- Rota Não-Hidrolítica (NH) catalisada por FeCl₃ (BOURGET *et al.*, 1998)

Utilizando **metassilicato de sódio** como precursor da sílica:

- Rota Hidrolítica Ácida Silicato (S) catalisada por HCl (SANTOS, 2014).

Como molécula molde (*template*) foi utilizado um tanino sintético (T) (produto da condensação de ácidos sulfônicos aromáticos). Amostras controle (“branco”) foram sintetizadas para todas as rotas utilizando exatamente o mesmo procedimento descrito nas rotas sol-gel, porém, sem a adição do *template* para utilização como referência nas caracterizações. Todos os materiais foram sintetizados no Laboratório de Pesquisa em Catálise e Polímeros do Instituto de Química da UFRGS.

Rota Hidrolítica Ácida (A)

Na preparação da rota hidrolítica ácida, 200 mg de tanino sintético foram adicionados a um volume de 10 mL de TEOS, seguido de 5 mL de uma solução de HCl 0,2 M como catalisador. A solução resultante foi mantida sob agitação, por auxílio de um agitador magnético, em temperatura ambiente por cerca de 48 horas, quando ocorreu a gelificação completa.

Rota Hidrolítica Básica (B)

Para a rota hidrolítica utilizando catálise básica, as manipulações também foram feitas ao ar. A rota básica foi catalisada por 5 mL de uma solução de NH₄OH 0,2 M, adicionados a 10 mL de TEOS e mantiveram-se os 200 mg de tanino sintético. A solução resultante foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por cerca de 48 horas, até a precipitação das partículas.

Rota Hidrolítica *Two-steps* (Ts)

Esta rota é uma combinação das rotas ácida e básica. As amostras obtidas através da rota hidrolítica *two-steps* foram preparadas pela adição de 200 mg do tanino sintético a 10 mL de TEOS, seguido de 5 mL de solução de HCl 0,2 M (catalisador ácido) e após 1h, a adição de 5 mL de NH₄OH 0,2 M (catalisador básico). A solução resultante foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por um tempo total de 2h, quando ocorreu a precipitação das partículas.

Rota Hidrolítica Silicato (S)

Na rota silicato, 200 mg de tanino sintético foram adicionados a 10 mL de uma solução de metassilicato de sódio 100 gL⁻¹, seguido da adição de 5 mL do catalisador HCl 0,05 M e mantido sob agitação em temperatura de 50 °C, durante 72 horas até a sua gelificação.

Rota Não-Hidrolítica (NH)

A síntese da rota não-hidrolítica deu-se sob atmosfera inerte (argônio), em frasco tipo Schlenk, onde foram adicionados 200 mg de tanino sintético e 20 mg de catalisador FeCl_3 , seguido de 1,86 mL de TEOS e 0,95 mL de SiCl_4 , quantidades determinadas pela estequiometria para gerar 1 g de sílica híbrida. A solução final foi mantida sob agitação a 70°C até a gelificação por cerca de 24 horas.

Após a gelificação/precipitação, todos os materiais obtidos pelas cinco rotas passaram pelo processo de secagem, em temperatura ambiente, para a evaporação do solvente. Portanto, a sílica obtida por esse processo pertence à classe dos chamados xerogéis. Os materiais obtidos foram triturados em gral de porcelana e então, verificou-se a quantidade produzida (em massa) de material.

3.3 Extração do *template* para formação das cavidades de impressão molecular

Para a remoção do tanino sintético, utilizado inicialmente como *template*, foram testados diferentes métodos de extração para as sílicas obtidas, a fim de avaliar a eficiência de remoção com as técnicas, conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5: Técnicas utilizadas para remoção do *template*

Parâmetros	Método				
	Térmica			Lavagem	Ultrassom
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	250	450	575	Ambiente	Ambiente
Tempo (min)	60	90	120	60	15
Taxa de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	2	2,5	10	-	-
Amplitude (%)	-	-	-	-	50
Solventes	-	-	-	Etanol e Água	Metanol ou Água
Quantidade de solvente (mL)	-	-	-	160 e 400	80
Nomenclatura	ET250	ET450	ET575	EL	EM-US ou EA-US
Equipamento	Mufla Quimis			-	Branson Digital Sonifer®

As amostras resultantes destes experimentos foram nomeadas de acordo com a rota sol-gel empregada, considerando a presença ou ausência do tanino e o tipo de extração utilizado. Por exemplo, a rota ácida (A) com a presença do tanino (T) encapsulado é representada pela nomenclatura AT. No caso das amostras sem a presença do tanino sintético, a amostra “branco”, convencionou-se usar a nomenclatura AB (A = rota ácida; B = branco). As amostras extraídas receberam a abreviação da técnica empregada (já indicadas na Tabela 5), por exemplo, AT_EM-US, AT_ET250, etc.

A Figura 9 apresenta um fluxograma geral descrevendo as rotas utilizadas, siglas, tempo de reação, parâmetros de temperatura, precursores, catalisadores e tipos de extração.

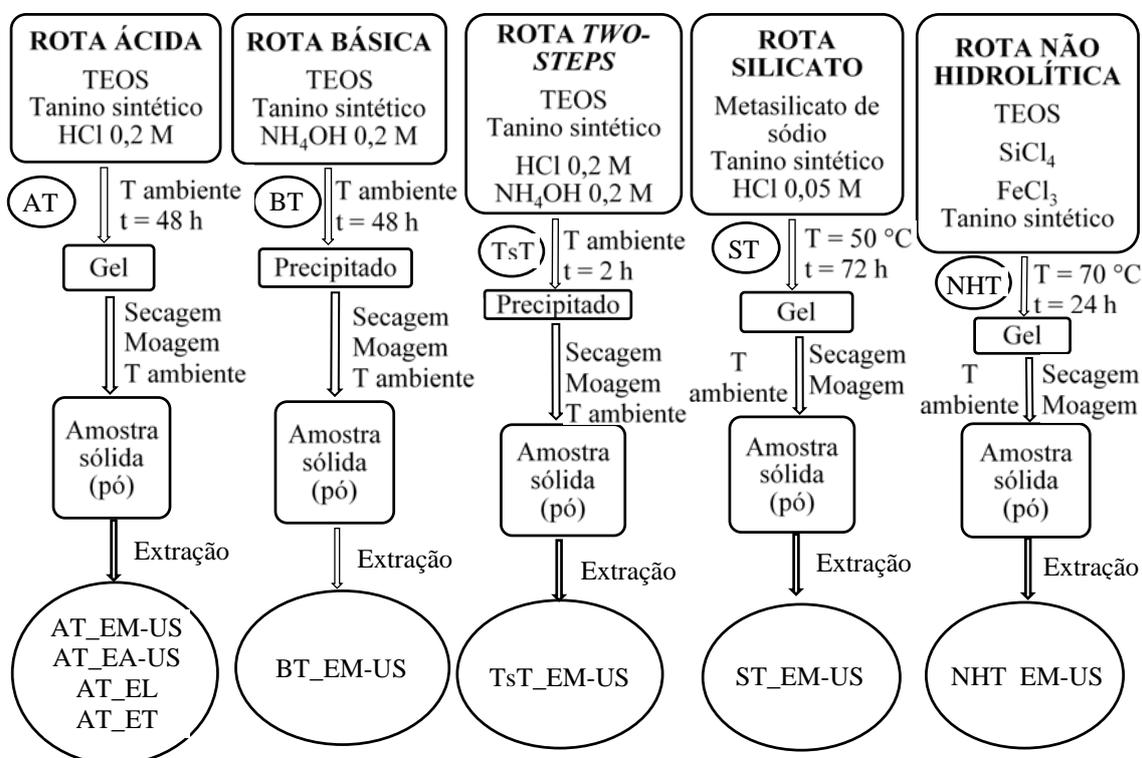


Figura 9. Fluxograma das rotas de síntese sol-gel utilizadas.

3.4 Modificações na síntese sol-gel da rota ácida

Algumas modificações foram feitas na síntese sol-gel ácida para alterar propriedades das sílicas híbridas e também a fim de testar a impressão molecular com diferentes *templates*.

- Modificação no tempo de adição do tanino

Com a intenção de deixar o tanino mais externo à superfície da sílica para facilitar sua extração, o tanino não foi adicionado no início da reação, mas somente instantes antes da esperada gelificação da solução.

- Adição de zeólita

Testou-se também, na rota ácida, a adição de 1 g de uma zeólita comercial (NaY), dissolvendo-a no início da reação, juntamente ao TEOS, com a finalidade de aumentar a área específica do adsorvente.

- Mudança de *template*

Ensaio também foram realizados com os reagentes ácido gálico e ácido tânico como *templates* em uma rota ácida, simplesmente substituindo os 200 mg de tanino sintético por uma quantidade de 75 mg de ácido tânico ou ácido gálico na síntese. Foram nomeados como “RA_AcTan” e “RA_AcGal”.

3.5 Funcionalização da sílica híbrida com APTES

Em uma nova síntese, além do TEOS, um alcoxilano amino-substituído foi utilizado em conjunto como precursor da sílica: o aminopropiltriétoxissilano (APTES). O material adsorvente foi sintetizado utilizando a rota hidrolítica ácida, catalisada por ácido clorídrico. Nesta preparação, 2 mL do triálcoxissilano APTES foram adicionados a 10 mL de TEOS, seguido de 6 mL de água para síntese do “branco” (sem *template*). Após 5 min de hidrólise mediante agitação magnética, 125 µL de catalisador HCl 37% foram adicionados à síntese, equivalendo a concentração de 0,2 M. A agitação magnética foi mantida, à temperatura ambiente, até a gelificação do material.

Foi também variada a razão volumétrica TEOS:APTES com a finalidade de diminuir a quantidade do organossilano APTES empregada na síntese, visto seu alto custo. Foram sintetizados materiais nas proporções TEOS:APTES de: 10:2, 10:1, 10:0,5, 10:0,1. Uma razão maior, 2:1, foi também avaliada para verificar o comportamento da solução na presença do APTES.

Quando adicionado o *template* a este sistema reacional, a única alteração na síntese descrita anteriormente foi utilizar os 6 mL de água para dissolver o *template* antes de adicioná-lo à reação. Após 24h de secagem, as amostras foram moídas manualmente e aquelas com o *template* foram lavadas com uma mistura de água/etanol 1:1 a fim de remover o excesso de *template* não encapsulado. O material foi seco em estufa por 24 h a 110°C e moído novamente. Para extração do *template* das sílicas funcionalizadas com o organossilano APTES, foi utilizado o método de extração por ultrassom em metanol.

As amostras provenientes desta síntese com o organossilano APTES foram nomeadas de acordo com a porcentagem de APTES presente e a presença ou ausência de impressão molecular. Por exemplo, “APTES_50%” representa o “branco” desta síntese, com razão 2:1 TEOS:APTES. As sílicas híbridas funcionalizadas e com impressão molecular, por exemplo, “APTES_20%_AcTan”, significa que a síntese se deu na razão 5:1 TEOS:APTES e com ácido tânico como *template*. Um resumo de todos os códigos utilizados neste trabalho para nomear as amostras e seus significados encontra-se no Apêndice A.

3.6 Testes de adsorção

Nos ensaios de adsorção de tanino sintético, ácido gálico e ácido tânico, 20 mg de sílica com ou sem impressão molecular - foram inseridos em um *vial* de 5 mL. Em seguida, adicionaram-se 4 mL da solução problema variando concentrações dos contaminantes que se desejava adsorver (tanino sintético, ácido tânico ou ácido gálico).

Adsorvente e adsorbato permaneceram em contato por 1 hora, sob agitação de 400 rpm, a temperatura ambiente. A solução sobrenadante foi então centrifugada a 5000 rpm por 10 minutos e analisada por espectroscopia molecular de absorção no UV-visível (espectrofotômetro Varian Cary 50 UV-Vis e cubeta de quartzo) no comprimento de onda característico de cada composto. Curvas de calibração foram preparadas para cada composto a adsorver, em uma faixa de concentração dentro da faixa de linearidade da Lei de Beer (entre 10^{-3} e 10^{-6} M), onde se pode relacionar a absorbância diretamente com a concentração. A porcentagem de remoção foi calculada segundo a equação:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{\text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}}{\text{Concentração inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Assim, o cálculo dos fatores leva em consideração a média dos valores de concentração.

3.7 Caracterização dos materiais obtidos

Os materiais obtidos nessa dissertação foram caracterizados por um conjunto de técnicas, para avaliar suas características estruturais e texturais. As análises foram realizadas em equipamentos disponíveis na própria UFRGS (Central Analítica, Instituto de Química). Aquelas realizadas em outros centros de pesquisa têm seu local descrito no texto a seguir.

Espectroscopia de refletância difusa no UV-vis (DRS)

Os espectros de absorção dos materiais preparados pelas diferentes rotas foram obtidos pelo método de refletância em um espectrofotômetro Varian Cary 100 UV-vis com acessório de refletância difusa DRA-CA-30 acoplado. As amostras na forma de pó foram analisadas na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, utilizando uma célula de quartzo de 10 mm de diâmetro.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR das diferentes amostras foram adquiridos utilizando um espectrofotômetro modelo Shimadzu FTIR-8300. Para a análise dos sólidos, foram preparadas pastilhas de aproximadamente 1 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , em modo de transmitância, com 32 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução. A diluição a cerca de 10% de amostra foi efetuada em KBr.

Porosimetria de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (grau ultra puro 99,99%, White Martins) foram medidas a -196 °C em um equipamento Gemini 2375 Micromeritics. As amostras foram previamente degaseificadas sob vácuo (10^{-2} mbar) a 110 °C por 18 h. As áreas específicas foram determinadas pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (método BET). O diâmetro médio de poro e sua distribuição foram

calculados utilizando a equação de Barret-Joyner-Halenda (método BJH) usando padrões de Halsey considerando a isoterma de dessorção.

Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram realizados nas linhas D2A e D11A no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil) usando um comprimento de onda $\lambda = 1,488$ nm. O feixe de raios X foi monocromatizado por um monocromador de silício e colimado por um conjunto de fendas definindo uma geometria do tipo *pin-hole*. O feixe incidente foi detectado em duas diferentes distâncias amostra-detector (1549,8 mm e 2245,7 mm) com o intuito de aumentar a faixa do vetor q ($q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$; $2\theta =$ ângulo de espalhamento) coletada. Amostras secas foram dispostas entre duas fitas Kapton® e o feixe de raios X colimado foi passado através de uma câmara contendo o porta-amostras de aço inoxidável. Todas as medidas foram executadas à temperatura ambiente e um pó de behenato de prata (AgBe) foi utilizado como padrão de calibração para a distância detector-amostra, a inclinação e a posição do feixe direto. A transmissão e correções da radiação de fundo e para as fitas Kapton® foram realizadas na imagem 2D antes do processamento seguinte dos dados. A média dos padrões de espalhamento isotrópicos foi feita radialmente. A análise dos dados de SAXS foi efetuada utilizando a rotina de avaliação Irena (ILAVSKY; JEMIAN, 2009) implementada no software Igor Pro (WaveMetrics, Portland, USA) (KLINE, 2006).

Potencial Zeta

As medidas de Potencial Zeta foram realizadas em um equipamento Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd). Para as análises, as partículas foram suspensas em solução de KCl 40 mM por sonicação durante 10 minutos, em uma concentração de $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Para a titulação potenciométrica, o pH foi ajustado com soluções de HCl 0,1 M e KOH 0,5 e 0,1 M. O equipamento foi programado para realizar 100 corridas por leitura e em triplicata por amostra e os resultados considerados a partir da média dos valores obtidos. Equipado com um laser He-Ne de 4 mV, uma célula capilar, e utilizando o modelo de Smoluchowski (HUNTER, 1981) para o cálculo do Potencial Zeta.

Capítulo 4

Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados das sínteses, caracterização e testes de adsorção das sílicas híbridas sintetizadas pelas rotas sol-gel com impressão molecular (IM) do tanino sintético (molécula molde), utilizando tetraetil ortosilicato (TEOS), metassilicato de sódio ou, TEOS e tetracloreto de silício (SiCl_4) como precursores da sílica. São mostrados, também, os resultados das diversas modificações realizadas nas sínteses desses materiais híbridos. Ao final, é apresentado o resultado da funcionalização da sílica híbrida, com a adição de um novo precursor, um alcoxisilano amino-substituído (APTES), e sua efetividade na adsorção dos compostos testados.

4.1 Sílicas híbridas com impressão molecular do tanino sintético e sem funcionalização

Neste item serão apresentados os resultados das caracterizações e modificações de síntese dos materiais híbridos, além dos resultados dos testes de adsorção para as sílicas híbridas sem funcionalização.

4.1.1 Caracterização das sílicas híbridas obtidas pelas diferentes rotas sol-gel

Conforme o esquema apresentado no capítulo anterior, Figura 9, cinco rotas de síntese sol-gel foram testadas para encapsulamento do tanino sintético (como *template* para a impressão molecular). Os materiais híbridos obtidos apresentaram diferenças entre si quanto às suas características texturais e estruturais. Assim, em seguida são apresentados os resultados das caracterizações pelas análises de adsorção de N_2 (BET) e SAXS além das análises de DRS e FT-IR dessas sílicas híbridas.

Avaliação preliminar das rotas sol-gel

A fim de selecionar a rota de síntese mais promissora para a impressão molecular da molécula de interesse (tanino sintético), a análise dos efeitos das rotas utilizadas no encapsulamento do *template* é mostrada na

Tabela 6. A tabela apresenta a quantidade de material híbrido obtido nas sínteses e o tempo de reação para cada rota, além dos principais resultados obtidos pelas técnicas de Porosimetria de Nitrogênio (BET) e Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS), para os sistemas controle (“brancos”) e para os sistemas com tanino sintético encapsulado e extraído.

Tabela 6: Características texturais e de síntese das cinco rotas sol-gel

Síntese sol-gel			Porosimetria de N ₂			SAXS		
Sistema	Tempo (h)	Massa obtida (g)	Área BET (m ² /g)	Diâmetro de poro BJH (Å)	Volume de poro (cm ³ /g)	Raio de giro (nm)	P	Dp* (nm)
AB	48	3,4	515	26	0,034	13	3,7	35
AT	48	3,8	490	36	0,376	11	3,9	29
AT_EM-US	-	-	488	38	0,357	9	3,6	24
AT_EA-US	-	-	487	42	0,558	7	3,6	17
AT_ET250	-	-	738	24	0,216	6	3,1	16
AT_EL	-	-	510	24	0,068	7	3,7	19
BB	24	2,0	314	59	0,608	4	3,8	10
BT	48	1,5	31	131	0,111	4	3,8	11
BT_EM-US	-	-	34	186	0,153	19	3,0	51
TsB	2	3,1	579	28	0,560	3	3,7	8
TsT	2	3,3	358	28	0,379	6	3,7	14
TsT_EM-US	-	-	404	28	0,364	4	3,8	10
SB	24	0,4	2	72	0,005	-	-	-
ST	72	0,7	4	114	0,015	-	-	-
ST_EM-US	-	-	11	145	0,056	-	-	-
NHB	24	1,9	258	28	0,142	n.d	n.d	n.d
NHT	24	2,1	324	26	0,110	4	3,9	9
NHT_EM-US	-	-	324	26	0,084	3	3,7	8

*Diâmetro da partícula calculado considerando modelo esférico: $D_p = 2 \sqrt{\frac{5}{3}} \times R_g$; n.d.: não determinado.

Dentre os sistemas encapsulados, a rota silicato (ST) foi a que exigiu maior tempo de gelificação (em torno de 3 dias). Cabe salientar que não se pode negligenciar o fato de que foi utilizada a menor concentração de catalisador (HCl 0,05 M) em comparação com as demais - o que provavelmente pode ter sido o motivo do maior tempo de reação - e também que o precursor era uma solução 100 g·L⁻¹, enquanto nas demais se tinha TEOS 98% (porém, a literatura indica essas concentrações). Além disso, a combinação dos catalisadores ácido e básico (na rota *two-steps*) resultou no menor tempo de reação - praticamente instantânea após a adição do segundo catalisador (básico).

Analisando as rotas quanto à massa de material híbrido obtido pode-se notar que a rota silicato gerou a menor massa de sílica híbrida, seguida pelas rotas básica e não-hidrolítica. Além disso, as rotas silicato e não-hidrolítica também perdem em termos de praticidade de síntese, uma vez que devem ser conduzidas a temperatura controlada - enquanto as demais são realizadas em temperatura ambiente - e no caso da rota não-hidrolítica, em atmosfera inerte (argônio).

Análise textural

Na sequência, são exploradas as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (do método BET) e uma explicação geral dos parâmetros obtidos por SAXS.

- Porosimetria de nitrogênio

Da análise de porosimetria de nitrogênio (método BET), verifica-se que as sílicas híbridas obtidas pela rota silicato apresentaram a menor área específica dentre as cinco rotas. Ainda, na rota básica, a inserção do tanino sintético ocasionou a redução da área específica do material híbrido (BT) quando comparado ao seu branco (BB), o que poderia ser relacionado ao fato de que o tanino pode provavelmente ter se depositado nos poros do material. Por outro lado, as rotas ácida e *two-steps* resultaram nas maiores áreas específicas obtidas, o que é desejado para materiais com aplicação na adsorção.

Quanto ao diâmetro de poro ($D_{p_{BJH}}$), verifica-se que os maiores $D_{p_{BJH}}$ foram observados nas sílicas híbridas das rotas silicato e básica que podem estar relacionados a efeitos estéricos causados pelas moléculas do tanino encapsulado e às baixas áreas específicas apresentadas nestas rotas (SANTOS, 2014). Os menores diâmetros de poro foram observados nos materiais obtidos pelas rotas ácida, *two-steps* e não-hidrolítica, onde também se verifica que todos estão próximos ao limite inferior que define os materiais como mesoporosos - de 20 a 500 Å (SING, 1985).

A caracterização da estrutura porosa dos materiais também pode ser analisada pelas isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. A forma da isoterma e seu padrão de histerese podem predizer os tipos de poros presentes no adsorvente. A IUPAC (SING, 1985) classifica as isotermas de adsorção em seis tipos (tipo I a VI – Figura 10a). Além disso, quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, tem-se o efeito chamado histerese, que pode ocorrer devido a diversos fatores, tais como condensação capilar, mudanças na estrutura física do material, impurezas na superfície e mudança de fase (RAHMAN, 2009). Um padrão de quatro histereses (tipos H1 a H4 – Figura 10b) também é utilizado para classificar as isotermas. Os padrões de histerese H1 e H4 são característicos de materiais mesoporosos. A ocorrência de histerese em geral indica a presença de mesoporos. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos materiais híbridos obtidos pelas cinco rotas são mostradas da Figura 11 a Figura 15.

De modo geral, pode-se perceber que o encapsulamento do tanino ocasionou modificações nas sílicas híbridas obtidas pela maioria das rotas e que algumas apresentaram comportamento similar ao esperado para materiais microporosos, mostrando que certas rotas geram materiais nos quais a distribuição de tamanho de poros não é homogênea.

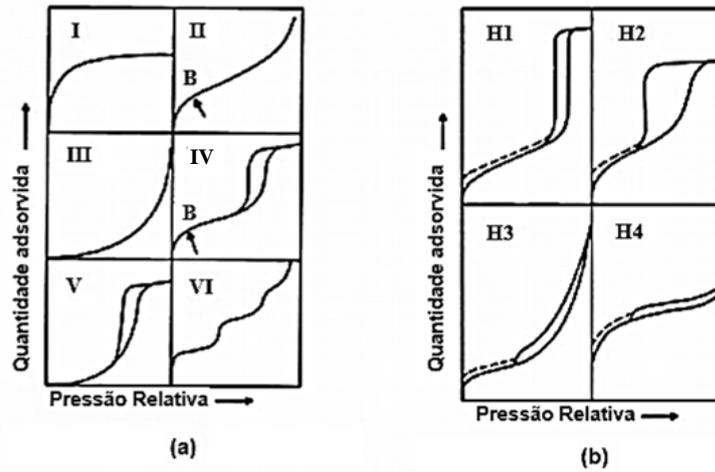


Figura 10. Classificação IUPAC. (a) Tipos de isothermas de fisissorção. (b) Tipos de *loops* de histerese. Adaptado de (SING, 1985)

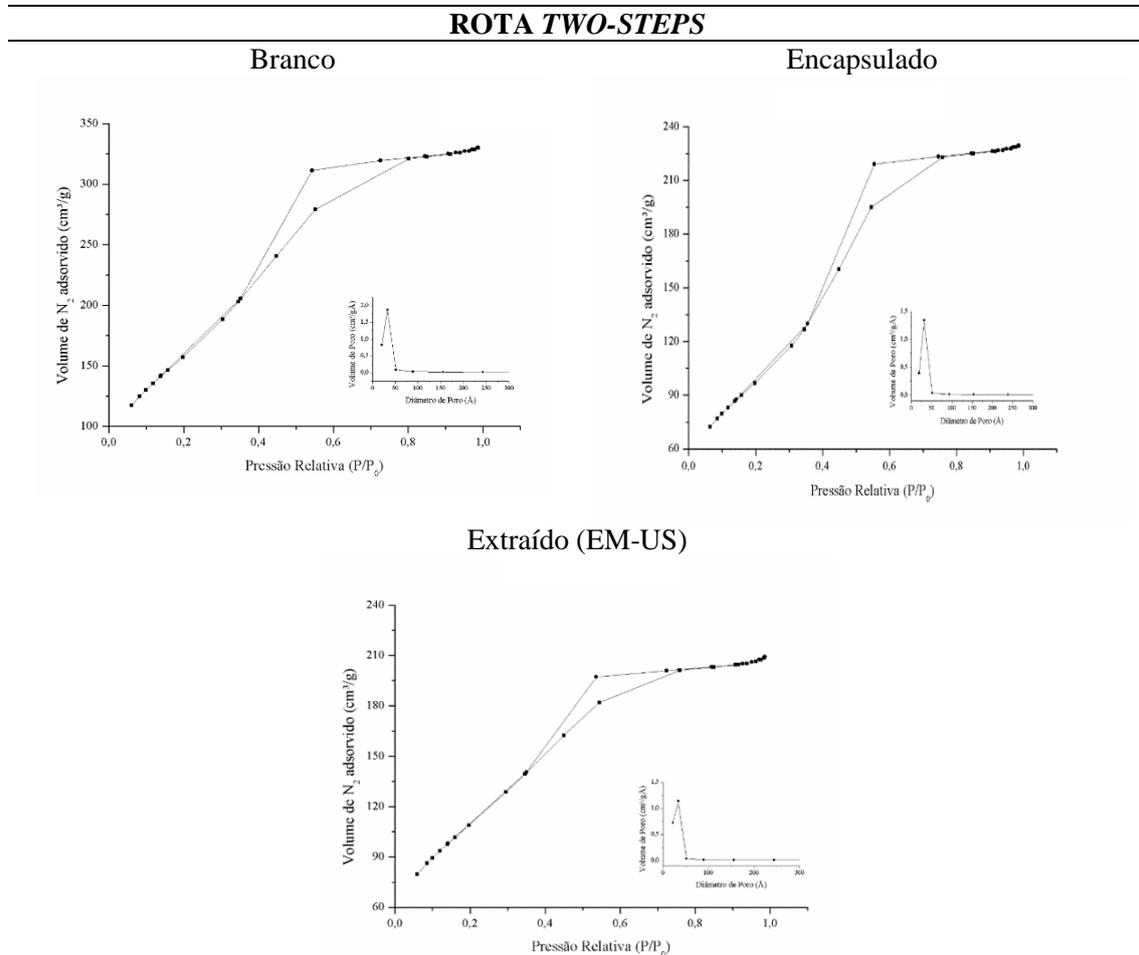


Figura 11. Isothermas de adsorção-desorção de N_2 Rota *Two-steps* e gráfico da distribuição dos poros.

Na Rota *Two-steps* (Figura 11) a sílica híbrida apresentou isotermas que se assemelham ao tipo IV - com uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume de nitrogênio adsorvido aumenta bruscamente. Muitos adsorventes mesoporosos industriais apresentam isoterma tipo IV. Aspectos característicos da isoterma do Tipo IV são o seu *loop* de histerese, que está associado com a condensação capilar que ocorre em mesoporos, e o limite de adsorção a altas pressões relativas (P/P_0). O material híbrido obtido pela Rota *Two-steps* sugere a presença de histerese tipo H2, que pode ser atribuída a uma diferença no mecanismo entre os processos de condensação e de evaporação que ocorrem em poros do tipo “*ink bottle*” (como frascos com gargantas estreitas e corpos largos). Em tais sistemas, a distribuição de tamanho e forma dos poros não é bem definida (SING, 1985).

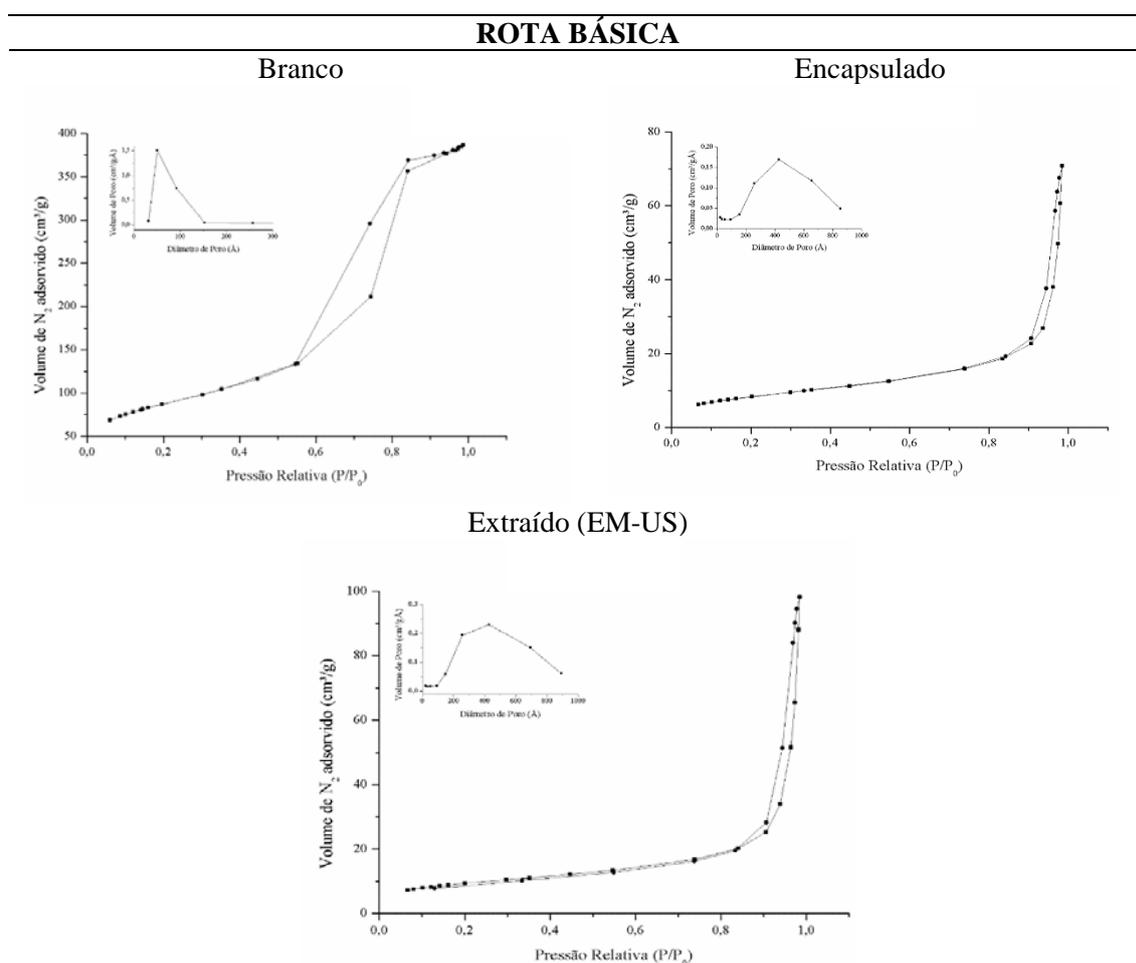


Figura 12. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da Rota Básica e gráfico da distribuição dos poros.

A Rota Básica (Figura 12) apresentou materiais híbridos com diferentes tipos de isotermas, ao comparar o sistema controle (branco) com o encapsulado e também extraído. A amostra controle sugere isoterma do tipo IV com histerese do tipo H1, que pode ser associada a aglomerados de partículas aproximadamente esféricas uniformes, com estreita distribuição de tamanho de poros. Já na sílica híbrida com o tanino

encapsulado e também no extraído, observaram-se isotermas que se assemelham ao tipo III com histerese do tipo H3.

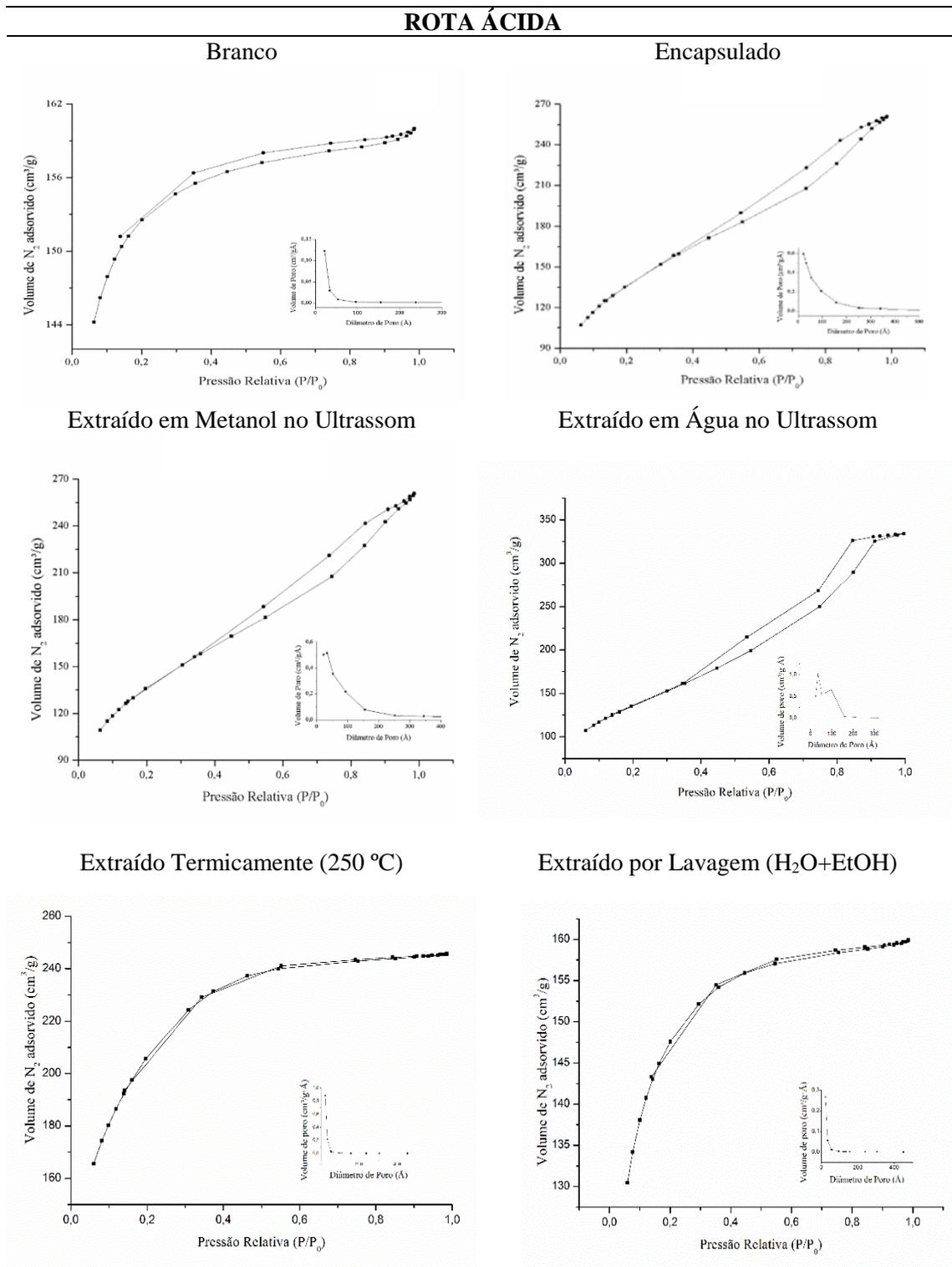


Figura 13. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 Rota Ácida e gráfico da distribuição dos poros.

Na Rota Ácida (Figura 13) o branco e a sílica híbrida com impressão molecular obtida da extração térmica e da extração por lavagem, apresentaram o mesmo comportamento, semelhante à isoterma tipo I - onde as curvas de adsorção e dessorção coincidem - e o branco sugere também uma histerese tipo H4. A isoterma tipo I é indicativa de microporosidade, e se verifica essa tendência pela tabela, onde AB, AT_EL e AT_ET250 apresentaram Dp_{BJH} entre 24 e 26 Å, próximo ao limite entre mesoporos e microporos. Já para o material híbrido com tanino encapsulado (AT) e também os extraídos em ultrassom, formaram-se isotermas que se assemelham ao tipo IV com histerese do tipo H2.

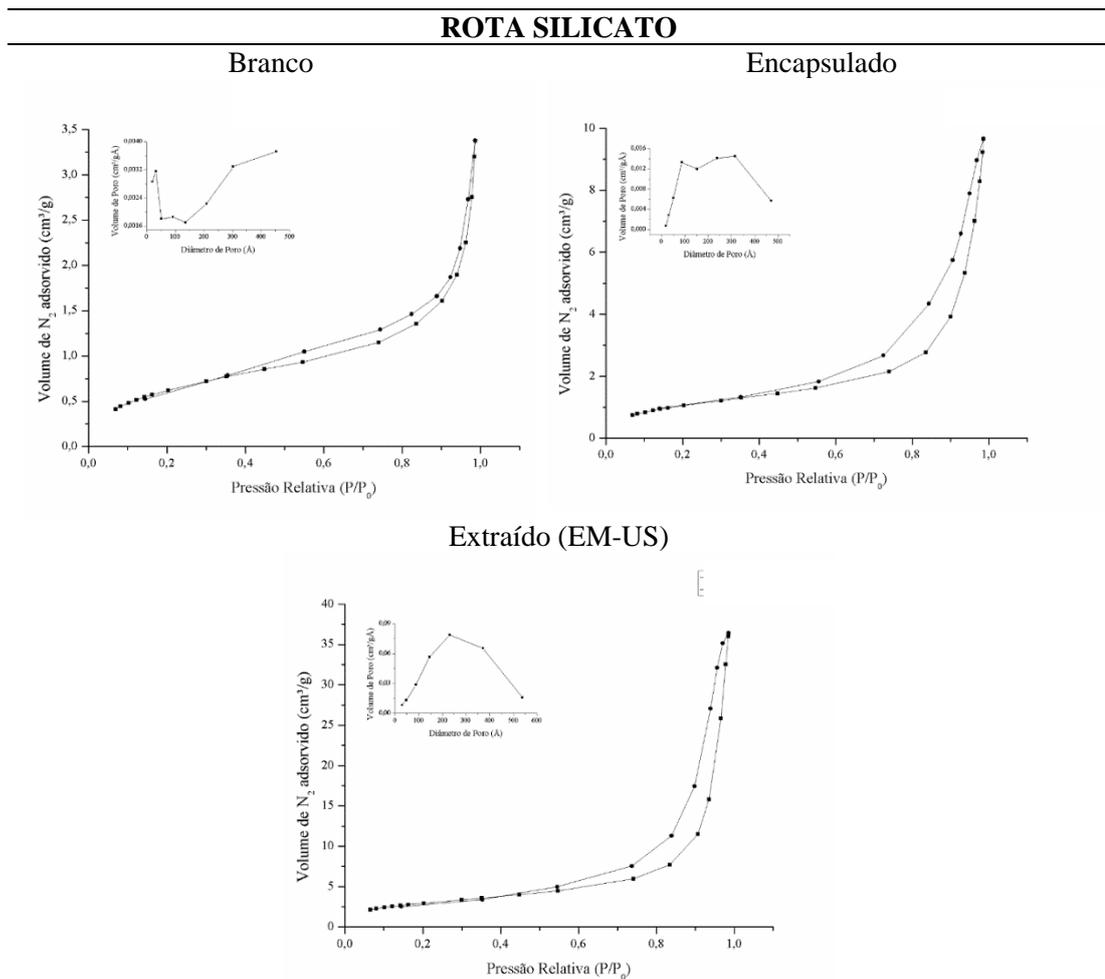


Figura 14. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para a Rota Silicato e gráfico da distribuição dos poros.

Na Rota Silicato (Figura 14) os resultados para os materiais híbridos sugerem isotermas tipo III, com histerese tipo H3 que se dá quando a isoterma não apresenta limite de adsorção a altas pressões relativas. Geralmente é observada como agregados de partículas laminares que dão origem a poros em forma de fenda.

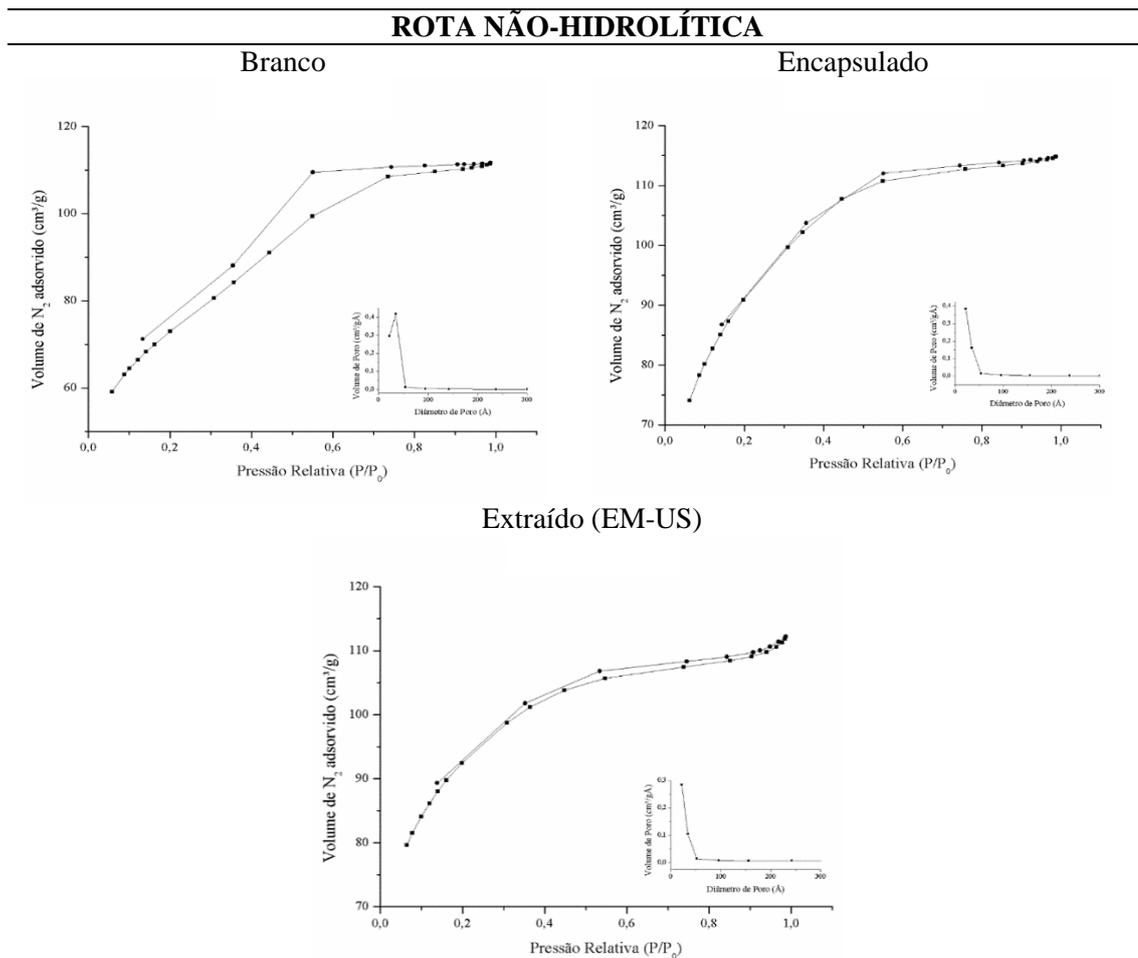


Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da Rota Não-Hidrolítica e gráfico da distribuição dos poros.

Nas sílicas híbridas obtidas pela Rota Não-Hidrolítica (Figura 15) a amostra sem o tanino encapsulado (branco) sugere a formação de isoterma tipo IV com histerese tipo H2, enquanto que à amostra do encapsulado e também a do extraído podem ser atribuídas isotermas do tipo I com histerese tipo H4, que são associadas a poros tipo fenda estreita. A isoterma tipo I é indicativo de microporosidade, é importante salientar que as sílicas híbridas da rota NH apresentaram $D_{p_{BJH}}$ em torno de 26Å, próximo ao limite entre mesoporos e microporos).

- Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)

Com a utilização da técnica de SAXS, que investiga as diferenças nas densidades eletrônicas do material através do perfil de intensidade de espalhamento de Raios X, foi possível obter informações de tamanho, organização e forma das partículas e estruturas hierárquicas dos materiais. Um ajuste unificado foi utilizado para interpretação da organização em diferentes escalas de tamanho da estrutura hierárquica. Neste procedimento a curva de espalhamento pode ser ajustada utilizando

um ou mais níveis consecutivos. Cada nível é composto por uma região tipo Guinier (permitindo estimativas do raio de giro das partículas, R_g) e/ou uma região linear com decaimento regida pela Lei das Potências (que dá detalhes sobre a organização do material, P). De um modo geral, quanto menor o valor de P , menos densa (para os fractais de massa) e mais rugosa (para os fractais de superfície) é essa estrutura, conforme ilustra a Figura 16 (CAPELETTI et al., 2010).

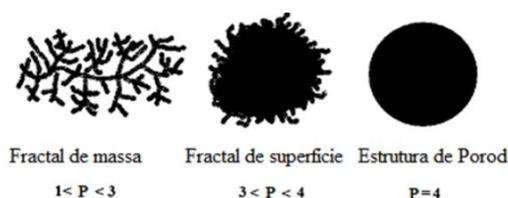


Figura 16. Estrutura das partículas segundo o valor de P . Fonte: adaptado de (HENCH; WEST, 1990)

O ajuste unificado dos dados de SAXS revelou que as sílicas híbridas estão dispostas em uma estrutura multi-escala que consiste em três níveis de organização. As amostras da rota silicato apresentaram uma série de picos no primeiro nível, o que impossibilitou o cálculo do tamanho das partículas primárias por SAXS pela rotina de avaliação Irena, portanto, um modelo matemático específico deveria ser desenvolvido para o tratamento desses dados (SANTOS, 2014).

Da Tabela 6, pelo valor de P ajustado, todas as rotas ficaram entre 3 e 4 o que caracteriza fractais de superfície, estrutura rugosa. Porém, as próximas a 4 ($P = 3,8-3,9$) são praticamente estruturas de Porod, podem ser consideradas como fractal de superfície com alguma rugosidade. Em geral, observa-se pouca variação nos valores de P dentro de cada rota, o que pode ser atribuído à similaridade das superfícies das sílicas híbridas secas e não à estrutura interna no material (CAPELETTI *et al.*, 2010). Verifica-se também que a extração não acarretou mudança na dimensão fractal da rede de sílica.

Quando o tanino sintético foi adicionado ao material, houveram algumas alterações nos valores de R_g (comparado ao branco), como nas sílicas híbridas da rota ácida, nas quais houve uma diminuição do R_g e da rota *two-steps*, na qual houve um aumento do valor de R_g após o encapsulamento. Isto está provavelmente relacionado com as propriedades físicas dos taninos que têm comportamentos distintos, a diferentes valores de pH, alterando o mecanismo de formação do gel. Pelo valor de raio de giro (R_g) obtido por SAXS pode também se calcular o diâmetro das partículas, assumindo um modelo esférico (D_p^* na Tabela 6).

Análise estrutural

As técnicas utilizadas para análise estrutural das sílicas foram espectroscopia por refletância difusa (DRS) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).

– Espectroscopia por refletância difusa – DRS

Antes e após a extração do tanino, as sílicas foram analisadas por espectrometria molecular no ultravioleta-visível por refletância difusa. Esta técnica mostra possíveis mudanças nas transições eletrônicas de grupos funcionais do tanino e pode revelar interações com a matriz de sílica quando encapsulado.

Os máximos das bandas detectadas por espectrometria no UV-vis podem ser deslocados devido a fatores como a polaridade do meio, efeitos estéricos, formação de ligações de hidrogênio e acidez superficial (RAO, 1975), no caso de moléculas encapsuladas ou presentes na superfície de um sólido.

A Figura 17 apresenta os espectros do tanino sintético puro e encapsulado através das cinco rotas descritas anteriormente. A sílica híbrida sem o tanino encapsulado (branco) não apresenta picos na região do UV-visível. Ao observar o espectro, verifica-se que o tanino sintético possui uma banda centrada em aproximadamente 280 nm. Pode-se observar que esse máximo sofreu deslocamento em algumas das sílicas híbridas e que novos picos surgiram em função das diferentes rotas sol-gel empregadas no encapsulamento do tanino sintético.

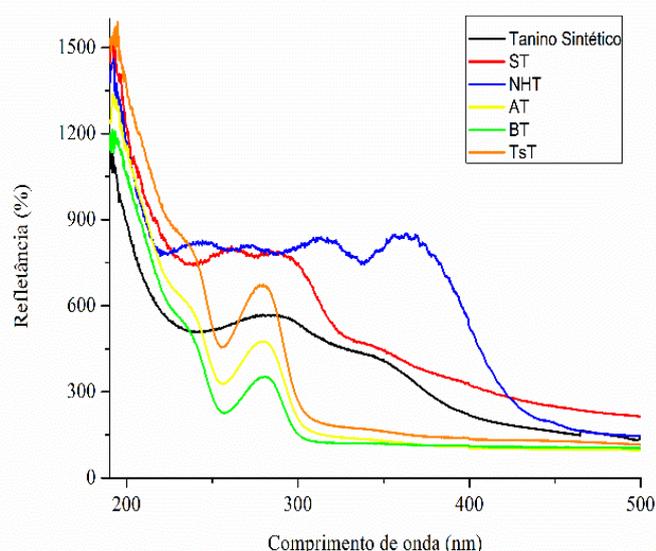


Figura 17. Espectro de UV-Vis obtidos por refletância difusa para as diferentes rotas de encapsulamento do tanino sintético.

A Tabela 7 apresenta os valores de comprimento de onda do máximo de absorção para o tanino puro e para os sistemas encapsulados das cinco rotas, e o respectivo deslocamento após encapsulamento.

Tabela 7: Absorção máxima no UV-visível do tanino puro e encapsulado nas diferentes rotas e o deslocamentos do máximo de absorção

Sistema	Comprimento de onda do máximo de absorção (nm)	Deslocamento do máximo de absorção do tanino – $\Delta\lambda$ (nm)
Tanino puro	280	-
Rota ácida (AT)	280	0
Rota básica (BT)	280	0
Rota <i>Two-steps</i> (TsT)	280	0
Rota Silicato (ST)	283	+3
Rota Não-Hidrolítica (NHT)	363	+83

Comparando com o espectro de DRS apresentado pelo tanino sintético, os sistemas AT, BT e TsT não apresentaram deslocamento. Já as sílicas híbridas obtidas pelas rotas Silicato e Não-Hidrolítica sofreram deslocamentos no máximo de absorção e também houve a formação de novos picos (ST em 261 nm e NHT em 244, 268 e 313 nm). Além disso, algumas das sílicas híbridas com tanino encapsulado mostraram alterações na forma e intensidade de suas bandas, indicando possíveis interações com a rede de sílica (MORAIS, 2011).

A técnica de DRS ainda pode ser utilizada para analisar a extração do *template*, comparando os espectros antes e após a extração do tanino do xerogel. A Figura 18 indica esta comparação para as sílicas híbridas das rotas Ácida e *Two-steps*.

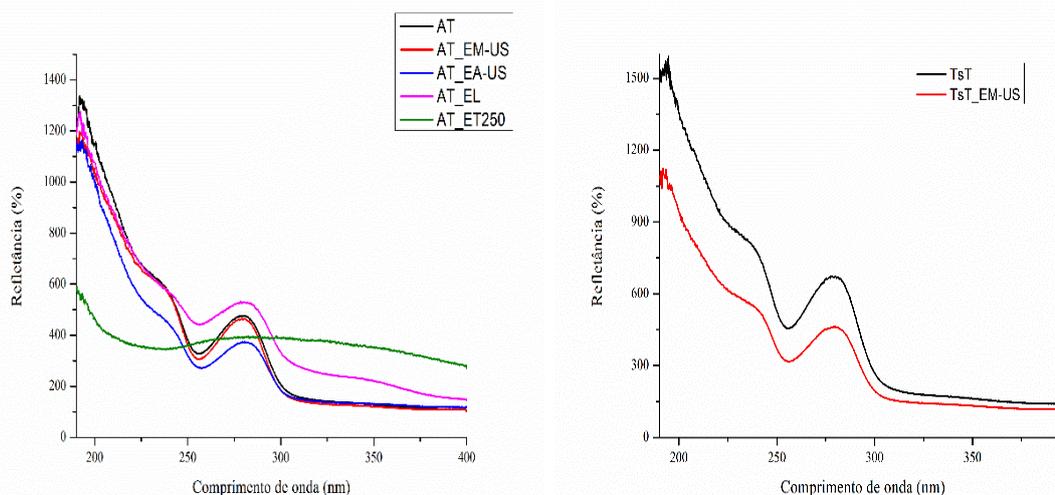


Figura 18. Espectros DRS das sílicas encapsuladas e extraídas para controle da extração do tanino do xerogel.

Na rota ácida observa-se uma redução da banda de máxima absorção, características desse tanino (em 278 nm), para a extração por ultrassom com água como solvente e extração térmica. O processo de extração por ultrassom com solvente metanol não diminuiu a intensidade do pico do tanino, o que pode indicar que não houve extração eficiente do *template*, e isso se confirma ao ser relacionado com o valor da área BET encontrado para esse sistema, onde se observa que também não houve mudança da área específica do material após a extração do *template*, quando se esperava que houvesse um aumento. O processo de extração térmica extinguiu o pico característico do tanino, em 278 nm, porém, comparando com os demais sistemas, pode-se observar um deslocamento na ordenada, o que descaracterizou a curva do espectro, indicando que pode ter ocorrido um colapso da rede de sílica. Já na rota *Two-steps* verifica-se uma diminuição da banda do tanino na extração por ultrassom com solvente metanol, confirmando uma remoção parcial do *template*, conforme já indicavam os valores encontrados de área BET antes e após a extração.

- Espectroscopia molecular no Infravermelho com Transformada de Fourier - FT-IR

Ao analisar os espectros de FT-IR das cinco rotas com tanino sintético encapsulado buscou-se identificar as bandas referentes à sílica e também referentes ao tanino para verificar se houve a manutenção dos grupos híbridos após a reação de formação da rede de sílica.

A Figura 19 mostra espectros típicos de infravermelho das sílicas híbridas com o tanino encapsulado obtidas pelas cinco diferentes rotas de síntese sol-gel. Com exceção do espectro do material obtido pela rota silicato (ST), todos apresentaram as mesmas bandas principais, conforme é analisado a seguir. Para facilitar a identificação dos picos, a Figura 20 mostra um detalhe do espectro na faixa de 1750 a 400 cm^{-1} .

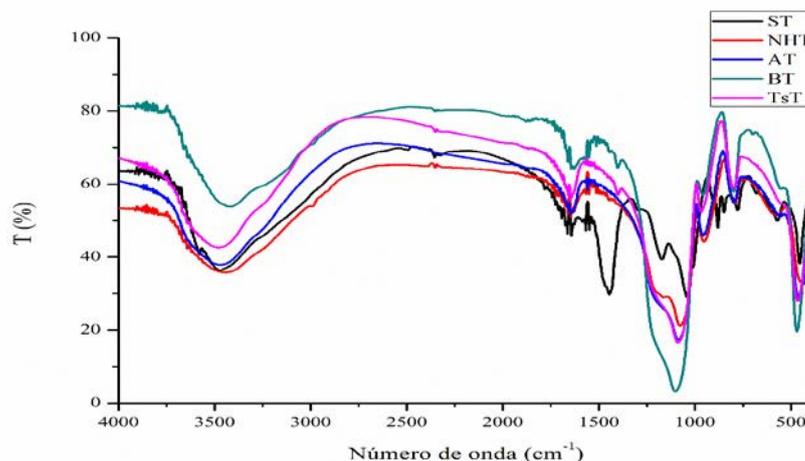


Figura 19. Espectro de infravermelho das sílicas obtidas pelas cinco rotas com o tanino sintético encapsulado.

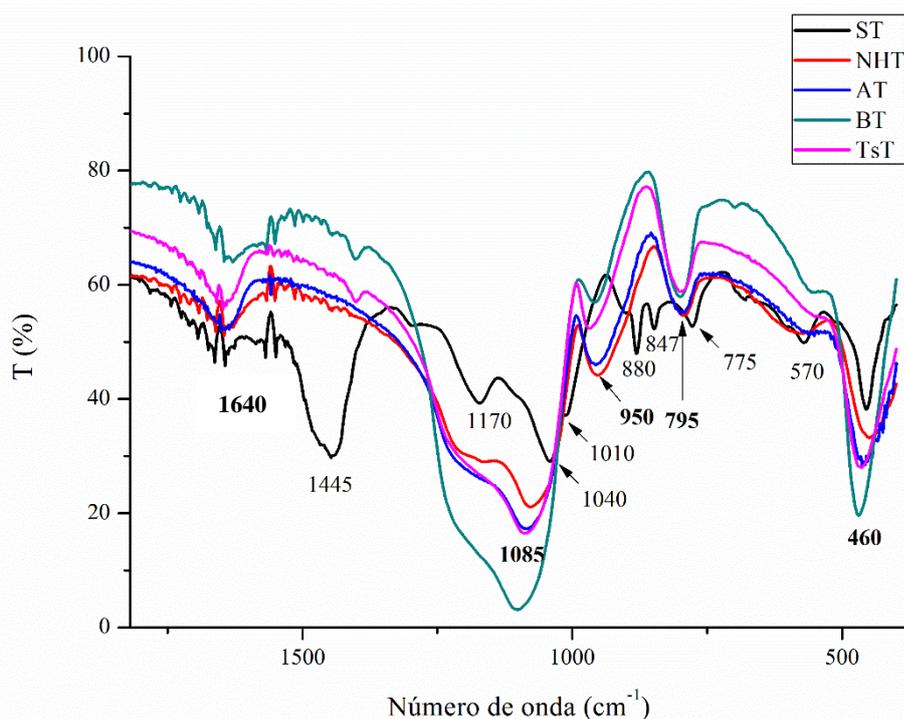


Figura 20. Detalhe das bandas na região de 1750-400 cm^{-1} e identificação dos principais picos obtidos para as cinco rotas.

Ao analisar o espectro de FT-IR para as bandas características da sílica, em aproximadamente 3500 cm^{-1} (Figura 19) há o estiramento de grupos OH, resultantes de silanóis não condensados e de água residual adsorvida, cuja presença é confirmada pela banda em aproximadamente 1640 cm^{-1} , atribuída à deformação da água. Na região de 1250 a 700 cm^{-1} são encontradas as vibrações da rede de sílica, chamada região de “impressão digital” da sílica. A banda mais intensa situada entre 1250 e 1000 cm^{-1} corresponde às vibrações de rede, o máximo em 1085 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico e, em 795 cm^{-1} , o estiramento simétrico Si–O da rede Si–O–Si. Em 950 cm^{-1} detecta-se os estiramentos da ligação Si–O quando o oxigênio está ligado a um hidrogênio (grupo silanol, Si–O–H). Por fim, o pico em 460 cm^{-1} se deve ao balanço Si–O–Si (modo *rocking*) da rede (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; FIDALGO; ILHARCO, 2004; FIDALGO; ROSA; ILHARCO, 2003; FIDALGO *et al.*, 2005; INNOCENZI, 2003).

Ao analisar o espectro de FT-IR para as bandas características do tanino (mostradas na Figura 21), com exceção do material híbrido obtido pela rota silicato, todos os demais apresentaram espectros semelhantes, o que acarretou em certa dificuldade de se detectar a presença das bandas características do tanino sintético.

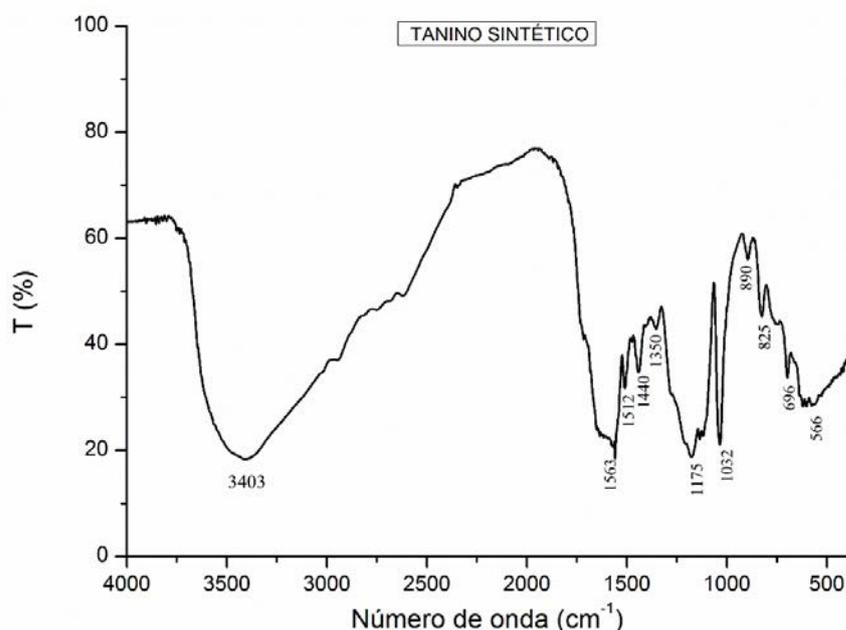


Figura 21. Espectro de FT-IR para o tanino sintético.

No espectro de FT-IR do tanino sintético verifica-se diversas bandas características na região de 1563 a 566 cm^{-1} . Nos sistemas encapsulados dos materiais híbridos, tais bandas podem estar sobrepostas aos modos vibracionais atribuídos à rede de sílica. Além disso, a baixa concentração de tanino sintético nos sistemas encapsulados dificulta a detecção de suas bandas.

Apenas na sílica híbrida com tanino encapsulado da rota silicato (ST) é que podem ser identificados alguns picos característicos do tanino, como em 1445, 1170, 1040, 880, 847, 570 cm^{-1} que nos materiais obtidos pelas demais rotas não eram encontrados e que, com algum deslocamento, remetem aos picos do tanino, mostrados na Figura 21. Isso pode ser explicado pelo fato que a rota silicato foi a que apresentou o maior teor de tanino na sílica (calculando pela massa obtida de cada rota, sabendo que em todas foi adicionado a mesma quantidade de tanino sintético), enquanto que as demais ficaram próximas ao limite de detecção da técnica (em torno de 5% de tanino).

4.1.2 Avaliação da adsorção para as sílicas híbridas com impressão molecular do tanino sintético

Os testes de adsorção foram realizados a partir das sílicas híbridas com impressão molecular do tanino sintético obtidas pelas cinco rotas de síntese sol-gel. A análise da eficiência de adsorção foi realizada através de medidas de absorbância da solução de tanino sintético (solução problema).

A Figura 22 indica os resultados da leitura de absorvância da solução problema que esteve em contato com as sílicas híbridas sintetizadas pela rota ácida e sujeitas aos diferentes métodos de extração do *template*, em comparação a absorvância inicial da solução problema (40 ppm de tanino sintético, neste caso), o que demonstra que não houve adsorção do tanino pelas sílicas testadas.

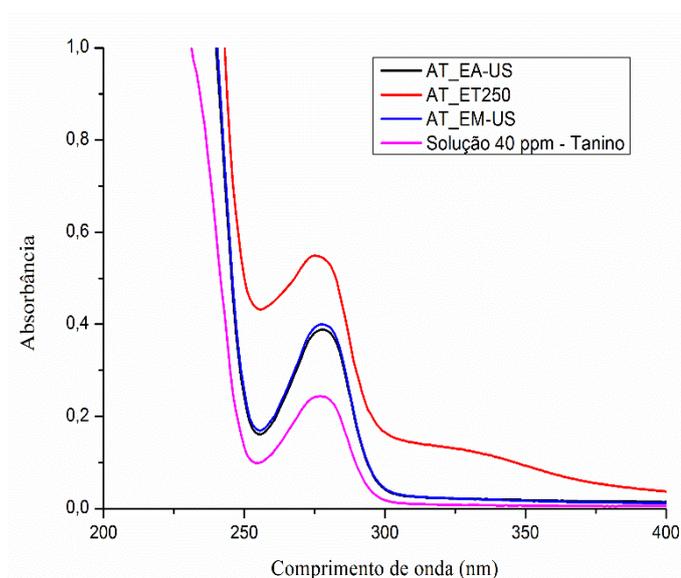


Figura 22. Espectro de absorção da solução sobrenadante do teste de adsorção do tanino sintético pelas sílicas ácidas.

As demais sílicas sintetizadas pelo método sol-gel – pelas rotas básica, *two-steps*, silicato e não-hidrolítica – também não foram capazes de adsorver o tanino sintético. Nota-se pelos espectros da Figura 22 que as sílicas híbridas com impressão molecular do tanino não só não adsorveram como também acabaram liberando tanino para a solução, isso provavelmente porque a extração do tanino não foi eficiente e então, durante o teste de adsorção, o tanino que ainda estava encapsulado na sílica pode ter sido ressuspensionado para o meio.

Além dos materiais com impressão molecular resultantes de todas as cinco rotas, os brancos também foram testados e igualmente não produziram resultados positivos. Ainda, diversas razões massa de adsorvente/volume de solução foram testadas, além de várias concentrações iniciais diferentes da solução de tanino sintético, variações estas que também não apresentaram resultados positivos.

Diante disso, diversas modificações foram testadas na síntese sol-gel dos materiais híbridos a fim de buscar uma solução para tornar a sílica sintetizada capaz de adsorver o tanino sintético.

4.1.3 Modificações na síntese sol-gel das sílicas híbridas

Entre as modificações de síntese testadas, destacam-se a mudança no tempo de adição do *template* durante a reação, a adição de uma zeólita comercial no início da síntese e a mudança de molécula molde.

- Adição do tanino momentos antes da gelificação

Com a intenção de deixá-lo mais externo a superfície da sílica, supondo que com isso a extração do *template* fosse facilitada, o tanino não foi adicionado no início da reação, mas somente instantes antes da gelificação do sistema. Com extração de molécula molde eficaz, se acabaria com o problema da lixiviação de tanino residual durante os testes de adsorção e seriam liberados mais sítios de impressão molecular, sendo assim esperada a adsorção do tanino sintético do adsorbato.

- Adição de uma zeólita na síntese sol-gel

Sílicas foram sintetizadas pela rota ácida adicionando-se uma zeólita comercial à síntese sol-gel, no início da reação, com a finalidade de aumentar a área específica do adsorvente, supondo que uma maior área geraria mais sítios aptos a adsorver o tanino sintético presente na solução problema.

- Mudança de molécula molde

Neste ponto, optou-se por substituir o *template*. O tanino sintético comercial utilizado até esse momento era de composição relativamente desconhecida (não foram obtidas maiores informações sobre sua composição/formulação), e estima-se que poderia haver algum grupo funcional incompatível ou impurezas presentes que dificultassem a formação da cavidade para a impressão molecular. Partindo de uma rota ácida, sintetizou-se sílicas híbridas com ácido gálico e ácido tânico como *templates* – estruturas constituintes das moléculas de taninos (vegetais). O ácido tânico é um exemplo de uma unidade formadora de taninos hidrolisáveis de alta massa molar ($1701 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), enquanto que o ácido gálico é uma estrutura menor ($170 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) formada na hidrólise do ácido tânico.

Para os testes de adsorção dessas sílicas com modificações, foram mantidas as mesmas condições de ensaio das anteriores. As mesmas técnicas de remoção de *template* foram utilizadas – extração térmica e extração por ultrassom. Nas sílicas em que a molécula molde foi extraída por ultrassom de ponteira (solvente água ou metanol), a intensidade da absorvância aumentou após o ensaio. Isso sinalizou que houve liberação de *template* para a solução problema durante o tempo de agitação, ou seja, a extração do *template* não havia sido completa. As sílicas que passaram pelo processo de extração térmica a temperaturas mais altas ($450/575^\circ\text{C}$) não liberaram *template* - extração eficiente -, mas também não adsorveram a substância de interesse presente no adsorbato.

Portanto, mesmo com as alterações realizadas, não foram obtidos resultados positivos na adsorção do tanino da solução problema.

Outra hipótese abordada das possíveis causas dessa ineficiência do material adsorvente foi que o tanino poderia estar sendo repelido pela sílica híbrida, por forças eletrostáticas, ao invés de atraído e adsorvido. Para a validação desta suposição, recorreu-se à análise do potencial zeta desses materiais. O potencial zeta é uma medida da magnitude da repulsão/atração eletrostática entre as partículas, onde materiais aniônicos e catiônicos apresentam potencial zeta negativo e positivo, respectivamente (HUNTER, 1981; MALVERN INSTRUMENTS, 2015).

Através das medidas de potencial zeta e de dados da literatura (FERRO-GARCÍA *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 2009, 2013), verificou-se que tanto o tanino (e também o ácido gálico e tânico) como as sílicas híbridas, eram aniônicos em seu pH natural, o que poderia ser o motivo da não adsorção. A Tabela 8 mostra os valores obtidos de potencial zeta para algumas das sílicas híbridas utilizadas nos testes de adsorção.

Tabela 8: Valores de Potencial Zeta obtidos para algumas sílicas (brancos/extraídos)

Amostra	Potencial Zeta (mV)
<i>Tanino Sintético</i>	Aniônico
AB	-2,9
AT_EM-US	-4,3
AT_EA-US	-14,4
AT_EL	-15,8
AT_ET250	-14,3
AT_NaY_ET575	-26,4
BB	-18,1
TsB	-14,5
SB	-37,9
NHT_EM-US	-9,1
<i>Ácido Gálico</i>	Aniônico
RA_AcGal_ET575	-17,1
<i>Ácido Tânico</i>	Aniônico
RA_AcTan_ET575	-26,8

Através de uma titulação potenciométrica de uma amostra de sílica híbrida, pode-se verificar que as sílicas sintetizadas só apresentariam cargas positivas em valores muito próximos a pH 1, o que está de acordo com o descrito na literatura, que diz que o ponto isoelétrico destes tipos de sílica híbrida é geralmente próximo a pH 2. Sendo assim, somente abaixo desse valor se poderia ter uma superfície catiônica no adsorvente. Uma acidificação a pH próximos a 1 da solução problema foi testada, e, mesmo nesta condição, não se verificou adsorção. Além disso, ao considerar uma aplicação real do material híbrido como adsorvente, seria inviável acidificar um efluente a tais níveis de pH.

A partir desse ponto, buscaram-se meios de se obter sílicas híbridas catiônicas. Para isso, novas sínteses foram realizadas com adição de precursores capazes de gerar sílicas carregadas positivamente (CAPELETTI, 2014), conforme descrito no próximo item.

4.2 Funcionalização das sílicas híbridas com alcóxissilano amino-substituído

A fim de modificar o material adsorvente para torná-lo capaz de adsorver as substâncias de interesse, sílicas híbridas foram sintetizadas, também pelo método sol-gel, com a adição de um segundo precursor (3-aminopropil)-trietoxissilano (APTES), um alcóxissilano amino-substituído, em conjunto com o TEOS, em uma rota ácida.

A formação da rede de sílica híbrida funcionalizada com os grupos amino do APTES, originou um material com características catiônicas, em sua faixa de pH natural, conforme resultados da análise de potencial zeta apresentados na Tabela 9. A superfície catiônica da sílica híbrida gerada tende a favorecer a adsorção dos taninos, que são de natureza aniônica, pela atuação de forças eletrostáticas. A Tabela 9 apresenta os resultados para as amostras “branco” sintetizados com APTES, ou seja, o material híbrido funcionalizado sem impressão molecular dos taninos.

Tabela 9: Potencial zeta das sílicas amino-funcionalizadas com APTES

Sílica	Potencial Zeta (mV)
APTES_50%	+ 23,3
APTES_20%	+ 26,1
APTES_10%	+ 20,6
APTES_5%	+ 21,8
APTES_1%	+ 13,4

As porcentagens que aparecem na Tabela 9 indicam materiais com diferentes razões volumétricas de TEOS:APTES (por exemplo, APTES_1% é a síntese com 1% de APTES em relação à quantidade de TEOS) que foram sintetizados a fim de se encontrar a razão com melhor capacidade adsorvente e que minimizasse o uso do precursor APTES.

Em seguida, são apresentados os resultados da caracterização das sílicas híbridas funcionalizadas com APTES, com e sem impressão molecular, e os testes de adsorção realizados a fim de verificar a eficiência do material como adsorvente para taninos.

4.2.1 Caracterização das sílicas híbridas funcionalizadas com APTES

A Tabela 10 apresenta um resumo das características texturais e de síntese das sílicas híbridas funcionalizadas com o alcóxido silano amino-substituído (APTES). Análises de SAXS e BET foram realizadas para acompanhar as modificações texturais nos materiais de acordo com a quantidade de APTES empregada nas sínteses. Também são apresentados os resultados obtidos para as sílicas híbridas funcionalizadas com impressão molecular do tanino sintético, do ácido gálico e do ácido tânico. Para a impressão molecular foi escolhida a razão TEOS:APTES de 5:1 e a extração em metanol por ultrassom (EM-US) para remoção do *template*.

Tabela 10: Características texturais e de síntese das sílicas amino-funcionalizadas com APTES

Sistema	Síntese sol-gel		Porosimetria de N ₂			SAXS		
	Tempo (h)	Massa obtida (g)	Área BET (m ² /g)	Diâmetro de poro BJH (Å)	Volume de poro (cm ³ /g)	Raio de giro (nm)	P	Dp* (nm)
APTES_50%	0,1	5,4	66	136	0,262	6	3,3	15
APTES_20%	2	4,0	67	115	0,227	5	3,1	13
APTES_20% AcTan	4	3,3	41	145	0,172	6	3,1	16
APTES_20% AcTan_EM-US	-	-	47	134	0,195	5	3,1	13
APTES_20% AcGal	4	3,2	53	136	0,214	27	3,4	70
APTES_20% AcGal_EM-US	-	-	45	139	0,192	24	1,1	62
APTES_20% TanSin	4	3,4	27	177	0,145	23	2,6	58
APTES_20% TanSin_EM-US	-	-	34	144	0,152	24	1,0	62
APTES_10%	24	2,3	263	30	0,317	3	3,7	8
APTES_5%	144	1,8	177	27	0,082	4	3,2	10
APTES_1%	72	3,4	438	27	0,025	23	1	60

* Diâmetro da partícula calculado considerando modelo esférico: $D_p = 2 \sqrt{\frac{5}{3}} \times R_g$

Pelos resultados de porosimetria de nitrogênio pode-se verificar que em geral houve uma diminuição da área específica do material híbrido funcionalizado, com o aumento da quantidade de APTES adicionada ao meio reacional. Foi relatado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (CAPELETTI, 2014), que a presença de grupos orgânicos na rede de sílica (sol-gel) leva a uma diminuição da área, em relação ao material sem funcionalização. Esses grupos orgânicos podem estar dispostos na superfície e sobre os poros e assim, com o bloqueio dos poros, a área diminui.

Nas amostras APTES_20% em que os compostos de taninos foram encapsulados, verificou-se que a área diminui com o encapsulamento do *template*, indicando que os compostos podem estar se depositando nos poros do material, como também foi verificado nos materiais obtidos anteriormente sem APTES.

O diâmetro de poro das sílicas funcionalizadas aumentou com o incremento da quantidade de APTES no meio reacional e se comparam aos obtidos pela rota básica anteriormente sintetizada (somente com TEOS como precursor). A literatura explica essa semelhança, ao verificar que as fortes ligações de hidrogênio entre os grupos Si-OH e o grupo -NH₂ e, a coordenação interna do grupo amino básico ao átomo de Si (ácido de Lewis fraco) fazem com que as taxas das reações (sol-gel) de hidrólise e condensação não-catalisadas de aminopropiltrialcoxilanos (como o APTES) sejam semelhantes às de alquiltrialcoxilanos (como o TEOS) na presença de um catalisador básico (RAPPOPORT; APELOIG, 1998).

Ao observar o tempo de reação, nota-se também que quanto maior a quantidade de APTES na síntese, mais rapidamente se dá a reação. Esse efeito é reportado na literatura, citando que silanos aminofuncionais são mais suscetíveis à hidrólise do que outros alcoxilanos e onde também foi verificado que eles hidrolisam em minutos em água enquanto outros levam horas (VANSANT; VAN DER VOORT; VRANCKEN, 1995b). O APTES pode, portanto, estar agindo como catalisador (básico) na reação sol-gel.

Das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para o material híbrido funcionalizado, percebe-se pela Figura 23 que houve uma mudança no tipo de isoterma em função do incremento na quantidade de APTES adicionada à síntese sol-gel.

De uma isoterma tipo I com histerese do tipo H4 nas sílicas funcionalizadas APTES_1% e 5%, modificou-se o perfil para uma isoterma tipo IV com histerese tipo H2 na sílica APTES_10% e para as sílicas APTES_20% e 50%, observou-se uma isoterma do tipo III com histerese do tipo H3.

Após o encapsulamento dos *templates* na sílica funcionalizada, não houve alteração no tipo de isoterma, permanecendo com o mesmo perfil observado para o seu branco, APTES_20%.

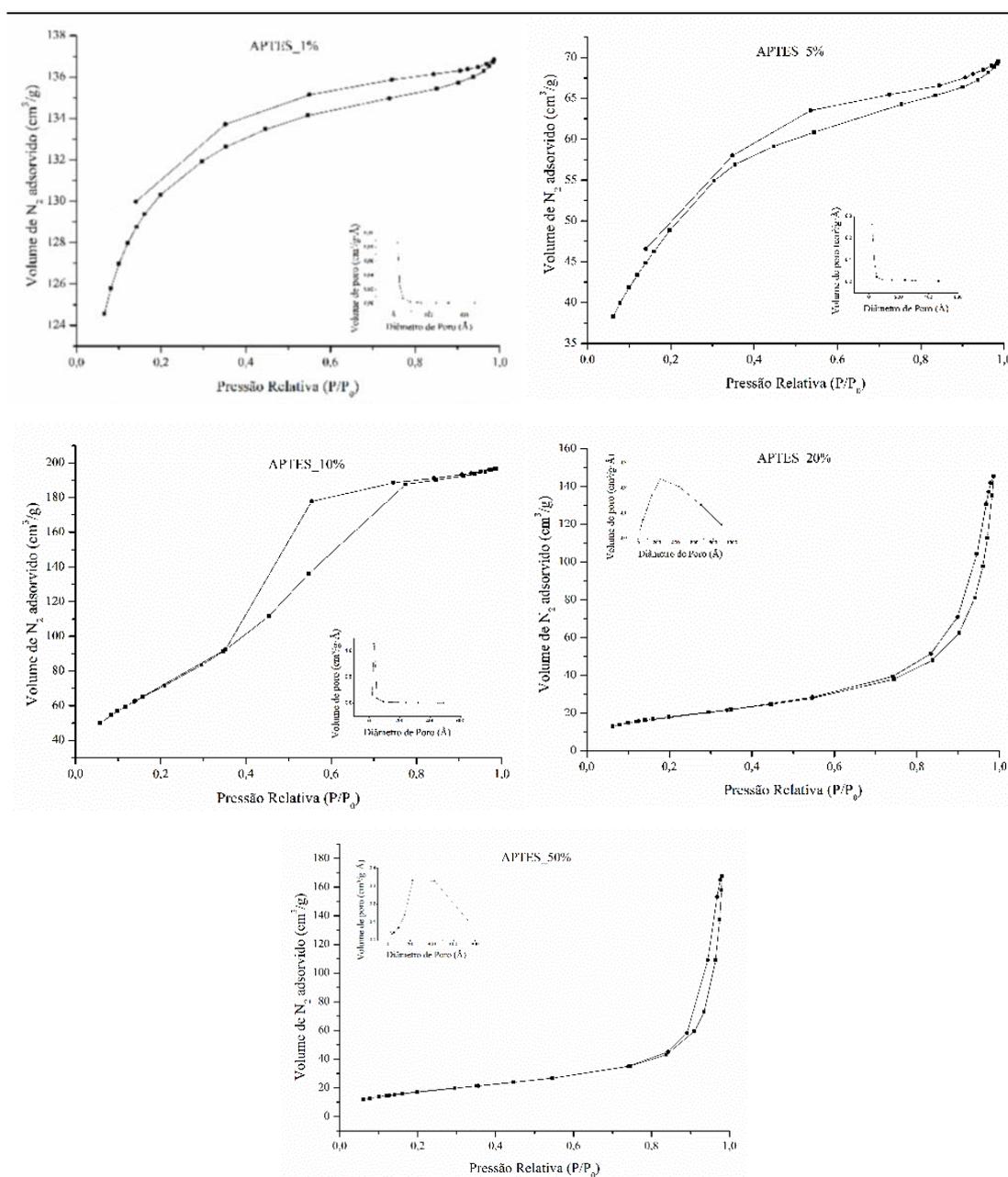


Figura 23. Isothermas de adsorção-desorção de N_2 para o material híbrido funcionalizado com APTES.

Do ajuste unificado dos dados de SAXS observou-se que as sílicas híbridas apresentaram três níveis de organização. Da Tabela 10 pelo valor de P ajustado, as sílicas controle (brancos) com 50, 20, 10 e 5% de APTES são fractais de superfície de estrutura rugosa (apresentaram $3 < P < 4$), enquanto que a APTES_1% apresentou $P=1$, característico de fractais de massa. Nos materiais funcionalizados com impressão molecular do ácido gálico e do tanino sintético houve variação nos valores de P principalmente após a extração do *template*, o que mostra uma mudança na dimensão fractal da rede de sílica. A APTES_20%_AcGal passou de fractal de superfície no encapsulado, para fractal de massa no extraído, e a APTES_20%_TanSin que já era

um fractal de massa no encapsulado, tornou-se ainda menos densa após a extração do *template*.

Quando o tanino sintético e o ácido gálico foram adicionados ao material houve um aumento expressivo nos valores de Rg (comparado ao branco, APTES_20%), que se aproximou aos resultados obtidos para a sílica híbrida com 1% de APTES. Porém, para o *template* ácido tânico não se observou o mesmo comportamento. Pelo valor de raio de giro (Rg) obtido por SAXS pode-se também avaliar o diâmetro das partículas geradas pela rota APTES, assumindo um modelo esférico (Dp* na Tabela 10).

4.2.2 Avaliação da adsorção para as sílicas híbridas funcionalizadas

Uma solução de ácido gálico (10 ppm), duas soluções de ácido tânico (25 e 50 ppm) e uma solução de tanino sintético (50 ppm) foram utilizadas para avaliar a eficiência das sílicas amino-funcionalizadas sem impressão molecular (brancos da rota com APTES) na remoção dos contaminantes, em busca da melhor razão TEOS:APTES para adsorção. Os resultados obtidos destes testes com os brancos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Porcentagens de remoção dos contaminantes obtidas pelas sílicas de diferentes razões TEOS:APTES sem impressão molecular (brancos)

Sílica Amino-funcionalizada	% Remoção dos contaminantes			
	Ácido Gálico $\lambda=260$ nm 10 ppm	Solução problema		Tanino Sintético $\lambda=278$ nm 50 ppm
		Ácido Tânico $\lambda=278$ nm 25 ppm	Ácido Tânico $\lambda=278$ nm 50 ppm	
APTES_50%	97	94	98	81
APTES_20%	79	89	88	70
APTES_10%	-	81	84	69
APTES_5%	-	0	1	20
APTES_1%	-	24	17	1

Conforme dados apresentados na Tabela 11 para as sílicas funcionalizadas com maiores quantidades de APTES, a remoção dos compostos de taninos foi maior, chegando a níveis próximos a 100% de remoção para as concentrações testadas das três substâncias-problema selecionadas. A amostra APTES_5% foi a única exceção, pois a adsorção foi menor que a obtida pela APTES_1%, quando se esperava o contrário. Além disso, já havia sido verificado (Tabela 11) que a área específica encontrada para a APTES_5% foi menor que a da amostra APTES_10% e o tempo de reação foi maior que a da amostra APTES_1%, para o qual também se esperava o contrário.

A Figura 24 mostra os espectros de absorção no UV-vis para a solução problema de tanino sintético antes e após o teste de adsorção.

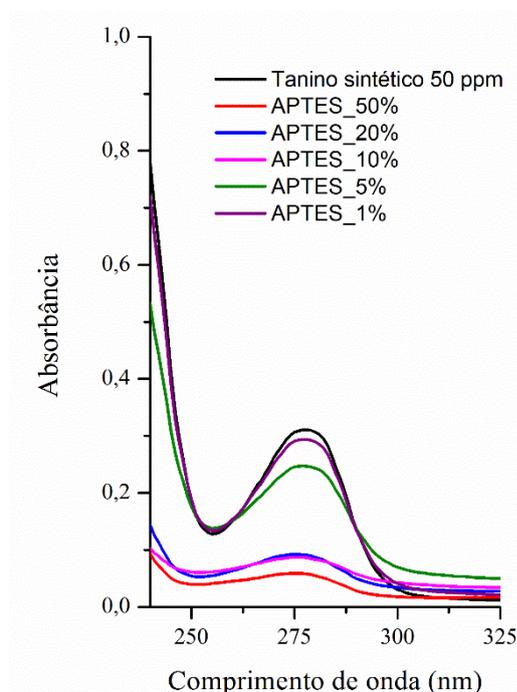


Figura 24. Representação gráfica da remoção do tanino sintético da solução problema para cada branco da sílica funcionalizada com diferentes % APTES como adsorvente.

Ainda, foi realizada a avaliação de readsorção (Figura 25) com o material adsorvente adicionando soluções novas com as mesmas concentrações de adsorbato da primeira adsorção. Foram avaliadas as sílicas com melhor desempenho na primeira adsorção, APTES_20% e APTES_50%, para verificar se as mesmas poderiam ser utilizadas repetidas vezes, antes de sua regeneração. As soluções de ácido tânico foram utilizadas para essa avaliação.

Conforme ilustrado na Figura 25, verificou-se que as sílicas utilizadas para o tratamento das soluções menos concentradas do ácido tânico perderam sua capacidade de adsorção no terceiro ciclo de uso, enquanto que as sílicas utilizadas para a solução mais concentrada de ácido tânico permaneceu efetiva (acima de 70% de remoção) até o quarto ciclo de adsorção.

Vale ressaltar que não foi realizado tratamento algum sobre as sílicas após a primeira adsorção. Simplesmente foi retirada a solução sobrenadante pós-adsorção e adicionada nova solução problema, de concentração igual a anterior.

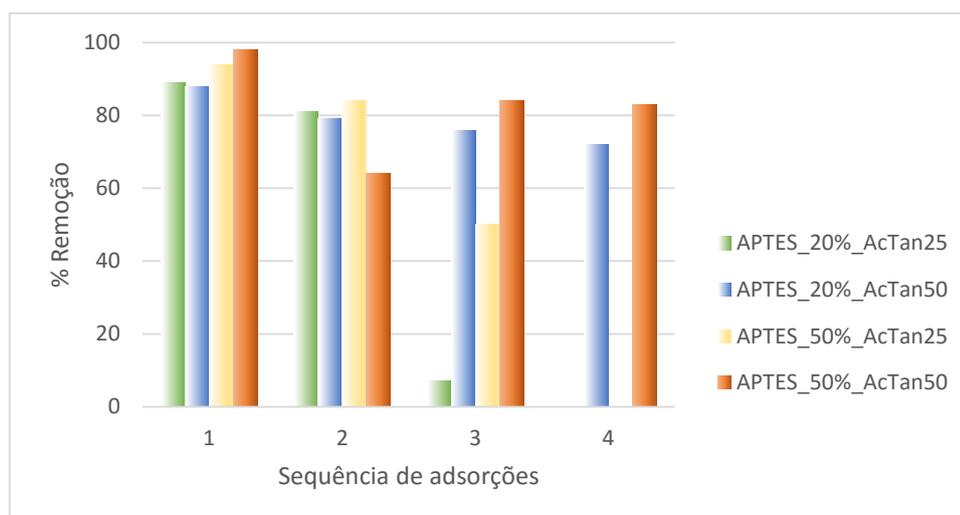


Figura 25. Eficiência de remoção de ácido tânico das soluções problema em quatro ciclos de adsorção

Foram também sintetizados materiais com impressão molecular, utilizando ácido gálico, ácido tânico e o tanino sintético como *templates*, para a sílica com razão TEOS:APTES 5:1 (APTES_20%). As mesmas foram extraídas por ultrassom em metanol, escolhido pela maior solubilidade dos *templates* neste solvente (DANESHFAR; GHAZIASKAR; HOMAYOUN, 2008). Os resultados do teste de adsorção encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12: Porcentagens de remoção dos contaminantes obtidas pelas sílicas de razão TEOS:APTES 5:1 com IM

Sílica	Solução	Remoção (%)
APTES_20%_AcGal_EM-US	Ácido Gálico [10 ppm]	60
APTES_20%_AcTan_EM-US	Ácido Tânico [25 ppm]	53
APTES_20%_AcTan_EM-US	Ácido Tânico [50 ppm]	64
APTES_20%_TanSin_EM-US	Tanino Sintético [50 ppm]	53

Portanto, há influência do processo de impressão molecular na capacidade de adsorção, provavelmente porque a extração do *template* não foi eficiente, fazendo com que as sílicas com impressão molecular ficassem com menor área específica (conforme pode ser observado na Tabela 10) para adsorver o contaminante da solução, já que o *template* residual pode ter obstruído sítios passíveis de adsorção.

Capítulo 5

Conclusões

Após a avaliação dos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior, pode-se chegar as seguintes conclusões.

As características estruturais e texturais dos materiais híbridos gerados variaram para cada rota sol-gel. De acordo com o catalisador, temperatura e precursores empregados, houve mudanças principalmente na área, diâmetro de poro e no encapsulamento do *template*. A adição do *template* também mostrou perturbação no sistema, visto que alterou o tempo de reação para diversas sínteses, área específica, dentre outros, ao comparar-se com os dados obtidos para os brancos.

Como nos espectros de FT-IR não foram observadas as bandas referentes ao tanino (exceto sílicas da rota silicato), a análise de DRS permitiu verificar a presença do tanino na rede de sílica (quando encapsulado). A banda em aproximadamente 280 nm confirmou a presença do tanino, uma vez que a sílica híbrida sem *template* (brancos) não apresenta picos na região do UV-vis). Essa técnica também mostrou que as sílicas híbridas sintetizadas em temperaturas acima da ambiente tiveram um encapsulamento diferente das demais, com formação de novos picos ou deslocamento da banda de absorção máxima. Além disso, possibilitou a análise da extração do *template*, juntamente com a análise das áreas após a extração, obtidas pela técnica de BET.

Nos testes de adsorção com a sílica sem funcionalização, o aumento da absorbância na banda do tanino após o contato com a solução problema indicou que ainda havia tanino nas sílicas com impressão molecular, mesmo após a extração, e este se ressuspendeu na solução aquosa durante o ensaio de adsorção. A extração ineficiente pode ser confirmada pelas análises de BET e DRS, cujos resultados para o

encapsulado e o extraído foram similares, quando era esperado um aumento da área específica (BET) e uma diminuição na banda do tanino (DRS) após a extração. A extração térmica acima de 450°C foi o único método em que não ocorreu redissolução do tanino.

As medidas do potencial zeta foram indispensáveis na avaliação das sílicas híbridas, pois permitiram verificar uma incompatibilidade de cargas entre o adsorvente e adsorbato. Como ambos indicaram características aniônicas, possivelmente são repelidos o que justifica a não ocorrência da adsorção esperada. A partir desta avaliação, buscou-se alternativas para tornar as sílicas híbridas catiônicas: a funcionalização com APTES.

Todos os parâmetros texturais são alterados com a adição de APTES: com o incremento da quantidade de APTES, ocorre a diminuição da área específica, diminuição do tempo de reação e aumento do diâmetro de poro.

A mesma massa de sílica funcionalizada manteve sua capacidade adsorvente por vários ciclos consecutivos (em soluções mais concentradas de ácido tânico, até 4 ciclos) podendo, portanto, ser utilizada diversas vezes antes de sua regeneração.

Em suma, adsorventes à base de sílica, funcionalizados com grupos orgânicos que conferiram uma carga catiônica à superfície, representam uma potencial abordagem no delineamento de adsorventes para remoção de compostos de taninos em matrizes aquosas. O conceito de impressão molecular empregado nas condições desse estudo não apresentaram um ganho em termos de capacidade de adsorção.

Estudos futuros são necessários para melhor avaliar a potencialidade do uso do conceito de impressão molecular a adsorventes seletivos e eficientes para a adsorção de taninos. Parâmetros experimentais de síntese, bem como modificações da rota sol-gel podem possibilitar ajustar as propriedades texturais e estruturais necessárias para garantir materiais eficientes, seletivos e robustos para aplicação em efluentes de curtumes.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

AHMED, S. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v. 261, n. 1-2, p. 3–18, 2010.

ANDRIOLI, E.; MELLA, B.; GUTTERRES, M. A tecnologia de ozonização no tratamento de efluentes de curtume. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis, 2014.

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, n. 1, p. 116–124, 2006.

ANNADURAI, G.; JUANG, R.-S.; LEE, D.-J. Microbiological degradation of phenol using mixed liquors of *Pseudomonas putida* and activated sludge. **Waste Management**, v. 22, n. 7, p. 703–710, 2002.

AQUIM, P. M. DE. **Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água**. Porto Alegre, 2009.

ARAGHI, S. H.; ENTEZARI, M. H. Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 333, p. 68–77, 2015.

ARAÑA, J. et al. Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds Part I. Adsorption and FTIR study. **Journal of hazardous materials**, v. 146, n. 3, p. 520–528, 2007.

ARAVINDHAN, R.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Application of a chemically modified green macro alga as a biosorbent for phenol removal. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1877–1883, 2009.

ARULDOSS, U. et al. Photocatalytic degradation of phenolic syntan using TiO₂ impregnated activated carbon. **Journal of colloid and interface science**, v. 355, n. 1, p. 204–209, 2011.

- ATES, E.; ORHON, D.; TUNAY, O. Characterization of tannery wastewaters for pretreatment - Selected case studies. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 2-3, p. 217–223, 1997.
- AYOUB, G.; HAMZEH, A.; AL-HINDI, M. The Impact of Process Sequences on Pollutant Removal Efficiencies in Tannery Wastewater Treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, p. 1–13, 2013.
- AZENHA, M. et al. The requisite level of theory for the computational design of molecularly imprinted silica xerogels. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 23, n. 12, p. 1843–1849, 2008.
- BASF. **Vade-mécum do curtidor**Ludwigshafen, 2004.
- BENVENUTTI, E. V et al. Materiais híbridos a base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química nova.**, v. 32, p. 1926–1933, 2009.
- BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. **Colloidal silica : fundamentals and applications**. Boca Raton, FL: CRC Taylor & Francis, 2006.
- BOURGET, L. et al. Non-hydrolytic sol–gel routes to silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 242, n. 2-3, p. 81–91, 1998.
- BOYE, B. et al. Removal of vegetal tannins from wastewater by electroprecipitation combined with electrogenerated Fenton oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 4, p. 369–374, 2005.
- BRAMBILLA, R. **Sílicas funcionalizadas com octadecilsilano pelos métodos sol-gel e grafting**. Porto Alegre, 2007.
- BRAMBILLA, R. et al. Octadecylsilane-modified silicas prepared by grafting and sol–gel methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156-158, p. 413–420, 2007.
- BRINKER, C. J. S. G. W. **Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 1990.
- BROWN, D. Effects of colorants in the aquatic environment. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 13, n. 2, p. 139–147, 1987.
- CAPELETTI, L. B. et al. The effect of the sol-gel route on the characteristics of acid-base sensors. **SNB Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 151, n. 1, p. 169–176, 2010.
- CAPELETTI, L. B. **Sílicas híbridas: potencialidades de ajuste da atividade de moléculas encapsuladas por meio da natureza do organosilano**. Porto Alegre, 2014.
- CASSANO, A. et al. Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry. **Water Research**, v. 37, p. 2426–2434, 2003.

CICB. **Brazilian leather**. Novo Hamburgo. CENTRE FOR THE BRAZILIAN TANNING INDUSTRY, 2014.

CIRIMINNA, R. et al. From molecules to systems: sol-gel microencapsulation in silica-based materials. **Chemical reviews**, v. 111, n. 2, p. 765–789, 2011.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. Boston: Academic Press, 1990.

CONAMA. **Conselho estadual do Meio Ambiente. Resolução nº 357: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 3 fev. 2015.

CONAMA. **Resolução nº 410: Prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, e no art. 3º da Resolução nº 397, de 3 de abril de 2008.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=603>>. Acesso em: 3 fev. 2015.

CONAMA. **Resolução nº 430: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 3 fev. 2015.

CONSEMA. **Conselho estadual do Meio Ambiente. Resolução nº 128: Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.** Disponível em: <http://www.sehabs.rs.gov.br/conteudo/4937/?Resolu%C3%A7%C3%A3o_CONSEMA_N%C2%BA_128%2F2006>. Acesso em: 3 fev. 2015a.

CONSEMA. **Resolução nº 129: Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul.** Disponível em: <<http://www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id4890.htm>>. Acesso em: 3 fev. 2015b.

CONSEMA. **Resolução nº 286: Altera o padrão de emissão de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) para as faixas de vazão acima de 1000 m³/dia da Resolução CONSEMA nº 128/2006.** Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu=216&cod_conteudo=8930>. Acesso em: 3 fev. 2015a.

CONSEMA. **Resolução nº 287: Dispõe sobre o novo prazo para atendimento ao limite de emissão de toxicidade crônica estabelecido pela Resolução CONSEMA nº 129/2006 que define Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas super.** Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu=216&cod_conteudo=8931>. Acesso em: 3 fev. 2015b.

COOPER, M.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R. **Environmental Developments and Researches in Brazilian Leather Sector. XXXI International Union Of Leather Technologists And Chemists Societies.** Valencia, 2011.

COPELLO, G. J. et al. Polyphenol-SiO₂ hybrid biosorbent for heavy metal removal. Yerba mate waste (*Ilex paraguariensis*) as polyphenol source: kinetics and isotherm studies. **Colloids and surfaces. B, Biointerfaces**, v. 102, p. 218–226, 2013.

COSTA, C. R.; OLIVI, P. Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2046–2052, 2009.

COVINGTON, T. **Tanning chemistry : the science of leather.** Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2009.

CUMMINS, W.; DUGGAN, P.; MCLOUGHLIN, P. A comparative study of the potential of acrylic and sol-gel polymers for molecular imprinting. **Analytica Chimica Acta**, v. 542, n. 1, p. 52–60, 2005.

CURRAN, M. D.; STIEGMAN, A. . Morphology and pore structure of silica xerogels made at low pH. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 249, n. 1, p. 62–68, 1999.

DANESHFAR, A.; GHAZIASKAR, H. S.; HOMAYOUN, N. Solubility of Gallic Acid in Methanol, Ethanol, Water, and Ethyl Acetate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 3, p. 776–778, 2008.

DE NICOLA, E. et al. Vegetable and synthetic tannins induce hormesis/toxicity in sea urchin early development and in algal growth. **Environmental Pollution**, v. 146, n. 1, p. 46–54, 2007.

DHAYALAN, K. et al. Biodegradability of leathers through anaerobic pathway. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 27, n. 6, p. 760–767, 2007.

DI IACONI, C. et al. A chemically enhanced biological process for lowering operative costs and solid residues of industrial recalcitrant wastewater treatment. **Water research**, v. 44, n. 12, p. 3635–3644, 2010.

DÍAZ-GARCÍA, M. E.; LAÍÑO, R. B. Molecular Imprinting in Sol-Gel Materials: Recent Developments and Applications. **Microchimica Acta: Micro and Trace Analysis**, v. 149, n. 1-2, p. 19–36, 2005.

DURAI, G.; RAJASIMMAN, M. Biological treatment of tannery wastewater - A review. **Journal of Environmental Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 1–17, 2011.

ESCOBAR, C. DE C. et al. The role of the sol-gel route on the interaction between rhodamine B and a silica matrix. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 72, n. 2, p. 260–272, 2014.

ESCOBAR, C. DE C.; SANTOS, J. H. Z. DOS. Effect of the sol-gel route on the textural characteristics of silica imprinted with Rhodamine B. **Journal of separation science**, v. 37, n. 7, p. 868–875, 2014.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, A. et al. Assessment of molecularly imprinted sol-gel materials for selective room temperature phosphorescence recognition of nafcillin. **Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences**, v. 804, n. 1, p. 247–254, 2004.

FERRO-GARCÍA, M. A. et al. Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions. **Langmuir**, v. 14, n. 7, p. 1880–1886, 1998.

FIDALGO, A. et al. Role of the Alkyl-Alkoxide Precursor on the Structure and Catalytic Properties of Hybrid Sol-Gel Catalysts. **Chemistry of materials : a publication of the American Chemical Society.**, v. 17, n. 26, p. 6686, 2005.

FIDALGO, A.; ILHARCO, L. M. Correlation between physical properties and structure of silica xerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 347, n. 1-3, p. 128–137, 2004.

FIDALGO, A.; ROSA, M. E.; ILHARCO, L. M. Chemical Control of Highly Porous Silica Xerogels: Physical Properties and Morphology. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 2186–2192, 2003.

FONTOURA, J. T. **Desempenho de microbicidas para preservação de peles e couros** Porto Alegre, 2013.

FONTOURA, J. T. DA; GUTTERRES, M. Damage of Pickled Hides, Wet-blue Leather and Vegetable Tanned Leather Due to Biodeterioration. **The Journal of the American Leather Chemists Association**, 2015.

GANESH, R.; BALAJI, G.; RAMANUJAM, R. A. Biodegradation of tannery wastewater using sequencing batch reactor--respirometric assessment. **Bioresource technology**, v. 97, n. 15, p. 1815–1821, 2006.

GELLER, A. M. et al. Synthesis of zirconocene-based silica phases and evaluation in lindane and heptachlor epoxide adsorption/desorption. **Journal of colloid and interface science**, v. 288, n. 1, p. 45–54, 2005.

GRAHAM, N. et al. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 327, p. 9–16, 2008.

GRIEBEL, R. Microbicidas para a Indústria de Couros. **Revista do Couro**, v. 123, p. 46–49, 1997.

GUARDIA, L.; BADÍA, R.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Molecular imprinted ormosils for nafcillin recognition by room temperature phosphorescence optosensing. **Biosensors & bioelectronics**, v. 21, n. 9, p. 1822–1829, 2006.

GUTTERRES, M. et al. Characterization of raw wastewater from tanneries. **10th Asian International Conference on Leather Science and Technology** Okayama, 2014.

GUTTERRES, M.; AQUIM, P. M. DE. **Wastewater Reuse Focused on Industrial Applications** *Wastewater Reuse and Management* London Springer, , 2013.

GUTTERRES, M.; MELLA, B. **Chromium in Tannery Wastewater** *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety* RSC Publishing, , 2015.

HAN, D. M.; FANG, G.-Z.; YAN, X.-P. Preparation and evaluation of a molecularly imprinted sol-gel material for on-line solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of trace pentachlorophenol in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1100, n. 2, p. 131–136, 2005.

HAN, D. M.; JIA, W.; LIANG, H. Selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 2, p. 237–241, 2010.

HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. **Journal of hazardous materials**, v. 169, n. 1-3, p. 1–15, 2009.

HASLAM, E. Plant polyphenols (syn. vegetable tannins) and chemical defense—A reappraisal. **Journal of Chemical Ecology**, v. 14, n. 10, p. 1789–1805, 1988.

HE, Q. et al. Biodegradability of tannin-containing wastewater from leather industry. **Biodegradation**, v. 18, n. 4, p. 465–472, 2007.

HEIDEMANN, E. **Fundamentals of leather manufacture**. Roetherdruck, Darmstadt: Eduard Roether KG, 1993.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.

HOLTHOFF, E. L.; BRIGHT, F. V. Molecularly templated materials in chemical sensing. **Analytica chimica acta**, v. 594, n. 2, p. 147–161, 2007.

HUNTER, R. J. **Zeta potential in colloid science: principles and applications**. London; New York: Academic Press, 1981.

ILAVSKY, J.; JEMIAN, P. R. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 2, p. 347–353, 2009.

ILER, R. K. **The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry**. New York: Wiley, 1979.

INNOCENZI, P. Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectromicrostructure overview. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, n. 2-3, p. 309–319, 2003.

JIANG, X. et al. A novel sol–gel-material prepared by a surface imprinting technique for the selective solid-phase extraction of bisphenol A. **Talanta**, v. 72, n. 1, p. 119–125, 2007.

JIN, G. et al. Imprinted functionalized silica sol-gel for solid-phase extraction of triazolamin. **Talanta**, v. 84, n. 3, p. 644–650, 2011.

KADHIRVEL, P. et al. Imidazolium-based functional monomers for the imprinting of the anti-inflammatory drug naproxen: comparison of acrylic and sol-gel approaches. **Journal of chromatography. A**, v. 1314, p. 115–123, 2013.

KALYANARAMAN, C.; KAMESWARI, K. S. B.; RAO, J. R. Studies on enhancing the biodegradation of tannins by ozonation and Fenton's oxidation process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2014.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. **Water research**, v. 39, n. 13, p. 3062–3072, 2005.

KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 331, n. 1-2, p. 86–100, 2010a.

KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 328, n. 1-2, p. 8–26, 2010b.

KHOKHAWALA, I. M.; GOGATE, P. R. Degradation of phenol using a combination of ultrasonic and UV irradiations at pilot scale operation. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 17, n. 5, p. 833–838, 2010.

KICKELBICK, G. **Hybrid materials : synthesis, characterization, and applications**. Weinheim: Wiley - VCH, 2007.

KLINE, S. R. Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Pro. **JCR Journal of Applied Crystallography**, v. 39, n. 6, p. 895–900, 2006.

KLINKOW, N.; OLEKSY-FRENZEL, J.; JEKEL, M. Toxicity-directed fractionation of organic compounds in tannery wastewater with regard to their molecular weight and polarity. **Water Research**, v. 32, n. 9, p. 2583–2592, 1998.

KOBAYASHI, D. et al. Effect of irradiation distance on degradation of phenol using indirect ultrasonic irradiation method. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 18, n. 5, p. 1205–1210, 2011.

KUMARAN, P.; PARUCHURI, Y. L. Kinetics of phenol biotransformation. **Water Research**, v. 31, n. 1, p. 11–22, 1997.

- KUNITAKE, T.; LEE, S.-W. Molecular imprinting in ultrathin titania gel films via surface sol-gel process. **Analytica Chimica Acta**, v. 504, n. 1, p. 1–6, 2004.
- LALENA, J. N. **Inorganic materials synthesis and fabrication**. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2008.
- LI, F.; LI, J.; ZHANG, S. Molecularly imprinted polymer grafted on polysaccharide microsphere surface by the sol-gel process for protein recognition. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1247–1255, 2008.
- LI, T. J. et al. Preparation of a novel molecularly imprinted polymer by the sol-gel process for sensing creatinine. **Analytica chimica acta**, v. 711, p. 83–90, 2012.
- LIBRALATO, G.; AVEZZÙ, F.; VOLPI GHIRARDINI, A. Lignin and tannin toxicity to *Phaeodactylum tricornutum* (Bohlin). **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 435–439, 2011.
- LIN, C. I. et al. Synthesis of molecular imprinted organic-inorganic hybrid polymer binding caffeine. **Analytica Chimica Acta**, v. 481, n. 2, p. 175–180, 2003.
- LIU, F.; LUO, X.; LIN, X. Adsorption of tannin from aqueous solution by deacetylated konjac glucomannan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 844–850, 2010.
- LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface nano-functionalization of biomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 70, n. 3-6, p. 275–302, 2010.
- LOFRANO, G. et al. Fenton's oxidation of various-based tanning materials. **Desalination**, v. 211, p. 10–21, 2007.
- LU, H. T. Synthesis and characterization of amino-functionalized silica nanoparticles. **Colloid Journal**, v. 75, n. 3, p. 311–318, 2013.
- MALVERN INSTRUMENTS. **Zeta potential - An introduction in 30 minutes**. Disponível em: <www.malvern.com>. Acesso em: 6 jun. 2015.
- MANNUCCI, A. et al. Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewaters: A review. **Desalination**, v. 264, p. 1–8, 2010.
- MARÍN-MARTINEZ, R. et al. Antimutagenic and antioxidant activities of quebracho phenolics (*Schinopsis balansae*) recovered from tannery wastewaters. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 434–439, 2008.
- MARSAL, A. et al. Adsorption isotherm, thermodynamic and kinetics studies of polyphenols onto tannery shavings. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 21–29, 2012.

MASCIA, M. et al. Electrochemical treatment of phenolic waters in presence of chloride with boron-doped diamond (BDD) anodes: experimental study and mathematical model. **Journal of hazardous materials**, v. 174, n. 1-3, p. 314–322, 2010.

MAYES, A. G.; MOSBACH, K. Molecularly imprinted polymers: useful materials for analytical chemistry? **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 321–332, 1997.

MELLA, B. et al. Avaliação Quali-Quantitativa das Operações Unitárias Envolvidas nas Estações de Tratamento de Efluentes em Curtumes do Estado do Rio Grande do Sul. **XVIII Congresso da Federação Latino Americana dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro**. Montevideo, 2012.

MERICÇ, S. et al. Toxicity of leather tanning wastewater effluents in sea urchin early development and in marine microalgae. **Chemosphere**, v. 61, n. 2, p. 208–217, 2005.

MOLINARI, R. et al. Recovery and recycle of tannins in the leather industry by nanofiltration membranes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 79, n. 4, p. 361–368, 2004.

MONTEIRO, Á. A. M. .; BOAVENTURA, R. A. .; RODRIGUES, A. E. Phenol biodegradation by *Pseudomonas putida* DSM 548 in a batch reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 6, n. 1, p. 45–49, 2000.

MORAIS, E. C. **Sílicas sintetizadas por impressão molecular para adsorção/pré-concentração de fármacos**. Porto Alegre, 2011.

MORAIS, E. C. et al. Silica imprinted materials containing pharmaceuticals as a template: textural aspects. **J Sol-Gel Sci Technol Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 324–334, 2012.

MUNZ, G. et al. Characterization of tannery wastewater and biomass in a membrane bioreactor using respirometric analysis. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8612–8618, 2008.

MUNZ, G. et al. The role of tannins in conventional and membrane treatment of tannery wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 733–739, 2009.

MURUGANANTHAN, M.; BHASKAR RAJU, G.; PRABHAKAR, S. Removal of tannins and polyhydroxy phenols by electro-chemical techniques. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 80, n. 10, p. 1188–1197, 2005.

NIKOLAOU, A. et al. Levels and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 6, p. 653–664, 2009.

OLWILL, A. et al. The use of molecularly imprinted sol-gels in pharmaceutical separations. **Biosensors & bioelectronics**, v. 20, n. 6, p. 1045–1050, 2004.

- ØYE, G. et al. Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol-gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics. **Advances in colloid and interface science**, v. 123-126, p. 17–32, 2006.
- PASIECZNA-PATKOWSKA, S. et al. Removal of recalcitrant pollutants from wastewater. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5434–5438, 2010.
- PICCIN, J. S. **Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes**. Porto Alegre, 2013.
- QUIRARTE-ESCALANTE, C. A. et al. Synthesis of Hybrid Adsorbents Combining Sol–Gel Processing and Molecular Imprinting Applied to Lead Removal from Aqueous Streams. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 8, p. 1439–1450, 2009.
- RAHMAN, M. S. **Food properties handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- RAJ, C. C. B.; HAN, L. Q. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 19, p. 5305–5311, 2005.
- RAMSTRÖM, O.; MOSBACH, K. Synthesis and catalysis by molecularly imprinted materials. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 3, n. 6, p. 759–764, 1999.
- RAO, C. N. R. **Ultra-violet and visible spectroscopy : chemical applications**. London: Butterworths, 1975.
- RAPPOPORT, Z.; APELOIG, Y. **The Chemistry of organic silicon compounds**. 2. ed. Chichester [England]: Wiley, 1998.
- REEMTSMA, T. Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 1035–1046, 1997.
- REN, Y.-Z. et al. Sonochemical degradation of phenol in aqueous solutions. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 20, n. 2, p. 715–721, 2013.
- ROMERO-DONDIZ, E. M. et al. Removal of vegetable tannins to recover water in the leather industry by ultrafiltration polymeric membranes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, p. 727–735, 2015.
- SAKKA, S. **Handbook of sol-gel science and technology : processing, characterization, and applications**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005.
- SANTOS, C. DOS. **Encapsulamento de taninos de *Acacia mearnsii* por métodos Sol-Gel**. Porto Alegre, 2014.
- SAROJ, D. P. et al. Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation. **Water research**, v. 39, n. 9, p. 1921–1933, 2005.

SCHUBERT, U.; HÜSING, N. **Synthesis of inorganic materials**. Weinheim; [Great Britain]: Wiley-VCH, 2005.

SILVA, R. G. DA C.; AUGUSTO, F. Sol-gel molecular imprinted ormosil for solid-phase extraction of methylxanthines. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, n. 2, p. 216–223, 2006.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SINGH, B.; BHAT, T. K.; SHARMA, O. P. Biodegradation of tannic acid in an in vitro ruminal system. **Livestock Production Science**, v. 68, n. 2-3, p. 259–262, 2001.

SONG, Z.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J. Coagulation and Anaerobic Digestion of Tannery Wastewater. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 79, n. 1, p. 23–28, 2001.

SPONZA, D. T.; OZTEKIN, R. Dephenolization, dearomatization and detoxification of olive mill wastewater with sonication combined with additives and radical scavengers. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 21, n. 3, p. 1244–57, 2014.

SRINIVASAN, S. V et al. Combined advanced oxidation and biological treatment of tannery effluent. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 14, p. 251–256, 2012.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968.

SUDHA, M. et al. In vivo studies on evaluation of potential toxicity of unspent tannins using albino rats (*Rattus norvegicus*). **Food and Chemical Toxicology Food and Chemical Toxicology**, v. 46, n. 6, p. 2288–2295, 2008.

SUN, C. et al. Syntheses of polyamine-bridged polysilsesquioxanes hybrid materials combining sol-gel processing and molecular imprinting applied to selective adsorption for copper. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 307–315, 2015.

SUNDARAPANDIYAN, S. et al. Degradation of Phenolic Resin by *Tremetes versicolor*. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 4, p. 674–678, 2010.

SZPYRKOWICZ, L. et al. Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. **Water Research**, v. 39, p. 1601–1613, 2005.

TCHOBANOGLIOUS, G. et al. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. Boston: McGraw-Hill, 2003.

THANKAPPAN, R. et al. Removal of leather tanning agent syntan from aqueous solution using Fenton oxidation followed by GAC adsorption. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 483–488, 2015.

TIŠLER, T.; ZAGORC-KONČAN, J. Comparative assessment of toxicity of phenol, formaldehyde, and industrial wastewater to aquatic organisms. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 97, n. 3-4, p. 315–322, 1997.

VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, K. C. **Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface** *Studies in Surface Science and Catalysis: Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam, 1995a.

VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, K. C. **Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface** *Studies in Surface Science and Catalysis: Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 1995b.

VIOUX, A.; MUTIN, P. H. Non-Hydrolytic Sol-Gel Technology. In: **Handbook of sol-gel science and technology : processing, characterization, and applications**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. p. 621–637.

WALKER, N. R. et al. Selective detection of gas-phase TNT by integrated optical waveguide spectrometry using molecularly imprinted sol-gel sensing films. **Analytica chimica acta**, v. 593, n. 1, p. 82–91, 2007.

WAN IBRAHIM, W. A.; VELOO, K. V.; SANAGI, M. M. Novel sol-gel hybrid methyltrimethoxysilane-tetraethoxysilane as solid phase extraction sorbent for organophosphorus pesticides. **Journal of chromatography. A**, v. 1229, p. 55–62, 2012.

WANG, J. et al. Adsorption of tannic and gallic acids on a new polymeric adsorbent and the effect of Cu(II) on their removal. **Journal of hazardous materials**, v. 169, n. 1-3, p. 794–800, 2009.

WANG, J. et al. Adsorption and Desorption Behavior of Tannic Acid in Aqueous Solution on Polyaniline Adsorbent. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 6, p. 594–599, 2013.

WANG, X. et al. Quantitative structure-activity relationships for the inhibition toxicity to root elongation of *Cucumis sativus* of selected phenols and interspecies correlation with *Tetrahymena pyriformis*. **Chemosphere**, v. 46, n. 2, p. 153–161, 2002.

WULFF, G.; BIFFIS, A. **Molecularly Imprinted Polymers - Man-made Mimics of Antibodies and their Applications in Analytical Chemistry** *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry: Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. Elsevier, 2001.

WULFF, G.; SARHAN, A.; ZABROCKI, K. Enzyme-analogue built polymers and their use for the resolution of racemates. **Tetrahedron Letters**, v. 14, n. 44, p. 4329–4332, 1973.

YAN, J. et al. Phenol biodegradation by the yeast *Candida tropicalis* in the presence of m-cresol. **Biochemical Engineering Journal**, v. 29, n. 3, p. 227–234, 2006.

YAN, M.; RAMSTRÖM, O. **Molecularly imprinted materials: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 2005.

YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1143–1149, 2011.

ZHANG, Z. et al. Molecularly imprinted thin film self-assembled on piezoelectric quartz crystal surface by the sol-gel process for protein recognition. **Biosensors & bioelectronics**, v. 21, n. 7, p. 1244–1251, 2006.

Apêndice A

Tabela A1: Apresentação de todas as sínteses realizadas, suas modificações, métodos de extração, e códigos utilizadas no texto

	SIGLAS	SIGNIFICADO
SÍLICAS CONTROLE “BRANCOS”	AB BB TsB SB NHB	Rota ácida “branco” Rota básica “branco” Rota <i>two-steps</i> “branco” Rota silicato “branco” Rota não-hidrolítica “branco”
SÍLICAS COM TANINO SINTÉTICO ENCAPSULADO	AT BT TsT ST NHT AT_NaY	Rota ácida com tanino sintético encapsulado adicionado no início da síntese Rota básica com tanino sintético encapsulado adicionado no início da síntese Rota <i>two-steps</i> com tanino sintético encapsulado adicionado no início da síntese Rota silicato com tanino sintético encapsulado adicionado no início da síntese Rota não-hidrolítica com tanino sintético encapsulado adicionado no início da síntese Rota ácida com tanino sintético encapsulado e adição da zeólita (NaY)
SÍLICAS COM TANINO SINTÉTICO EXTRAÍDO – Materiais com IM do tanino	AT_EM-US AT_EA-US AT_EL AT_ET250 BT_EM-US TsT_EM-US ST_EM-US NHT_EM-US AT_NaY_EM-US AT_NaY_ET575	Rota ácida com tanino sintético extraído em metanol por ultrassom Rota ácida com tanino sintético extraído em água por ultrassom Rota ácida com tanino sintético extraído por lavagem com água e etanol Rota ácida com tanino sintético extraído termicamente a 250 °C Rota básica com tanino sintético extraído em metanol por ultrassom Rota <i>two-steps</i> com tanino sintético extraído em metanol por ultrassom Rota silicato com tanino sintético extraído em metanol por ultrassom Rota não-hidrolítica com tanino sintético extraído em metanol por ultrassom Rota ácida com zeólita (NaY) e tanino sintético extraído em metanol por ultrassom Rota ácida com zeólita (NaY) e tanino sintético extraído termicamente a 575 °C
SÍLICAS COM DIFERENTES TEMPLATES – encapsuladas e extraídas	RA_ÁcTân RA_ÁcTân_EA-US RA_ÁcTân_ET575 RA_ÁcGál RA_ÁcGál_EA-US RA_ÁcGál_ET575	Rota ácida com Ácido Tânico como molécula molde (<i>template</i>) Rota ácida com Ácido Tânico como <i>template</i> , extraído em água por ultrassom Rota ácida com Ácido Tânico como <i>template</i> , extraído termicamente a 575 °C Rota ácida com Ácido Gálico como molécula molde (<i>template</i>) Rota ácida com Ácido Gálico como <i>template</i> extraído em água por ultrassom Rota ácida com Ácido Gálico como <i>template</i> , extraído termicamente a 575 °C

SÍLICAS FUNCIONAIS – amino-substituídas - APTES	APTES_50%	Rota ácida “branco” para síntese com razão TEOS:APTES (precursores da sílica) de 2:1
	APTES_20%	Rota ácida “branco” para síntese com razão TEOS:APTES de 5:1
	APTES_10%	Rota ácida “branco” para síntese com razão TEOS:APTES 10:1
	APTES_5%	Rota ácida “branco” para síntese com razão TEOS:APTES 20:1
	APTES_1%	Rota ácida “branco” para síntese com razão TEOS:APTES 100:1
	APTES_20%_ÁcGál	Rota ácida com razão TEOS:APTES de 5:1 e Ácido Gálico como <i>template</i>
	APTES_20%_ÁcGál_EM-US	Rota ácida, TEOS:APTES 5:1, Ácido Gálico como <i>template</i> , extraído em metanol no ultrassom
	APTES_20%_ÁcTân	Rota ácida com razão TEOS:APTES de 5:1 e Ácido Tânico como <i>template</i>
	APTES_20%_ÁcTân_EM-US	Rota ácida, TEOS:APTES 5:1, Ácido Tânico como <i>template</i> , extraído em metanol no ultrassom
	APTES_20%_TanSin	Rota ácida com razão TEOS:APTES de 5:1 e o tanino sintético como <i>template</i>
APTES_20%_TanSin_EM-US	Rota ácida, TEOS:APTES 5:1, tanino sintético como <i>template</i> , extraído em metanol no ultrassom	
