



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA – CT**  
**PRÓ-REITORIA DE ENSINO E PÓS-GRADUAÇÃO - PRPG**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DOS MATERIAIS**

**OBTENÇÃO DE HIDROGEL A PARTIR DO POLÍMERO MELAMINA-FORMALDEÍDO-SÍLICA APLICADO NA REMOÇÃO DE POLUENTES**

**Doutoranda: Evânia Carvalho dos Santos**

**Orientador: Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Junior**

**Teresina - Piauí**

**2021**

**EVÂNIA CARVALHO DOS SANTOS**

**OBTENÇÃO DE HIDROGEL A PARTIR DO POLÍMERO MELAMINA-FORMALDEÍDO-SÍLICA APLICADO NA REMOÇÃO DE POLUENTES**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito obrigatório à obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais.

**JOSÉ RIBEIRO DOS SANTOS JUNIOR**

**Teresina-Piauí**

**2021**

**FICHA CATALOGRÁFICA**  
**Universidade Federal do Piauí**  
**Biblioteca Comunitária Jorn. Carlos Castello Branco**  
**Serviço de Processamento Técnico**

S237o Santos, Evânia Carvalho dos.  
Obtenção de hidrogel a partir do polímero melamina-formaldeído-sílica aplicado na remoção de poluentes / Evânia Carvalho dos Santos. – 2021.  
87 f.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Piauí, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais, Teresina, 2021.

“Orientador: Prof. Dr. José Ribeiro Santos Júnior.”

1. Engenharia dos materiais. 2. Materiais biomédicos. 3. Engenharia biomédica. I. Título.

CDD: 610.284



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS – PPGCM

**FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE TESE**

**DISCENTE:** Evânia Carvalho dos Santos

**TÍTULO DA TESE:** “OBTENÇÃO DE HIDROGEL A PARTIR DO POLÍMERO MELAMINA-FORMALDEÍDO-SÍLICA APLICADO NA REMOÇÃO DE POLUENTES”.

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Junior

**BANCA EXAMINADORA:**

**ASSINATURA**

Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Junior – UFPI  
(Orientador-Presidente)

Profa. Dra. Josy Antevéli Osajima Furtuni – UFPI  
(Examinadora Interna)

ACESSO REMOTO

Profa. Dra. Carla Eiras – UFPI  
(Examinadora Externa ao Programa)

ACESSO REMOTO

Prof. Dr. Joaquim Soares da Costa Junior – IFPI  
(Examinador Externo à Instituição)

ACESSO REMOTO

Prof. Dr. Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz – UFTPR  
(Examinador Externo à Instituição)

ACESSO REMOTO

**DATA DA AVALIAÇÃO:** 08 de Julho de 2021.

**HORÁRIO:** 09:00h

**LOCAL:** Comunicação remota via Webconferência

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, bem como tudo em minha vida, ao Deus Uno e Trino. Dedico também àqueles a quem Deus colocou no meu caminho para que eu os ame, e com eles seguir lado a lado, família da qual eu nasci e, família que eu escolhi e me escolheu.

*“O importante não é vencer todos os dias, mas lutar sempre.”*

Waldemar Valle Martins

## AGRADECIMENTOS

Todo louvor e adoração à Trindade Santa que, por amor e misericórdia, cuida de nós, nos abençoa por toda a vida, e nos possibilita a realização dos nossos projetos sonhados e planejados.

Ao meu orientador Dr. José Ribeiro dos Santos Junior, realmente obrigada por tudo que você me ensinou, pela paciência e pela dedicação.

Aos meus pais, Raimundo Carvalho e Mercedes Ricarda, por todos os esforços, físico, emocional e psicológico, a mim dedicados. Vocês me educaram e me possibilitaram todos os meios para eu bem viver e viver bem, amo vocês!

Ao Fernando, pela compreensão e apoio neste trabalho.

Aos meus irmãos, Evandro, Evanildes (em memória) e Evaldo, simplesmente, com vocês e os filhos que vieram de vocês, sou mais feliz e assim tenho forças para lutar no dia a dia, obrigada!!

Ao amigo, Dr. Rafael Bandejas, pela grande contribuição neste trabalho. Muito obrigada!

À Universidade Federal do Piauí que possibilita a todos o acesso ao conhecimento.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais que foi a porta aberta para mim e para muitos que buscam o conhecimento.

Aos demais companheiros de laboratório ( Natália, Maelson, Jarbas e Darlison) que contribuíram com partilhas diárias, as alegrias, os sorrisos, a convivência, tudo isso que é energia necessária para enfrentarmos o cotidiano do laboratório, e nada disso faltou. Deus abençoe a todos vocês!

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.  
Obrigada pela partilha de conhecimento, pelos incentivos, pelas as orações, pela partilha da fé, pois sem fé não poderia encontrar sentido no viver. Deus nos abençoe sempre!

## RESUMO

A busca por novos materiais tem sido direcionada para obtenção de polímeros capazes de reter água, formando hidrogéis que sejam aplicados como biomateriais, no transpote de medicamentos, na aplicação agrícola com economia de água em irrigação; adsorventes de poluentes, dentre outras. O presente trabalho envolve a síntese e caracterização de um novo material tipo hidrogel a base do polímero melamina-formaldeído (PMF). A síntese compreende a formação do polímero melamina-formaldeído, obtido por reação de melamina e formol 37%. O compósito melamina-formaldeído-sílica (PMF-Si) foi obtido numa segunda etapa por polimerização de melamina-formaldeído na presença de silicato de sódio e água. O produto final da síntese e alguns precursores foram caracterizados por: análise de umidade, difração de raios-X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG e DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A análise de umidade indicou uma taxa de hidratação de aproximadamente 92%, com total capacidade de reidratação após perda de 70 % de água. Os difratogramas revelaram a quebra dos retículos cristalinos dos reagentes e a formação de produtos amorfos. Os espectros de FTIR foram obtidos para os reagentes e produtos e as bandas características dos produtos revelam a formação do polímero melamina-formaldeído e a posterior polimerização dessa na presença de sílica. O hidrogel foi aplicado na adsorção do corante azul de metileno, e na remoção de ferro e nitrogênio amoniacal em chorume de aterro sanitário. Para o caso do corante azul de metileno o hidrogel estudado exibiu uma capacidade máxima de adsorção de 140 mg/g, já para o ferro e para o nitrogênio amoniacal, apresentou remoção de 70,5% e 55% respectivamente.

Palavras-chave: Melamina. Sílica. Hidrogel. Polímero. Adsorção

## ABSTRACT

The search for new materials has been directed to obtain polymers capable of retaining water, forming hydrogels that can be applied as biomaterials, in the transportation of medicines, in agricultural application with water saving irrigation; adsorbents of pollutants, among others. The present work involves the synthesis and characterization of a new hydrogel material based on melamine-formaldehyde (PMF) polymer. The synthesis comprises the formation of the polymer melamine-formaldehyde, obtained by reaction of melamine and formaldehyde 37%. The melamine-formaldehyde-silica (PMF-Si) composite was obtained in a second step by polymerization of melamine-formaldehyde in the presence of sodium silicate and water. The final product of the synthesis and some precursors were characterized by: moisture analysis, X-ray diffraction (XRD), vibrational spectroscopy in the infrared region (FTIR), thermogravimetric analysis (TG and DTG), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Moisture analysis indicated a hydration rate of approximately 92%, with full rehydration capacity after 70 % water loss. The diffractograms revealed the breakdown of the crystalline lattices of the reactants and the formation of amorphous products. FTIR spectra were obtained for the reactants and products and the characteristic bands of the products reveal the formation of the melamine-formaldehyde polymer and the subsequent polymerization of this in the presence of silica. The hydrogel was applied in the adsorption of methylene blue dye, and in the removal of iron and ammoniacal nitrogen in landfill slurry. For the case of methylene blue dye, the hydrogel studied showed a maximum adsorption capacity of 140 mg / g, while for iron and ammonia nitrogen, presented removal of 70.5% and 55% respectively.

Keywords: Melamine. Silica. Hydrogel. Polymer. Adsorption

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da sílica cristalina (a), da sílica amorfa (b). .....	7
Figura 2 - Íons silicatos formados a partir de tetraedros $[\text{SiO}_4]^{-4}$ (I), estrutura bidimensional de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{-2}$ (II) e unidade tetraédrica tridimensional (III). .....	8
Figura 3 – Melamina.....	10
Figura 4 - Reação de formação do metilol, seguida da polimerização do PMF. ....	14
Figura 5 - Fórmula estrutural do azul de metileno. ....	20
Figura 6: Vista área do aterro sanitário de Teresina – PI (42°44'40.63"O ) em destaque a lagoa de chorume. ....	23
Figura 7 - Imagem do hidrogel PMF-Si. ....	27
Figura 8 - Esquema representativo da síntese do PMF e do hidrogel PMF-Si.....	28
Figura 9 - Espectros vibracionais na região do infravermelho ds: a) Melamina, b) Polímero PMF c) Polímero PMF-Si (Hidrogel).....	36
Figura 10 - Difractogramas de raios-X das amostras de: a) PMF-Si, b) PMF, c) $\text{SiO}_2$ e d) melamina. ....	39
Figura 11 – (a) sílica, (b)melamina pura, c) PMF e d) hidrogel seco PMF-Si. ....	41
Figura 12 – (a) sílica pura, (b) e (c) PMF-Si desidratado, e (d) Si-NPs presentes no PMF-Si. ....	42
Figura 13 - Distribuição do diâmetro das Si-NPs sobre o composto PMF-Si. ....	43
Figura 14 - TG e DTG a) Melamina, b) Polímero MF, c) $\text{SiO}_2$ e d) Hidrogel PMF-Si. ....	45
Figura 15- Desidratação do hidrogel PMF-Si em temperatura fixa de 65 °C em ciclos de tempos de 60 min. A massa inicial $\cong 10,00$ g. ....	47
Figura 16 - Potencial zeta do PMF-Si. Concentração das soluções (1% p/v), o pH foi variado de 1-7 na temperatura de 25 °C. ....	48
Figura 17 – Mecanismo proposto para as interações do MB com a Si-NPs. ....	49
Figura 18 - Adsorção do Azul de Metileno em PMF-Si com variação de pH. Concentração do azul de metileno 50 mg/L, temperatura ambiente ( $\pm 25$ °C) e velocidade de agitação de 180 rpm.....	50
Figura 19 - Curva de calibração para adsorção do azul de metileno, temperatura ( $\pm 25$ °C), pH = 5,5.....	51
Figura 20 - Cinética de adsorção do Azul de Metileno em PMF-Si. Concentração do azul de metileno 50 mg/L, temperatura ambiente ( $\pm 25$ °C), pH = 5,5 e velocidade de agitação de 180 rpm.....	52

Figura 21 -Isoterma de adsorção do adsorvato azul de metileno, modelo experimental e teórico. Concentração inicial do azul de metileno variando 50 mg/L a 2000 mg/ L, temperatura ambiente ( $\pm 25$ °C), pH = 5,5 e velocidade de agitação de 180 rpm. ....	53
Figura 22 – Resultado do testes de reuso de hidrogel na adsorção do corante Azul de Metileno. Massa do hidrogel 1,0 g, volume de 10,0 mL de solução do corante, concentração 50,0 mg/L, à temperatura aproximada de 25 °C. ....	55
Figura 23 - Cinética de remoção do $\text{Fe}^{3+}$ pelo PMF-Si. Foi utilizado uma massa de 10,0 g do adsorvente hidratado no volume de 100 mL com concentração 7 ppm de $\text{Fe}^{3+}$ . Temperatura de 25 °C.....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resultados dos experimento de desidratação e reidratação do hidrogel PMF-Si...46	
Tabela 2 -Remoção de ferro e nitrogênio amoniacal em chorume. Massa de 10,0 g do hidrogel hidratado para 100 mL de chorume, na Temperatura de 25 °C. ....57	

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT.NBR – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DNA – Ácido Desoxirribonucleico

DRX – Difração de raios-X

DTG – Derivada termogravimétrica

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

MF – Melamina-Formaldeído

MB – Azul de metileno

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

OMS – Organização Mundial da Saúde

pH – Potencial Hidrogeniônico

PMF – Polímero Melamina-Formaldeído

PMF-Si – Polímero Melamina-Formaldeído-Sílica

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

SNSA – Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental

TG – Termogravimétrica

UV-Vis – Espectroscopia no Ultravioleta Visível

3D – Tridimensional

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1	SÍLICA.....	6
2.1.1	Sílica proveniente da precipitação de silicato .....	7
2.2	SILICATOS .....	8
2.2.1	Silicato de sódio .....	9
2.2.2	Silicato de sódio comercial.....	10
2.3	MELAMINA.....	10
2.3.1	Aplicações da melamina.....	12
2.4	POLÍMEROS .....	13
2.4.1	Polímero melamina-formaldeído - PMF .....	13
2.5	HIDROGÉIS .....	14
2.5.1	Aplicações dos hidrogéis .....	15
2.6	CORANTES, METAIS E AMÔNIO.....	18
2.6.1	Azul de metileno .....	20
2.7	ADSORÇÃO.....	21
2.8	CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO.....	22
3	PARTE EXPERIMENTAL .....	25
3.1	PURIFICAÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO.....	25
3.2	SÍNTESE DO POLÍMERO MELAMINA-FORMALDEÍDO - PMF.....	26
3.3	SÍNTESE DO HIDROGEL - PMF-SI .....	26
3.4	CARACTERIZAÇÃO .....	28
3.4.1	Análise da taxa de desidratação, reidratação e capacidade máxima de hidratação do hidrogel .....	29
3.4.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho - FTIR.....	29
3.4.3	Difração de Raios-X .....	30
3.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV .....	30
3.4.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET .....	30
3.4.6	Análise Termogravimétrica TG e DTG .....	31
3.4.7	Curva de calibração do azul de metileno .....	31
3.4.8	Remoção de azul de metileno .....	32

<b>3.4.9</b>	<b>Potencial zeta .....</b>	<b>32</b>
<b>3.4.10</b>	<b>Avaliação da adsorção variando o pH da solução de azul de metileno e reutilização do hidrogel.....</b>	<b>33</b>
<b>3.4.11</b>	<b>Remoção de ferro e nitrogênio amoniacal.....</b>	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>36</b>
<b>4.1</b>	<b>ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO - FTIR.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2</b>	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....</b>	<b>38</b>
<b>4.3</b>	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV.....</b>	<b>40</b>
<b>4.4</b>	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET.....</b>	<b>41</b>
<b>4.5</b>	<b>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA –TG E DTG.....</b>	<b>44</b>
<b>4.6</b>	<b>RESULTADOS DA DESIDRATAÇÃO E REIDRATAÇÃO DO HIDROGEL .....</b>	<b>46</b>
<b>4.7</b>	<b>POTENCIAL ZETA .....</b>	<b>48</b>
<b>4.8</b>	<b>REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO .....</b>	<b>50</b>
<b>4.8.1</b>	<b>Influência do pH na superfície do material .....</b>	<b>50</b>
<b>4.8.2</b>	<b>Adsorção do corante azul de metileno.....</b>	<b>51</b>
<b>4.9</b>	<b>AVALIAÇÃO DA REUTILIZAÇÃO DE HIDROGEL PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.....</b>	<b>54</b>
<b>4.10</b>	<b>REMOÇÃO DE FERRO E NITROGÊNIO AMONIACAL EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....</b>	<b>56</b>
<b>4.10.1</b>	<b>Cinética a adsorção do ferro .....</b>	<b>56</b>
<b>4.10.2</b>	<b>Remoção de ferro e nitrogênio amoniacal em chorume de aterro sanitário.....</b>	<b>57</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>62</b>

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente a investigação e desenvolvimento de micro e nanomateriais são questões notáveis, devido suas interessantes propriedades físicas e químicas, que possibilitam aplicações tais como: conversão e armazenamento de energia, construção de dispositivos sensores, materiais para fins biomédicos, agrícolas, remoção de poluentes, etc (KARIMI-MALEH et al., 2021; ZHAO et al., 2021). Dentre estes materiais, são destacados os polímeros, devido seu alto potencial tecnológico tendo em vista suas propriedades intrínsecas, tais como: biodegradabilidade, biocompatibilidade, baixos custos de obtenção, fácil processamento, renovabilidade, excelentes propriedades mecânicas e hidrofílicas, entre outras (NASCIMENTO et al., 2017). Em realce, são apresentados os polímeros, naturais ou sintéticos, utilizados na síntese de hidrogéis. Essa classe de materiais apresenta estruturas tridimensionais reticuladas, insolúveis, com redes hidrofílicas compostas (ŞARKAYA; YILDIRIM; ALLI, 2021). Os hidrogéis sintetizados, a partir desta categoria de polímeros, apresentam propriedades que os capacitam a absorver, inchar e reter quantidades significativas de água, soluções salinas ou outros fluidos biológicos (GÜLER et al., 2015). Materiais tipo hidrogel apresentam grandes vantagens na forma como atuam, isso porque são compostos por uma rede polimérica 3D que possibilitam uma grande capacidade de sorção de solventes por parte do soluto. Os hidrogéis possibilitam uma ampla aplicação na agricultura, na área biomédica como materiais antibacterianos, como suporte biocompatíveis, na engenharia de tecidos, na captura e remoção de poluentes, biossensores, administração de medicamentos, cosméticos e higiene, dentre outras aplicações (ESTROFF; HAMILTON, 2004; NASCIMENTO et al., 2017; YADOLLAHI; NAMAZI; AGHAZADEH, 2015; YU et al., 2011).

Neste trabalho, foi utilizado o polímero melamina-formaldeído-sílica como base sustentadora para um material tipo hidrogel formado a partir do polímero melamina-formaldeído. Para síntese do hidrogel, utilizou-se do silicato de sódio comercial, previamente tratado, como fonte de sílica e o material sintetizado apresentou satisfatória capacidade de retenção de água. Com destaque para sua utilização como adsorvente do corante azul de metileno e remoção de ferro e nitrogênio amoniacal em chorume de aterro sanitário.

Após a introdução, o segundo capítulo traz uma revisão bibliográfica com os conceitos necessários para melhor entendimento a respeito dos reagentes, dos produtos, e dos principais constituintes utilizados na produção do material tipo hidrogel melamina-formaldeído-sílica. Será discorrido, neste capítulo, os temas: sílica, silicatos, polímeros, hidrogéis e contaminantes como corantes, ferro e nitrogênio amoniacal.

O capítulo três, por sua vez, apresenta os materiais e métodos utilizados no trabalho, abordando a etapa de purificação do silicato de sódio comercial, a síntese dos polímeros melamina-formaldeído e polímero melamina-formaldeído-sílica, bem como as técnicas de caracterização utilizadas. Na caracterização dos reagentes e produtos, foram realizadas análises de taxa de umidade; difração de raios-X; espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR; microscopia eletrônica de varredura – MEV; microscopia eletrônica de transmissão – MET e análise termogravimétrica – TG e DTG. Nos testes de adsorção do corante azul de metileno as medições foram realizadas no espectrofotômetro UV-Vis e as quantificações da remoção do ferro e nitrogênio amoniacal em chorume foram realizadas no espectrofotômetro HACH – DR3900.

No capítulo quatro são apresentados os resultados e discussões das técnicas de caracterização utilizadas, dos testes de adsorção do corante azul de metileno em solução sintética e dos testes de remoção de ferro e nitrogênio amoniacal em chorume de aterro sanitário.

O capítulo cinco traz as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros. O trabalho é finalizado com a apresentação das referências utilizadas.

**CAPITULO 2**

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A síntese do hidrogel deste trabalho, apresenta como material precursor a sílica obtida a partir do silicato de sódio, e a melamina utilizada na síntese do polímero responsável pela rede estruturante do hidrogel. O hidrogel sintetizado foi aplicado na adsorção do corante azul de metileno e remoção do metal ferro e nitrogênio amoniacal em chorume de aterro sanitário.

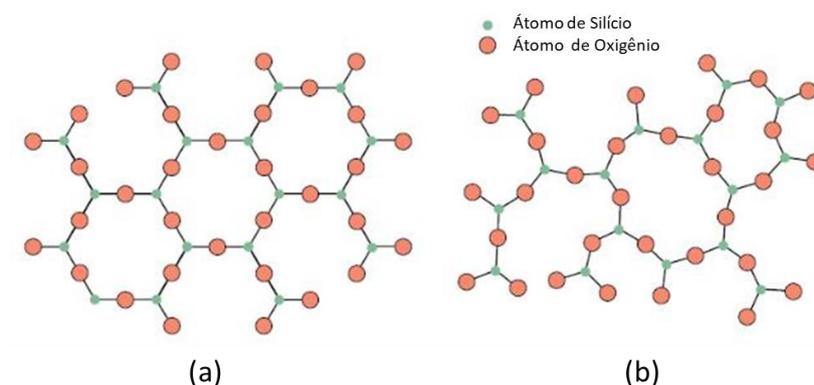
### 2.1 SÍLICA

Considerando os impactos ambientais e os recursos naturais, os óxidos são uma opção a ser considerada para síntese de materiais, visto que, estes não são tóxicos e ocorrem de forma abundante na Terra (FERNANDES et al., 2016). A obtenção de um óxido, pode acontecer por métodos de extração natural, ou por procedimentos de reações químicas de decomposição, exposição ao oxigênio, ou em reações de síntese (QUIRINO et al., 2014). Esses compostos são importantes para a sobrevivência no planeta, dado que substâncias fundamentais para os seres vivos são óxidos, tais como:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ , dentre outros (GRITSENKO, 2009).

Juntamente como o oxigênio, o silício é um dos elementos mais abundante da crosta terrestre (29,5%) (SJÖBERG, 1996). A sílica é um constituinte base de muitos minerais em processos industriais, como: vidro, tijolos e concreto, e também, como constituinte da membrana celular e/ou exoesqueleto de boa parte da vida animal e vegetal (NEKRASHEVICH; GRITSENKO, 2011).

Como forma de apresentação, a sílica pode ser cristalina (Figura 1a) ou amorfa (Figura 1b). A sílica cristalina natural é encontrada na forma de quartzo, cristobalita e tridimita que são provenientes de minérios moídos e pulverizados; a sílica cristalina sintética é a coesita e a stishovita. Já a sílica amorfa pode ser encontrada em: terras diatomáceas e biogênica; sílica proveniente de tratamento térmico; a sílica gel e a sílica precipitada (FERREIRA, 2013; GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

Figura 1- Estrutura da sílica cristalina (a), da sílica amorfa (b).

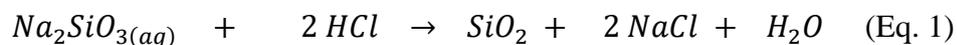


Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

O quartzo pode ser utilizado como fonte de sílica, desde que ele seja submetido a processos químicos para obtenção de silicatos, levando-se em consideração fatores preponderantes na síntese reacional, tais como: pH, área superficial da partícula e temperatura (DOVE et al., 2008).

### 2.1.1 Sílica proveniente da precipitação de silicato

A obtenção da sílica originada do silicato segue a reação geral na Equação 1. Esta resume a síntese da sílica em meio ácido (LUCAS et al., 2011).

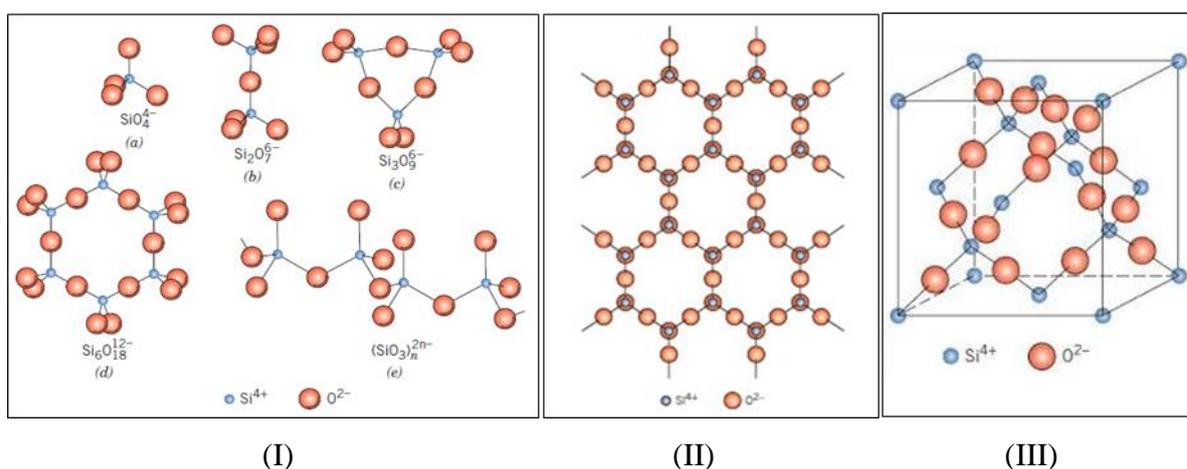


A sílica resultante da precipitação do silicato de sódio, pela adição de ácido, é um produto amorfo e pode ser usada para adsorção de impurezas (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018). Para a obtenção de silicato, a sílica pode ser submetida ao processo químico inverso com adição de hidróxido de sódio para obtenção de silicato.

## 2.2 SILICATOS

Os silicatos são baseados nos ânions silicatos  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  (Figura 2(I)(a)), estes são tetraedros isolados ou arranjos em cadeias unidas pelos vértices através dos átomos de oxigênio (SJÖBERG, 1996). Para os vários minerais à base de silicatos, os átomos de oxigênio nos vértices dos tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  são compartilhados para formar algumas estruturas complexas mono-, di-, tri-, ou tetravalentes, podendo apresentar índices de coordenação de 4, 6, 8 ou 12 (Figura 2 (I)).

Figura 2 - Íons silicatos formados a partir de tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  (I), estrutura bidimensional de  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{-2}$  (II) e unidade tetraédrica tridimensional (III).



Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2014)

Alguns silicatos são formados pela união compartilhada de vértices por meio da ligação Si-O-Si (Figura 2(I)(b)), já os exemplos na Figura 2(I)(c, d) são de estruturas mais complexas, os ânions em que cada tetraedro compartilha dois oxigênios. Os Silicatos com estruturas constituídas por correntes de tetraedro são capazes de se estender indefinidamente,

e cada tetraedro da corrente suporta dois íons óxidos, Figura 2(I)(e) (CALLISTER; RETHWISCH, 2014), este é o exemplo do ânion que compõe o silicato de sódio.

### 2.2.1 Silicato de sódio

O silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) é um composto incolor de óxidos de sódio e sílica. Possui composição química que varia em conteúdo ou razão de óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Os silicatos de sódio, conhecidos como silicatos coloidais, podem variar a proporção de  $\text{Na}_2\text{O}:1,6 \text{ SiO}_2$  para  $\text{Na}_2\text{O}:4 \text{ SiO}_2$  nos processos de produção, e a venda comercial de suas soluções aquosas, chamadas como d'água, apresentam concentrações titulares de 20% a 50% (ÖZKAN, 2016).

Estudos na literatura mostram que a produção de silicatos de sódio pode ser realizada a partir de diferentes tipos de matéria prima. Industrialmente, este sal é preparado por meio dos seguintes métodos:

- Utilização vapor d'água e uma mistura de areia e cloreto de sódio em temperatura entre 1200 e 1400 °C (LUCAS et al., 2011);
- Através do processo de fusão de sílica com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em temperaturas por volta de 1300 °C (ÖZKAN, 2016);
- Utilizando fusão de sílica com sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), por volta de 1300 °C (QIANG; TAO, 2014);
- E por meio de aquecimento de soluções de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) com minerais siliciosos, como areia, diatomita, etc. (VINAI; SOUTSOS, 2019). No Brasil, a produção de silicato de sódio é feita com esta tecnologia.

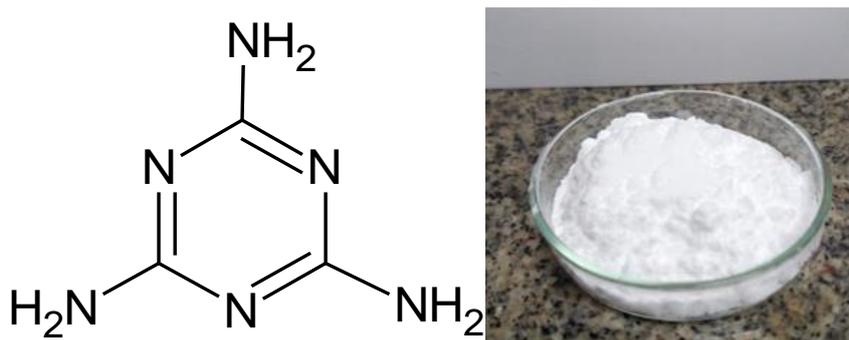
### 2.2.2 Silicato de sódio comercial

A razão do silicato de sódio comercial aquoso tem variado de 3,3/3,45 ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ). Uma vez que não há limite de saturação para a solução de silicato de sódio, a concentração deste é limitada pela viscosidade, quanto maior a viscosidade maior a concentração do sal. Sendo assim, soluções comerciais com maior módulo de sílica são fornecidas com menor concentração de sólidos totais. Quanto maior o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  maior o pH, conseqüentemente o pH diminui com o crescimento do módulo de sílica (ROBERT, 1969).

### 2.3 MELAMINA

A melamina é uma substância que, devido a presença de grupo amino, comporta-se como uma base fraca de  $\text{pK}_b \cong 9$  (CHEN; YAN, 2009; SHARIPOV et al., 2017). Definida como um composto orgânico de fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ , comumente encontrado na forma de cristal branco e rico em nitrogênio (Figura 3) (WANG et al., 2020; WONG; MOK, 2013).

Figura 3 – Melamina.

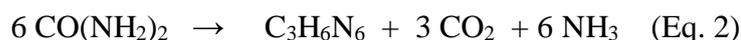


Fonte: Autoria própria usando o programa ChemSketch (2021).

Sua composição em massa apresenta 66,66% de Nitrogênio, 28,57% de Carbono e 4,77% de Hidrogênio. É um compost orgânico heterocíclico cuja nomenclatura é

2,4,6-triamino-1,3,5-triazina (KAUR; KUMAR, 2020). Possui solubilidade em água variando de 3,1 g/L a 25 g/L quando a temperatura varia de 20 °C a 100 °C respectivamente, apresenta densidade de 1,573 g/cm<sup>3</sup> e peso molecular de 126,12 g/mol (HAU; KWAN; LI, 2009) .

A melamina foi preparada pela primeira vez por meio do aquecimento do tiocianato de potássio com cloreto de amônio, esse procedimento foi realizado por Liebig em 1834 (WONG; MOK, 2013). A partir de então, a melamina foi obtida através do aquecimento de outras substâncias, tais como: guanidina (CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>), tioureia (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S), cianamida (CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), ou 2-cianodiamida (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>). Atualmente, a melamina é sintetizada, principalmente, a partir da ureia. A produção comercial, é realizado por meio do aquecimento da ureia, conforme a reação química na Equação 2 (TYAN et al., 2009).



De acordo com Altshuler, 2013, a reação global de síntese da melamina a partir da ureia (Equação 2), se dá em três etapas. Primeiro, a ureia é contida em um reator e submetida a aquecimento com temperaturas entre 350-400 °C e pressão entre 5-15 MPa. Nestas condições ocorre a decomposição da ureia em ácido ciânico e amônia, conforme reação química na Equação 3.



Em um processo de resfriamento, o ácido ciânico gasoso é descarboxilado formando a cianamida, processo químico representado na Equação 4.



Como última etapa no processo de síntese a cianamida é trimerizada formando a melamina (Equação 5).



As equações aqui representadas não descrevem toda a complexidade do real processo de síntese da melamina a partir da ureia, isso porque o sistema apresenta perturbações nos equilíbrios químicos promovidos pelas mudanças de fases e variações na pressão e temperatura.

### 2.3.1 Aplicações da melamina

A melamina destaca-se na produção de plásticos (ZHENG et al., 2019), fertilizantes (GIROTO et al., 2020), revestimentos (CINEFRA et al., 2020), corantes, filtros comerciais, colas, louças, retardadores de chamas (MAROU; NAJA; VAHABI, 2020; XU et al., 2021), fonte de nitrogênio em processos de dopagem (CHEGENI; DEGHAN, 2020), adsorventes (ZHANG et al., 2019), na formação do polímero melamina-formaldeído (MF) (BAIRAGI; VERMA, 2019; CAN et al., 2012; HAU; KWAN; LI, 2009), dentre outros. Diante das vantagens industriais da melamina, a *TechNavio* tem monitorado o mercado global de melamina desde 2018 e aponta para o fato que o mercado tem o potencial de crescimento por volta de 1.224,00 mil toneladas durante 2020-2024, apesar do período pandêmico.

A melamina não é aprovada para adição direta em alimento humano ou ração animal (ABD EL-HAKIM et al., 2020). No entanto é aprovado para uso como parte de certas substâncias de contato com alimentos (SHI et al., 2020). Quando adicionada a produtos alimentares com a finalidade de aumentar o conteúdo protéico, devido ao alto teor de nitrogênio, pode causar danos significativos à saúde, tais como cegueira, pedras nos rins, lesões reprodutivas e câncer (CHOI et al., 2016). Para o consumo humano, a OMS estabelece que os limites de melamina, a fim de combater os efeitos tóxicos desta substância, em alimentos líquidos e sólidos, está entre 1,0 e 2,5 mg por Kg de alimento, respectivamente, (CHANG et al., 2017).

## 2.4 POLÍMEROS

Os materiais poliméricos destacam-se por serem utilizados em vários campos da ciência, tais como: médica, agricultura e indústria (SHIBATA et al., 2020). Os polímeros têm substituído muitos dos materiais em várias aplicações, isso devido às vantagens que eles oferecem em relação aos materiais convencionais, tais como processamento, produtividade e redução de custos (SAHEB, D.N. AND JOG, 2015). Existem várias classes de polímeros e consequentemente diferentes aplicações para as mesmas. Dentre as classes podem ser citados os polímeros condutores, os isolantes, os termofixos, os injetáveis e em destaque os hidrofílicos.

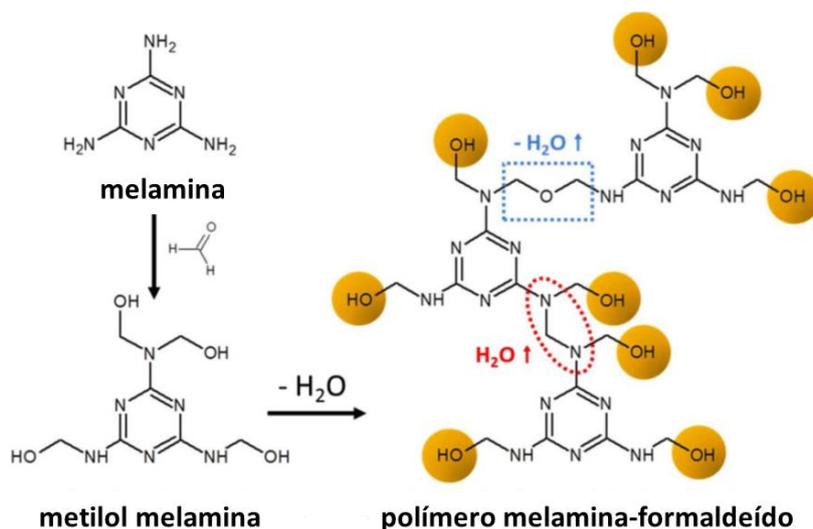
Os polímeros hidrofílicos, de composição sintética ou natural, são formados por monômeros que polimerizam através de ligações covalentes e formam redes macromoleculares tridimensionais (3D). Eles são os constituintes primordiais dos hidrogéis, haja vista a capacidade de absorver água em sua rede molecular (BAJPAI; SHRIVASTAVA, 2002). Um exemplo de polímero utilizado na síntese de hidrogel é o polímero melamina-formaldeído (PMF), o qual será utilizado como base sustentadora na formação do hidrogel melamina-formaldeído-sílica (PMF-Si). Um exemplo de utilização deste polímero como hidrogel é a aplicação do PMF-Si como hidrogel transportador de microrganismos aplicado no tratamento de águas residuais (LIAO et al., 2019).

### 2.4.1 Polímero melamina-formaldeído - PMF

A química de formação do PMF foi intensamente estudada e usada por décadas a fim de minimizar os custos de produção e aumentar a produtividade, substituindo matérias-primas onerosas e aumentando o rendimento dos materiais (SUCHÝ et al., 2009). A base das reações químicas envolvidas na formação por condensação do polímero PMF estão resumidas no esquema da Figura 4. No primeiro processo, dependendo das condições da reação como

concentração da melamina e do formaldeído, até seis moléculas de formaldeído podem reagir com melamina para formar metilóis solúvel em água (BAJIA; SHARMA; BAJIA, 2009).

Figura 4 - Reação de formação do metilol, seguida da polimerização do PMF.



Fonte: (KOHLMAYR et al., 2014) com modificações.

Os metilóis por condensação com liberação de água, formam os pré-polímeros PMF, que consistem nas melamina ligando-se por ponte de metileno ou éter metílico. Os pré-polímeros PMF são de baixo peso molecular e consistem em mistura com cerca de três a cinco unidade de melamina a fim de manter uma baixa viscosidade e permitir boa penetração (KOHLMAYR et al., 2014; NICOLAU; ESTENOZ; MEIRA, 2009).

## 2.5 HIDROGÉIS

Os hidrogéis podem ser definidos como um sistema coloidal, hidrofílico constituído por dois ou mais componentes, que interagem entre si por ligações covalentes ou interações de dipolo ou dipolo induzido, e que encontram-se dispersos em uma ou mais redes de estrutura tridimensional (3D) envoltas por moléculas de um determinado solvente, geralmente água

(ESTROFF; HAMILTON, 2004; VILDANOVA et al., 2021). As nanoestruturas 3D oferecem ao hidrogel uma desejável combinação de baixa densidade, alta área superficial e transporte rápido de massa através de amplos canais interpenetrados (YAO et al., 2018). Os hidrogéis podem absorver água em uma direção reversível, além apresentar específicas características, (tais como) temperatura, pH e força iônica (BAJPAI, 2001; KAMOUN; KENAWY; CHEN, 2017). Na prática, esses materiais equacionam uma grande razão de massa de água para a massa do soluto, podendo a capacidade de absorção corresponder até 10 g do fluido por 1 g da rede tridimensional (ESTROFF; HAMILTON, 2004; GAUVIN et al., 2012; ZHU; MARCHANT, 2011). Existem, também, os hidrogéis de polímero superabsorventes com capacidade absorviva entre 1.000 a 100.000%, enquanto o intumescimento ou capacidade de absorção de hidrogéis em geral na água é inferior a 100% (ZOHURIAAN-MEHR et al., 2010). A habilidade dos hidrogéis para absorver a água surge de grupos funcionais hidrofílicos ligados à espinha dorsal polimérica e à diferença de pressão osmótica entre fase gel e fase solvente, isso no caso de hidrogéis iônicos. Já a resistência a dissolução do polímero surge das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas que ao formar a rede reticulada é capaz de reter os solventes e resultando uma fase de gel que não irá dissolver, independentemente do solvente (BAJPAI, 2001).

### 2.5.1 Aplicações dos hidrogéis

Os hidrogéis possibilitam uma ampla aplicação em diversas áreas da Ciência, biomateriais, materiais opticamente transparentes, materiais resistentes a impacto, materiais altamente absorventes de água, dispositivos de liberação controlada de fármacos e géis de eletroforese. Também apresentando destaque para materiais de separação seletiva; catálise; aplicações agrícolas com liberação controlada de água, fertilizantes ou pesticidas; e adsorção de corantes e metais (HARAGUCHI; TAKADA, 2005; ZOHURIAAN-MEHR et al., 2010).

### 2.5.1.1 Aplicação como biomaterial

As propriedades de hidrogéis sintéticos os tornam adequados para aplicações biomédicas, visto que, estes permitem contato com tecido vivo. O alto teor de água faz com que estes materiais se assemelhem ao tecido mole natural mais do que qualquer outro tipo de biomaterial polimérico. Efetivamente, eles podem ser utilizados na engenharia de tecidos, músculos artificiais, curativos, biossensor enzimático, lente de contato, dispositivos de separação, sensores, válvulas químicas, entre outras aplicações (HARAGUCHI, 2007; KAMOUN; KENAWY; CHEN, 2017).

### 2.5.1.2 Aplicação como dispositivos de liberação controlada de fármacos

Numerosos estudos demonstraram que hidrogéis sensíveis ao calor permitem que drogas ou nutrientes sejam liberados de maneira controlada (HU, 2011). Alguns hidrogéis apresentam utilidades farmacêuticas em virtude do desenvolvimento de dispositivos adequados para aplicação e liberação controlada de fármacos (CACCAVO et al., 2015). Os medicamentos, geralmente são baseados em hidrogéis poliméricos, que possuem propriedades dissipativas, com uma temperatura de solução crítica mais baixa, cerca de 38 °C. A droga é liberada quando o tecido em torno do hidrogel atinge uma temperatura corporal ligeiramente acima do normal (MOGHADAM et al., 2014).

### 2.5.1.3 Aplicação como géis em eletroforese

O processo de eletroforese usando hidrogel impõe uma direção específica de migração e pode transportar íons mais rapidamente que o processo de difusão (KAMITAKAHARA; KIMURA; IOKU, 2012). Os Hidrogéis associados aos nanocompósitos oferecem uma série de vantagens nas aplicações eletroforética, em geral, são meios comumente usados em diagnóstico clínico para a separação eletroforética de partículas carregadas, como DNA ou

proteínas (YANG et al., 2010). O funcionamento do processo de eletroforese usando hidrogel ocorre pela atração do hidrogel catiônico ou aniônico por um campo elétrico contrário na matriz de outro hidrogel. Assim as cadeias formam ligações iônicas entre si e permitem uma adesão relativamente forte no hidrogel, promovendo um fluxo de íons (XIN et al., 2019).

#### 2.5.1.4 Aplicação agrícola

A aplicação de hidrogéis na agricultura tem alcançado destaque devido à existência de terras impróprias para o cultivo, à escassez de água e ao aumento da produção de alimentos. Segundo estimativas, 84% da área de 582.747 hectares da terra arável do mundo é terra seca, e a perda de produção agrícola causada pela seca e pela escassez de água a cada ano no mundo é equivalente a mais que a soma das perdas causadas por outros fatores (CHENG et al., 2018). Polímeros usados para preparar hidrogéis são normalmente hidrofílicos, não solúveis em água, e são responsáveis por formar uma matriz de ligação cruzada que em meio rico em água, possibilita o encapsulamento de células e moléculas bioativas, além de ser um eficiente transferidor de massa (ZHU; MARCHANT, 2011).

#### 2.5.1.5 Aplicação na adsorção de corantes e metais

A crescente quantidade de resíduos industriais tóxicos levou ao desenvolvimento de vários métodos para a sua eliminação e remoção de águas residuais. Para tal fim, polímeros funcionais têm sido desenvolvidos e aplicados nesta área, graças à variedade de propriedades físico-químicas que podem ser adaptadas (PAN et al., 2009). Os hidrogéis são bastante utilizados no campo de adsorção, uma vez que, esses materiais apresentam redes poliméricas tridimensionais especiais e sítios ativos capazes de absorver e reter grandes quantidades de água ou soluções aquosas sem se dissolver (PANIC et al., 2013; PANIC; VELICKOVIC, 2014). Como exemplo da adsorção de corantes utilizando material tipo hidrogel tem-se:

hidrogel de brometo de 1-butil-3-metilimidazólio bromide impregnado de quitosana como um eficiente nanobio-adsorvente para remoção do corante (KARIMI-MALEH et al., 2021); o hidrogel CMC-polianilina macro-porosa biodegradável utilizado na adsorção de corantes de águas residuais (BAGHERI et al., 2021); a rede de hidrogéis de duplo aginatos reforçado com óxido de grafite/PVA para a remoção de corantes (LIU et al., 2018a); dentre outros. A título de exemplo de hidrogéis aplicados na remoção de metais são apresentados: o hidrogel a base de quitosana/alaranjado de metila para a remoção de íons Cr(VI) e Cu(II) de soluções sintéticas (PAVITHRA et al., 2021); o hidrogel de celulose reticulado para remoção de Cr(VI) (WANG et al., 2021a); o hidrogel melhorado por tri-hidroxi melamina e  $\beta$ -ciclodextrina para a remoção de Pb(II) e Ni(II) em água (WANG et al., 2021b); dentre outros.

## 2.6 CORANTES, METAIS E AMÔNIO

Os efluentes de águas residuais de indústrias têxteis, tintas e curtumes, contêm uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos que causam sérios problemas ao meio ambiente. Os corantes, os metais e o nitrogênio amoniacal encontram-se entre os principais poluentes que são liberados para o meio ambiente (ABDELLAH et al., 2018; AWADY et al., 2021; LIU et al., 2018b).

A produção mundial de tintas sintéticas atingiu o patamar de 800.000 toneladas por ano, com uma produção em escala industrial de aproximadamente 10.000 tipos de corantes. Destes, cerca de 2.000 encontram-se disponíveis para a indústria têxtil. Acredita-se que mundialmente 15% desse total são descartados como efluentes industriais. Entretanto, no Brasil, a porcentagem é maior, cerca de 20% dos corantes consumidos pela indústria têxtil são descartados como efluentes. A principal fonte dessa perda corresponde à fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005; MOUNI et al., 2018).

Uma ampla variedade de tintas comercialmente disponíveis apresenta elevada estabilidade à luz, temperatura, detergentes e ataques microbianos. Dentre os corantes que são notáveis por apresentarem resistência à degradação microbiana aeróbica e por gerarem aminas aromáticas carcinogênicas quando são decompostos por biodegradação anaeróbica, estão os corantes do tipo “azo” (TORRES; BUSTOS-JAIMES; LE BORGNE, 2003). Estes corantes são solúveis em água, produzidos a partir de aminas aromáticas, e aparecem como os corantes mais importantes e mais amplamente utilizados nas indústrias têxteis, de couro, de produção de papel, farmacêutica e de alimentos (JAMAL et al., 2011; TORRES; BUSTOS-JAIMES; LE BORGNE, 2003). Corantes desse tipo causam grandes problemas ambientais devido às suas resistências à degradação microbiana, e tendem a sofrer pouca alteração quando submetidos a sistemas convencionais de tratamento (ERTUGRUL; BAKIR; DONMEZ, 2008).

Outro ponto a ser abordado entre os contaminantes são os metais. Estes são encontrados naturalmente na crosta terrestre, porém, devido ao crescimento populacional, a industrialização, o crescimento do consumo de eletroeletrônicos, a descarga de metais ao meio ambiente tem sido mais abundante, e isso tem causado mudanças drásticas nos seus ciclos geoquímicos (CHU; HE, 2021). Alguns metais como o zinco, cobre, ferro, manganês e cobalto são exigidos pelo corpo humano, no entanto, podem ser tóxicos se ingerido em concentrações mais elevadas (REHMAN; SAJID; AKASH, 2018).

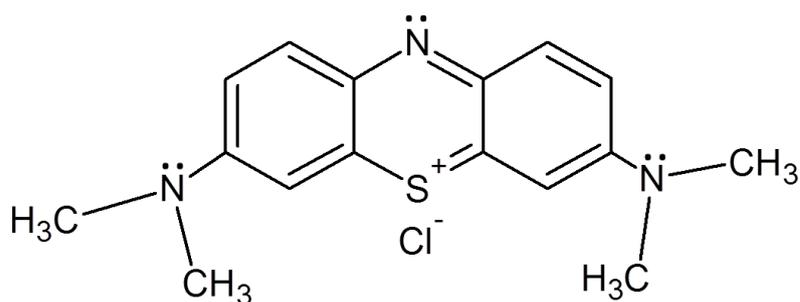
O nitrogênio é considerado um elemento essencial para os seres vivos, no entanto a sua liberação excessiva na forma de compostos orgânicos ou inorgânicos pode provocar sérios problemas ambientais (LI et al., 2018). O nitrogênio na forma de cátion  $\text{NH}_4^+$  está presente nas águas liberadas por indústrias, curtumes, mineradoras e aterros sanitários. O íon amônio é um dos poluentes que mais contribui para a captura de oxigênio de águas receptoras, por

isso ele tem sido considerado um poluente crítico que causa eutrofização no ambiente aquático (LIU et al., 2018b).

### 2.6.1 Azul de metileno

Um importante corante da classe azo, é o azul de metileno (Figura 5), um corante básico que pertence à classe das fenotiazinas, é orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool, uma substância comumente utilizada para o tingimento de algodão, madeira e seda (ABDELLAH et al., 2018). Este corante pode ser bastante perigoso, visto que, quando em contato com os olhos, pode causar queimaduras e levar à cegueira. Se inalado, pode resultar em períodos curtos de interrupção da respiração, podendo ainda causar náuseas, vômito, sudorese profunda e confusão mental (RAFATULLAH et al., 2010; ZHENG; LI, 2019). Deste modo, o azul de metileno se apresenta como um composto que pode ser utilizado como modelo para se avaliar a eficiência de métodos e/ou materiais na sua remoção (VADIVELAN; VASANTH KUMAR, 2005).

Figura 5 - Fórmula estrutural do azul de metileno.



Fonte: Autoria própria, usando o programa ChemSketch (2021).

Diversos métodos químicos, físicos e biológicos têm sido estudados para a remoção de corantes em efluentes industriais, sendo alguns inclusive patenteados. Dentre as técnicas de remoção de corantes pode-se citar a ozonólise, fotocatalise heterogênea,

coagulação/floculação, processos oxidativos avançados e troca iônica (PATHANIA; SHARMA; SINGH, 2017). No entanto, alguns desses processos citados, são considerados destrutivos e apresentam alguns inconvenientes como, a formação de intermediários com maior grau de toxicidade (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002). A adsorção é apontada como um processo de remoção para corantes com maior aplicação industrial, visto que ela está associada a baixos custos e elevadas taxas de remoção. Além disso, em muitos casos, por não se tratar de um método destrutivo, possibilita o reaproveitamento do corante sem perda de sua identidade química (MOUNI et al., 2018).

## 2.7 ADSORÇÃO

Entende-se por adsorção o processo de transferência de massa, na qual é estudada a habilidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes presentes em tais substâncias (NASCIMENTO et al., 2014).

Existem diversos trabalhos que relatam uma grande quantidade de materiais que demonstram elevada eficiência em processos de adsorção de corantes como o azul de metileno. Como exemplo, podemos citar a casca de arroz (VADIVELAN; VASANTH KUMAR, 2005), o carvão ativado (KANNAN; SUNDARAM, 2001), argilas (GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002), zeólitas (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010), hidrogéis (TANG et al., 2018) entre outros.

Neste trabalho é indicado como adsorvente para o corante azul de metileno, o metal ferro e o nitrogênio amoniacal, o hidrogel a base do polímero melamina-formaldeído-sílica. Esse é um novo material que apresenta características de promissora capacidade adsortiva.

## 2.8 CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados a partir de atividades residenciais, comerciais e industriais são grandes causadores de problemas ligados com a poluição e a estética da natureza (SHEHZAD et al., 2015). O RSU tem causado sérios danos a natureza, e sua destinação, segundo a Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental (SNSA, 2010), pode ser por aterro controlado e/ou aterro sanitário. O aterro controlado é uma instalação, segundo a ABNT.NBR 8849/1985, que aplica a técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo. Esse método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos com uma camada de material inerte na conclusão de cada jornada de trabalho. Admite-se, desta forma, que o aterro controlado se caracterize por um estágio intermediário entre o lixão e o aterro sanitário, visto que o aterro controlado pode eliminar o chorume para o lençol freático. Outra possibilidade de destinação para o resíduo sólido é o aterro sanitário (Figura 6), que consiste de uma instalação de destinação final para os resíduos sólidos urbanos, por meio de sua adequada disposição no solo, sob controle técnico e operacional permanente, de modo que, nem os resíduos, nem seus efluentes líquidos e gasosos, venham causar danos à saúde pública e/ou ao meio ambiente (SNSA, 2010).

Figura 6: Vista área do aterro sanitário de Teresina – PI (42°44'40.63"O ) em destaque a lagoa de chorume.



Fonte: Google Earth (2021).

A foto da Figura 6 é do aterro sanitário da cidade de Teresina-PI que fica localizado no bairro Angelim e recebe cerca de 36,0 mil toneladas de resíduos sólidos por mês (<https://www.jtnews.com.br> 29/05/2021). A análise da remoção de ferro e do nitrogênio amoniacal em amostras de chorume, neste trabalho, utilizou amostra do aterro sanitário de Teresina-PI.

## **CAPITULO 3**

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

O hidrogel foi sintetizado utilizando como matéria prima: melamina, formol 38%, glicerina, água deionizada, silicato de sódio e ácido acético.

#### 3.1 PURIFICAÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO

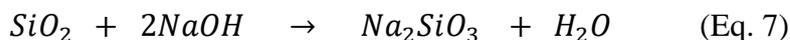
O silicato de sódio comercial foi o material utilizado para obtenção de sílica na síntese do hidrogel melamina-formaldeído-sílica. A solução de silicato de sódio comercial foi adquirida no mercado local na cidade de Teresina-PI, Brasil. O silicato de sódio foi purificado com a finalidade de remoção de impurezas, tais como, íons ferro, isso antes de ser utilizado em fases posteriores. No processo de purificação foi utilizado ácido clorídrico (HCl) (Vetec 32%) para promover a precipitação de ferro. O processo consistiu na utilização de 200 g (120 mL) da solução comercial de silicato de sódio diluído em 1,0 L de água deionizada a 25 °C. Em seguida, foram adicionados, gota a gota,  $\cong$  28,0 mL de HCl concentrado enquanto a solução era agitada lentamente com um bastão de vidro. O produto formado nesta etapa foi a sílica amorfa, a reação (Equação 6) descreve a adição de ácido clorídrico à solução diluída de silicato de sódio obtendo a sílica amorfa.



A adição de HCl promoveu a precipitação de sílica amorfa, e o valor do pH diminuiu de 14,0 para 5,0. O precipitado foi filtrado e lavado com água deionizada. A sílica purificada foi seca em estufa a 65 °C durante 24 h.

Com a finalidade de produzir uma solução de silicato de sódio purificada para posterior síntese do hidrogel, foram utilizada 135,0 g da sílica amorfa purificada adicionada a 1,0 L de solução de 4,5 mol/L NaOH (Vetec 97 %) sob agitação a 70 °C. O produto formado foi 1,0 L

de solução de silicato de sódio na concentração de 274 g/L, pH = 14,0. A conversão de sílica em silicato de sódio é indicada na Equação 7.



### 3.2 SÍNTESE DO POLÍMERO MELAMINA-FORMALDEÍDO - PMF

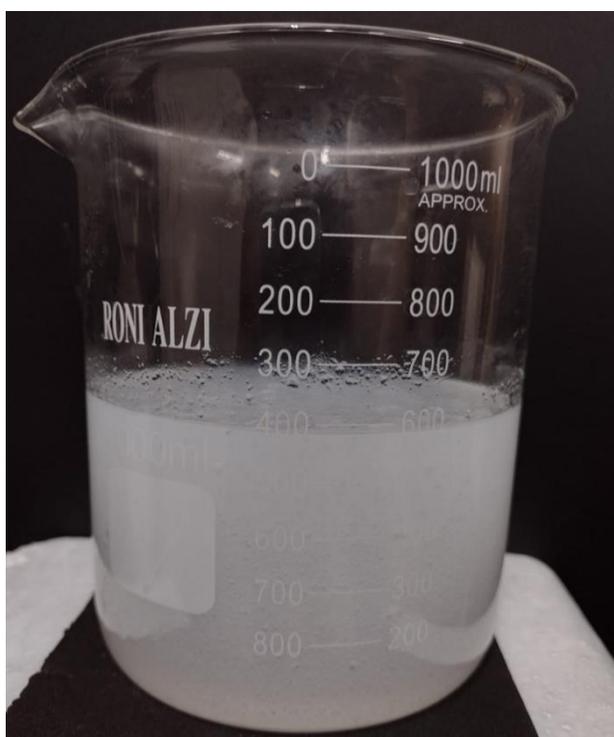
A síntese do PMF foi realizada de acordo com o trabalho de Merline et al. (2013) (MERLINE; VUKUSIC; ABDALA, 2013). A reação entre melamina e formaldeído ocorreu a uma razão molar de 1:3. A síntese do PMF foi realizada em sistema aberto e consistiu na dissolução de 1,5 g de melamina (Sigma Aldrich 99%) em 25,0 mL de água deionizada (18,2 MΩ.cm<sup>-1</sup>). A solução foi agitada mecanicamente e aquecida a 70 °C, seguida pela adição de 3,0 mL de formaldeído (Merk 38%) mantida sob agitação para formar o PMF. A indicação da ocorrência da reação de formação do PMF, foi a modificação da cor branca para uma solução transparente. O sistema foi mantido com as mesmas condições de agitação e aquecimento, para então, serem adicionados 30,0 mL de glicerina (Vetec 99,5%). Após a adição da glicerina o sistema continuou nas mesmas condições de temperatura e agitação por mais 10 minutos. A glicerina consiste numa fonte de grupos hidroxila ao sistema, que é susceptível de fazer ligações de hidrogênio permitindo a formação de uma estrutura capaz de absorver grandes quantidades de água. Portanto, a solução final consiste no PMF e glicerina, sendo utilizada na síntese do hidrogel.

### 3.3 SÍNTESE DO HIDROGEL - PMF-Si

Para sintetizar aproximadamente 1,0 L do hidrogel, foi adicionado em um béquer 670,0 mL de água deionizada com 280,0 mL da solução de silicato de sódio purificada (274 g/L). A solução diluída de silicato de sódio foi aquecida a 70 °C e mantida sob agitação

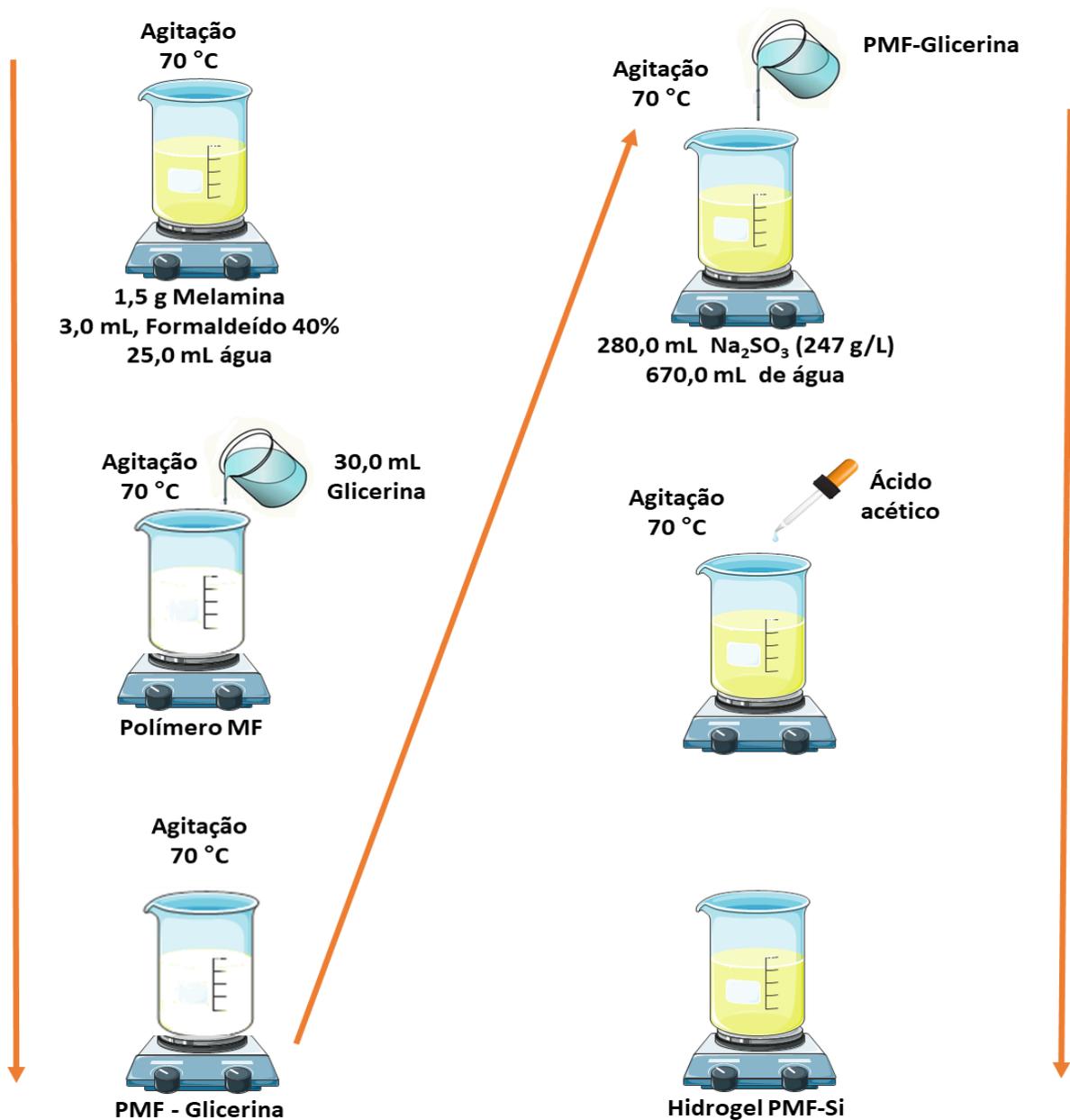
mecânica. Depois, a solução de PMF e glicerina previamente preparada foi adicionada, tal como descrito mostrado na Figura 8. Com a adição da solução PMF e glicerina, a mistura continuou sendo agitada por mais 5 minutos. Logo após, iniciou-se a adição de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) concentrado (Vetec 99,5%) gota a gota (aproximadamente 10,0 mL) para promover a formação das nanopartícula de sílica (Si-NPs) no hidrogel. A síntese do material final é o hidrogel denominado compósito melamina-formaldeído-sílica (PMF-Si). O pH final do hidrogel sintetizado é  $\cong 7,5$ . A Figura 8 mostra uma sequência simplificada dos processos de sínteses do PMF e do hidrogel PMF-Si, e a Figura 7 mostra uma imagem real do hidrogel PMF-Si sintetizado. A hidratação do hidrogel PMF-Si foi de aproximadamente 92%, determinada após o procedimento de síntese.

Figura 7 - Imagem do hidrogel PMF-Si.



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 8 - Esquema representativo da síntese do PMF e do hidrogel PMF-Si.



Fonte: Autoria própria (2021).

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização do material foi feita utilizando as técnicas: Análise de taxa de umidade; Difração de raios-X; Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR; Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV; Microscopia

Eletrônica de Transmissão –MET; e Análise termogravimétrica – TG e DTG. As concentrações do corante azul de metileno, nos testes de adsorção foram quantificadas por Espectrofotometria na Região de UV-Vis e a porcentagem de remoção do ferro e do nitrogênio amoniacal foram quantificadas usando o espectrofotômetro HACH – DR3900 .

Os materiais caracterizados são: melamina, polímero melamina-formaldeído (PMF), a sílica obtida da neutralização do silicato de sódio e o hidrogel do compósito melamina-formaldeído-sílica (PMF-Si).

#### 3.4.1 Análise da taxa de desidratação, reidratação e capacidade máxima de hidratação do hidrogel

A análises da taxa de desidratação, da capacidade de reidratação e da capacidade máxima de hidratação do hidrogel foram realizadas utilizando a termobalança modelo i-Thermo 163L da BEL ENGINEERING em atmosfera ambiente sem rampa de aquecimento. Para os testes de taxa de desidratação e reidratação utilizou-se a temperatura fixa de 65 °C em ciclos de tempos de 60 min. A massa inicial para estes testes foram de aproximadamente 10,0 g. A amostra foi submetida a aquecimento até que não mais foi registrado perda de massa. Os testes de reidratação foram realizados com massas aproximadas de 10,0 g de hidrogel que foram desidratadas até perderem 70, 75, 80, 85, e 90% de massa de água a 65 °C. Depois de atingir estas percentagens de perda de massa, as amostras foram reidratadas com a mesma massa de água perdida. Todas as experiências foram realizadas em triplicata. Todas as análises foram realizada no laboratório de Bioeletroquímica da Universidade Federal do Piauí - UFPI.

#### 3.4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho - FTIR

Análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes nos materiais precursores na

síntese do hidrogel, bem como subsidiar a elucidação das modificações estruturais ao longo da síntese deste material. Foram preparadas pastilhas das amostras de melamina, silicato de sódio e do hidrogel formado, estas foram dispersas em KBr (3% em massa) na região de 4000 até  $400\text{ cm}^{-1}$ , com 16 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , sendo em seguida analisadas em equipamento PerkinElmer, modelo FT-IR Spectrum 100, do Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí.

#### 3.4.3 Difração de Raios-X

As amostras de melamina, do polímero MF e do material final, o PMF-Si foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX), usando o difratômetro EMPYREAN, na faixa  $2\theta$  entre  $5,4$  e  $90^\circ$ , fonte de radiação  $\text{CoK}\alpha$ , com comprimento de onda igual a  $0,1546\text{ nm}$  e velocidade de varredura de  $5^\circ\text{ min}^{-1}$ . A análise foi realizada no Instituto Federal do Piauí-IFPI.

#### 3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação da Universidade Federal de Goiás, *campus* Samambaia. As amostras foram fixadas sobre porta amostras de latão e recobertas com ouro como material condutor. As imagens foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-IT300 em alto vácuo no modo de detecção de elétrons secundários com tensão de aceleração de elétrons de 5 a 15 kV.

#### 3.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação da Universidade Federal

de Goiás, *campus* Samambaia. As análises de TEM foram efetuadas em equipamento JEOL, modelo JEM-2100, com uma voltagem de 200 kV. As amostras foram dispersas em hexano durante 15 min e depois submetidas a um banho de ultrassom de baixa frequência. Uma alíquota da dispersão obtida foi gotejada sobre a grelha de cobre coberta com carbono, e foi realizada uma secagem posterior.

#### 3.4.6 Análise Termogravimétrica TG e DTG

As análises de termogravimetria (TG) foi realizada em equipamento de termogravimetria modelo SDT Q600 V20.9 Build 20, utilizando atmosfera inerte de argônio e rampa de aquecimento, com vazão de 100,0 mL/min, relação de aquecimento a 10 °C/min, com faixa de temperatura 10 °C a 1000 °C, utilizando cadinhos de alumina. Essa análise foi realizada no laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da Universidade Federal do Piauí - UFPI.

#### 3.4.7 Curva de calibração do azul de metileno

As análises das soluções de azul de metileno, em equilíbrio, foram realizadas usando o equipamento GENESYS 10S UV-Vis spectrophotometer da Thermo Scientific do Laboratório de Bioeletroquímica da Universidade Federal do Piauí – UFPI.

A curva de calibração foi feita utilizando soluções de azul de metileno nas concentrações 0,5 mg/L, 1,0 mg/L, 2,0 mg/L, 3,0 mg/L, 4,0 mg/L na temperatura aproximada de 25 °C. Seguindo a Lei de Lambert Beer a absorbância máxima das amostras foram inferiores a 1,00.

### 3.4.8 Remoção de azul de metileno

A adsorção do corante azul de metileno (MB) (Vetec) no composto PMF-Si foi avaliada por lotes contendo 1,0 g de hidrogel (80 mg de PMF-Si seco) em contato com 10 mL de solução MB de concentração variando de 50-2000 mg/L sob agitação a 180 rpm na temperatura aproximada de 25 °C. A solução foi centrifugada a 4000 rpm, durante 10 min, a temperatura aproximada 25 °C. Foram realizados testes de tempo de contato, variação da concentração do MB, variação de pH e reutilização de hidrogel à concentração MB de 50 mg/L. A concentração MB foi determinada a partir dos valores de absorbância no comprimento de onda de 664 nm, utilizando um espectrofotômetro modelo GENESYS 10S UV-Vis. Para elucidar a resposta da cinética de adsorção do MB no hidrogel, foram analisadas soluções em diferentes tempos de exposição variando 5 a 120 min, os dados foram utilizados para estimar o tempo ideal de contato. A isoterma de adsorção foi determinada variando a concentração do MB de 50-2000 mg/L no tempo de 10 minutos, a capacidade de adsorção,  $q_e$  (mg/g), que indica a quantidade de corante MB adsorvido por quantidade de adsorvente seco, foi calculada utilizando a Equação 8.

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (Eq. 8)$$

Na Equação 8, o  $V$  é o volume da solução (L),  $C_o$  é a concentração inicial MB (mg/L),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio (mg/L) de MB e  $m$  a massa do adsorvente (g) (NASCIMENTO et al., 2014).

### 3.4.9 Potencial zeta

O potencial zeta do composto PMF-Si foi determinado utilizando o equipamento HORIBA SZ-100. Sete suspensões (1% p/v) foram produzidas em solução 0,01 mol/L KCl variando o

pH de 1-7 de acordo com Oliveria e Rubio (2007). Para controlar o pH médio, foram utilizadas soluções de 1,0 mol/L de HCl e 1,0 mol/L de NaOH. As suspensões foram agitadas durante 12 h a 180 rpm na temperatura aproximada de 25 °C, mantidas em repouso durante mais 12 h na mesma temperatura, as medidas de potencial zeta foram realizadas no sobrenadante. As medidas foram realizadas no equipamento HORIBA Scientific SZ 100 do Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí.

#### 3.4.10 Avaliação da adsorção variando o pH da solução de azul de metileno e reutilização do hidrogel

A capacidade de adsorção do hidrogel para remoção de MB foi avaliada através da variação do pH entre 1 e 12. Os testes foram realizados com 1,0 g do hidrogel hidratado, 10,0 mL de MB a uma concentração de 50,0 mg/L, e a uma temperatura aproximada de 25 °C. Todos os testes foram feitos em triplicata.

Os testes de reuso do hidrogel para adsorção de corante MB foram realizados utilizando 1,0 g de hidrogel e 10,0 mL de solução na concentração 50,0 mg/L de MB, à temperatura aproximada de 25 °C. A dessorção do corante foi feita adicionando 7,0 mL de solução 1,0 mol/L de HCl, e o tempo de contato foi de 20 minutos. Após tratamento com solução ácida, foram efetuados 4 ciclos de lavagem com 12,0 mL de água deionizada. A solução foi centrifugada a 4000 rpm durante 10 min para remover o ácido e a água. A concentração MB foi determinada a partir de valores de absorbância no comprimento de onda de 664 nm utilizando um espectrofotômetro GENESYS 10S UV-Vis.

### 3.4.11 Remoção de ferro e nitrogênio amoniacal

A cinética de remoção do ferro pelo hidrogel PMF-Si foi realizada utilizando 100 mL de uma solução de FeCl<sub>3</sub> (7 ppm) adicionada a 10,0 g de hidrogel PMF-Si hidratado (aproximadamente 1,0 g do material seco) agitada a 180 rpm na temperatura de 25 °C, nos tempos de 10, 30, 60 e 90 minutos, em seguida as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 10 min, o sobrenadante foi coletado e as medições realizadas em espectrofotômetro HACH – DR3900. A avaliação da remoção de ferro no chorume foi realizada baseada no método desenvolvido por OPPONG-ANANE et al., 2018, e a remoção de nitrogênio amoniacal foi feita de acordo com a metodologia adaptada de (GONZÁLEZ-CORTÉS et al., 2021). Para os teste em chorume foi coletado uma amostra de 100 mL do chorume de aterro sanitário da cidade de Teresina-PI, esta foi colocado em contato com 10,0 g de hidrogel PMF-Si hidratado (aproximadamente 1,0 g do material seco) e agitada a 180 rpm na temperatura de 25 °C no tempo de 30 min. Em seguida a amostra foi centrifugada a 4000 rpm por 10 min, o sobrenadante foi coletado e as medições foram realizada em espectrofotômetro HACH – DR3900. A nitrogênio amoniacal foi determinado pelo método de Nessler de acordo os reagentes desenvolvidos pela Hach. A capacidade de adsorção pelo compósito foi calculada da seguinte forma:

$$\text{Capacidade de adsorção (\%)} = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 9})$$

Nessa equação,  $C_0$  é a concentração inicial do analito e  $C$  é a concentração registrada ao final do processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

## **CAPITULO 4**

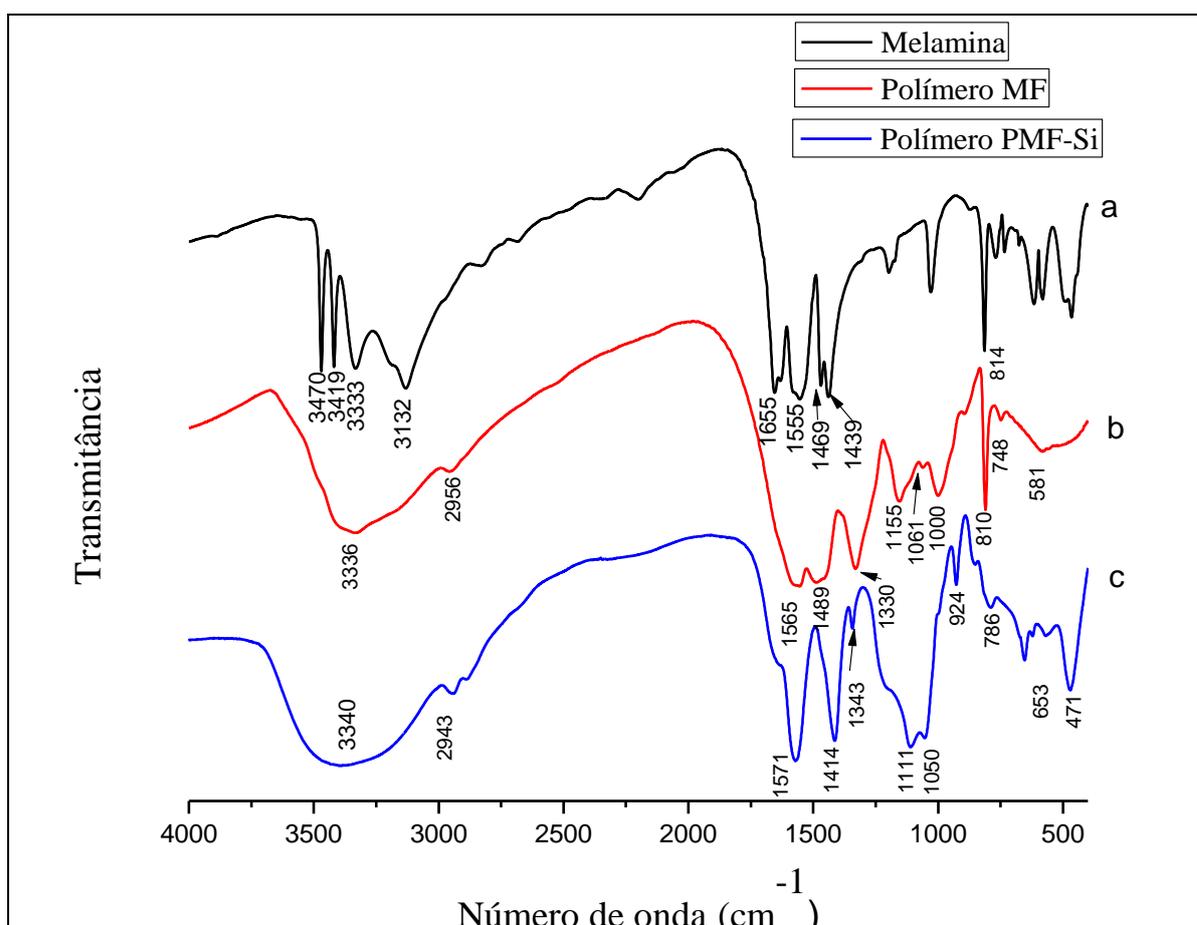
# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO - FTIR

A Figura 9 mostra os espectros FTIR para melamina, PMF, e PMF-Si. O espectro de infravermelho da melamina é apresentado na Fig. 9a, e as bandas fundamentais, que caracterizam a substância, são semelhantes àquele encontrado por Ali et al. (ALI; MOHAMMED; HIMDAN, 2013).

Figura 9 - Espectros vibracionais na região do infravermelho ds: a) Melamina, b) Polímero PMF c) Polímero PMF-Si (Hidrogel).



Fonte: Autoria própria (2021).

O espectro da melamina (Figura 9a), apresenta as bandas  $3470\text{ cm}^{-1}$  e  $3419\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas ao estiramento assimétrico do grupo  $\text{NH}_2$  presentes no anel da melamina (ver Figura 3), e as duas bandas largas em  $3333\text{ cm}^{-1}$  e  $3132\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico e flexão vibracional da amina primária, respectivamente (BANU; MEENAKSHI, 2017; MERLINE; VUKUSIC; ABDALA, 2013). As bandas em  $1655$ ,  $1555$ ,  $1469$ , e  $1439\text{ cm}^{-1}$  pertencem ao alongamento das ligações  $\text{C}=\text{N}$  presentes no anel de 1,3,5 triazina da melamina (ALI; MOHAMMED; HIMDAN, 2013; WANG et al., 2016). A banda em  $814\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à flexão vibracional do anel em 1,3,5-triazina da melamina (MERLINE; VUKUSIC; ABDALA, 2013; MING et al., 2016). A banda localizada a  $1198\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento da ligação  $\text{C}-\text{N}$  na amina primária (WANG et al., 2016).

O espectro do polímero PMF, (Figura 9b), mostrou que a amina primária presente na melamina desapareceu, indicando a reação da melamina com o formaldeído na síntese do polímero PMF. A formação de banda larga a  $3336\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento dos grupos hidroxila e demonstra que a melamina e o formaldeído são reticulados no polímero PMF (BANU; MEENAKSHI, 2017). A banda em  $2956\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento das ligações de carbono primário, que está ausente na melamina pura e ocorre no PMF devido à reação entre a melamina e o formaldeído (BAL; ACAR; GÜÇLÜ, 2014). O alongamento da ligação do metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) é observado em  $1489\text{ cm}^{-1}$  (MING et al., 2016). A banda localizada em  $1155\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento das ligações de  $\text{CO}$  (CHEN et al., 2012), e a faixa a  $1061\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de alongamento dos grupos de éteres (MERLINE; VUKUSIC; ABDALA, 2013). As bandas localizadas a  $1565$ ,  $1489$ , e  $810\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibrações dos anéis melamínicos (MOU; LU; JIANG, 2016). A banda a  $1330\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação de estiramento simétrico das ligações  $\text{C}-\text{N}$  (SILVA et al., 2018).

A Figura 9c mostra o espectro do composto PMF-Si. A banda intensa e larga a  $3340\text{ cm}^{-1}$  deve-se à vibração de estiramento da ligação entre oxigênio e hidrogênio ( $\text{O}-\text{H}$ )

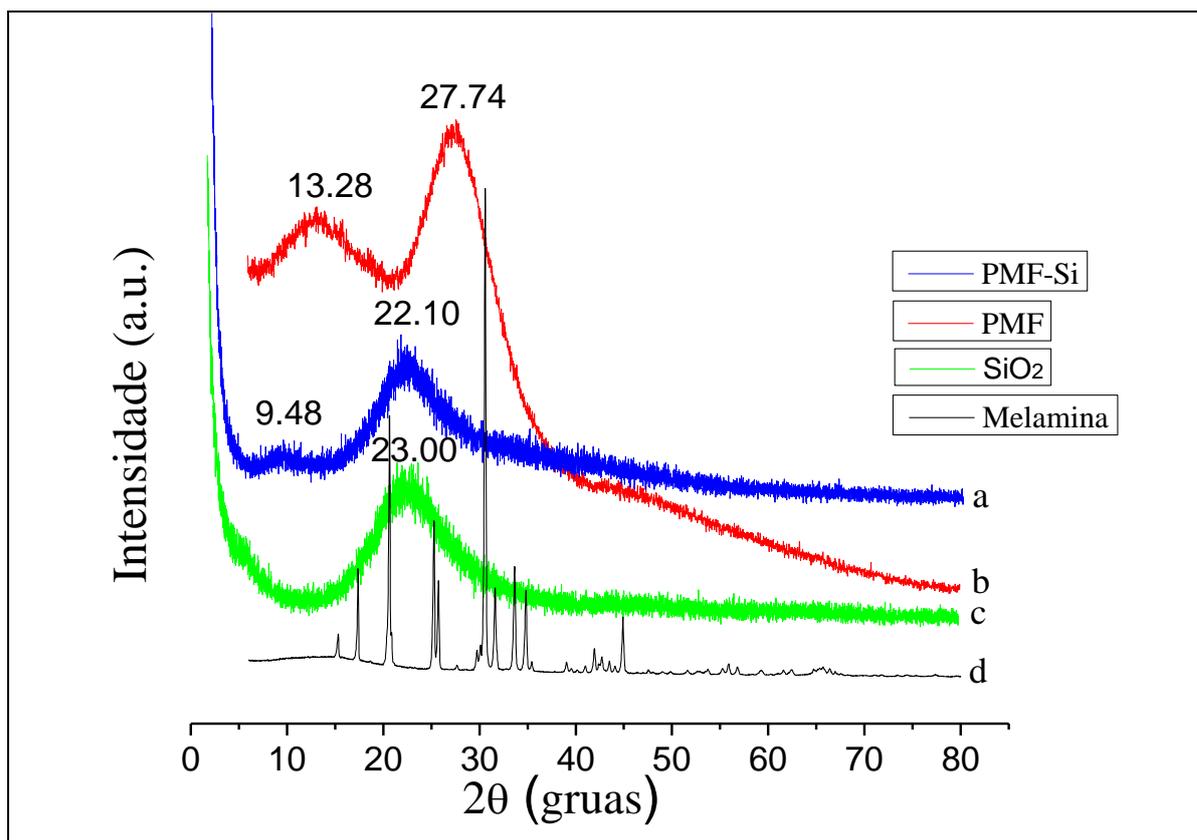
nos grupos hidroxila associados a estrutura composta do polímero de PMF-Si, e possivelmente também à presença de água residual, sendo uma consequência do seu elevado carácter hidrofílico (AHMED; AHMARUZZAMAN; BORDOLOI, 2015). Além disso, o composto apresenta grupos de silanois livres e encapsulados devido à incorporação de Si-NPs no PMF. A banda em  $2943\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico da ligação entre carbono e hidrogênio (C-H) (BAL; ACAR; GÜÇLÜ, 2014; BANU; MEENAKSHI, 2017). A banda em  $1565\text{ cm}^{-1}$  no espectro do PMF é atribuída à vibração dos anéis de melamina, e o seu deslocamento para  $1571\text{ cm}^{-1}$  no espectro do PMF-Si revela uma interação entre grupos silanois da sílica e anéis de estrutura dos metilóis no PMF (MOU; LU; JIANG, 2016). A faixa a  $1050\text{ cm}^{-1}$  resulta do alongamento C-O do glicol, demonstrando a presença de grupos OH provenientes da glicerina (BORIN; POPPI, 2005). A banda em  $924\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento assimétrico dos grupos Si-OH, as bandas a  $1111\text{ cm}^{-1}$  e  $786\text{ cm}^{-1}$  indicam estiramento simétrico, enquanto a banda em  $471\text{ cm}^{-1}$  indica estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si e O-Si-O, respectivamente. Estes grupos estão presentes nas nanopartículas de sílica pertencente no composto de PMF-Si. Estes grupos são contribuintes da propriedade hidrofílica do hidrogel, demonstrando a formação bem sucedida do hidrogel PMF-Si (CUI et al., 2011; DURAIA et al., 2010; MOKRINI et al., 2010; PRADO; PADILHA, 2005).

#### 4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 10 mostra os difratogramas adquiridos para melamina,  $\text{SiO}_2$ , PMF, e hidrogel PMF-Si no intervalo  $2\theta$  variando de  $6$  a  $80^\circ$ . O difratograma da melamina (Figura 10d) apresentou um perfil cristalino bem definido com picos entre  $15^\circ$  e  $45^\circ$ . Os picos fundados a  $17,4^\circ$ ,  $20,6^\circ$ ,  $25,3^\circ$ ,  $30,6^\circ$ ,  $31,6^\circ$ ,  $33,6^\circ$ ,  $34,8^\circ$ , e  $44,9^\circ$  seguem a literatura, correspondendo ao perfil cristalográfico da melamina (ZHANG et al., 2013). Em oposição, o PMF (Figura 10b)

apresentou uma estrutura amorfa, indicando não haver contribuição cristalina de melamina na estrutura polimérica do PMF.

Figura 10 - Difratomogramas de raios-X das amostras de: a) PMF-Si, b) PMF, c) SiO<sub>2</sub> e d) melamina.



Fonte: Autoria própria (2021).

O PMF mostrou dois picos típicos, proeminentes, localizados a 13,28° e 27,74°, indicando que a melamina reagiu com o formaldeído para formar monómeros metilóis e, consequentemente, a estrutura do polímero PMF (BANU; MEENAKSHI, 2017).

A sílica purificada (Figura 10c) exibiu uma estrutura amorfa típica com um pico distinto centrado a 23,00° (MUSIC; FILIPOVIC-VINCEKOVIC; SEKOVENIC, 2011; YU; HUANG; SHI, 2014). O hidrogel PMF-Si (Figura 10a), também, exibiu um perfil amorfo e não apresentava o pico central a 27,74°, como aconteceu com o PMF. Então, a estrutura

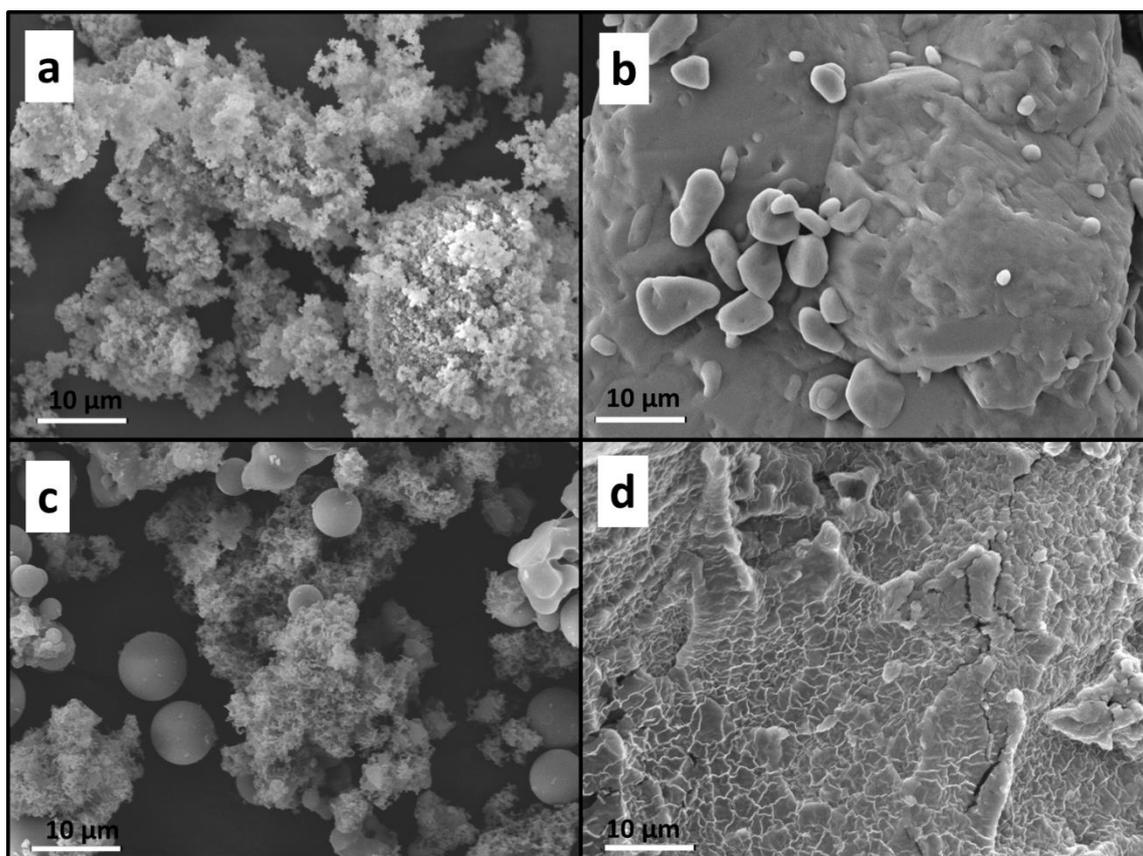
composta de PMF-Si é dependente da adição de sílica amorfa. O hidrogel PMF-Si mostrou dois novos picos centrados a  $9,48^\circ$  e  $22,10^\circ$  devido às interações entre o polímero PMF e as nanopartículas de sílica (Si-NPs). O pico centrado a  $9,48^\circ$  deve ser atribuído ao deslocamento do pico atribuído ao PMF centrado a  $13,28^\circ$ . Isso indica que a mesma situação pode ter ocorrido com o pico centrado a  $22,10^\circ$  atribuído ao composto PMF-Si, contribuindo a partir de picos relacionados com a sílica e o PMF, localizados a  $23^\circ$  e  $27,74^\circ$ , respectivamente. Nota-se que uma alteração significativa na morfologia do PMF ocorre quando as Si-NPs são incorporados na sua estrutura. Esta alteração é responsável pelo aumento da capacidade de absorção de água no hidrogel PMF-Si.

#### 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

O estudo morfológico dos compostos sintetizados neste trabalho foram realizados por meio de técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de se obter uma visão da estrutura morfológica dos materiais sintetizados. Na Figura 11 são apresentadas imagens de MEV da sílica, da melamina pura, do polímero (PMF), e hidrogel seco (PMF-Si). Todas as imagens de MEV na Figura 11 estão na escala de  $10\ \mu\text{m}$ . Na Figura 11a é apresentada a imagem dos precipitados de sílica purificada que apresentam uma aparência morfológica semelhante à da couve-flor, representando um material amorfo, em concordância com o espectro do DRX mostrado na Figura 10c. O perfil da sílica amorfa também foi verificado em outros estudos (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018; SUCHÝ et al., 2009). A Figura 11b mostra a morfologia da melamina que consiste em aglomerados cristalinos de cor branca em estado sólido a  $25\ ^\circ\text{C}$  (MING et al., 2016; SUCHÝ et al., 2009). A Figura 11c mostra a morfologia do PMF com uma estrutura porosa semelhante a uma esponja. Esta disposição é semelhante às imagens de PMF obtidas por Schwarz e Weber na síntese de polímero melamina-formaldeído (SCHWARZ; WEBER, 2015). Em oposição, a Figura 11d demonstra

que o hidrogel seco de PMF-Si apresenta uma estrutura distinta em comparação com os seus precursores e assemelha-se a favos de mel desidratados, isso se deve ao fato de que a estrutura perdeu bastante água, por volta de 92%. Os espaços vazios são receptáculos que podem ser reidratados quando o material for submetido a meio aquoso.

Figura 11 – (a) sílica, (b) melamina pura, (c) PMF e d) hidrogel seco PMF-Si.



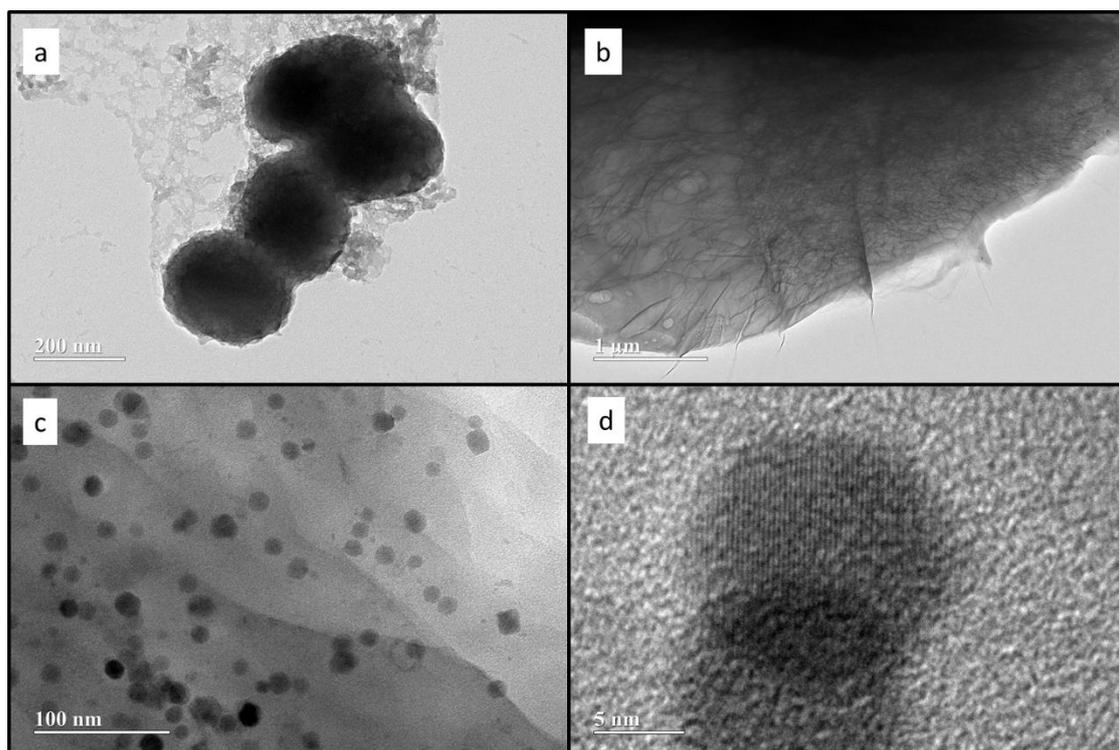
Fonte: Autoria própria (2021).

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRASMISSÃO - MET

As imagens de MET demonstraram que o composto PMF-Si é constituído por fibras e Si-NPs responsáveis por uma melhor capacidade de retenção de água. A Figura 12 mostra imagens obtidas de MET para sílica (Figura 12a) pura e o hidrogel (PMF-Si) seco (Figuras 12b, 12c e 12d). As micropartículas de sílica (Figura 12a) estão interligadas e formam um

aglomerado alongado devido à sua elevada superfície ativa e elevada densidade de grupos de silanóis, o que é típico de sílica amorfa, de acordo com os resultados apontados em outros estudos, em que as micropartículas de sílica apresentaram um diâmetro de cerca de  $\sim 0,45 \mu\text{m}$ . (CHEN et al., 2017).

Figura 12 – (a) sílica pura, (b) e (c) PMF-Si desidratado, e (d) Si-NPs presentes no PMF-Si.

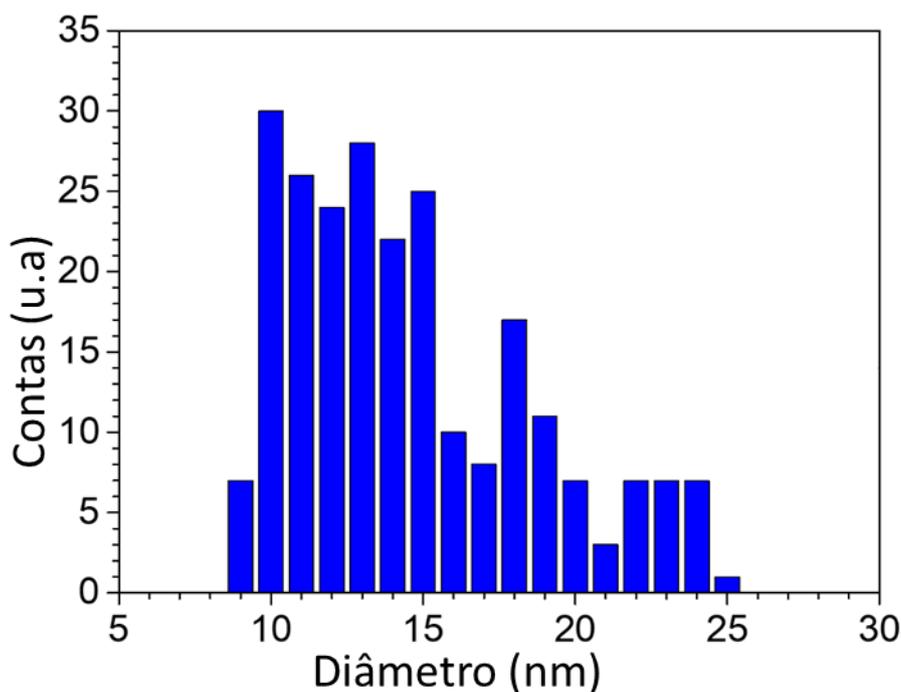


Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 12b na escala de  $1 \mu\text{m}$  mostra a desidratada e fibrosa do PMF presente no hidrogel, esta estrutura 3D é responsável pela sustentação da massa de água presente no hidrogel (BANIASADI et al., 2021). O processo de desidratação do hidrogel PMF-Si mostra um aspecto denso de fibras (Figura 12b), bem como as ligações cruzada que também caracterizam o PMF presente no hidrogel. Na mesma figura podem ser notado que as fibras estão espaçadas no compósito seco onde grandes quantidades de água podem ser confinadas por hidratação. Na região central da mesma imagem, as fibras estão próximas umas das

outras, apresentando uma área onde uma grande quantidade de água foi removida do compósito. A Figura 12c mostra o hidrogel recheado de nanopartículas de sílica, as Si-NPs encontram-se distribuídas homogêneas dentro da matriz de PMF. A presença de Si-NPs não aglomerados e bem distribuídos dentro do composto PMF-Si contribui para alcançar uma melhor estabilidade e capacidade de absorção de água pelo hidrogel. A baixa concentração das Si-NPs evitou a aglomeração de partículas, sendo um resultado positivo para o hidrogel PMF-Si (SCHWARZ; WEBER, 2015). A partir da Figura 12c, foi possível estimar o diâmetro Si-NPs utilizando o software ImageJ. Estas apresentaram um diâmetro médio entre 10 a 15 nm, como mostra o gráfico (Figura 13) que traz a distribuição média do diâmetro das nanopartículas. A Figura 12d mostra a imagem de uma nanopartícula de sílica com valores médios entre 10 e 15 nm, isto está em concordância com os valores encontrados pelo tratamento da imagem no software ImageJ.

Figura 13 - Distribuição do diâmetro das Si-NPs sobre o composto PMF-Si.



Fonte: Autoria própria (2021).

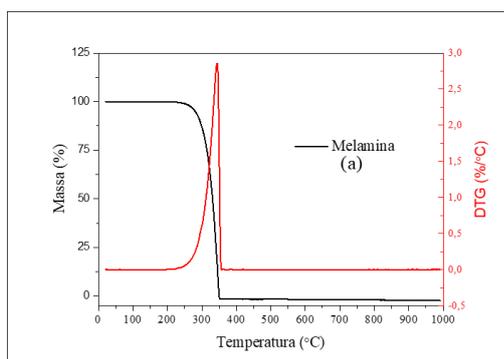
#### 4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA –TG E DTG

Na Figura 14 observa-se as curvas TG e DTG da melamina, do PMF, da SiO<sub>2</sub> amorfo, e do hidrogel PMF- Si. Na Figura 14a, é evidenciado o perfil termogravimétrico da melamina com um evento único situado entre 220 °C a 356 °C, sem qualquer resíduo remanescente, consistente com a literatura (HAN et al., 2020), que corresponde à decomposição da melamina.

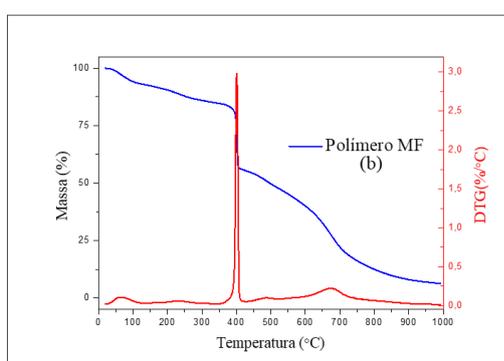
As curvas TG e DTG da Figura 14b exibiram três eventos relacionados com as propriedades térmicas do PMF. O primeiro evento ocorreu entre 29 °C e 325 °C associado à desidratação do material e à decomposição de pequenas moléculas precursoras da síntese do PMF. O segundo evento ocorreu entre 362 °C e 416 °C, demonstrando que o PMF sofreu decomposição de estruturas morfológicas menos densas, tais como os fragmentos de PMF incorporado na superfície das fibras. O evento entre 420 °C e 935 °C é atribuído à decomposição da estrutura mais compacta do PMF e das fibras mais espessas. Os 10% da massa residual da decomposição do PMF são compostos por cinzas de carbono (BAL; ACAR; GÜÇLÜ, 2014).

As curvas TG e DTG da sílica, Figura 14c, revelaram dois eventos relevantes, parcialmente sobrepostos. O primeiro evento localizado entre 48 °C e 115 °C é atribuído à desidratação da sílica, seguido de um segundo evento relacionado com a decomposição térmica de compostos orgânicos residuais, por exemplo, ácido acético, utilizado na síntese da sílica, que se estende até ~660 °C. O elevado teor residual (~87%) corresponde à sílica livre de água e de matéria orgânica.

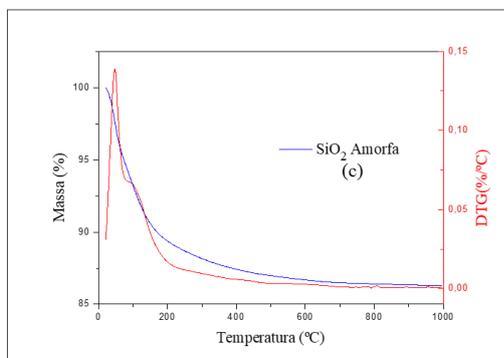
A Figura 14d apresenta as curvas TG e DTG do hidrogel seco contendo composto de PMF-Si. A curva revela a ocorrência de quatro eventos relevantes associados à desidratação do composto e à sua decomposição térmica. O primeiro evento localizado entre as temperaturas de 43 °C a 126 °C é atribuído ao processo de desidratação com uma perda de massa de ~10%.

Figura 14 - TG e DTG a) Melamina, b) Polímero MF, c) SiO<sub>2</sub> e d) Hidrogel PMF-Si.

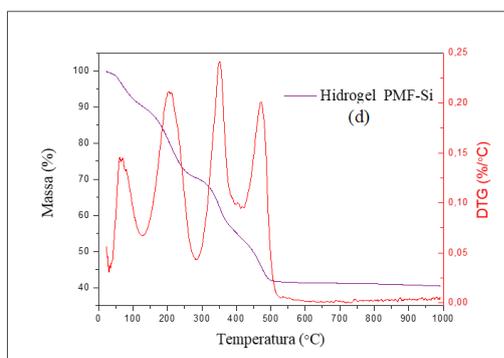
Amostra	T °C	m %	Resíduo %
Melamina	220 – 356	100	0



Amostra	T °C	m %	T °C	m %	T °C	m %	Resíduo %
PMF	29 – 325	14	362 – 416	28	420 – 935	48	10



Amostra	T °C	m %	T °C	m %	Resíduo %
SiO <sub>2</sub>	48-115	8	115-660	5	87



Amostra	T °C	m %	T °C	m %	T °C	m %	T °C	m %	Resíduo %
PMF-Si	43-126	10	126-282	20	282-418	17	418-525	11	42

Fonte: Autoria própria (2021).

O segundo evento entre 126 °C e 282 °C apresenta uma perda de massa de ~20% e corresponde aos compostos orgânicos da síntese de sílica. O terceiro evento ocorreu entre 282 °C e 418 °C, atribuído à evaporação da glicerina, que tem um ponto de ebulição de 290 °C e fragmentos do polímero PMF que estão dispostos na superfície da fibra mais densa, este evento apresentou uma porcentagem de perda de massa de cerca de ~17%. O quarto e último evento ocorreu entre 418 °C e 525 °C, atribuído à decomposição térmica das fibras do PMF, que apresenta uma perda de massa de ~11%. O resíduo da decomposição composta de PMF-Si deve-se às nanopartículas de sílica e à matéria orgânica carbonizada, corresponde a ~42%.

Dos resultados aqui apresentados, é possível concluir que o composto de PMF-Si apresenta um comportamento térmico compatível com a sua composição, mostrando uma série de eventos térmicos associados ao conteúdo do hidrogel desidratado. As análises TG e DTG indicam que o composto PMF-Si é menos estável do que o PMF. Isto porque as fibras do composto de PMF-Si permitiram uma melhor dispersão do material e, possivelmente, devido à segregação de fibras espessas em fibras mais finas enquanto o composto é hidratado. Além disso, a presença de Si-NPs favoreceu a dispersão das fibras de PMF, beneficiando a estabilidade do hidrogel.

#### 4.6 RESULTADOS DA DESIDRATAÇÃO E REIDRATAÇÃO DO HIDROGEL

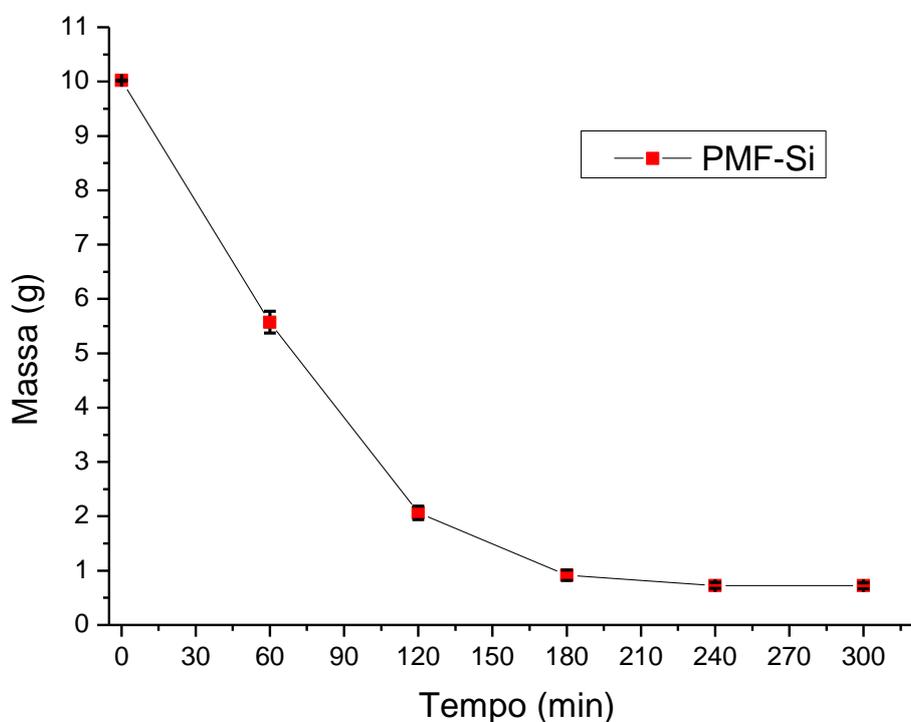
Os testes de desidratação, na temperatura de 65 °C, mostraram que as duas primeiras horas acarretam as maiores perdas de água, representando uma diminuição do teor de água de aproximadamente 80%, como se pode ver na Figura 15.

Tabela 1- Resultados dos experimento de desidratação e reidratação do hidrogel PMF-Si.

<b>Desidratação</b>	<b>70%</b>	<b>75%</b>	<b>80%</b>	<b>85%</b>	<b>90%</b>
<b>Reidratação</b>	100 %	85%	60%	40%	28%

Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 15- Desidratação do hidrogel PMF-Si em temperatura fixa de 65 °C em ciclos de tempos de 60 min. A massa inicial  $\cong$  10,00 g.



Fonte: Autoria própria (2021).

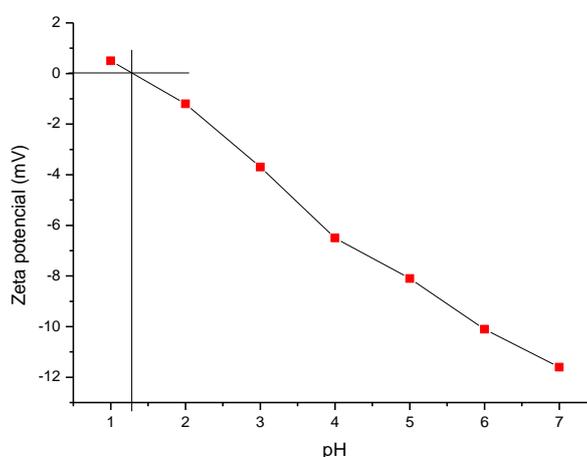
A massa inicial para cada teste de desidratação do hidrogel foi de aproximadamente 10 g, após a completa desidratação a massa final do material foi de aproximadamente 0,80 g após 4 h de aquecimento e permaneceu constante durante mais 1 h. O desempenho da reidratação afeta seriamente as propriedades do hidrogel, uma questão crítica nas suas aplicações práticas (SU et al., 2020). A tabela 2 apresenta os dados da desidratação e reidratação do hidrogel, este atinge a completa reidratação mesmo depois de atingir 70% de desidratação. A desidratação do hidrogel abaixo dos 70% mostrou também uma reidratação incompleta. Verifica-se que a perda de peso de água de até 70% garante que o hidrogel seja reidratado ao seu conteúdo original de água. Quando aumentamos a desidratação do hidrogel para 90%, a sua capacidade de reidratação diminui consideravelmente, podendo recuperar

apenas 28% da massa de água perdida na desidratação. O sucesso na reidratação do hidrogel quando este perde até 70% da sua massa de água, deve-se às suas excelentes propriedades hidrofílicas. A reidratação é possível porque os grupos silanóis ( $2\equiv\text{Si}-\text{OH} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$ ) e hidroxila (-OH) estão presentes na superfície composta do PMF-Si e entre a sua estrutura de mesoporos (Figura 11c), permitindo ao hidrogel recuperar a maior parte do volume original de água através do efeito de retorno (ZHAO et al., 2020). A consequência prática da reidratação fácil do hidrogel é atribuída ao estabilizador Si-NPs adsorvido na estrutura do PMF-Si e da rede 3D do polímero PMF estruturante do hidrogel.

#### 4.7 POTENCIAL ZETA

O Potencial zeta do composto, localiza-se no  $\text{pH} = 1,22$ , como mostrado na Figura 16. Em  $\text{pH}$  abaixo do potencial zeta, a superfície composta é carregada positivamente, e em  $\text{pH}$  superior ao potencial zeta, a superfície composta é carregada negativamente (MISHRA; PATRA; DAS, 2020).

Figura 16 - Potencial zeta do PMF-Si. Concentração das soluções (1% p/v), o  $\text{pH}$  foi variado de 1-7 na temperatura de 25 °C.

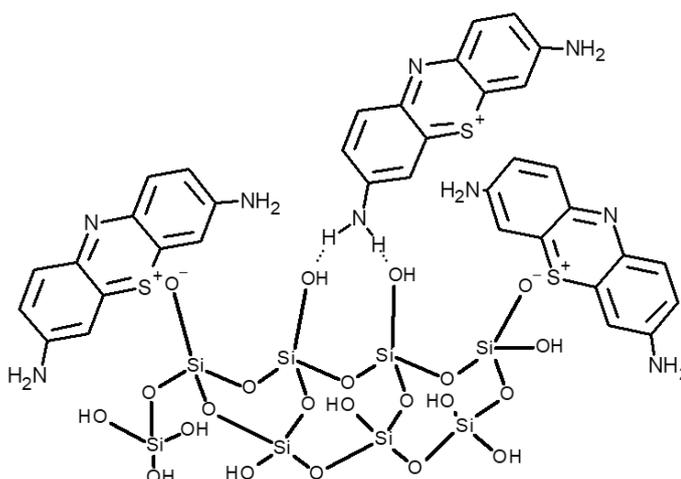


Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com o gráfico do potencial zeta (Figura 16), o hidrogel PMF-Si demonstra uma capacidade de adsorção do MB reduzida quando o pH é inferior ao potencial zeta, e isto deve-se ao fato do material apresentar sua superfície carregada positivamente quando o pH é inferior a 1,22. No entanto, quando o pH é superior a 1,22, a superfície composta do PMF-Si torna-se negativa e a atração eletrostática entre a superfície do material e o corante catiônico azul de metileno ocorre mais facilmente. A adsorção por ponte de hidrogênio com grupos hidroxilas do polímero PMF ou grupos silanóis das Si-NPs, justifica que, mesmo com pH inferior ao potencial zeta, o PMF-Si apresenta processo de adsorção do corante. O mecanismo de adsorção MB nas Si-NPs ocorre por forças eletrostáticas e interações de ponte de hidrogênio nos grupos silanóis (Figura 17) (SEN; BARISIK, 2019; YAKIN; BARISIK; SEN, 2020), uma vez que o MB é carregado positivamente e tem grupos amins (Figura 17) (DOTTO et al., 2015; MISHRA; PRATA; DAS, 2021).

Na Figura 17 pode é apresentado um esquema da adsorção do MB nas Si-NPs. O modelo mostra a interação interfacial resultante das atrações de carga dos grupos silanolato (Si-O<sup>-</sup>) derivados do silicato de sódio com o corante MB, bem como as interações de ponte de hidrogênio nos grupos silanóis (Si-OH) com o grupo amina do MB.

Figura 17 – Mecanismo proposto para as interações do MB com a Si-NPs.



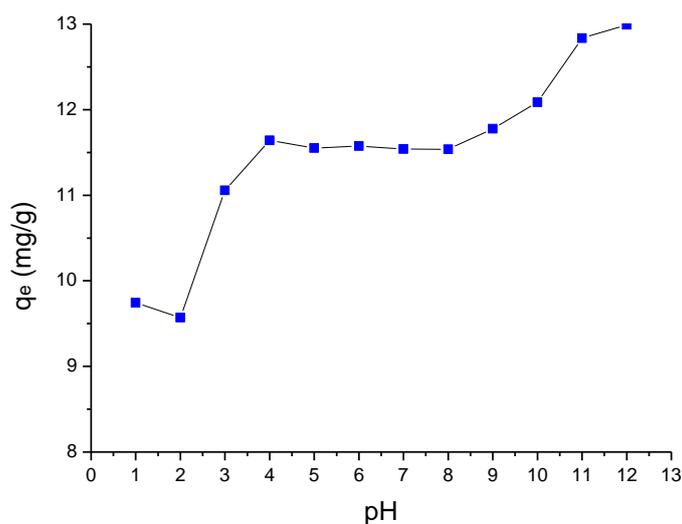
Fonte: Autoria própria usando o programa ChemSketch (2021).

## 4.8 REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

### 4.8.1 Influência do pH na superfície do material

A adsorção do MB é afetada pela variação do pH (PAL et al., 2012). O corante azul de metileno é catiônico em solução aquosa (Figura 17), o seu grau de adsorção é influenciado pela carga superficial do adsorvente, e a superfície do adsorvente tem sua carga modificada de acordo com a variação do pH do meio (ALUIGI et al., 2014).

Figura 18 - Adsorção do Azul de Metileno em PMF-Si com variação de pH. Concentração do azul de metileno 50 mg/L, temperatura ambiente ( $\pm 25$  °C) e velocidade de agitação de 180 rpm.



Fonte: Autoria própria (2021).

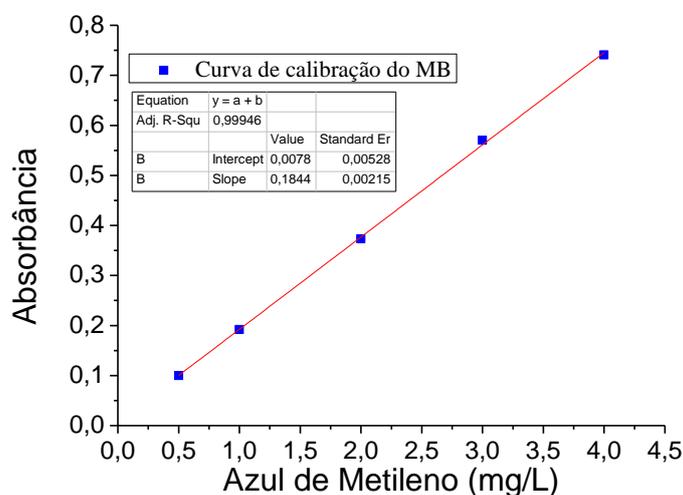
O pH pode causar alterações nos locais ativos do adsorvente e modificações na carga superficial do mesmo (YAN et al., 2015). A capacidade de adsorção de MB em PMF-Si aumentou em pH superior a 2, concordando com o potencial zeta (Figura 16), e atingiu estabilidade entre pH = 4 e pH = 9 (Figura 18). Nos compostos a base de sílica, em pH superior a 9, há um aumento da capacidade de adsorção de MB, porém em pH superior a 11

o corante MB começa a sofrer degradação, portanto os dados da adsorção do MB pelo PMF-Si em pH superior a 11 é incerto (MAGLIANO; PANDOLFELLI; CARLOS, 2010).

#### 4.8.2 Adsorção do corante azul de metileno

A curva de calibração das amostras contendo diferentes concentrações de corantes MB no hidrogel é mostrada na Figura 19. Uma correlação linear entre a absorção das amostras e a concentração residual do MB no hidrogel é representada pela equação  $y = 0,1844x + 0,0078$ , com um fator de correlação,  $R^2 = 0,99946$ . A calibração permitiu calcular as concentrações finais do corante MB usando a equação acima mencionada.

Figura 19 - Curva de calibração para adsorção do azul de metileno, temperatura ( $\pm 25$  °C),  
pH = 5,5.



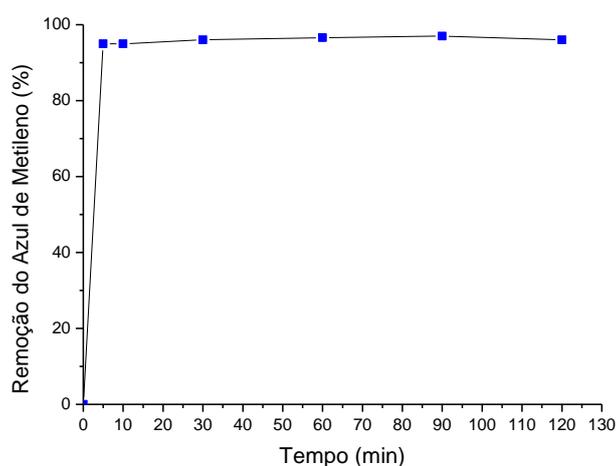
Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 20 é apresentado o tempo de contato em relação à porcentagem de remoção do corante MB pelo hidrogel PMF-Si. A curva indica uma interação rápida entre o corante

MB e o hidrogel, uma vez que, com um curto tempo de 5 min de contato, houve uma porcentagem de 96% de remoção do corante MB.

Embora permita uma pequena remoção adicional após 90 min, seu aumento não é significativo. Assim, para os testes da capacidade máxima de adsorção do MB pelo hidrogel, pode ser considerado um tempo de 10 min. Um curto tempo de adsorção para a remoção do corante MB pelo PMF-Si é um resultado relevante, visto que a elevada porcentagem de remoção do corante com um curto tempo de adsorção, torna a remoção do corante MB pelo hidrogel PMF-Si, um método versátil para aplicações práticas.

Figura 20 - Cinética de adsorção do Azul de Metileno em PMF-Si. Concentração do azul de metileno 50 mg/L, temperatura ambiente ( $\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), pH = 5,5 e velocidade de agitação de 180 rpm.



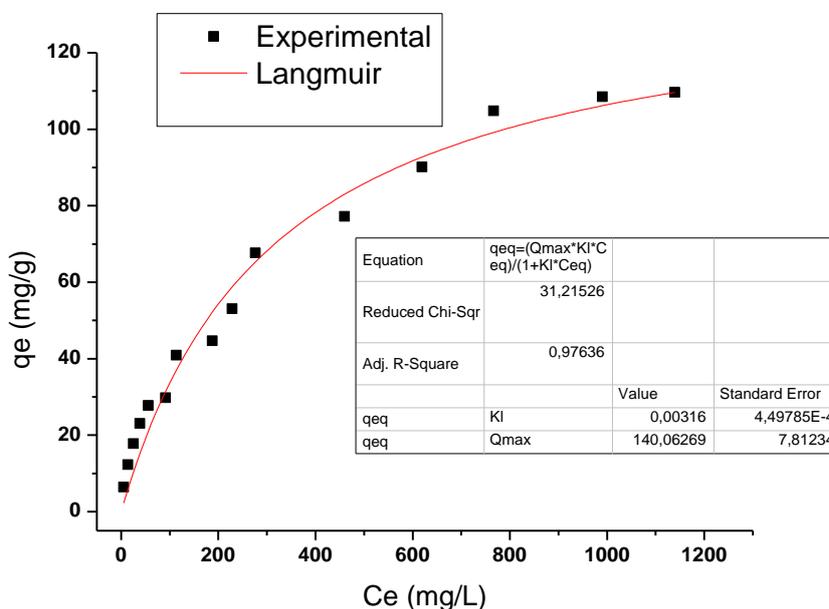
Fonte: Autoria própria (2021).

O modelo de Langmuir foi utilizado para se adaptar à análise dos dados de adsorção do corante MB em contato com o PMF-Si. Este modelo compreende um número definido de locais ativos e a ocorrência de adsorção em monocamada sobre uma superfície homogênea (LIU et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2014). A isotérmica apresentada na Figura 21 segue o modelo de adsorção de Langmuir. A forma da curva indica ausência de competição entre o

solvente e o adsorvente, o que significa que o hidrogel PMF-Si é um potencial adsorvente de corante MB.

A curva de adsorção (Figura 21) revela que o hidrogel tem uma capacidade máxima de adsorção para o corante MB de cerca de 140 mg/g e uma constante de Langmuir ( $K_L$ ) de  $3,16 \times 10^{-3}$  L/mg. O valor calculado da capacidade de adsorção de corantes MB é superior aos indicados por outros materiais tais como: cascas de arroz (~40 mg/g) (VADIVELAN; VASANTH KUMAR, 2005), argila (~72 mg/g) (MOUNI et al., 2018), resíduos de carvão ativado (~15 mg/g) (MISHRA; PRATA; DAS, 2021), MCM-41/sulfato de condroitina híbrido com Hidrogel (~123 mg/g) (VEREGUE et al., 2020), hidrogel de álcool polivinílico/ácido acrílico/ácido poli-4-estireno sulfônico (~131 mg/g) (AZADY et al., 2020).

Figura 21 -Isoterma de adsorção do adsorvato azul de metileno, modelo experimental e teórico. Concentração inicial do azul de metileno variando 50 mg/L a 2000 mg/L, temperatura ambiente ( $\pm 25$  °C), pH = 5,5 e velocidade de agitação de 180 rpm.



Fonte: Autoria própria (2021)

O resultado da adsorção do MB pelo PMF-Si, foi comparado, também, com alguns materiais que utilizaram melamina como constituinte de sua síntese, por exemplo tem-se a

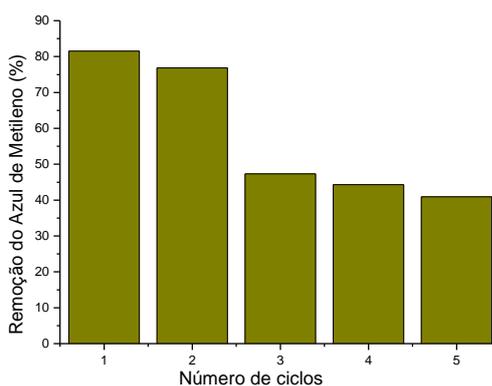
folha nanométrica de carbono dopado com nitrogênio que usou a melamina como ponto de nitrogênio, apresentou a capacidade de 348,2 mg/g para adsorção do MB (REN et al., 2021), este material apresenta carbono dopado que já é um constituinte com grande superfície de contato. Para o composto p-metil-anisol com melamina polimerizada com formaldeído 37% (p/v), a capacidade máxima de adsorção foi de 59 mg/g (HAMUD, 2014), tal material apresenta em sua constituição o polímero PMF como o PMF-Si. Um exemplo de grande relevância é o material tipo hidrogel PMF-Si sintetizado por Schwarz e Weber, este exibiu uma capacidade de adsorção para o corante MB de ~812 mg/g, no entanto os autores utilizaram Si-NPs comerciais (SCHWARZ; WEBER, 2017), este fato agregou custo ao material sintetizado. No nosso estudo, as Si-NPs foram formados no processo de síntese do hidrogel a partir de silicato de sódio comercial. A superfície hidroxilada do composto PMF-Si fornecido por grupos silanatos e silanois foram responsáveis pela forte interação entre o hidrogel e as moléculas do corante MB. Por conseguinte, o hidrogel de PMF-Si para a remoção do corante MB deve ser encorajado, uma vez que é uma estratégia eficaz e de baixo custo.

#### 4.9 AVALIAÇÃO DA REUTILIZAÇÃO DE HIDROGEL PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

A Figura 22 mostra a capacidade de adsorção do hidrogel para o corante MB, após sucessivos ciclos de reutilização. O processo de remoção de MB da superfície do hidrogel de PMF-Si, ocorre pela adição de solução de 1,0 mol/L HCl, seguida de várias lavagens com água deionizada até que o material alcance o  $\text{pH} \cong 6$ ; para que o material volte a receber uma nova solução de MB para então ser testada a porcentagem de remoção do corante. A estratégia de baixar o pH para remover MB da superfície do PMF-Si é adotada porque, para valores de pH abaixo do potencial zeta ( $\text{pH} = 1,22$ ), ocorre a dessorção da maioria das moléculas de

MB. A Figura 22 mostra que a capacidade de adsorção de PMF-Si diminuiu gradualmente de 92% para 42% após 5 ciclos de adsorção. Isso ocorre porque o processo de lavagem do material com a solução de HCl promove a diminuição da capacidade de adsorção. O baixo pH promove uma redução na densidade de carga negativa da superfície de sílica, tornando o material menos adsorvente de MB (MAGLIANO; PANDOLFELLI; CARLOS, 2010). Outro fator a ser levado em consideração é a perda de massa do adsorvente ocasionada pelas sucessivas lavagens com água deionizada.

Figura 22 – Resultado do testes de reuso de hidrogel na adsorção do corante Azul de Metileno. Massa do hidrogel 1,0 g, volume de 10,0 mL de solução do corante, concentração 50,0 mg/L, à temperatura aproximada de 25 °C.



Fonte: Autoria própria (2021)

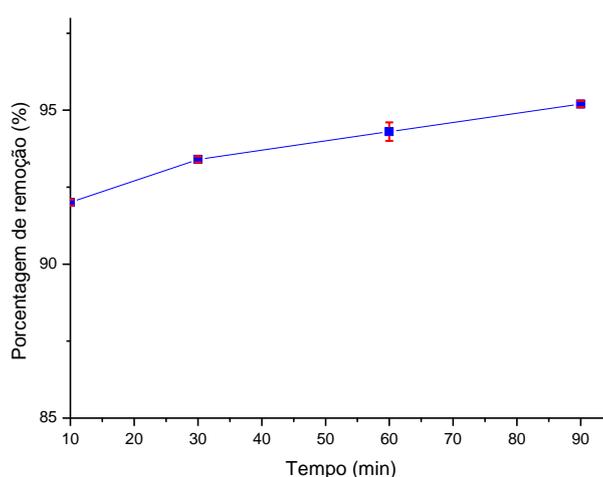
Portanto, a indicação da utilização de PMF-Si hidrogel para a remoção do MB é uma alternativa viável, uma vez que os materiais têm um baixo custo e a síntese é simplificada.

## 4.10 REMOÇÃO DE FERRO E NITROGÊNIO AMONÍACAL EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

### 4.10.1 Cinética a adsorção do ferro

O estudo de tempo para a remoção do ferro pelo hidrogel PMF-Si foi realizado de maneira univariada em solução de  $\text{FeCl}_3$  nos tempos de 10, 30, 60 e 90 minutos, os resultados encontram-se no gráfico da Figura 23. O gráfico mostra que no tempo de 10 min o adsorvente já havia removido 92 % do  $\text{Fe}^{3+}$ , a porcentagem aumentou para valores próximos a 93 % em 30 min. Nos tempos de 60 min e 90 min a adsorção do ferro pelo adsorvente apresentou um leve aumento. Para os testes de adsorção do ferro no chorume foi utilizado um tempo de 30 min, visto que, tempos superiores a 30 min no tratamento de chorume torna o processo inviável economicamente, além de que o aumento do tempo de contato, após os 30 min, não apresentou significativo aumento na porcentagem de remoção de ferro pelo PMF-Si.

Figura 23 - Cinética de remoção do  $\text{Fe}^{3+}$  pelo PMF-Si. Foi utilizado uma massa de 10,0 g do adsorvente hidratado no volume de 100 mL com concentração 7 ppm de  $\text{Fe}^{3+}$ . Temperatura de 25 °C.



Fonte: Autoria própria (2021).

#### 4.10.2 Remoção de ferro e nitrogênio amoniacal em chorume de aterro sanitário

O crescimento populacional ocasionou um aumento na produção de resíduos sólidos, e esta problemática requer uma gestão adequada (YI; JANG; AN, 2018). O chorume produzido nos aterros sanitários, deve ser continuamente recolhido e eliminado. Para tal feito é necessário um tratamento adequado do chorume antes de devolvê-lo para o ambiente, a fim de não causar contaminação das água subterrâneas (HUDA et al., 2017). O descarte inadequado de objetos a base de ferro, como: pregos, arames, vergalhões lâminas, dentre outro, tem ocasionado o aumento na concentração de ferro no chorume (OPPONG-ANANE et al., 2018). Dentre os possíveis problemas ambientais causados pelo ferro presentes em águas estão: deposição, incrustação, aparecimento de bactérias ferruginosas nocivas ao meio ambiente, além de tóxico aos seres vivos se ingerido em quantidade elevada (HIJAZI et al., 2020; REHMAN; SAJID; AKASH, 2018). Os resultados da remoção de ferro e nitrogênio amoniacal em chorume do aterro sanitário da cidade de Teresina-PI estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 -Remoção de ferro e nitrogênio amoniacal em chorume. Massa de 10,0 g do hidrogel hidratado para 100 mL de chorume, na Temperatura de 25 °C.

<b>Analito</b>	<b>Remoção (%)</b>
Ferro	70,9 ± 2,8
N-amoniacal	55,0 ± 2,2

Fonte: Autoria própria (2021).

A amostra de chorume foi coletada na lagoa do aterro sanitário na cidade de Teresina-PI, e apresentou uma concentração de ferro de 14,5 ppm. A remoção de 70,9 % de ferro da mostra coletada é um resultado satisfatório, visto que o resíduo de ferro é de aproximadamente 4,35 ppm. Esse valor está em acordo com o valor máximo de 15 ppm

estabelecido pela resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, 2011, que em seu art. 16 versa sobre as condições e padrões previstos para lançamento de efluentes no meio ambiente. Ao compararmos a remoção de ferro proveniente da solução sintética de  $\text{FeCl}_3$  com a remoção do ferro proveniente do chorume, notamos que a porcentagem de remoção do ferro na solução de  $\text{FeCl}_3$  é superior a do Chorume. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que, o chorume é uma matriz complexa, contendo vários contaminantes, dentre eles outros metais que competiram com o ferro na superfície do PMF-Si. Assim sendo, a adsorção do ferro pelo PMF-Si foi inibida pela competição com outros elementos presentes. Esse efeito de diminuição da adsorção pela presença de outras espécies acontece quando a presença de dois ou mais solutos na mistura exercem interferência negativa na adsorção de determinada espécie, o que promove a diminuição da capacidade de adsorção do material (DE MELO et al., 2009).

Outro poluente contido no chorume é o nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), este é um dos principais poluentes introduzidos em águas naturais proveniente de águas industriais, domésticas, agrícolas e de aterro sanitário (HASANOGLU et al., 2010). A descarte de amônio no meio ambiente constitui uma grave ameaça à vida aquática e à saúde humana pelo consumo de frutos do mar (KARRI; SAHU; CHIMMIRI, 2018). Assim sendo a remoção destes poluentes das águas residuais é de extrema importância.

Tradicionalmente, o nitrogênio amoniacal presente nas águas é removido por uma variedade de processos biológicos de remoção que envolve nitrificação e desnitrificação; por oxidação anaeróbica, processo que demanda consumo energético (DARESTANI et al., 2017); ou por formação de complexo com metal pesado, porém nestes processos o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) necessita ser previamente convertido para amônia ( $\text{NH}_3$ ) (PENG et al., 2017). Neste trabalho o teste de remoção de amônio pelo hidrogel PMF-Si, em chorume de aterro sanitário com concentração de amônio superior a 100 ppm, esse valor é cerca de 5 vezes do valor máximo

permitido de 20 ppm pelo CONAMA, apresentou um remoção de  $\cong 55,0\%$ . Em alguns trabalhos como o de Peng e colaboradores, 2017 (PENG et al., 2017) a porcentagem de amônia removida de uma solução sintética, cuja concentração inicial de  $\cong 180$  ppm é de  $\cong 90\%$ . Neste experimento o autor converteu amônio em amônia e promoveu a complexação com íon cobre. Hasanoglu e colaboradores, 2010 (HASANOGLU et al., 2010) obtiveram uma remoção de  $\cong 90\%$ , após 150 min, de uma solução 400 ppm de amônia, para tal feito os autores utilizaram membranas hidrofóbica fibrosa acoplado ao sistema ácido de conversão do íon amônio em amônia. Este processo demanda gastos energéticos (DARESTANI et al., 2017). O material PMF-Si apresenta menor taxa de remoção de nitrogênio amoniacal do que os exemplos aqui citados, no entanto o método utilizado aqui foi simples e direto, não necessitando de processos químicos preliminares, de grandes gastos energéticos ou tempo. Assim sendo, o hidrogel PMF-Si apresenta propriedades promissora para remoção de nitrogênio amoniacal em chorume de aterro sanitário.

**CAPITULO 5**

**CONCLUSÕES**

## 5 CONCLUSÕES

A síntese do hidrogel PMF-Si com propriedades promissoras para aplicações, tais como, adsorvente de corantes e adsorvente de metal, foi bem-sucedida.

As análises térmicas apontaram que o compósito PMF-Si apresenta uma estrutura estável com fases de decomposição bem definidas.

As Si-NPs foram obtidas a partir de silicato de sódio purificado e exibiram propriedades semelhantes aos Si-NPs comerciais, tornando este estudo uma alternativa para a preparação de Si-NPs de qualidade e de baixo custo para o produção de hidrogel e apresentavam um diâmetro entre 10 e 15 nm mostrando-se relevantes na melhora da capacidade de absorção de água no hidrogel.

A hidratação intrínseca do composto de PMF-Si atingiu um máximo de 92 m/m % de água. A reidratação completa só é possível quando a perda da massa máxima de água atinge 70 m/m%.

A capacidade de adsorção do corante MB,  $q_{\max} = 140$  mg/g, foi superior a outros materiais utilizados rotineiramente para a remoção do corante MB, demonstrando que o hidrogel PMF-Si pode ser utilizado para remover o corante MB e possivelmente outros corantes.

Embora a capacidade de adsorção de PMF-Si tenha diminuído gradualmente de 92% para 42% após 5 ciclos de lavagem, o composto é de baixo custo, o que torna viável a sua utilização para a proposta de adsorção MB.

A remoção de ferro e nitrogênio amoniacal de chorume de aterro sanitário apresentou resultado que viabilizam o material a ser utilizado para tal fim.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar testes de remoção dos metais Zinco, Cobre e Níquel em chorume.
- Após resultados mais conclusivos da remoção de metais e N-amoniacoal, propor um mecanismo de adsorção do ferro e do N-amoniacoal.
- Otimizar a quantidade de melamina no hidrogel, com perspectivas de fins agrícolas.
- Investigar a aplicação do material como provável retardante de chamas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD EL-HAKIM, Y. M. et al. Melamine and curcumin enriched diets modulate the haemato-immune response, growth performance, oxidative stress, disease resistance, and cytokine production in oreochromis niloticus. **Aquatic Toxicology**, v. 220, n. October 2019, 2020.
- ABDELLAH, M. H. et al. Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO<sub>2</sub>/UV system enhanced by air sparging. **Alexandria Engineering Journal**, v. 57, n. 4, p. 3727–3735, 2018.
- AHMED, M. J. K.; AHMARUZZAMAN, M.; BORDOLOI, M. H. Novel Averrhoa carambola extract stabilized magnetite nanoparticles: A green synthesis route for the removal of chlorazol black e from wastewater. **RSC Advances**, v. 5, n. 91, p. 74645–74655, 2015.
- ALI, I. H.; MOHAMMED, Y. I.; HIMDAN, T. A. Melamine-Attapalgite And Attapalgite-Melamine- Formaldehyde Physical Interactions : Synthesis And Characterzation *الخالصة*. v. 24, n. 1, p. 105–114, 2013.
- ALUIGI, A. et al. Study of Methylene Blue adsorption on keratin nanofibrous membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 268, p. 156–165, 2014.
- AWADY, F. R. EL et al. Silver modified hydrophytes for heavy metal removal from different water resources. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 11, n. 6, p. 14555–14563, 2021.
- AZADY, M. A. R. et al. Preparation and Characterization of Gamma Radiation Assisted Poly-Vinyl Alcohol/Acrylic Acid/Poly-4-Styrene Sulphonic Acid Based Hydrogel: Application for Textile Dye Removal. **Journal of Polymers and the Environment**, n. 0123456789, 2020.
- BAGHERI, N. et al. Biodegradable macro-porous CMC-polyaniline hydrogel: synthesis, characterization and study of microbial elimination and sorption capacity of dyes from waste water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, n. August 2020, p. 123631, 2021.
- BAIRAGI, P. K.; VERMA, N. Electro-polymerized polyacrylamide nano film grown on a Ni-reduced graphene oxide- polymer composite: A highly selective non-enzymatic electrochemical recognition element for glucose. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 289, n. March, p. 216–225, 2019.
- BAJIA, S.; SHARMA, R.; BAJIA, B. Solid-State Microwave Synthesis of Melamine-Formaldehyde Resin. v. 6, n. 1, p. 120–124, 2009.
- BAJPAI, A. K.; SHRIVASTAVA, M. Water sorption dynamics of a binary copolymeric hydrogel of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 13, n. 3, p. 237–256, 2002.
- BAJPAI, S. K. Swelling studies on hydrogel networks - A review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 60, n. 6, p. 451–462, 2001.
- BAL, A.; ACAR, I.; GÜÇLÜ, G. Thermal oxidative degradation kinetics of nanocomposite

alkyd-melamine formaldehyde resin containing modified silica. **Instrumentation Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 345–356, 2014.

BANIASADI, H. et al. Direct ink writing of aloe vera/cellulose nanofibrils bio-hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 266, n. March, 2021.

BANU, H. T.; MEENAKSHI, S. Synthesis of a novel quaternized form of melamine–formaldehyde resin for the removal of nitrate from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 16, p. 81–89, 2017.

BORIN, A.; POPPI, R. J. Application of mid infrared spectroscopy and iPLS for the quantification of contaminants in lubricating oil. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, n. 1, p. 27–32, 2005.

CACCAVO, D. et al. Controlled drug release from hydrogel-based matrices: Experiments and modeling. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 486, n. 1–2, p. 144–152, 2015.

CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **FUNDAMENTOS DA CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS UMA ABORDAGEM INTEGRADA**. 4<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro, RJ: Gen - LTC, 2014.

CAN, H. Y. et al. Determination of melamine in milk and dairy products by high performance liquid chromatography. **Journal of Dairy Science**, v. 95, n. 2, p. 602–608, 2012.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. DE C. *Quim. Nova.*, v. 33, n. 2, p. 5508, 2010.

CHANG, K. et al. Colorimetric detection of melamine in milk by using gold nanoparticles-based LSPR via optical fibers. **PLoS ONE**, v. 12, n. 5, p. 1–13, 2017.

CHEGENI, M.; DEHGHAN, N. Preparation of Phosphorus Doped Graphitic Carbon Nitride Using a Simple Method and Its Application for Removing Methylene Blue. 2020.

ChemSketch <https://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/index.php>

CHEN, L. et al. High reactive sulphide chemically supported on silica surface to prepare functional nanoparticle. **Applied Surface Science**, 2017.

CHEN, L. F. et al. Studies and comparison of the liquid adsorption and surface properties of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -cyclodextrins by FTIR and capillary rise method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 411, p. 69–73, 2012.

CHEN, Z.; YAN, X. Simultaneous determination of melamine and 5-hydroxymethylfurfural in milk by capillary electrophoresis with diode array detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 19, p. 8742–8747, 2009.

CHENG, D. et al. Water- and Fertilizer-Integrated Hydrogel Derived from the Polymerization of Acrylic Acid and Urea as a Slow-Release N Fertilizer and Water Retention in Agriculture. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 23, p. 5762–5769, 2018.

CHOI, J. W. et al. A droplet-based microfluidic immunosensor for high efficiency melamine analysis. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 80, p. 182–186, 2016.

CHU, L.; HE, W. Toxic metals in soil due to the land application of sewage sludge in China: Spatiotemporal variations and influencing factors. v. 757, 2021.

CINEFRA, M. et al. Efficient numerical evaluation of transmission loss in homogenized acoustic metamaterials for aeronautical application. **Applied Acoustics**, v. 164, p. 107253, 2020.

CUI, S. et al. Mesoporous amine-modified SiO<sub>2</sub> aerogel: A potential CO<sub>2</sub> sorbent. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 2070–2074, 2011.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Artigo. v. 28, n. 3, p. 433–437, 2005.

DARESTANI, M. et al. Hollow Fibre Membrane Contactors for Ammonia Recovery: Current Status and Future Developments. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 1349–1359, 2017.

DE MELO, J. C. P. et al. Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 346, n. 1–3, p. 138–145, 2009.

DOTTO, G. L. et al. Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 446, p. 133–140, 2015.

DOVE, P. M. et al. Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, n. 29, p. 9903–9908, 2008.

DURAI, E. M. et al. Preparation of highly aligned silicon oxide nanowires with stable intensive photoluminescence. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 4, p. 1176–1180, 2010.

ERTUGRUL, S.; BAKIR, M.; DONMEZ, G. Treatment of dye-rich wastewater by an immobilized thermophilic cyanobacterial strain: *Phormidium* sp. **ecological engineering**, v. 32, p. 244–248, 2008.

ESTROFF, L. A.; HAMILTON, A. D. Water Gelation by Small Organic Molecules. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 3, p. 1201–1218, 2004.

FERNANDES, I. J. et al. Comparison between rice husk ash and commercial silica as filler in polymeric composites. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 209–214, 2016.

FERREIRA, M. J. **OBTENÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO POR LIXÍVIA ALCALINA A PARTIR DA CINZA DA CASCA DE ARROZ (CINZA DA CASCA DE ARROZ) PARA USO COMO DEFLOCULANTE.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2013.

GAUVIN, R. et al. Hydrogels and microtechnologies for engineering the cellular microenvironment. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 4, n. 3, p. 235–246, 2012.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 20, n. 2, p. 295–300, 2002.

GIROTO, A. S. et al. Role of urea and melamine as synergic co-plasticizers for starch composites for fertilizer application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, p. 143–150, 2020.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e suas Particularidades. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, 2018.

GONZÁLEZ-CORTÉS, J. J. et al. Simultaneous removal of ammonium from landfill leachate and hydrogen sulfide from biogas using a novel two-stage oxic-anoxic system. **Science of the Total Environment**, v. 750, 2021.

GRITSENKO, V. A. Structure of silicon/oxide and nitride/oxide interfaces. **Physics-Uspekhi**, v. 52, n. 9, p. 869–877, 2009.

GTNEWS <https://www.jtnews.com.br>

GÜLER, M. A. et al. Swelling, mechanical and mucoadhesion properties of Mt/starch-g-PMAA nanocomposite hydrogels. **Applied Clay Science**, v. 112–113, p. 44–52, 2015.

HAMUD, W. M. Adsorption and Kinetic Study of Methylene Blue dye on New Surface Derived from Copolymer (Melamine – Formaldehyde – Para- methyl Anisole). **Baghdad Science Journal**, v. 12, n. 1, p. 178–187, 2014.

HAN, S. et al. Effects of processing conditions on the properties of paraffin/melamine-urea-formaldehyde microcapsules prepared by in situ polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 585, n. April 2019, p. 124046, 2020.

HARAGUCHI, K. Nanocomposite gels: New advanced functional soft materials. **Macromolecular Symposia**, v. 256, p. 120–130, 2007.

HARAGUCHI, K.; TAKADA, T. Characteristic sliding frictional behavior on the surface of nanocomposite hydrogels consisting of organic-inorganic network structure. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 206, n. 15, p. 1530–1540, 2005.

HASANOGLU, A. et al. Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 530–537, 2010.

HAU, A. K. -C.; KWAN, T. H.; LI, P. K. -T. Melamine Toxicity and the Kidney. **Journal of the American Society of Nephrology**, v. 20, n. 2, p. 245–250, 2009.

HIJAZI, O. et al. Environmental impacts concerning the addition of trace metals in the process of biogas production from anaerobic digestion of slurry. **Journal of Cleaner Production**, v.

243, p. 118593, 2020.

HU, J. Controlled release of hydrogel modified textile products. **Journal of Controlled Release**, v. 152, p. e31–e33, 2011.

HUDA, N. et al. Electrocoagulation treatment of raw landfill leachate using iron-based electrodes: Effects of process parameters and optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 75–81, 2017.

JAMAL, F. et al. Catalytic potential of cauliflower (*Brassica oleracea*) bud peroxidase in decolorization of synthetic recalcitrant dyes using redox mediator. **Catalysis Communications**, v. 15, n. 1, p. 93–98, 2011.

KAMITAKAHARA, M.; KIMURA, K.; IOKU, K. Synthesis of nanosized porous hydroxyapatite granules in hydrogel by electrophoresis. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 97, p. 236–239, 2012.

KAMOUN, E. A.; KENAWY, E. R. S.; CHEN, X. A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings. **Journal of Advanced Research**, v. 8, n. 3, p. 217–233, 2017.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - A comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, n. 1, p. 25–40, 2001.

KARIMI-MALEH, H. et al. Novel 1-butyl-3-methylimidazolium bromide impregnated chitosan hydrogel beads nanostructure as an efficient nanobio-adsorbent for cationic dye removal: Kinetic study. **Environmental Research**, v. 195, n. January, 2021.

KARRI, R. R.; SAHU, J. N.; CHIMMIRI, V. Critical review of abatement of ammonia from wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, n. 2017, p. #pagerange#, 2018.

KAUR, R.; KUMAR, M. Addition of anti-flaming agents in castor oil based rigid polyurethane foams: Studies on mechanical and flammable behaviour. **Materials Research Express**, v. 7, n. 1, 2020.

KOHLMAYR, M. et al. Drying and curing behaviour of melamine formaldehyde resin impregnated papers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 3, p. 1–9, 2014.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Revisão. v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LI, X. et al. A novel method of simultaneous  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  removal using Fe cycling as a catalyst: Feammox coupled with NAFO. v. 632, n. 1, p. 153–157, 2018.

LIAO, H. et al. Preparation and properties of a poly(vinyl alcohol) hydrogel-melamine formaldehyde foam composite. **Polymer Composites**, v. 40, n. 5, p. 2067–2075, 2019.

LIU, C. et al. Graphene oxide reinforced alginate/PVA double network hydrogels for efficient dye removal. **Polymers**, v. 10, n. 8, p. 1–14, 2018a.

LIU, H. et al. Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: A review. v. 204, p. 51–62, 2018b.

LIU, T. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, n. 1, p. 197–203, 2012.

LUCAS, S. et al. Interactions between silica sand and sodium silicate solution during consolidation process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 4, p. 1310–1318, 2011.  
MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C.; CARLOS, S. Características da sílica coloidal e seus efeitos em concretos refratários ( Characteristics of colloidal silica and its effects on refractory castables ). v. 56, p. 141–147, 2010.

MAROU, P.; NAJA, P.; VAHABI, H. New nitrogen-rich flame retardant based on conductive poly ( aniline- co - melamine ). v. 150, n. March, 2020.

MERLINE, D. J.; VUKUSIC, S.; ABDALA, A. A. Melamine formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism. **Polymer Journal**, v. 45, n. 4, p. 413–419, 2013.

MING, G. et al. A novel fabrication of monodisperse melamine-formaldehyde resin microspheres to adsorb lead (II). **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 745–757, 2016.

MISHRA, S. P.; PATRA, A. R.; DAS, S. Methylene blue and malachite green removal from aqueous solution using waste activated carbon. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 7410–7421, 2020.

MISHRA, S. P.; PRATA, A. R.; DAS, S. Methylene Blue and Malachite Green Removal From Aqueous Solution Using Waste Activated Carbon. v. 11, n. 1, p. 7410–7421, 2021.

MOGHADAM, M. N. et al. Controlled release from a mechanically-stimulated thermosensitive self-heating composite hydrogel. **Biomaterials**, v. 35, n. 1, p. 450–455, 2014.

MOKRINI, A. et al. Investigation of advanced hybrid PEM based on sulfonyl fluoride PFSA and grafted inorganic nanoparticles. **ECS Transactions**, v. 33, n. 1 PART 1, p. 823–838, 2010.

MOU, S.; LU, Y.; JIANG, Y. A facile and cheap coating method to prepare SiO<sub>2</sub>/melamine-formaldehyde and SiO<sub>2</sub>/urea-formaldehyde composite microspheres. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 258–262, 2016.

MOUNI, L. et al. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 153, n. December 2017, p. 38–45, 2018.

MUSIC, S.; FILIPOVIC-VINCEKOVIC, N.; SEKOVENIC, L. Precipitation of amorphous SiO<sub>2</sub> particles and their properties. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 1, p. 89–94, 2011.

NASCIMENTO, D. W. S. et al. Hybrid Biodegradable Hydrogels Obtained from Nanoclay and Carboxymethylcellulose Polysaccharide: Hydrophilic, Kinetic, Spectroscopic and Morphological Properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 1, p. 821–827, 2017.

NASCIMENTO, R. F. et al. **ADSORÇÃO : aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1<sup>o</sup> ed. Fortaleza - CE: [s.n.].

NEKRASHEVICH, S. S.; GRITSENKO, V. A. Electronic structure of silicon oxynitride: Ab-initio and experimental study, comparison with silicon nitride. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 11, p. 1–6, 2011.

NICOLAU, V. V.; ESTENOZ, D. A.; MEIRA, G. R. Methylolation of Melamine with Incipiente Condensation. II. Mathematical Modeling. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 7, p. 1017–1029, 2009.

OPPONG-ANANE, A. B. et al. Iron reductive dissolution in vadose zone soils: Implication for groundwater pollution in landfill impacted sites. **Applied Geochemistry**, v. 94, n. July, p. 21–27, 2018.

ÖZKAN, I. Production of sodium silicate cullets by using trona. **Acta Physica Polonica A**, v. 129, n. 4, p. 451–454, 2016.

PAL, S. et al. Carboxymethyl Tamarind-g-poly(acrylamide)/Silica: A High Performance Hybrid Nanocomposite for Adsorption of Methylene Blue Dye. 2012.

PAN, B. et al. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. v. 151, p. 19–29, 2009.

PANIC, V. V et al. Poly ( methacrylic acid ) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye basic yellow 28 : Kinetics , equilibrium study and image analysis. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 217, p. 192–204, 2013.

PANIC, V. V; VELICKOVIC, S. J. Removal of model cationic dye by adsorption onto poly ( methacrylic acid )/ zeolite hydrogel composites : Kinetics , equilibrium study and image analysis. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, v. 122, p. 384–394, 2014.

PATHANIA, D.; SHARMA, S.; SINGH, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1445–S1451, 2017.

PAVITHRA, S. et al. Batch adsorption studies on surface tailored chitosan/orange peel hydrogel composite for the removal of Cr(VI) and Cu(II) ions from synthetic wastewater. **Chemosphere**, v. 271, p. 129415, 2021.

PENG, C. et al. Study on the mechanism of copper–ammonia complex decomposition in struvite formation process and enhanced ammonia and copper removal. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 51, p. 222–233, 2017.

PRADO, A. G. S.; PADILHA, P. M. Educação. v. 28, n. 3, p. 544–547, 2005.

QIANG, G. U. O.; TAO, W. Preparation and Characterization of Sodium Sulfate / Silica Composite as a Shape-stabilized Phase Change Material by Sol-gel Method \*. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 3, p. 360–364, 2014.

QUIRINO, M. R. et al. Obtenção do óxido de zinco através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 106–111, 2014.  
RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010.

REHMAN, K.; SAJID, M.; AKASH, H. Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. n. June 2017, p. 157–184, 2018.

REN, B. et al. Nitrogen-rich melamine-based carbon nanosheets prepared via polyvinyl pyrrolidone/ammonia chloride-mediate strategy as an excellent adsorbent for methylene blue adsorption. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 5, p. 1774–1784, 2021.

ROBERT, K. PROPERTIES OF SOLUBLE SILICATES. v. 61, n. 4, p. 29–44, 1969.

SAHEB, D.N. AND JOG, J. P. Natural fiber polymer composites : A review. **Journal of Advances in Polymer Technology**, v. 18, n. 4, p. 351–363, 2015.

ŞARKAYA, K.; YILDIRIM, M.; ALLI, A. One-step preparation of poly(NIPAM-pyrrole) electroconductive composite hydrogel and its dielectric properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 22, p. 1–11, 2021.

SCHWARZ, D.; WEBER, J. Waterborne Colloidal Polymer/Silica Hybrid Dispersions and Their Assembly into Mesoporous Poly(melamine-formaldehyde) Xerogels. **Langmuir**, v. 31, n. 30, p. 8436–8445, 2015.

SCHWARZ, D.; WEBER, J. Synthesis of mesoporous poly(melamine-formaldehyde) particles by inverse emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 498, p. 335–342, 2017.

SEN, T.; BARISIK, M. Internal surface electric charge characterization of mesoporous silica. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2019.

SHARIPOV, K. B. et al. Synthesis of manganese dioxide by homogeneous hydrolysis in the presence of melamine. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 62, n. 2, p. 139–149, 2017.

SHEHZAD, A. et al. An overview of heavily polluted landfill leachate treatment using food waste as an alternative and renewable source of activated carbon. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p. 309–318, 2015.

SHI, X. L. et al. An assessment of melamine exposure in Shanghai adults and its association with food consumption. **Environment International**, v. 135, n. October 2019, 2020.

SHIBATA, Y. et al. Bactericidal effect of cationic hydrogels prepared from hydrophilic polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 48, p. 1–10, 2020.

SILVA, L. S. et al. Potential of amino-functionalized cellulose as an alternative sorbent intended to remove anionic dyes from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 1282–1295, 2018.

SJÖBERG, S. Silica in aqueous environments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 196, p. 51–57, 1996.

SU, X. et al. Hydrophilic/Hydrophobic Heterogeneity Anti-Biofouling Hydrogels with Well-Regulated Rehydration. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 22, p. 25316–25323, 2020.

SUCHÝ, P. et al. Toxicological risk of melamine and cyanuric acid in food and feed. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 2, n. 2, p. 55–59, 2009.

TANG, C. Y. et al. Tannic acid functionalized graphene hydrogel for organic dye adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 165, n. August, p. 299–306, 2018.

*TechNavio* <https://www.technavio.com/>

TORRES, E.; BUSTOS-JAIMES, I.; LE BORGNE, S. Potential use of oxidative enzymes for the detoxification of organic pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 1, p. 1–15, 2003.

TYAN, Y. C. et al. Melamine contamination. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 395, n. 3, p. 729–735, 2009.

VADIVELAN, V.; VASANTH KUMAR, K. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90–100, 2005.

VEREGUE, F. R. et al. MCM-41/chondroitin sulfate hybrid hydrogels with remarkable mechanical properties and superabsorption of methylene blue. **Carbohydrate Polymers**, v. 247, n. June, p. 116558, 2020.

VILDANOVA, R. R. et al. Preparation and rheological properties of hydrogels based on N-succinyl chitosan and hyaluronic acid dialdehyde. **Polymer Testing**, v. 96, n. January, p. 107120, 2021.

VINAI, R.; SOUTSOS, M. Cement and Concrete Research Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders. v. 116, n. November 2018, p. 45–56, 2019.

WANG, J. et al. Highly sensitive detection of melamine in milk samples based on N-methylmesoporphyrin IX/G-quadruplex structure. **Microchemical Journal**, v. 155, n. January, 2020.

WANG, Y. et al. Anionic and cationic dyes adsorption on porous poly-melamine-formaldehyde polymer. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 114, p. 258–267, 2016.

WANG, Y. et al. Cu–Fe embedded cross-linked 3D hydrogel for enhanced reductive removal of Cr(VI): Characterization, performance, and mechanisms. **Chemosphere**, v. 280, n. January, p. 130663, 2021a.

WANG, Z. et al. Low-cost hydrogel adsorbent enhanced by trihydroxy melamine and  $\beta$ -cyclodextrin for the removal of Pb(II) and Ni(II) in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 411, n. September 2020, p. 125029, 2021b.

WONG, Y. L.; MOK, C. S. A single analytical procedure for the simultaneous and confirmatory determination of melamine and related compounds in various food matrices by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry (ID-GC-MS). **Analytical Methods**, v. 5, n. 9, p. 2305–2314, 2013.

XIN, A. et al. Mechanics of electrophoresis-induced reversible hydrogel adhesion. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 125, p. 1–21, 2019.

XU, S. et al. Flame-retardant ethylene vinyl acetate composite materials by combining additions of aluminum hydroxide and melamine cyanurate: Preparation and characteristic evaluations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 589, p. 525–531, 2021.

YADOLLAHI, M.; NAMAZI, H.; AGHAZADEH, M. Antibacterial carboxymethyl cellulose/Ag nanocomposite hydrogels cross-linked with layered double hydroxides. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 79, p. 269–277, 2015.

YAKIN, F. E.; BARISIK, M.; SEN, T. Pore Size and Porosity Dependent Zeta Potentials of Mesoporous Silica Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 36, p. 19579–19587, 2020.

YAN, B. et al. Fabrication of polyaniline hydrogel: Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 39–47, 2015.

YANG, Z. et al. Crystallization behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2010.

YAO, T. et al. One-step preparation of nanobeads-based polypyrrole hydrogel by a reactive-template method and their applications in adsorption and catalysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 527, p. 214–221, 2018.

YI, S.; JANG, Y. C.; AN, A. K. Potential for energy recovery and greenhouse gas reduction through waste-to-energy technologies. **Journal of Cleaner Production**, v. 176, p. 503–511, 2018.

YU, L. Y.; HUANG, Z. X.; SHI, M. X. Synthesis and characterization of silica by sol-gel method. **Advanced Materials Research**, v. 1030–1032, p. 189–192, 2014.

YU, Z. et al. Morphology-tuning by changing the composition of a binary hydrogel comprising thymidine and melamine. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, n. 5, p. 880–884, 2011.

ZHANG, S. et al. Synthesis of nanoporous poly-melamine-formaldehyde (PMF) based on Schiff base chemistry as a highly efficient adsorbent. **Analyst**, v. 144, n. 1, p. 342–348, 2019.

ZHANG, Y. et al. Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine. **Scientific Reports**, v.

3, p. 1–8, 2013.

ZHAO, L. et al. **Laser Synthesis and Microfabrication of Micro/Nanostructured Materials Toward Energy Conversion and Storage**. [s.l.] Springer Singapore, 2021. v. 13

ZHAO, S. et al. Phase transfer agents facilitate the production of superinsulating silica aerogel powders by simultaneous hydrophobization and solvent- and ion- exchange. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, n. July 2019, p. 122421, 2020.

ZHENG, G. et al. Exposure to melamine and its derivatives in childcare facilities. **ECSN**, p. 125505, 2019.

ZHENG, J.; LI, Q. Methylene blue regulates inflammatory response in osteoarthritis by noncoding long chain RNA CILinc02. **Journal of Cellular Biochemistry**, v. 120, n. 3, p. 3331–3338, 2019.

ZHU, J.; MARCHANT, R. E. Design properties of hydrogel tissue-engineering scaffolds. **Expert Review of Medical Devices**, v. 8, n. 5, p. 607–626, 2011.

ZOHURIAAN-MEHR, M. J. et al. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 21, p. 5711–5735, 2010.