



**UNIVERSIDADE DE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGIAS**

EDVANIO CHAGAS

**Correlação entre a adsorção e a concentração de grupos silanóis em Sílicas
Mesoporosas Ordenadas.**

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

DOURADOS/MS

OUTUBRO/2020



UNIVERSIDADE DE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS EDVANIO
CHAGAS

Correlação entre a adsorção e a concentração de grupos silanóis em Sílicas
Mesoporosas Ordenadas

ORIENTADOR: DR. ERITON RODRIGO BOTERO

Tese de Doutorado submetida ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia na área de concentração Ciência Ambiental.

DOURADOS/MS

OUTUBRO/2020

Ficha Catalográfica

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

C433c Chagas, Edvanio

Correlação entre a adsorção e a concentração de grupos silanóis em Sílicas Mesoporosas Ordenadas [recurso eletrônico] / Edvanio Chagas. -- 2020.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Eriton Rodrigo Botero.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2020.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

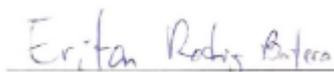
1. Silica. 2. HPA. 3. Adsorção. 4. Eficiência. 5. Meio Ambiente. I. Botero, Eriton Rodrigo. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a TESE intitulada: **Correlação entre a adsorção e a concentração de grupos silanóis em Sílicas Mesoporosas Ordenadas**, de autoria de Edvanio Chagas, apresentada ao Programa de Pós-Graduação, Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

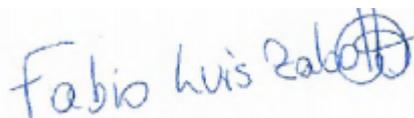


Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero (Orientador-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

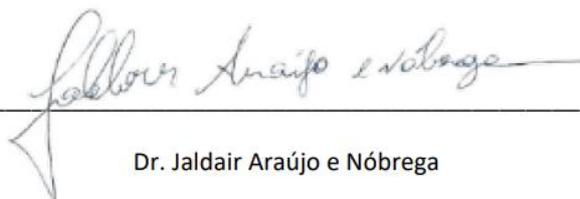


Prof. Dr. HYGOR RODRIGUES DE OLIVEIRA
INSTITUTO FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL - IFMS

Membro Examinador (IFMS)



Prof. Dr. Fábio Luiz Zabotto
Membro Examinador (UFSCAR)



Dr. Jaldair Araújo e Nóbrega

Membro Examinador (UFGD)



Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão
Universidade Federal da Grande Dourados
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 23 de Outubro de 2020.

Dedicatória

Angélica Rodrigues Arthman Alves

O mundo nos prega muitas surpresas. Muitas nos fazem sofrer, trazem tristeza, dor e luto. A sua partida, tão prematura, foi uma dessas surpresas imprevisíveis do destino que nos tiram o chão, pois você foi vítima de uma doença implacável (câncer). Sou capaz de recordar todos os sorrisos, toda simpatia que provinha do seu rosto. Cunhada, amiga, você não deveria ter partido tão cedo deste mundo.

Uma fiel e devota serva de Deus, que através da palavra divina e dos seus ensinamentos tocou nos corações de todos aqueles que a conheceram.

Você foi uma grande amiga e nunca será esquecida. Por todo bem que proporcionou a quem estava ao seu redor você será lembrada. A saudade é grande e a tendência é aumentar, mas as lembranças são também muitas e à serenidade irão ajudar. Obrigada por sempre acreditar no meu potencial, na minha família, na minha pesquisa e na minha amizade.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por ter me dado força e sustentado até aqui, a JESUS CRISTO, toda Honra e toda Glória.

A minha família, minha esposa Cristiane, minhas filhas Isabelly, Kemilly e Marielly, pelo apoio incondicional e pela compreensão nos momentos de ausência.

Aos familiares de uma forma em geral, que indiretamente acreditaram e apoiaram nesses anos de pesquisa.

Aos professores e colegas do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia, pelo aprendizado compartilhado.

As instituições públicas UFGD e IFMS pela oferta de um ensino de excelência e gratuito, que modificaram vidas em nosso Estado, sendo eu uma delas.

Aos colegas do Grupo de Ótica Aplicada (UFGD), pelas cooperações e discussões de ideias e projetos.

Aos técnicos dos laboratórios, Eliene, Esmael, William e Enderson, pela colaboração técnica, que não mediram esforços para que a pesquisa fosse realizada.

As instituições parceiras que cooperaram com este trabalho, UFBA e UFSCAR, que auxiliaram nas medidas de caracterizações.

Ao professor e meu orientador Eriton Rodrigo Botero, por acreditar no projeto, pela sua orientação, cooperação, paciência e acima de tudo pelo profissionalismo e ética apresentados nesse período de minha formação.

A todos meu muito obrigado!

Lista de abreviaturas

B[a]p	Benzo[a]pireno
Ce	Concentração no equilíbrio
Cf	Concentração final
Co	Concentração inicial
CTAB	Brometo de Hexadeciltrimetilamônio
DP _a	Desvio padrão obtido
DSC	Exploratória Diferencial (DSC);
EFS	Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
HNA	Hidrocarbonetos não aromáticos
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IC	Inclinação da curva
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k ₁	Constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem
k ₂	Constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem
KBr	Brometo de Potássio
K _d	Coefficiente de difusão intrapartícula
LCT	<i>Liquid Crystal Templating</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
m	Massa do adsorvente
M41S	<i>Mobil 41 Synthesis</i>
MCM-41	<i>Mobil Composition of Matter number 41</i>
MCM-48	<i>Mobil Composition of Matter number 48</i>
MCM-50	<i>Mobil Composition of Matter number 50</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio

P123	<i>Pluronic 123</i>
q	Capacidade de adsorção
q _e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
q _{máx}	Capacidade de adsorção máxima
q _t	Capacidade de adsorção em um tempo t
r	Coefficientes de correlação linear
Rem(%)	Eficiência de remoção
SBA-15	Santa Bárbara Amorphous number 15
SMO	Sílica Mesoporosa Ordenada
t	Tempo
TEOS	tetraetoxissilano
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
tg	Tempo de geleificação
TMOS	tetrametoxissilano
V	Volume da solução
XRD	Difração de raios X

Lista de tabelas

Tabela 1: Comparação das principais propriedades do MCM-41 e SBA-15	32
Tabela 2: Propriedades do B[a]P	38
Tabela 3: Amostras de Sílica Mesoporosa.....	50
Tabela 4: Configuração do equipamento de fluorescência.....	58
Tabela 5: Percentuais de perda de massa das amostras de SMO.....	62
Tabela 6: Bandas vibracionais na rede de sílica para o SBA-15 e MCM-41	64
Tabela 7: Comparação das propriedades texturais das Sílicas Mesoporosas	70
Tabela 8: Áreas dos picos referentes aos grupos silanóis para diferentes temperaturas de calcinação.....	72
Tabela 9: Dados C_f , quantidade adsorvida e percentual de remoção em função da temperatura de calcinação do SBA-15.....	79
Tabela 10: Parâmetros da Cinética de Adsorção para SBA-15	85
Tabela 11: Dados C_o , C_f , quantidade adsorvida e percentual de remoção para em função da temperatura de calcinação do MCM-41	88
Tabela 12: Parâmetros da Cinética de Adsorção para o MCM-41	95

Lista de figuras

Figura 1: Possíveis produtos obtidos pela rota sol-gel. Fonte: Adaptado de BRINKER e SHERER (1990)	21
Figura 2: Materiais da família M41S. Fonte: (INAGAKI, GUAN, et al., 2012; BECK, VARTULI, et al., 1992; CHOI, CHOI, et al., 2020; GRANDO, 2014.)	25
Figura 3: Representação da formação de uma sílica mesoporosa ordenada com arranjo hexagonal. Fonte: Adaptado de (BECK, VARTULI, et al., 1992).....	25
Figura 4: Modelo de formação das micelas e cristal líquido. Fonte: (BECK, VARTULI, et al., 1992; GRANDO, 2014)	26
Figura 5: Rota de obtenção da Sílica Mesoporosa. Fonte: (BECK, VARTULI, et al., 1992; KLEITZ, 2008; CHOI, CHOI, et al., 2020).....	27
Figura 6: As diferentes interfaces híbridas inorgânicas-orgânicas, mecanismo das interações envolvidas na formação do MCM-41. Fonte: (HUO, MARGOLESE, et al., 1994; GRANDO, 2014; BERNAL, 2015).....	27
Figura 7: Imagens de MET do MCM-41. Fonte: (BECK, VARTULI, et al., 1992)	29
Figura 8: (a) Difratoograma de raios X. Fonte: (BECK, VARTULI, et al., 1992) e (b) Curva de adsorção do N ₂ . Fonte: (GRÜN, UNGER, et al., 1999) , característico para o MCM-41	29
Figura 9: Mecanismo das interações envolvidas na formação do SBA-15. Fonte: (HUO, MARGOLESE, et al., 1994; GOBIN, 2006 ; KLEITZ, 2008; GRANDO, 2014).....	30
Figura 10:(a) Difratoograma de raios X e (b) Adsorção e dessorção de N ₂ para o SBA-15. Fonte: (HUO, MARGOLESE, et al., 1994).....	31
Figura 11: A e B imagens de microscopia eletrônica de varredura e (C) de transmissão. Fonte: (HUO, MARGOLESE, et al., 1994).....	32
Figura 12: Possíveis grupos na superfície da Sílica. (a) Grupo Siloxano. Grupo Silanol: (b) isolado ou livre, (c) vicinal ou em ponte e (d) germinal. Fonte: (OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, et al., 2015; SINGH, KUMAR, et al., 2018).....	33
Figura 13: Condensação de 2 grupos silanóis em um grupo siloxano. (OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, et al., 2015)	34
Figura 14:Desidroxilação da Silanol: Grupos hidroxila são condensados liberando água e formando pontes de Siloxanos. Fonte: (SINGH, KUMAR, et al., 2018)	34
Figura 15: Fontes de HPA . Fonte:(MOJIRI, ZHOU, et al., 2019)	35

Figura 16 (a) Estrutura do benzeno, (b) do pireno e do (c) Naftaleno proposto por Kekulé .Fonte: Adaptado de (SOLOMONS e FRYHLE, 2009).....	36
Figura 17:Estrutura dos 16 HPA mais contaminantes. Fonte: (YANG, LI, et al., 2019)36	
Figura 18: Tipos de Adsorção e suas características. Fonte: (SILVA, 2019).....	39
Figura 19: Exemplo de isoterma de adsorção Fonte: (NASCIMENTO, LIMA, et al., 2020)	40
Figura 20: Formas possíveis de isotermas de adsorção. Fonte: (MELO et.al, 2014)	41
Figura 21:Etapas da cinética de adsorção. Fonte:(VIDAL, LIMA, et al., 2020).....	42
Figura 22: Esquema da rota de Síntese do SBA-15.Fonte: Autoria Própria.....	48
Figura 23: Esquema da rota de Síntese do MCM-41	49
Figura 24: Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: (THOMMES, KANEKO, et al., 2015)	52
Figura 25: Classificação do loop de histerese. Fonte: (THOMMES, KANEKO, et al., 2015)	53
Figura 26: Esquema da rota para estudo da adsorção. Fonte: Autoria própria.	57
Figura 27: Identificação do B[a]P na EFS.	58
Figura 28:Análise TG/DTG e DSC das amostras de SBA-15 não calcinada.	61
Figura 29: Análise térmica TG/DTG e DSC da amostra de MCM-41 não calcinada. ...	62
Figura 30: FTIR da amostra SBA-15 antes e após a calcinação.....	64
Figura 31: FTIR da amostra MCM-41 antes e após a calcinação.....	65
Figura 32: Microscopia Eletrônica de Varredura do SBA-15 calcinada a 600°C.	66
Figura 33:Microscopia eletrônica de Varredura do MCM-41, calcinada a 600°C.....	67
Figura 34: Perfis de Difração do SBA-15 antes e após a calcinação.....	68
Figura 35: (a) Curva de adsorção e dessorção (Isoterma) de adsorção de N ₂ e (b) a distribuição do diâmetro dos poros para SBA-15, calcinada a 600°C Fonte: Autoria Própria.....	69
Figura 36: Curva de adsorção e dessorção (Isoterma) de adsorção de N ₂ e (b) a distribuição do diâmetro dos poros para MCM-41, calcinada a 600°C. Fonte: Autoria Própria.....	70
Figura 37: Identificação dos grupos silanóis e siloxano pelo espectro de FTIR da amostra S300	72
Figura 38: Área em função da Temperatura de calcinação para MCM-41 e SBA-15....	73
Figura 39: Processo de Condensação dos grupos silanóis (OJEDA-LÓPEZ, PÉREZ- HERMOSILLO, et al., 2014; ZHAO, LU, et al., 1997)	74

Figura 40:Espectos de FTIR amostras de MCM-41 e SBA-15.	75
Figura 41:Aumento da espessura do SBA-15 pelo aumento da Temperatura de Calcinação. Adaptado de (YANG, LI, et al., 2019; OJEDA-LÓPEZ, PÉREZ-HERMOSILLO, et al., 2014).....	76
Figura 42: Curva de calibração para concentrações de B[a]p entre 0,075mgL ⁻¹ a 1,0 mgL ⁻¹	77
Figura 43: Curva de calibração para concentrações de B[a]p entre1,0 mgL ⁻¹ a 5,0 mgL ⁻¹	78
Figura 44: Capacidade de adsorção em função do tempo: Cinética de Adsorção para o SBA-15.	80
Figura 45:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S300. Fonte: Autoria Própria	81
Figura 46:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula , para o S500. Fonte: Autoria Própria	81
Figura 47:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S600. Fonte: Autoria Própria	81
Figura 48:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S800. Fonte: Autoria Própria	82
Figura 49:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S900. Fonte: Autoria Própria	82
Figura 50:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S1000. Fonte: Autoria Própria	82
Figura 51:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S1100. Fonte: Autoria Própria	83
Figura 52:Cinética de Adsorção para o MCM-41. Fonte: Autoria Própria	89

Figura 53:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula , para o M300. Fonte: Autoria Própria	90
Figura 54:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula , para o M500. Fonte: Autoria Própria	90
Figura 55:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula , para o M600. Fonte: Autoria Própria	91
Figura 56:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o M800. Fonte: Autoria Própria	91
Figura 57:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o M900. Fonte: Autoria Própria	91
Figura 58:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o M1000. Fonte: Autoria Própria	92
Figura 59:Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o M1100. Fonte: Autoria Própria	92
Figura 60:Capacidade Máxima de Adsorção em função das áreas dos picos. Fonte: Autoria Própria	97
Figura 61: Áreas em função da Temperatura de Calcinação e q max para o a) MCM-41 e b) SBA-15. Fonte: Autoria Própria.....	98
Figura 62: Eficiência de Remoção em função das Áreas dos picos para o MCM-41 e o SBA-15. Fonte: Autoria Própria	98

Resumo

Os materiais nanoestruturados possuem inúmeras aplicações que vão desde a construção de dispositivos tecnológicos a aplicações na remediação ambientais. É nesse cenário que destacam as Sílicas Mesoporosas Ordenadas (SMO), que são comumente preparadas pelo método sol-gel com adição de agentes diretores para uma arquitetura da rede inorgânica. Neste trabalho, sintetizamos dois tipos de SMO, *Santa Bárbara Amorphous number 15* (SBA-15) e *Mobil Composition of Matter number 41* (MCM-41), com diferentes temperaturas de calcinação. Os materiais foram analisados por análise térmica (TG/DTG e DSC), espectroscopia infravermelha (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise textural, estimativa de grupos silanóis por FTIR e eficiência na adsorção de Benzo[a]pireno em meio aquoso, utilizando para a quantificação a espectroscopia de fluorescência sincronizada. Os resultados das caracterizações evidenciaram que o processo de síntese ocorreu conforme a literatura, contudo a quantidade de grupos silanóis nas superfícies das sílicas sofreram reduções em função das temperaturas de calcinações, se estabilizando em 1100°C. Tanto o SBA-15 quanto o MCM-41, quando submetidos à testes de adsorção de em meios aquosos, possuem um limite de adsorção em função do tempo e as eficiências das adsorções possuem relação com a temperatura de calcinação e, por conseguinte, com a quantidade de grupos silanóis existentes, sendo que as temperaturas de calcinação menores de 600°C apresentaram melhor capacidade de adsorção. A análise de difusão intrapartícula evidenciou que são três etapas e mecanismo de adsorção: a superficial, intrapartícula e equilíbrio. Assim, conclui-se que as variações nas temperaturas de calcinações das SMO permitem um controle das taxas de adsorção em meios aquosos, já que se mostrou que a quantidade de grupos silanóis na superfície são determinantes no número de interações com as nuvens de elétrons π dos anéis aromáticos dos contaminantes.

Abstract

Nanostructured materials have numerous applications ranging from the construction of technological devices to applications in environmental remediation. It is in this scenario that stand out the Ordered Mesoporous Silicas (SMO), which are commonly prepared by the sol-gel method with the addition of directing agents for an inorganic network architecture. In this work, we synthesize two types of SMO, Santa Bárbara Amorphous number 15 (SBA-15) and Mobil Composition of Matter number 41 (MCM-41), with different calcination temperatures. The materials were analyzed by thermal analysis (TG / DTG and DSC), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM), textural analysis, estimation of silanol groups by FTIR and efficiency in adsorption Benzo [a] pyrene in aqueous medium, using synchronized fluorescence spectroscopy for quantification. The results of the characterizations showed that the synthesis process took place according to the literature, however the number of silanol groups on the silica surfaces suffered reductions due to the calcination temperatures, stabilizing at 1100 ° C. Both SBA-15 and MCM-41, when subjected to adsorption tests in aqueous media, have an adsorption limit as a function of time and the adsorption efficiencies are related to the calcination temperature and, therefore, to the number of existing silanol groups, with calcination temperatures below 600 ° C showing better adsorption capacity. The analysis of intraparticle diffusion showed that there are three stages and an adsorption mechanism: the superficial, intraparticle and balance. Thus, it is concluded that the sweeping in the calcination temperatures of the SMO allows a control of the adsorption rates in aqueous media, since it has been shown that the number of silanol groups on the surface are determinants in the number of interactions with the π electron clouds aromatic rings of contaminants.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1. O processo sol-gel.....	21
2.2. Sílicas Mesoporosas Ordenadas (SMO)	24
2.2.1. MCM-41.....	26
2.2.2. SBA-15.....	30
2.2.3. Tipos de grupos na superfície da Sílica Mesoporosa Ordenada(SMO)	32
2.3. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	34
2.4. Processo de Adsorção	38
2.4.1. Cinética de Adsorção	41
2.4.1.1. Modelo de Pseudoprimeira Ordem.....	42
2.4.1.2. Modelo de Pseudosegunda Ordem	43
2.4.1.3. Modelo de Difusão intrapartícula: Weber e Morris	44
2.5. Aplicações do MCM-41 e SBA-15 na adsorção de poluentes.....	44
CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1. Síntese das Sílicas Mesoporosas.....	47
3.1.1. Materiais Utilizados	47
3.1.2. Síntese do SBA-15	47
3.1.3. Síntese do MCM-41	48
3.2. Caracterizações das Sílicas Mesoporosas	50
3.2.1. Análise Térmica	50
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
3.2.3. Difração de Raios X.....	51
3.2.4. Propriedades Texturais.....	52
3.2.5. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier - FTIR	54
3.3. Avaliação da adsorção de B[a]p pela SMO	56
3.3.1. Preparação dos experimentos em batelada.....	56
3.3.2. Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada (EFS)	57
3.3.3. Curva de Calibração, linearidade, limite de detecção e quantificação.....	58
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1. Caracterizações do MCM-41 e SBA-15	60
4.1.1. Análise Térmica	60
4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier - FTIR	63

4.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura	65
4.1.4.	Difração de Raio-X	67
4.1.5.	Propriedades texturais	68
4.2.	Espectro do infravermelho para MCM-41 e SBA-15 sob diferentes temperaturas de calcinação	71
4.3.	Ensaio de Adsorção do Benzo[a]pireno	77
4.3.1.	Curvas de calibração e limites de detecção/quantificação	77
4.3.2.	Adsorção pelo SBA-15	78
4.3.2.1.	Avaliação da Eficiência de remoção(extração) de B[a]P em meio aquoso em função da temperatura de calcinação da SMO.....	78
4.3.2.2.	Cinética de Adsorção.....	80
4.3.3.	Adsorção pelo MCM-41	88
4.3.3.1.	Eficiência de Remoção	88
4.3.3.2.	Cinética de Adsorção.....	89
4.3.4.	Capacidade de Adsorção em função da área de integração dos grupos silanóis	97
CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS.....		99
5.1.	Perspectivas de Trabalhos Futuros	100
REFERÊNCIAS.....		101

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de sílica, obtidos pela rota sol-gel com a intenção de avaliar suas potencialidades na adsorção de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) em meios aquosos, mais especificamente o benzo[a]pireno.

Os HPA representam um dos mais comuns e mais antigos poluentes, estando presente na atmosfera, na água ou no solo. São gerados, principalmente, pela combustão incompleta de materiais orgânicos naturais, derramamentos de óleos e combustíveis e etc. (BORJI, AYOUB, *et al.*, 2020; BAIRD e CANN, 2011; MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019). Estudos realizados por Rodrigues e Oliveira, no Grupo de Ótica Aplicada da FACET-UFMG, mostraram que a técnica de Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada (EFS) permite identificar e quantificar a presença de HPA em amostras aquosas (lago, córrego) com precisão igual ou superior aos regulamentos pelas agências de monitoramento ambiental nacionais e internacionais (RODRIGUES, SALMAZZO, *et al.*, 2014; NÓGREGA, ROSA, *et al.*, 2020).

A toxicidade dos HPA e seus derivados estão relacionados ao aumento da incidência de vários tipos de cânceres (BORJI, AYOUB, *et al.*, 2020; KUMAR, KOTHIYAL, *et al.*, 2016; MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019). As taxas de mortalidade das pessoas com câncer são altíssimas, além de gerar grandes custos no seu tratamento, muitas vezes por serem longos, trazem um sofrimento muito grande aos doentes. Dessa forma os benefícios potenciais que o entendimento, a avaliação e o controle da exposição humana a substâncias que possuam atividade carcinogênica/mutagênica podem trazer são imensuráveis na possibilidade de minimizar os efeitos na saúde humana (BORJI, AYOUB, *et al.*, 2020; NETTO, MOREIRA, *et al.*, 2000; BORTEY-SAM, IKENAKA, *et al.*, 2015; MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019).

A presença dos HPA em águas de rios urbanos reforça a ideia de criar soluções para que se possa extrair esses compostos do meio ambiente. Segundo (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020; BORTEY-SAM, IKENAKA, *et al.*, 2015), geralmente, muitos poluentes encontrados no ambiente, oferecem resistência a degradação biológica ou são muito difíceis de serem removidos via tratamento físico-químico. Neste cenário a pesquisa envolvendo Ciência e Engenharia dos Materiais se torna útil no desenvolvimento de materiais inovadores que sirvam como adsorventes desses poluentes.

Adsorção de poluentes é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas superficiais/fluviais e águas residuárias, sendo empregada nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente. O processo de adsorção é uma operação de transferência de massa, no qual analisa a capacidade de sólidos (adsorvente ou adsorbente) concentrar em sua superfície determinadas substâncias (adsorvato ou adsorbato) quando elas estão presentes em fluídos, possibilitando a separação dos compostos (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020; MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019). Uma das principais características dos adsorventes é possuir uma grande área superficial e que seja extremamente porosa.

Nesse sentido a técnica de síntese de materiais conhecida como processo sol-gel pode ser empregada, já que possibilita a síntese de materiais com tais características. O sol-gel é um processo no qual uma solução coloidal passa por uma transição sol-gel, onde o sol é uma dispersão de partículas coloidais sólidas num líquido e gel é o que conhece como uma rede rígida porosa, com poros de dimensões submicrométricas e cadeia polimérica com comprimento maior que um micrometro. Utiliza-se o processo sol-gel na preparação de materiais com elevado grau de pureza e homogeneidade, a partir de compostos na forma líquida sendo, portanto, uma técnica eficaz e versátil que pode ser executado com relativa facilidade (BRINKER e SCHERER, 1990; CIRIMINNA e AL, 2013; SOLTANIA, MARJANIA e SHIRAZIAN, 2020; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020; MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019)

Dentre os diversos produtos que podem ser obtidos pelo processo sol-gel, encontrados na literatura pode-se encontrar: nanocápsulas (SILVA, 2019; BARBOSA, 2019); materiais sensores (K.SONKERA, B.C.YADAVB, *et al.*, 2020); nanopartículas (MONCLOU-SALCEDO, CORREA-TORRES, *et al.*, 2020) ; partículas de sílica como carreadora de fármacos (AJIBOYE, TRIVEDI e MITCHELL, 2020), diversos tipos de vidros e biovidros (BERTOLINI, et al, 2009) além de nanopós e fibras (CHOI, CHOI, et al., 2020).

Além dessas aplicações reladas, o processo sol-gel, é o suporte para o desenvolvimento de materiais a base de sílica. A maioria desses materiais quando analisados em sua estrutura, apresentam-se uma organização irregular, e ao serem avaliados na aplicação na adsorção, não tem um bom desempenho.

Como possibilidade, em aliar um processo fácil e barato, o sol-gel, com a síntese de materiais ordenados regulares, pesquisadores na década de 90 debruçaram na possibilidade de utilização de direcionadores de estrutura, originando assim as Sílicas

Mesoporosas Ordenadas (SMO) (BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; SCHWANKE e PERGHER, 2012).

SMO são materiais que além de uma grande regularidade em sua estrutura combina estabilidade térmica e química, transformando-os em sílicas com grande potencial para material adsorvente. Dentre eles destaca-se o *Santa Bárbara Amorphous number* (SBA-15) e *Mobil Composition of Matter number 41* (MCM-41) que possuem elevada área específica (aproximadamente $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$) e poros ordenados com diâmetros entre 2 e 50 nm (GRANDO, 2014; BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; SCHWANKE e PERGHER, 2012; COSTA, JESUS, *et al.*, 2020).

Destaca-se ainda que uma das principais características das sílicas mesoporosas ordenadas, é a presença de alguns grupos na superfície dos poros. Estão presente nos nanoporos grupos do tipo silanóis (Si-OH) e grupos siloxanos (Si-O-Si), os quais sua quantidade, ou estimativa de grupos, são relevantes para o estudo de fenômenos de adsorção (YANG, ZHANG, *et al.*, 2019; OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2015; PIREZ, MORIN, *et al.*, 2018).

Assim, buscar minimizar ou maximizar um determinado grupo se torna relevante, pois materiais adsorventes mesoporosos são eficientes na aplicação para remediação de compostos em aplicações ambientais, como no caso de propiciar uma alternativa ou uma solução para a presença de altas concentrações de HPA nas águas fluviais de uma certa região. Uma alternativa, no controle dos grupos silanóis e siloxanos na superfície dos poros das sílicas mesoporosas, é a aplicação de variação de temperatura de calcinação, pois conforme diversos autores, nesta etapa da síntese, podem ocorrer mudanças significativas nos grupos silanóis que se condensação formando grupos siloxanos (COSTA, JESUS, *et al.*, 2020; HU, HE, *et al.*, 2014; BAIRD e CANN, 2011; YANG, ZHANG, *et al.*, 2019).

É necessário, então, levantar como o tratamento térmico na calcinação influencia a quantidade (ou estimativa) dos grupos silanóis na sílica mesoporosa e qual a relação com a capacidade de adsorção de HPA em meio aquoso. Assim, este trabalho tem o objetivo de traçar essa relação através da síntese e caracterização de sílica mesoporosa ordenada, além de sua avaliação enquanto a capacidade de adsorção de HPA em meio aquoso.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

2.1. O processo sol-gel

É um processo de síntese de materiais no qual uma solução coloidal passa por uma transição sol-gel, onde sol é uma dispersão de partículas coloidais sólidas num líquido e gel se constitui de uma rede rígida porosa, com poros de dimensões submicrométricas e cadeia polimérica com comprimento maior que um micrômetro. Utiliza-se o processo sol-gel na preparação de diversos materiais (Figura 1) com elevado grau de pureza e homogeneidade, por meio de controle de vários parâmetros durante a preparação, tais como: síntese do gel, reagentes, quantidade de água, pH da solução, forma de envelhecimento, tipo de secagem, densificação etc. (BRINKER e SCHERER, 1990; CIRIMINNA e AL, 2013).

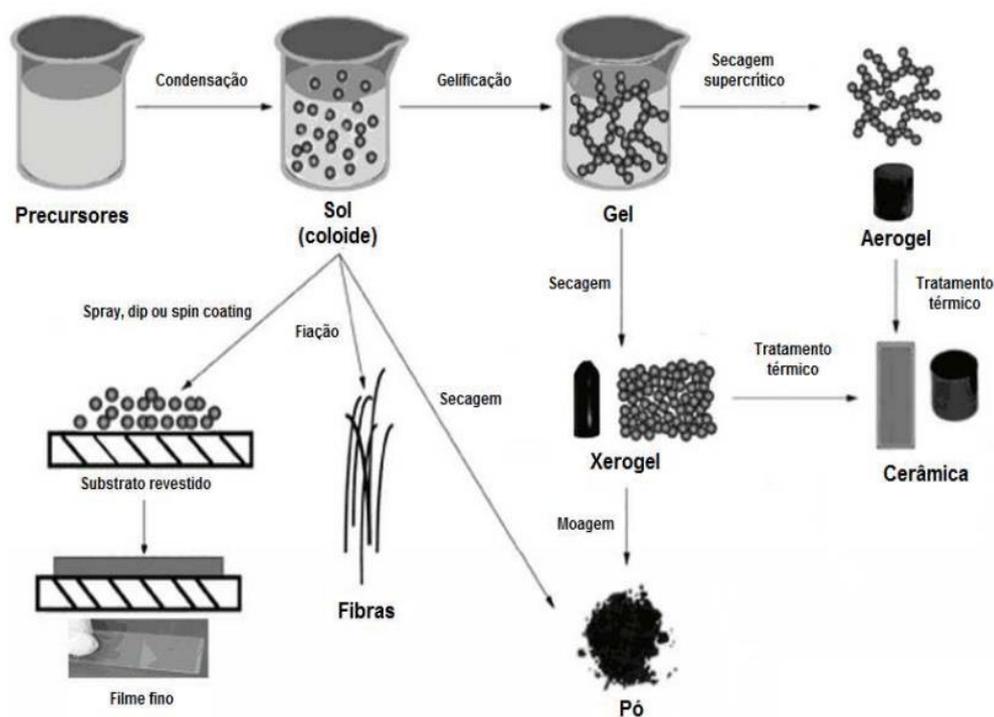


Figura 1: Possíveis produtos obtidos pela rota sol-gel. Fonte: Adaptado de BRINKER e SHERER (1990)

Diversos precursores podem ser utilizados na preparação dos materiais por sol-gel, onde os tempos característicos de gelificação, e a própria rota de preparação dos materiais além das propriedades físico-químicas do produto obtido variam conforme os precursores utilizados.

Para ser uma solução precursora, o material deve ser solúvel no meio reacional e deve ser reativo o suficiente para participar das reações da formação do gel, tais como: sais inorgânicos ou orgânicos: nitratos, acetatos, formiatos, acetilacetato; óxidos e hidróxidos (BRINKER e SCHERER, 1990; CIRIMINNA e AL, 2013).

A reação dos precursores com a água é chamada de hidrólise, (BRINKER e SCHERER, 1990) pode ser apresentada como:



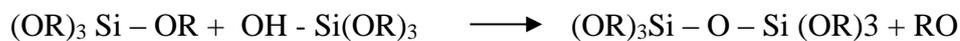
Onde R é do grupo alquil. Dependendo da água utilizada na catálise completa:



Na segunda parte da hidrolização as moléculas ligam-se na reação de condensação, expressa por:



ou (reação 3)



Por definição a condensação libera pequenas moléculas em água ou álcool.

Dentre os precursores mais utilizados no processo sol-gel para a obtenção de materiais vítreos à base de sílica estão os alcóxidos de silício, tetraetoxissilano Si (OC₂H₅) (TEOS) e tetrametoxissilano SiC₄H₁₂O₄(TMOS) (BRINKER E SCHERER, 1990).

Nesse caso, com o uso do TMOS obtém-se um material final com grande porosidade e pequena área superficial, com a vantagem da diminuição do tempo de gelificação, porém com uma toxicidade considerável. Já o TEOS apresenta menor toxicidade e maior tempo de gelificação, além do produto final apresentar boa porosidade e grande área superficial. O fato de ser menos tóxico e seu produto apresentar grande área superficial é que melhor o qualifica para utilização em trabalhos de síntese de materiais híbridos mesoporosos (BRINKER e SCHERER, 1990; CIRIMINNA e AL, 2013; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020).

O tempo decorrido da preparação do sol até o ponto do gel é denominado tempo de gelificação (tg). Um meio ácido é conhecido pela redução no tempo de gelificação, mas com forte retração no processo de secagem, já em meio básico nota-se um tempo maior de gelificação, porém com menor retração na secagem (BRINKER e SCHERER, 1990; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020) A variação da acidez resulta em géis de texturas diferentes, de acordo com Iler (1988) o processo de polimerização pode ser dividido em três partes em função do pH. Para $\text{pH} < 2$, temos tempos de gelificação muito longos, o crescimento das partículas cessa quando alcançam tamanhos de 2 a 4 nm; para $2 < \text{pH} < 7$ as partículas são carregadas negativamente e então repelem-se mutuamente, o crescimento continua sem agregação, resultando na formação de géis estáveis. Com o $\text{pH} > 7$ as partículas crescem a temperatura ambiente até que atinjam tamanhos de 5 a 10 nm (BRINKER e SCHERER, 1990; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020).

Outro fator relevante no processo de sol-gel é a proporção de água calculada pela razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Alcóxido} = R$, cujos valores alteram as características dos materiais sintetizados. Encontram-se valores de R na literatura desde < 1 até > 25 . Quando um excesso de água é usado, a hidrólise é completa, e como aumento de R observa-se um aumento do tempo de gelificação, provavelmente devido à diluição da solução (BRINKER e SCHERER, 1990; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020).

O envelhecimento é definido como o tempo entre o ponto de gelificação e a remoção do solvente, é nesta etapa que ocorrem algumas mudanças físico-químicas como a polimerização (aumento da conectividade por reações de condensação) e a sinérese (quando o gel é envelhecido ocorre à expulsão dos líquidos dos poros através da retração da rede provocada geralmente devido à formação de novas ligações resultantes da reação de hidrólise e condensação ou da ligação do hidrogênio, na maioria dos casos é um processo irreversível) (CRUZ, 2001; BRINKER e SCHERER, 1990; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020; CIRIMINNA e AL, 2013). A estrutura dos géis é controlada pelo balanço entre a repulsão eletrostática e as forças atrativas de Van der Waals, e com a continuação da sinérese o gel vai ficando cada vez mais rígido, como consequência temos o aumento dos poros e decréscimo da área superficial (BRINKER e SCHERER, 1990; CRUZ, 2001; CIRIMINNA e AL, 2013)

A secagem do gel é outro passo importante na rota sol-gel, pois é o controle das diversas etapas de secagem que garantem as propriedades finais da solução. Esta etapa consiste na eliminação do líquido intersticial dos géis onde é observável o encolhimento, desenvolvimento de tensão e fragmentação. Dependendo da técnica utilizada, o produto

final é classificado de acordo com a nomenclatura: xerogel (secagem por evaporação), aerogel (extração supercrítica) e criogel (remoção por sublimação). Os xerogéis são obtidos quando o processo de remoção dos líquidos ocorre convencionalmente em estufas com temperaturas inferiores a 573 K, este procedimento deve ser muito lento para evitar trincas (BRINKER e SCHERER, 1990; CIRIMINNA e AL, 2013; CRUZ, 2001; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020). Os aerogéis são obtidos quando no processo de secagem utilizam-se condições supercríticas. No tratamento do gel em uma autoclave nas condições críticas do solvente, obtém-se géis extremamente porosos, com baixa densidade e que apresentam grandes áreas superficiais. Na secagem hipercrítica ocorre a eliminação do solvente a uma temperatura (T) e pressão (P) acima dos seus valores críticos, isto porque, inexistente a descontinuidade entre a fase líquida e gasosa, eliminando as forças capilares e interfaciais que aparecem nos poros (BRINKER e SCHERER, 1990; CIRIMINNA e AL, 2013; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020; CRUZ, 2001).

Durante a síntese sol-gel pode utilizar de uma variedade de precursores organossilanos de forma a conferir características específicas (como maior ou menor porosidade, auto-organização, ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico). Pode-se adicionar a síntese de materiais híbridos os chamados direcionadores de estruturas (surfactantes) de forma a obter materiais diferenciados, formando, por exemplo, as Sílicas Mesoporosas Ordenadas (GRANDO, 2014; SCHWANKE e PERGHER, 2012; YILMAZ e PISKIN, 2015).

2.2. Sílicas Mesoporosas Ordenadas (SMO)

Observa-se que matrizes de sílica puras apresentam baixa capacidade de adsorção, devido a sua característica muito irregular de sua estrutura. Nesse sentido, a síntese de sílica com a utilização de direcionadores de estrutura contribui para que haja controle sobre a organização estrutural do material. Esses materiais são conhecidos como sílicas mesoporosas ordenadas.

As sílicas mesoporosas ordenadas são comumente preparadas através do método sol-gel, em conjunto com agentes direcionadores responsáveis pela arquitetura da rede inorgânica, que podem ser catiônicos, aniônicos ou neutros. Possuem elevada área específica (cerca de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e poros ordenados com diâmetros entre 2 e 50 nm, além de um ordenamento de poros a longo alcance. Foi sintetizado pela primeira vez em 1992 por cientistas da Mobil Oil Corporation, no qual utilizaram surfactante iônico como

direcionador de estrutura em meio básico (BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; INAGAKI, GUAN, *et al.*, 2012; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020; SILVA, 2010).

Surgiram assim os materiais mesoestruturados denominados M41S, possuindo fases cúbicas (MCM-48), fase lamelar (MCM-50) e fase hexagonal (MCM-41) como mostra a figura 1 (INAGAKI, GUAN, *et al.*, 2012; BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020; GRANDO, 2014).

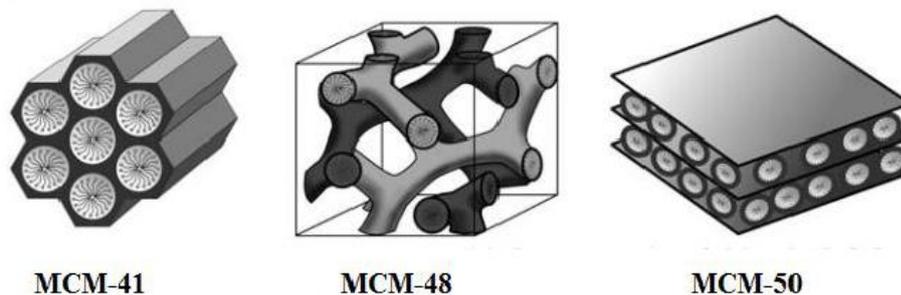


Figura 2: Materiais da família M41S. Fonte: (INAGAKI, GUAN, *et al.*, 2012; BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020; GRANDO, 2014.)

Conforme Gobin (2006) acrescenta ainda às SMO propriedades como cristalinidade ou regularidade, bem como a distribuição dos tamanhos dos poros e a química das paredes. Dentre essa família de materiais, encontramos o MCM-41, figura 2, que apresenta uma estrutura organizada formando um arranjo hexagonal.

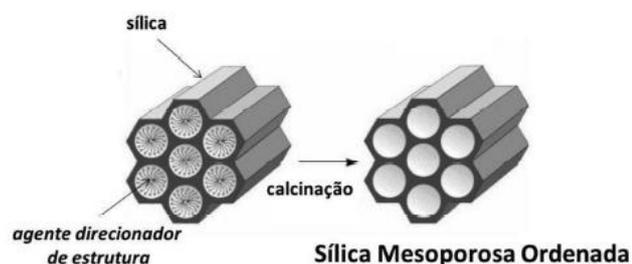


Figura 3: Representação da formação de uma sílica mesoporosa ordenada com arranjo hexagonal. Fonte: Adaptado de (BECK, VARTULI, *et al.*, 1992)

No desenvolvimento de novos materiais mesoporosos, pesquisadores como Zhao e outros, utilizaram como direcionador de estrutura um copolímero neutro ao invés de iônico como os materiais da família M41S (ZHAO, FENG, *et al.*, 1998; GOBIN, 2006

). E em 1998 foi sintetizado o SBA-15 (*Santa Bárbara Amorphous number 15*) utilizando um direcionador neutro (copolímero tribloco – *pluronic P123*) em meio ácido (Ph menor que 2) e em baixas temperaturas. (ZHAO, FENG, *et al.*, 1998) O SBA-15 possui um estrutura hexagonal, ou seja, 2D, semelhante ao material MCM-41.

2.2.1. MCM-41

Conforme mencionado no item anterior, em 1992, pesquisadores da Mobil Oil Company foram os primeiros a desenvolver uma rota de síntese de um novo material mesoporos com estrutura hexagonal (BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; GOBIN, 2006 ; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020).

Na rota proposta, foi utilizado na síntese *Liquid Crystal Templating* (LCT), no que consiste na criação de uma mesofase, os chamados tensoativos gemini (isto é, compostos de amônio ternário) em condições alcalinas. Assim o surfactante estrutural de cristal líquido serve como modelos orgânicos. Há então, uma associação da cauda apolar (hidrofóbicos) em que se forma uma região sem solvente, enquanto que a cabeça polar (hidrofílicos) continuam interagindo com as moléculas do solvente. Dessa forma aumenta-se a concentração do surfactante, fazendo com que haja uma diminuição da repulsão entre as micelas adjacentes, formando arranjos regulares, chamados de cristais líquidos liotrópicos, figura 4 (BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; GOBIN, 2006 ; GRANDO, 2014; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020; KLEITZ, 2008; ALOTHMAN, 2012).



Figura 4: Modelo de formação das micelas e cristal líquido. Fonte: (BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; GRANDO, 2014)

Após a obtenção da organização hexagonal das micelas diretoras da estrutura, insere-se o precursor da sílica, para que ocorram as etapas de hidrólise e condensação da sílica, e posterior remoção do surfactante, conforme representado na

figura 5 (BRINKER e SCHERER, 1990; BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; GOBIN, 2006 ; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020; KLEITZ, 2008).

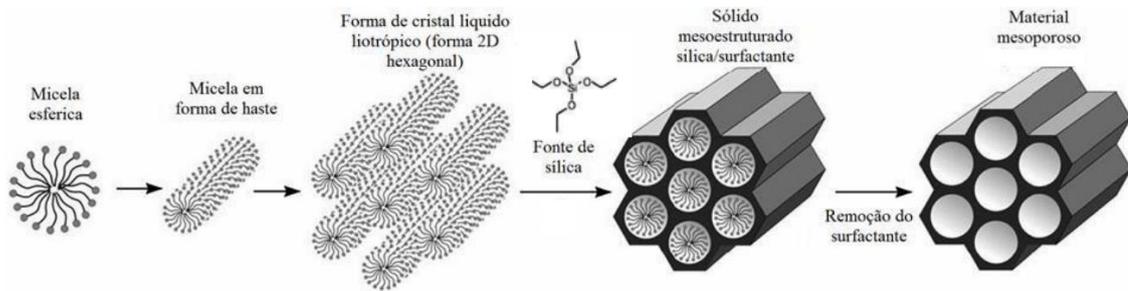


Figura 5: Rota de obtenção da Sílica Mesoporosa. Fonte: (BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; KLEITZ, 2008; CHOI, CHOI, *et al.*, 2020)

Em relação ao mecanismo das interações envolvidas na formação do MCM-41, após a policondensação da sílica, há interações entre as moléculas do material inorgânico com o direcionador de estrutura. A explicação para essa formação foi proposta por Huo e pesquisadores em 1994, e é esquematizada na figura 6 (HUO, MARGOLESE, *et al.*, 1994; GRANDO, 2014; BERNAL, 2015; ALOTHMAN, 2012).

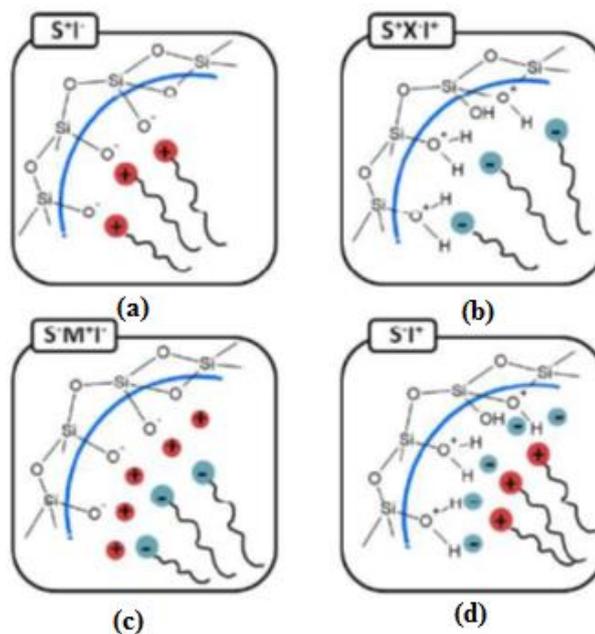


Figura 6: As diferentes interfaces híbridas inorgânicas-orgânicas, mecanismo das interações envolvidas na formação do MCM-41. Fonte: (HUO, MARGOLESE, *et al.*, 1994; GRANDO, 2014; BERNAL, 2015)

A formação proposta pelos autores tem como base as interações eletrostáticas específicas entre um precursor inorgânico (I) e um grupo de cabeça de surfactante (S). As mesofases híbridas obtidas são fortemente dependentes das interações

entre os surfactantes e os precursores inorgânicos. No caso de surfactantes iônicos, a formação do material mesoestruturado é governada principalmente por interações eletrostáticas (HUO, MARGOLESE, *et al.*, 1994; GRANDO, 2014; BERNAL, 2015; ALOTHMAN, 2012).

Observa-se que pela figura 5 (a) há uma interação iônica (S^+T), entre direcionadores de estrutura catiônicos e a rede inorgânica de sílica aniônica, enquanto que na figura 5 (b) agora a rede de sílica é catiônica enquanto que o surfactante aniônico. As figuras 5 (c) e (d) referem-se aquelas possibilidade de sínteses em que há uma mediação por contraíons, de tal forma que haja uma formação de iônica (HUO, MARGOLESE, *et al.*, 1994; GRANDO, 2014; BERNAL, 2015; ALOTHMAN, 2012).

A remoção do surfactante, pode ser por calcinação ou por solvente. Quando ocorre a calcinação, realiza-se uma análise térmica para estudo das massas perdidas no processo, que são características três grandes perdas. A primeira pela retirada da água, que fica em torno de 3 a 7 % de massa, a segunda perda há a remoção do surfactante com algum resíduo de água, em torno de 30%, e terceira etapa que pode ocorrer condensação de grupos silanóis em grupos siloxanos variando em torno de 5% (BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; GRANDO, 2014; GRÜN, UNGER, *et al.*, 1999; KLEITZ, 2008).

Para auxiliar na verificação da total remoção do surfactante do interior dos poros, é usual a utilização a espectroscopia do infravermelho, no qual verifica a presença das ligações características do material, quanto do surfactante (GRÜN, UNGER, *et al.*, 1999; KLEITZ, 2008).

Os materiais MCM-41 possuem poros cilíndricos semelhantes a bastonetes com diâmetros de 1,5 nm até cerca de 8 nm ordenados em arranjos hexagonais, que são verificáveis por meios de microscopia de varredura e de transmissão. Na figura 7, as primeiras imagens do MCM-41, revelando sua estrutura hexagonal, bem como o diâmetro dos seus poros (BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; CIRIMINNA e AL, 2013; GOBIN, 2006; GRÜN, UNGER, *et al.*, 1999; ALOTHMAN, 2012).

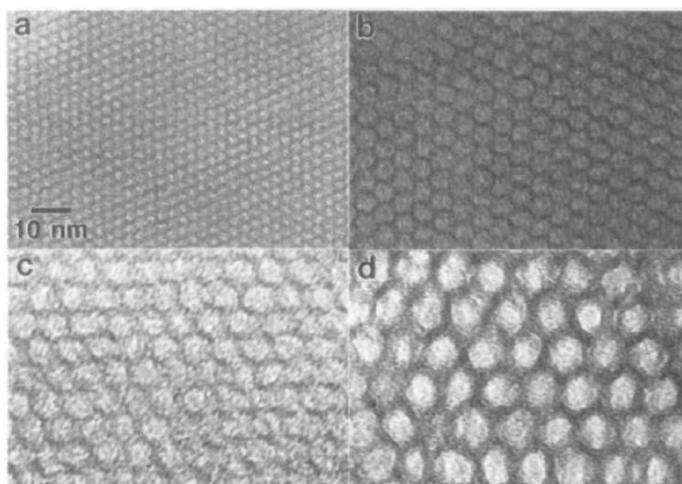


Figura 7: Imagens de MET do MCM-41. Fonte: (BECK, VARTULI, et al., 1992)

Em relação a sua estrutura, possui um arranjo do tipo P6mm. As paredes dos poros são amorfas e relativamente finas. A espessura da parede é geralmente entre 0,6 e 1,2 nm, o que pode ser verificadas por meios de difração de raios X (XRD) de baixo ângulo, aliadas as medidas de adsorção e dessorção de N₂ (BECK, VARTULI, et al., 1992; GRÜN, UNGER, et al., 1999; SCHWANKE e PERGHER, 2012; X. S. ZHAO, 1996; ALOTHMAN, 2012).

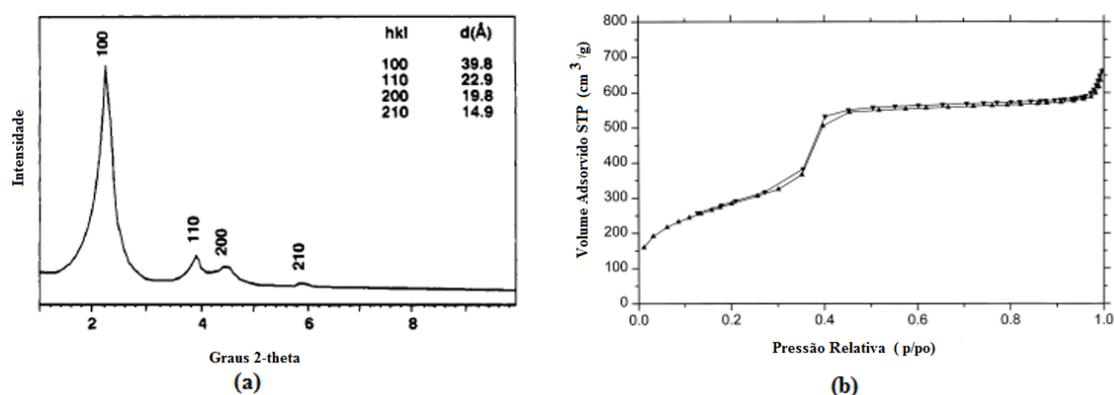


Figura 8: (a) Difratoograma de raios X. Fonte: (BECK, VARTULI, et al., 1992) e (b) Curva de adsorção do N₂. Fonte: (GRÜN, UNGER, et al., 1999), característico para o MCM-41.

Devido aos poros em forma de bastão longos, este material é idealmente homogêneo e isotrópico apenas em uma escala mesoscópica em uma ou duas dimensões. As distribuições de tamanho de poro típicas são muito estreitas, uma indicação de uma estrutura bem ordenada. A porosidade consiste apenas em mesoporos sem microporos intra-parede. Isso leva a uma difusão unidimensional através dos poros (GOBIN, 2006; ALOTHMAN, 2012).

2.2.2. SBA-15

O material SBA-15, foi sintetizado pela primeira vez em 1998 por Zhao e colaboradores, no qual utilizaram um direcionador de estrutura diferente daquele utilizado para a síntese do MCM-41. Os pesquisadores utilizaram copolímeros tribloco de poli (óxido de etileno) -poli (óxido de propileno) -poli (óxido de etileno) (tipo Pluronic) para a síntese sob condições ácidas de um material de poros grandes, então denominado SBA-15 (ZHAO, FENG, *et al.*, 1998; GOBIN, 2006 ; KLEITZ, 2008; ALOTHMAN, 2012).

O mecanismo de formação do SBA-15 é semelhante ao MCM-41, no qual há uma formação da micela do direcionador de estrutura, que se organizam formando um empacotamento cilíndrico, ou seja, um LCT, conforme exposto anteriormente na figura 4. As interações que ocorrem entre a estrutura e a rede de sílica é diferente daquela mostrada para o MCM-41, que também foi proposto por Huo e colaboradores em 1994 (HUO, MARGOLESE, *et al.*, 1994; GOBIN, 2006 ; KLEITZ, 2008; GRANDO, 2014; ALOTHMAN, 2012).

A proposta dos autores, foi que as espécies de silicato interajam com os agregados micelares por meio de ligações de hidrogênio entre a hidroxila grupos de espécies de silicato hidrolisado e os grupos de cabeça de amina polares. A figura 9 mostra esta interação, em que os triângulos representam moléculas de água e a linha pontilhada as interações de hidrogênio entre inorgânico/orgânico (HUO, MARGOLESE, *et al.*, 1994; GOBIN, 2006 ; KLEITZ, 2008; GRANDO, 2014; ALOTHMAN, 2012).

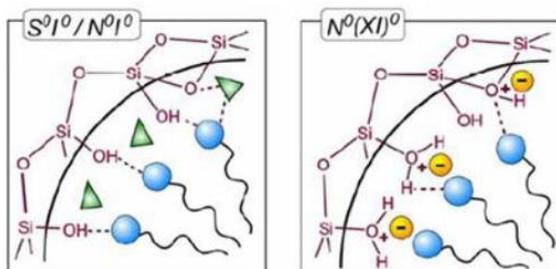


Figura 9: Mecanismo das interações envolvidas na formação do SBA-15. Fonte: (HUO, MARGOLESE, *et al.*, 1994; GOBIN, 2006 ; KLEITZ, 2008; GRANDO, 2014)

Na etapa de calcinação, comumente se utiliza temperatura de 600° C para a remoção do direcionador de estrutura, no qual é confirmada por estudos de análise térmica

e espectroscopia do infravermelho. A pedra de massa e os grupos característicos da rede de sílica são semelhantes aqueles encontrados no MCM-41 (HUO, MARGOLESE, *et al.*, 1994; GOBIN, 2006 ; KLEITZ, 2008; GRANDO, 2014; ALOTHMAN, 2012).

Em condições aquosas ácidas (pH=1) o SBA-15 foi sintetizado com uma mesoestrutura hexagonal (P6mm) altamente ordenada (padrão de XRD de quatro a sete picos, figura 9 (a)) bidimensional (2D), sílica espessa uniforme paredes (3,1 a 6,4 nm) e tamanhos de poros de 4,6 a 30,0 nm , conforme mostrado na figura 10. As paredes espessas de sílica, em particular, são diferentes das estruturas MCM-41 de paredes mais finas feitas com surfactantes catiônicos convencionais e levam a uma maior estabilidade hidrotérmica por parte do SBA-15. O material possui uma característica de adsorção e dessorção de N₂ típica de matérias mesoporos e com um loop de histerese, evidenciando o aspecto cilíndrico de seus poros (figura 10 (b)) (HUO, MARGOLESE, *et al.*, 1994; GOBIN, 2006 ; KLEITZ, 2008; GRANDO, 2014; ALOTHMAN, 2012).

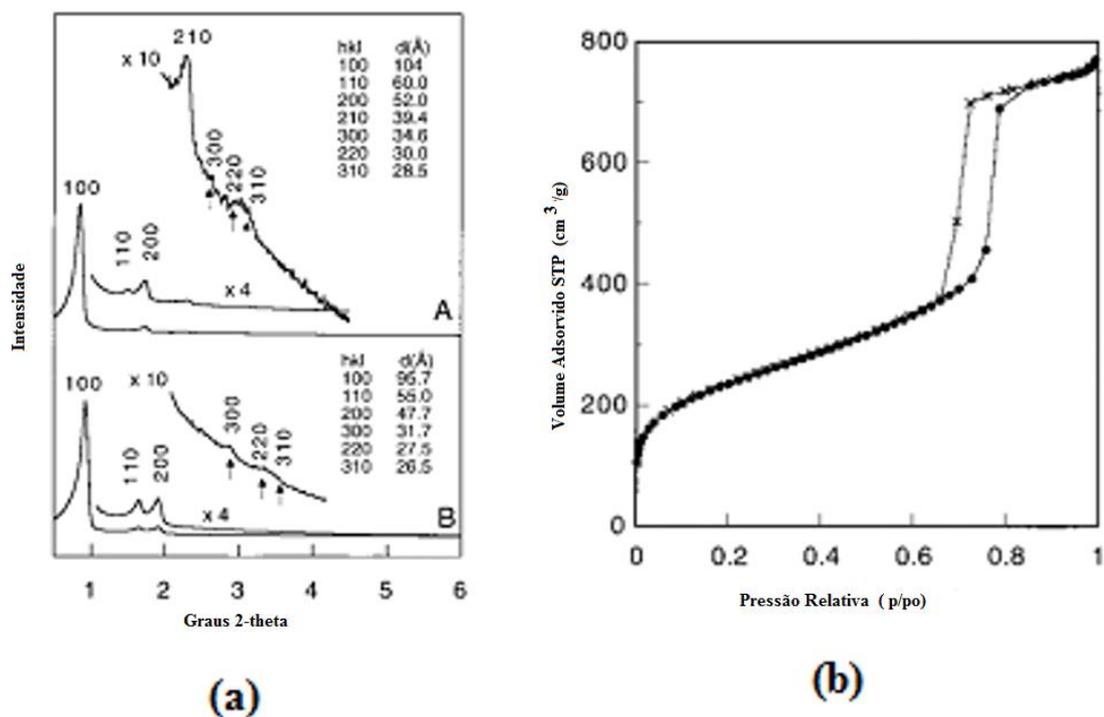


Figura 10:(a) Difratoograma de raios X e (b) Adsorção e dessorção de N₂ para o SBA-15. Fonte: (HUO, MARGOLESE, *et al.*, 1994)

Para a verificação de sua morfologia, dispõem-se de análise de microscopia de varredura e de transmissão, no qual evidencia a característica dos poros e de sua estrutura, conforme mostra a figura 11.

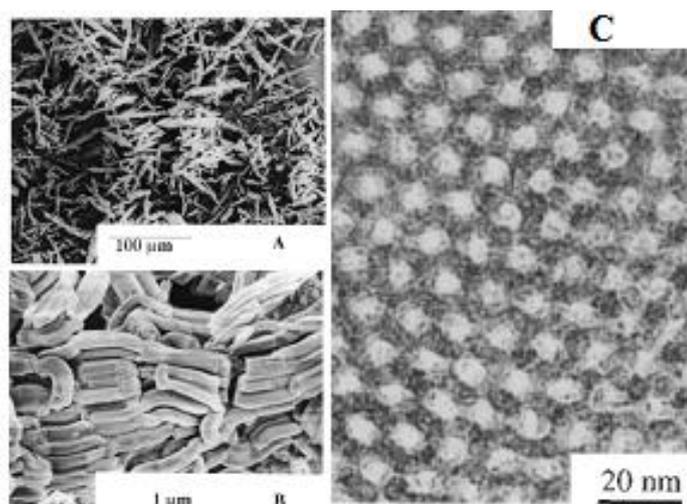


Figura 11: A e B imagens de microscopia eletrônica de varredura e (C) de transmissão. Fonte: (HUO, MARGOLESE, et al., 1994)

Assim, podemos sintetizar principais diferenças entre esses dois tipos de sílica mesoporosa na tabela 1.

Tabela 1: Comparação das principais propriedades do MCM-41 e SBA-15

Materia	Direcionado	Diâmetr	Área	Parede	Temperatur	Volum
l	r de	o dos	Superficia	s dos	a de síntese	e dos
	estrutura	poros	l (m ² g ⁻¹)	poros	(°C)	poros
		(nm)		(nm)		(ml.g ⁻¹ cm ³)
MCM-41	Iônico	1,5-8,0	100-1200	0,6-1,2	50-100	~1,3
SBA-15	Neutro- Copolímero tri bloco	4,6-30	600-1000	3,1-6,4	35-40	0,5-1,3

Fonte: Adaptado de (BECK, VARTULI, et al., 1992; ZHAO, FENG, et al., 1998)

2.2.3. Tipos de grupos na superfície da Sílica Mesoporosa Ordenada(SMO)

Os materiais mesoporosos a base de sílica possui dois grupos químicos diferentes em sua superfície: grupos silanóis ($\equiv\text{Si} - \text{OH}$) e grupos siloxano ($\equiv\text{Si} - \text{O} -$

Si≡). Na Figura 12 são mostradas três possibilidades de grupos silanóis (livre, ponte ou germinal) e a ponte de siloxano (OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2015; MAJDA, TARACH, *et al.*, 2016).

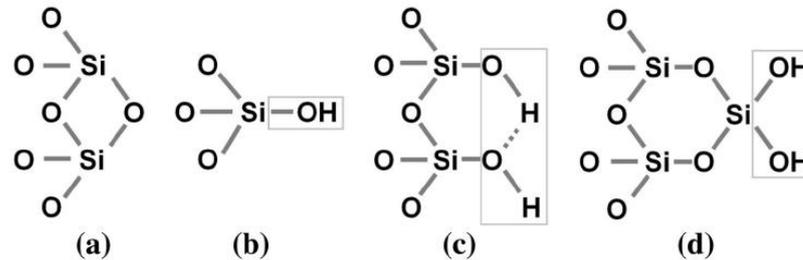


Figura 12: Possíveis grupos na superfície da Sílica. (a) Grupo Siloxano. Grupo Silanol: (b) isolado ou livre, (c) vicinal ou em ponte e (d) germinal. Fonte: (OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2015; SINGH, KUMAR, *et al.*, 2018)

Normalmente as superfícies de sílica não apresentam silanóis germinais, a não ser que esteja em ambiente úmido. Os grupos livres e de pontes de silanóis são os mais comuns, principalmente nas sílicas mesoporosas. Estes grupos apresentam relativa importância, pois podem ser utilizados como ancoragem de moléculas, ou compostos químicos, que podem ser utilizados em aplicações, como catalise, aplicações ambientais ou na saúde, na ancoragem de íons metálicos (OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2015; SINGH, KUMAR, *et al.*, 2018).

Diversos trabalhos mostram que a quantidade dos grupos silanol ou siloxano, são dependentes do tipo de extração do surfactante, por solvente ou por calcinação. Quando se utilizou a extração por solvente, é comprovado que há uma maior quantidade de grupos silanol na superfície do SBA-15 quando se compara à calcinação (RIBEIRO, NUNES, *et al.*, 2019; OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2015; SINGH, KUMAR, *et al.*, 2018).

Ao se utilizar a calcinação para remoção do surfactante, observa-se que a temperatura de calcinação comumente usada é de 500°C-600°C, por 5 a 6 horas. Acima desta temperatura, as análises realizadas por FTIR sugerem a ocorrência de reações de condensação (Figura 133) de grupos silanóis em grupos siloxano (OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2015; MARIANO-NETO, SILVA, *et al.*, 2018; MAAZ, ROSE e PALKOVITS, 2016; YILMAZ e PISKIN, 2015; RIBEIRO, NUNES, *et al.*, 2019).

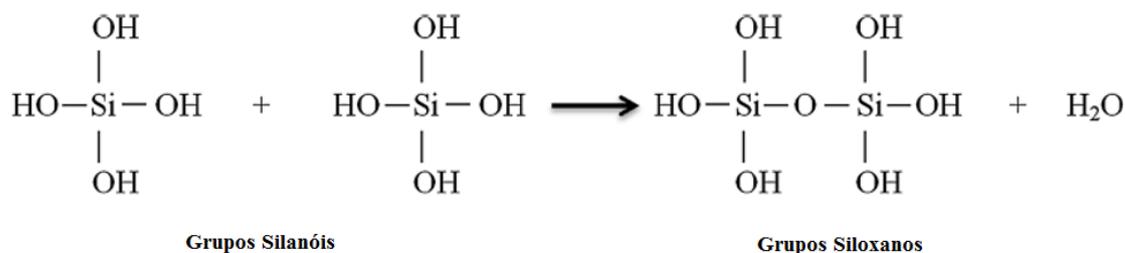


Figura 13: Condensação de 2 grupos silanóis em um grupo siloxano. (OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, et al., 2015)

A condensação de grupos silanóis em siloxano, é conhecida com desidroxilação, com aumento da temperatura de calcinação, há uma diminuição da densidade do grupo silanol na superfície, liberando água para formar pontes de siloxano (Figura 14) (YILMAZ e PISKIN, 2015; MAAZ, ROSE e PALKOVITS, 2016; MARIANO-NETO, SILVA, *et al.*, 2018; SINGH, KUMAR, *et al.*, 2018; RIBEIRO, NUNES, *et al.*, 2019).

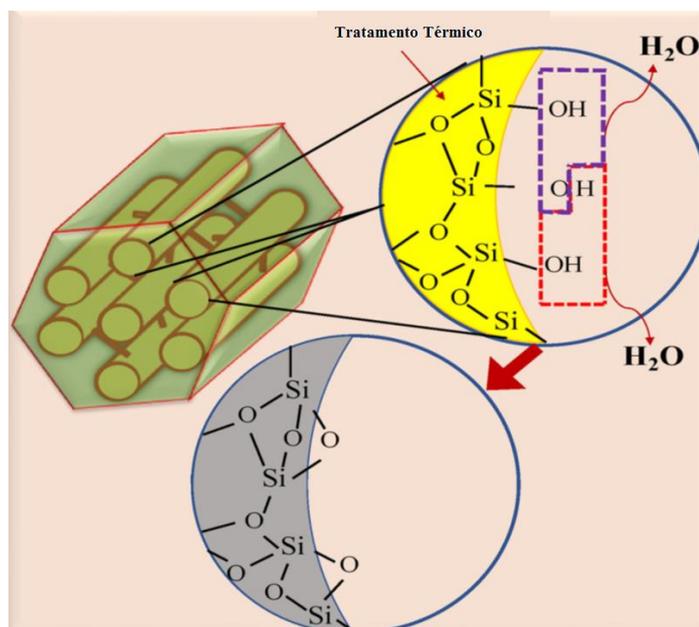


Figura 14: Desidroxilação da Silanol: Grupos hidroxila são condensados liberando água e formando pontes de Siloxanos. Fonte: (SINGH, KUMAR, et al., 2018)

2.3. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os hidrocarbonetos são compostos químicos formados unicamente por átomos de carbono e hidrogênio, estando presentes na natureza como constituintes da matéria orgânica de origem animal e vegetal e como principais componentes dos combustíveis fósseis. Há dois tipos de hidrocarbonetos, os não aromáticos (HNA) e os aromáticos

(HPA) que são formados por 2 ou mais anéis benzênicos (MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019; ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016).

Os HPA tem origem em ações antropogênicas diretas, oriundas em sua maioria, a industrialização e urbanização em sua maior quantidade e em menor escala por atividades naturais, como mostrado na figura 15 (MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019) (ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016).

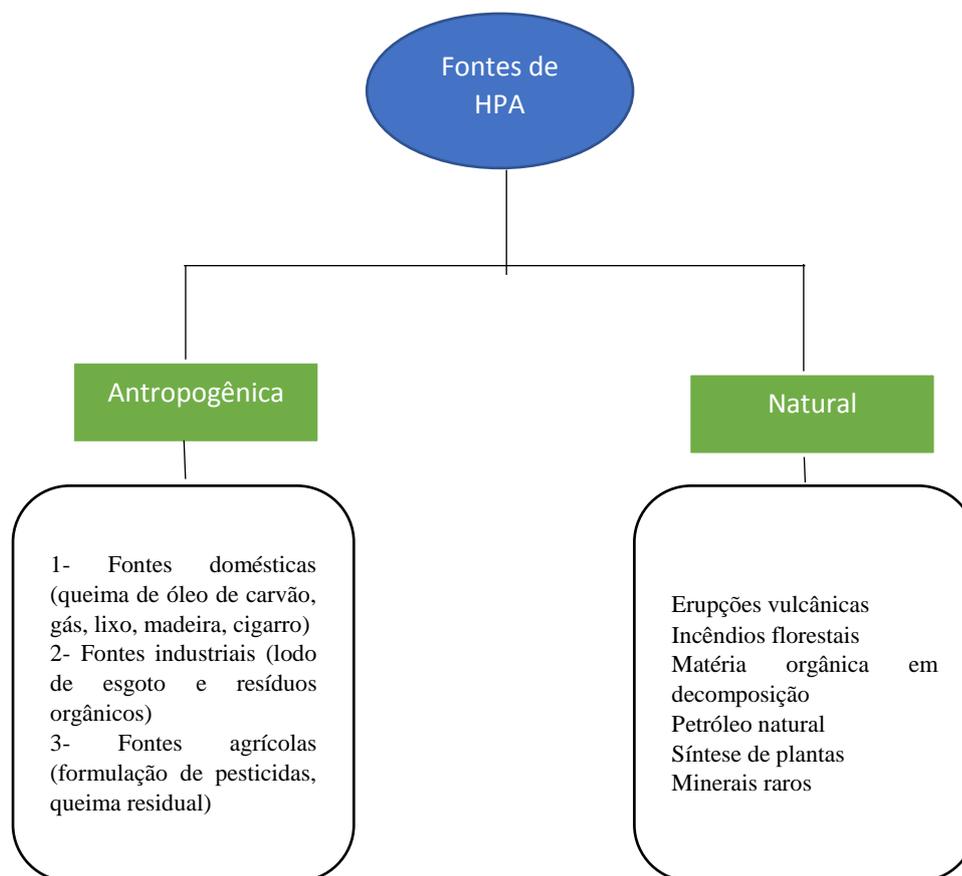


Figura 15: Fontes de HPA . Fonte:(MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019)

Os anéis benzênicos são formados exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio, podendo se organizar de forma linear, angular ou agrupada (MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019; ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016).

Na figura 16 são mostradas duas estruturas de compostos aromáticos, sendo que em (a) tem-se a estrutura do benzeno, em (b) tem-se a estrutura do pireno e em (c) a do naftaleno, em que se observa a fundição dois anéis aromáticos, que são característicos dos HPA (SOLOMONS e FRYHLE, 2009).

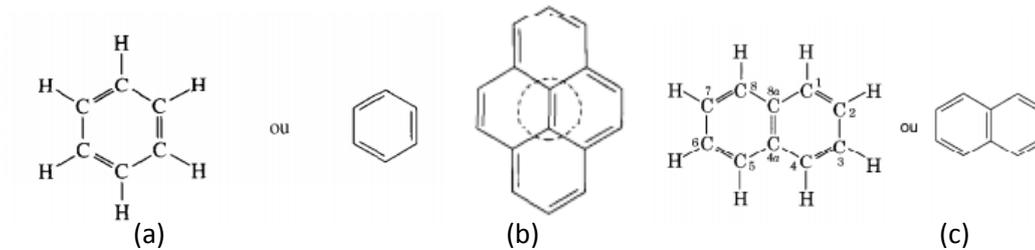


Figura 16 (a) Estrutura do benzeno, (b) do pireno e do (c) Naftaleno proposto por Kekulé .Fonte: Adaptado de (SOLOMONS e FRYHLE, 2009)

Dentre os mais de 400 tipos de compostos HPA, a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) considera importante o monitoramento ambiental de 16 HPA, que possuem de 02 a 06 anéis aromáticos fundidos, devido às suas potencialidades toxicológicas, apresentados na figura 17 (ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016; MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019).

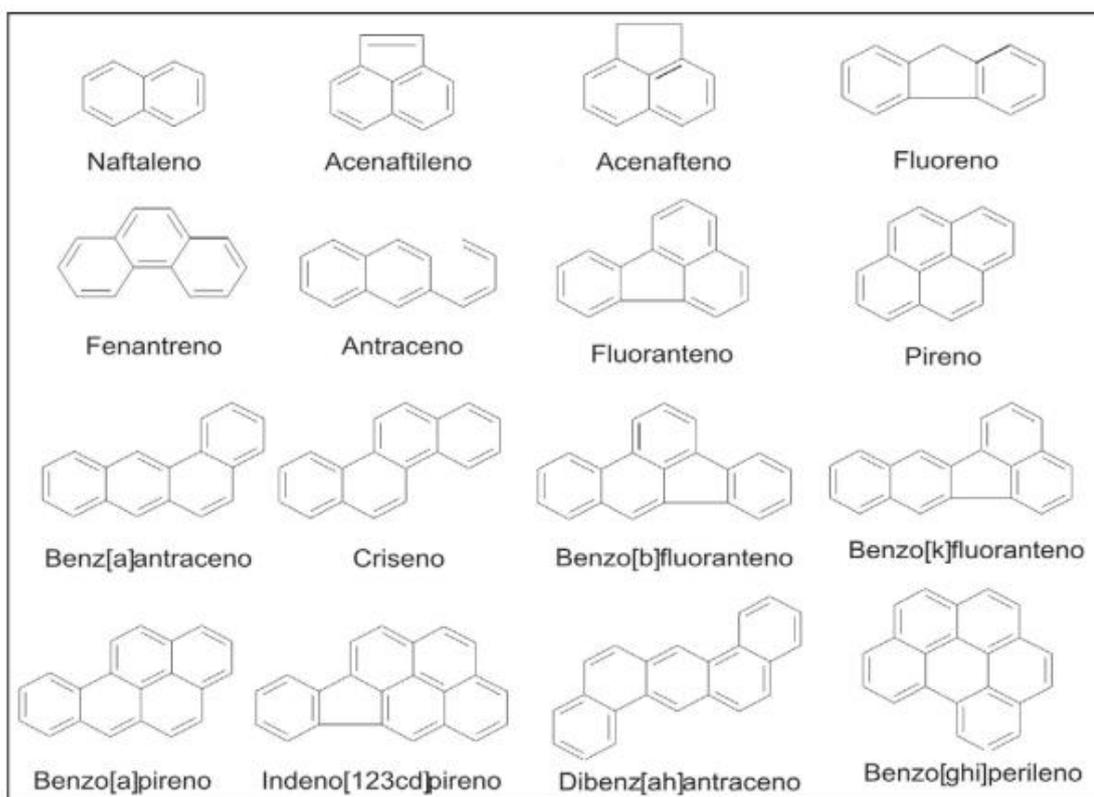


Figura 17: Estrutura dos 16 HPA mais contaminantes. Fonte: (YANG, LI, *et al.*, 2019)

Diversas características físico-químicas influenciam o direcionamento e o transportes desses poluentes em diversos meios. Por exemplo: a solubilidade que varia de valores que representam altamente insolúveis (como é o caso do benzo[g,h,i]perileno) é pouco solúveis em água (como é o caso do naftaleno); a pressão de vapor que podemos

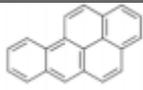
verificar compostos altamente e pouco voláteis, como o caso do naftaleno e dibenzo[a,h]antraceno, respectivamente. Outra característica importante é o peso molecular que apresenta característica inversa à solubilidade, que diminui de acordo com o número crescente de anéis. Os HPA apresentam ainda características lipofílicas e observa-se que os compostos com menores pesos possuem uma elevada pressão de vapor e assim apresentam uma ampla dispersão ambiental. (LAMICHHANE, 2017; ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016; MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019). Aqueles HPA que possuem de 2 ou 3 anéis aromáticos são encontrados geralmente na fase gasosa, enquanto aqueles com 4 ou mais anéis são mais estáveis na fase de partícula. Também são conhecidos por exibir solubilidades em água e hidrofobicidades muito baixas.

Quando os HPA entram em contato com o meio ambiente podem sofrer algumas degradações ambientais por meio de processos físico-químicos, seja por foto oxidação ou ação biológica, por certos tipos de bactérias, fungos ou leveduras que apresentam capacidade de hidrocarbonoclastica. O processo de biotransformação do composto é determinante e crucial, pois a partir destes que ocorre a ativação de possíveis agentes carcinogênicos evidenciando a necessidade de monitoramento ambiental.

É consenso que o contato com HPA está associado a cânceres de pele, pulmão, bexiga, fígado e estômago. De acordo com a estrutura química diferente cada HPA possui um grau de toxicidade, quanto maior peso molecular mais tóxico (ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016; MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; LAMICHHANE, 2017; YANG, LI, *et al.*, 2019). Assim, não somente os próprios HPA são prejudiciais à saúde tanto animal quanto humana, (com efeitos carcinogênicos e mutagênicos e são imunossupressores potentes) mas também os produtos de metabolismo, gerados por organismos terrestres e aquáticos (LAMICHHANE, 2017; ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016; MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019).

Dentre os HPA listados na figura 17, o benzo[a]pireno (B[a]P) é o carcinogênico mais tóxico em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, tanto que é utilizado como referência no fator de equivalência tóxica. Ele possui alto peso molecular que é produzido devido a combustão incompleta de substratos orgânicos em temperaturas entre 300 ° C e 600 ° C e é encontrado em produtos que variam de alcatrão de carvão a muitos alimentos, especialmente carnes grelhadas e defumadas e fumaça de tabaco (MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019). A tabela 2 apresenta um resumo das características do B[a]P

Tabela 2: Propriedades do B[a]P

Abrev.	Fórmula Molecular	Estrutura Química	Peso Molecular	Ponto de Ebulição	de TEF (fator de equivalência tóxica)
B[a]P	C ₂₀ H ₁₂		252	496	1

Fonte: (MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019)

Neste sentido é importante pensar numa maneira de se retirar estes compostos do meio ambiente de forma mitigar ou minimizar a possível biotransformação e contato com os seres humanos.

O processo de adsorção é uma opção viável, por ser uma metodologia muito utilizada na separação de compostos, apresentando vantagens como baixa demanda energética e variedades de adsorventes (ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016; BALATI, SHAHBAZI, *et al.*, 2015; BORTEY-SAM, IKENAKA, *et al.*, 2015; KUMAR, KOTHIYAL, *et al.*, 2016; MOJIRI, ZHOU, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019; LUNA, OLIVEIRA e CAVALCANTE JR., 2014).

2.4. Processo de Adsorção

Processos de adsorção têm sido amplamente aplicados para a remoção de contaminantes da água e águas residuais por meio de uma operação de transferência de massa. Baseia-se na capacidade de sólidos concentrarem em sua superfície determinadas substâncias quando elas estão presentes em fluídos, podendo ou não ocorrer reações químicas possibilitando a separação dos compostos (VIDAL, BARROS, *et al.*, 2011; NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020; LUNA, OLIVEIRA e CAVALCANTE JR., 2014).

O material sólido no qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente ou adsorbente, enquanto que o composto adsorvido é chamado de adsorvato ou adsorbato. São três os possíveis mecanismos no processo de adsorção: (a) mecanismo estérico, que está relacionado com o tamanho dos poros do adsorvente permitindo a entradas das moléculas do adsorbato; (b) no mecanismo de equilíbrio, sólidos apresentam capacidade de acumular certas espécies de adsorbato preferencialmente em comparação a outros, (c) o mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos

poros adsorventes (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020; VIDAL, BARROS, *et al.*, 2011; SILVA, 2019).

A adsorção pode ser física (fisissorção), quando ocorre interação fraca entre as moléculas dos adsorbato e o adsorvente por meio da Força de Van der Waals, ou química (quimissorção) ocorre ligações químicas por troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente resultando numa reação química, na figura 18 há um esquema das diferenças principais entre adsorção física e química (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020; SILVA, 2019).

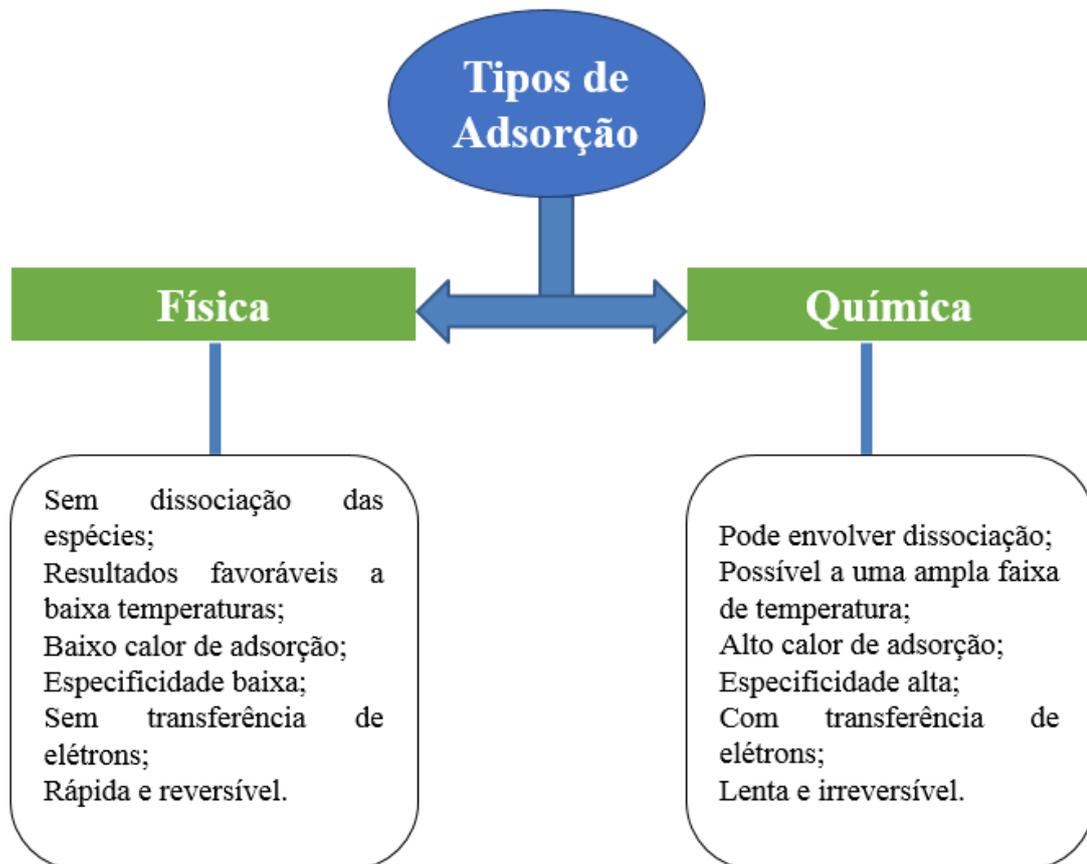


Figura 18: Tipos de Adsorção e suas características. Fonte: (SILVA, 2019)

Algumas características em condições operacionais devem ser observadas, pois interferem na adsorção, principalmente a temperatura durante o contato entre adsorvente e o adsorbato, pH e natureza do solvente do adsorvente. Área superficial, tamanho dos poros, grupos funcionais na superfície e hidrofobicidade determinam a qualidade do material na adsorção. A influência do adsorbato no processo de adsorção depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020; SILVA, 2019).

Um dos requisitos necessário ao estudo da adsorção é o processo de equilíbrio, chamado de “equilíbrio de adsorção”. Este equilíbrio ocorre quando uma determinada massa de adsorvente a colocada em contato com uma quantidade de adsorbato numa determinada concentração. Assim as moléculas ou íons irão fluir para a superfície do adsorvente até que a concentração do soluto na fase líquida (C_e) fique constante, atingindo assim o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do material (q) pode então ser determinada. Se utilizarmos uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorbato, um gráfico envolvendo a capacidade de adsorção (q) *versus* C_e pode ser obtido, no qual teremos uma isoterma de adsorção, representada na figura 19 (MELO, A.C.A., *et al.*, 2020; SILVA, 2019).

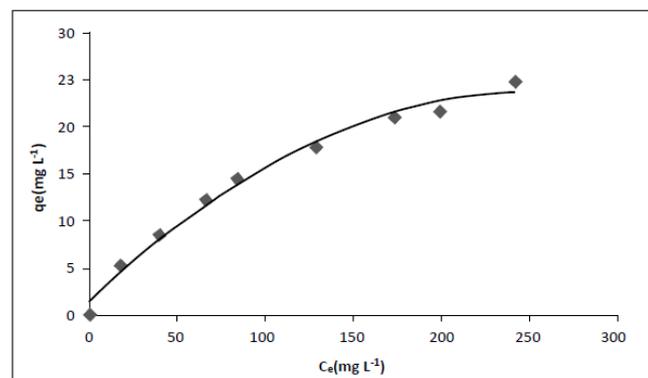


Figura 19: Exemplo de isoterma de adsorção Fonte: (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020)

Já para obter valores de q , devemos fazer um balanço de massa considerando a quantidade de adsorbato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorbato removido da solução, ou, em termos matemáticos (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

q : capacidade de adsorção;

C_0 : concentração inicial do adsorbato;

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio;

V : volume da solução;

m : massa do adsorvente.

A figura 20 mostra as isotermas de adsorção classificando de acordo com a viabilidade do material em ser adsorvente. Entende-se por isotermas como diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura e pode ser determinada por várias técnicas analíticas, como cromatografia gasosa ou líquida e espectrometria no ultravioleta ou visível (MELO, A.C.A., *et al.*, 2020)

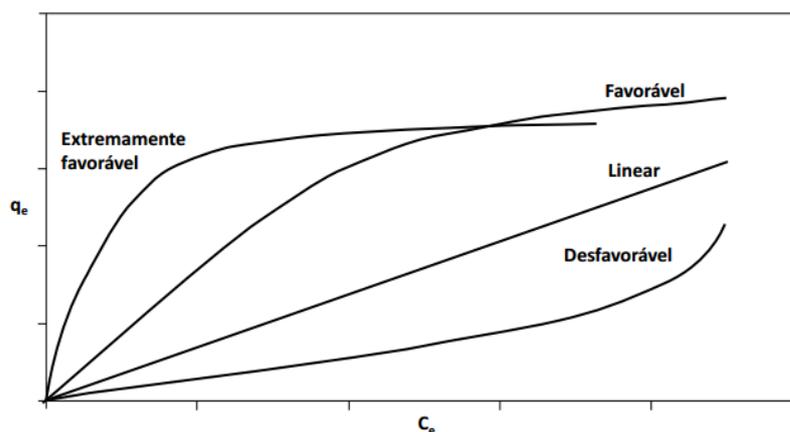


Figura 20: Formas possíveis de isotermas de adsorção. Fonte: (MELO *et.al.*, 2014)

Pela análise do gráfico, para um excelente adsorvente a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente deve ser alta para uma baixa concentração do adsorbato na fase líquida, cujo comportamento é representado pela isoterma favorável, e de forma mais eficiente na isoterma extremamente favorável (MELO, A.C.A., *et al.*, 2020).

2.4.1. Cinética de Adsorção

Para a obtenção do equilíbrio de adsorção, faz-se necessário o estudo da cinética do fenômeno, ou seja, para o experimento, mantemos constante todas as variáveis, menos o tempo de contato entre adsorvente e o adsorbato. Assim, encontra-se o tempo de equilíbrio do processo de adsorção, o que permite expressar a taxa de remoção do adsorbato na fase líquida em função do tempo (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020; SILVA, 2019; RUTHVEN, 1984; VIDAL, LIMA, *et al.*, 2020).

Podem ocorrer três processos diferentes na cinética de adsorção: transferência de massa, difusão no poro e difusão na superfície, representados na figura 21. A etapa de transferência de massa, é fortemente influenciada pela agitação e concentração do

adsorbato, em que moléculas da fase líquida são transferidos para a parte externa do adsorvente. A difusão no poro, ocorre quando as moléculas do adsorbato adentram o poro do adsorvente e a difusão na superfície é aquela em que são adsorvidas ao longo da superfície do poro (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020; SILVA, 2019; RUTHVEN, 1984; VIDAL, LIMA, *et al.*, 2020).

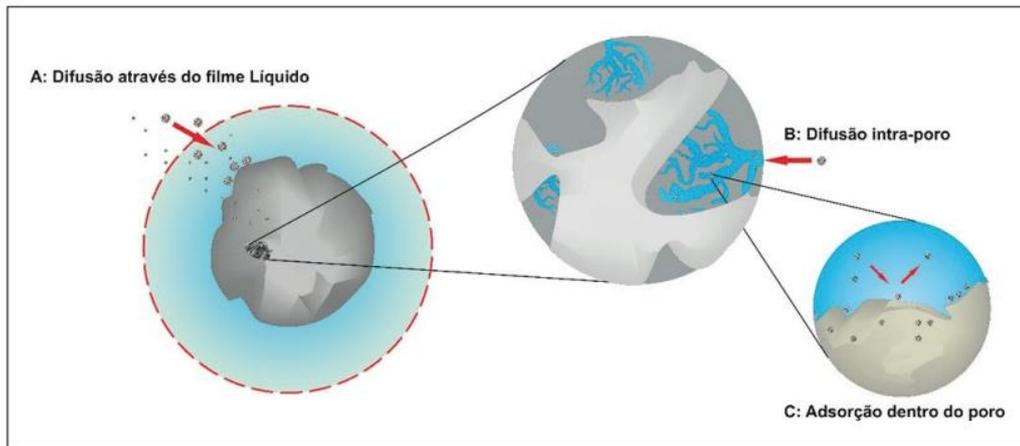


Figura 21: Etapas da cinética de adsorção. Fonte: (VIDAL, LIMA, *et al.*, 2020)

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula são os mais empregados nos estudos experimentais de adsorção, e podem ser escritos em termos de modelos matemáticos dos quais se podem analisar o mecanismo que predomina no processo de adsorção (RUTHVEN, 1984; VIDAL, LIMA, *et al.*, 2020; SILVA, 2019).

2.4.1.1. Modelo de Pseudoprimeira Ordem

Este modelo está baseado na capacidade de adsorção dos sólidos e é expresso pela equação de Lagergren, de pseudoprimeira ordem, razão do seu nome. Consiste em considerar a taxa de adsorção sendo diretamente proporcional ao número de sítios de adsorção livres, baseado em interações reversíveis (RUTHVEN, 1984; VIDAL, LIMA, *et al.*, 2020; SILVA, 2019).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde k_1 é constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}). (RUTHVEN, 1984; VIDAL, LIMA, *et al.*, 2020; SILVA, 2019).

Separando as variáveis na Eq.2 e integrando para os limites $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ e $q_t=q_t$, obtém-se a Equação 3:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Eq. (3)}$$

Os valores de k_1 e q_e são calculados a partir da construção do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t que permite a obtenção da inclinação ($-k_1$) e do coeficiente linear $\ln(q_e)$ da parte reta do gráfico (RUTHVEN, 1984; VIDAL, LIMA, *et al.*, 2020; SILVA, 2019).

2.4.1.2. Modelo de Pseudosegunda Ordem

Este modelo matemático considera que a taxa de adsorção tem uma relação direta com o quadrado do número de sítios livres, conforme a equação 4 (RUTHVEN, 1984; VIDAL, LIMA, *et al.*, 2020; SILVA, 2019; HO e MCKAY, 1999)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde k_2 representa a constante da taxa de pseudosegunda ordem (g/mg min).

Separando as variáveis na Equação 4 e integrando para os limites $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ e $q_t=q_t$, obtém-se a Equação (HO e MCKAY, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. (5)}$$

Os valores de k_2 e q_e são calculados a partir da construção do gráfico de (t/q_t) em função de t que permite a obtenção da inclinação ($\frac{1}{q_e}$) e do coeficiente linear ($\frac{1}{k_2 q_e^2}$) (RUTHVEN, 1984; VIDAL, LIMA, *et al.*, 2020; SILVA, 2019; HO e MCKAY, 1999).

2.4.1.3. Modelo de Difusão intrapartícula: Weber e Morris

Este modelo propõe que a difusão intrapartícula é determinante na velocidade e a dependência da remoção varia com a raiz quadrada do tempo de contato, conforme a Equação (6) (VIDAL, LIMA, *et al.*, 2020; SILVA, 2019):

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}) em um tempo; t (min); K_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$); C : constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}).

Assim, pode se encontrar o valor de K_d e o valor de C construindo um do gráfico de q_t versus $t^{1/2}$. Os valores de C são relevantes pois expressam informações acerca da espessura da camada limite do filme de solvente que envolve o adsorvente, isto é, quanto maior o valor de C , maior será o efeito da camada limite (VIDAL, LIMA, *et al.*, 2020; SILVA, 2019).

2.5. Aplicações do MCM-41 e SBA-15 na adsorção de poluentes

Devido à alta capacidade dos HPA em causar danos à saúde humana, animal e no meio ambiente, diversos pesquisadores têm se debruçado nas técnicas para remediação, mitigação e remoção desses compostos no meio ambiente. Neste tópico, sintetizamos as pesquisas mais recentes, que utilizaram de materiais mesoporosos, mais especificamente, o MCM-41 e o SBA-15, e suas variações, sejam elas funcionalizações ou tratamento específico em sua síntese.

Na pesquisa Moura *et al.*(2011) utilizaram materiais da família M41S como adsorventes de alguns HPA (benzeno, tolueno, o-xileno e p-xilenos) apresentando resultados satisfatórios de adsorção (MOURA CP, BARROS AL, *et al.*, 2011). Outro exemplo de funcionalização ocorre no trabalho de SHAMSIPUR *et al.*, (2015) em que a sílica mesoporosa SBA-15 pura foi funcionalizada por grupos feniltrimetoxissilano para extração e determinação de HPA em fibras por meio da microextração. Como resultado a fibra funcionalizada exibiu vantagens sobre fibras comerciais, como a rigidez elevada, longa vida útil, alta capacidade de adsorção, preparação simples, custo-benefício, boa

seletividade, faixa linear largo e baixo LD para a extração e determinação de HPA (SHAMSIPUR *et al.*, 2015).

Foi realizado, por Araújo *et al.* (ARAÚJO, AZEVEDO, *et al.*, 2008) o estudo do MCM-41 para avaliar a adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em solução orgânica. O MCM-41 foi sintetizado e dopado com alumínio pelo método sol-gel. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção de HPA aumentou com o aumento do número de anéis aromáticos, para os aluminossilicatos, a capacidade de adsorção é ligeiramente influenciada pela quantidade de Al incorporado.

As SMO podem ser utilizadas para outras aplicações, como a captura de CO₂ (RIBEIRO, NUNES, *et al.*, 2019), funcionalização como amina (CASHIN, ELDRIDGE, *et al.*, 2019), ancoragem de íons metálicos (SINGH, KUMAR, *et al.*, 2018; FIORILLI, RIVOIRA, *et al.*, 2017).

Já o SBA-15 com modificações foi utilizado para adsorção de HPA (YUAN, LI, *et al.*, 2018; BALATI, SHAHBAZI, *et al.*, 2015; NCUBE, MADIKIZELA, *et al.*, 2018), em que é avaliada a eficiência dos materiais mesoporosos em relação as funcionalizações e modificações superficiais.

A compreensão e domínio do mecanismo de adsorção de HPA em materiais mesoporosos é importante para que se possa otimizar síntese e aumentar o seu desempenho (NCUBE, MADIKIZELA, *et al.*, 2018; YANG, ZHANG, *et al.*, 2019). Neste sentido, Yang *et al.* (2019) realizou um estudo de simulação molecular da adsorção de Naftaleno, Fenantreno e Pireno no MCM-41. Os autores analisaram as diferentes posições entre os átomos de H e O da superfície do material e os átomos H, C e anéis dos HPA, indicando que a intensidade das ligações de hidrogênio produzidas entre as moléculas de HPA e os grupos de silanol (Si-OH) de superfície são um pouco menor que as ligações com os átomos de O contidos no grupo siloxano, no entanto com quantidade bem maiores (Si-O-Si) (YANG, ZHANG, *et al.*, 2019).

A alteração da densidade dos grupos silanóis é um fator decisivo no processo de adsorção, uma vez que o grupo ($\equiv\text{Si} - \text{OH}$) é hidrofílico, seguido de um aumento da quantidade de grupos de siloxanos ($\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si}\equiv$) que é hidrofóbico (OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2015; PIREZ, MORIN, *et al.*, 2018).

Esta constatação, sugere que a busca de meios para a limitação de grupos silanóis nas superfícies de materiais porosos, podem modificar o processo de adsorção de HPA.

No entanto, não há estudos que avaliaram a influência dos grupos silanóis e siloxano na eficiência de adsorção de HPA pelo SBA-15. Dessa forma é importante utilizar uma técnica que possa estimar a quantidade de grupos silanóis em comparação aos grupos siloxanos de um material. Assim há possibilidade de utilização da absorção no infravermelho (FTIR) dos grupos funcionais ($\equiv\text{Si} - \text{OH}$) e ($\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si}\equiv$), a fim de se estimar a concentração dos grupos silanóis e relacioná-la à capacidade adsorptiva das sílicas mesoporosas em função da temperatura de calcinação.

CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntese das Sílicas Mesoporosas

3.1.1. Materiais Utilizados

A síntese das SMO, SBA-15 e MCM-41, foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos na literatura por D. Zhao, (1999) e M. Grün, (1999), e adaptados para as condições experimentais do grupo de pesquisa, sempre mantendo as premissas da técnica sol-gel para a síntese (ZHAO, FENG, *et al.*, 1998; GRÜN, UNGER, *et al.*, 1999). Para isso, utilizou-se os seguintes materiais:

- ✓ Tetraetoxissilano (TEOS), da marca Aldrich, pureza 98 %.
- ✓ Surfactante Copolímero tribloco - Pluronic 123 (P123), da marca Sigma-Aldrich, pureza 99 %.
- ✓ Surfactante Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB), marca Sigma-Aldrich, pureza 99 %.
- ✓ Ácido Clorídrico P.A (HCl), pureza 98 %; da marca Sigma-Aldrich, pureza 98 %;
- ✓ Etanol, pureza 97%.
- ✓ Hidróxido de amônio (NH₄OH), 28%.
- ✓ Água destilada.

3.1.2. Síntese do SBA-15

Foram sintetizadas amostras do SBA-15 utilizando a temperatura de síntese de 30-40°C, partir da inserção do precursor da sílica TEOS, em uma solução de HCl e H₂O com pH em levemente ácido. Para isso uso-se as concentrações:

- ✓ 4 g Pluronic (P123)
- ✓ 9,0 ml de TEOS (0,041 mol)
- ✓ 7,3 ml de HCl (0,24 mol)
- ✓ 120 ml de H₂O (6,67 mol)

As concentrações de HCl e H₂O foram misturadas em um becker de 250 ml e agitadas por 5 minutos. Em seguida o surfactante copolímero tribloco, P123 é adicionado, tal que a solução foi mantida em agitação por 4 horas. Após a completa solubilização do surfactante, a solução foi levada a banho de óleo para aquecimento (30-40°C). Após

estabilização da temperatura, com o sistema mantido em banho de óleo, foi adicionado lentamente o precursor da sílica, TEOS. A solução foi mantida nas condições de temperatura a agitação por 24 horas. A solução é então levada à estufa em 100°C por 48 horas, para secagem e evaporação dos subprodutos originados na síntese. O material resultante foi lavado e filtrado a vácuo com água destilada, sendo levado posteriormente à estufa para secagem a 100°C por 48 horas. Por fim, o pó lavado foi calcinado à diferentes (300°, 500°, 600°, 800°, 900°, 1000° e 1100°C) temperaturas por 6 horas.

A figura 22 mostra o esquema da rota utilizada para a síntese das amostras de SBA-15.

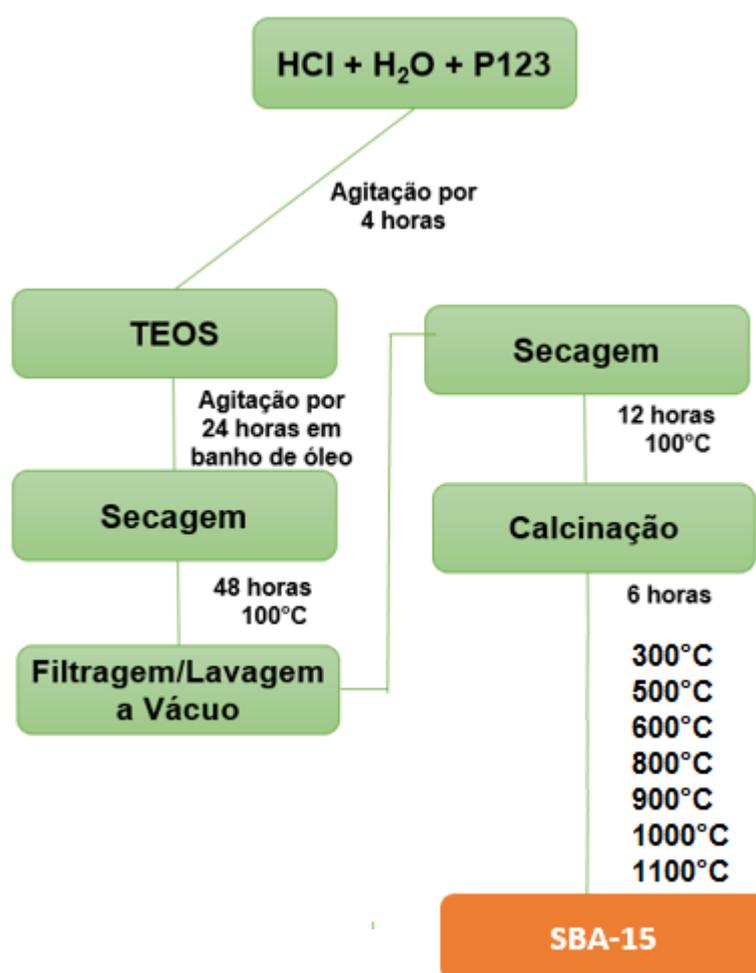


Figura 22: Esquema da rota de Síntese do SBA-15. Fonte: Autoria Própria

3.1.3. Síntese do MCM-41

A síntese do MCM-41, foi realizada conforme a referência (GRÜN, UNGER, *et al.*, 1999) seguindo a rota sol-gel também adaptada para as condições experimentais.

Para isso foi colocado em agitação 120 ml de H₂O com 2,40 g de CTAB por 30 minutos até a completa dissolução do surfactante. Em seguida adicionou-se 9,0 ml de solução de solução de NH₄OH (28%) deixando a solução agitando por mais 15 minutos. Posteriormente foi adicionado lentamente o TEOS permanecendo em agitação por mais 60 minutos. A solução foi lacrada e deixada em repouso por 3,0 horas, até a formação do precipitado, que foi separado, filtrado e lavado com água destilada em vácuo. O filtrado foi seco em estufa à 100°C por 14 horas, após a secagem, o pó lavado foi calcinado à diferentes (300, 500, 600, 800, 900, 1000 e 1100°C) temperaturas por 6 horas. A figura 22 mostra o esquema de preparação do MCM-41.

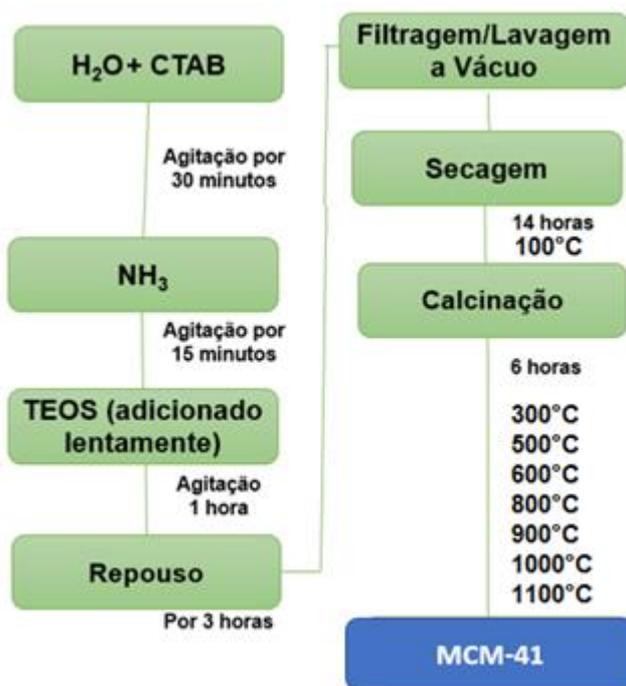


Figura 23: Esquema da rota de Síntese do MCM-41

As amostras de MCM-41 e SBA-15 foram sintetizadas conforme rotas descritas nas figuras 22 e 23, com variações na última etapa, a calcinação. Dessa forma foram realizadas calcinações nas seguintes temperaturas 300°C, 500°C, 600°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C, para ambas sílicas.

A tabela 3 mostra as nomenclaturas utilizadas.

Tabela 3: Amostras de Sílica Mesoporosa

Temperatura de Calcinação(°C)	SBA-15	MCM-41
300	S300	M300
500	S500	M500
600	S600	M600
800	S800	M800
900	S900	M900
1000	S1000	M1000
1100	S1100	M1100

Fonte: Autoria Própria

3.2. Caracterizações das Sílicas Mesoporosas

As sílicas mesoporosas foram caracterizadas por uma série de técnicas que revelaram sobre a estabilidade térmica, sua estrutura, morfologia, além de propriedades texturais. Para tanto foram realizadas caracterizações de: análise térmica, a Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Microscopia Eletrônica de Transmissão MET; Difração de Raios X (DRX); análise superficial (BET – adsorção e dessorção de nitrogênio) e de porosidade.

3.2.1. Análise Térmica

As análises térmicas são úteis para analisar o comportamento do material quando submetido a um determinado intervalo de temperatura, assim como ocorre a liberação de material amostra no decorrer do tempo e temperatura. Além dessas análises é possível identificar a quantidade de calor envolvido nas perdas (ou ganhos) de massa. No caso das SMO é possível identificar a retirada do surfactante da estrutura hexagonal, bem como a perda de água de possíveis grupos silanóis.

As análises de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no analisador NETZSCH SATA 449F3 em atmosfera ambiente,

começando em temperatura ambiente com uma taxa de aquecimento de 10°C / min até uma temperatura de 800°C.

Esses ensaios foram realizados em amostras de SMO antes após a calcinação, afim de verificar o processo de estabilidade térmica, pois de acordo com a literatura, espera-se que o surfactante seja removido a uma temperatura de 500°C a 600°C, bem como resíduos orgânicos e silanóis oriundos das etapas de hidrólises e condensações do processo sol-gel.

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV são relevantes pois permitem avaliar morfológicamente os agregados do material sintetizado de acordo com a síntese realizada, além de estimar visualmente a formação das estruturas das SMO.

A morfologia dos materiais foi estudada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Hitachi S-3400N, com voltagem de aceleração de 10,0 ; 15,0 e 20,0 kV e e distância de foco entre 9 e 10 mm. A faixa de magnificação utilizada durante a análise foi de 500x a 5.000x, sem metalização prévia das amostras, realizado no Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT) do Instituto de Química na Universidade Federal da Bahia.

3.2.3. Difração de Raios X

A caracterização por difração de Raios X é amplamente aplicada para determinação das propriedades estruturais dos materiais.

As sílicas mesoporosas ordenadas apresentam um estrutura hexagonal apenas a curta distância, e por terem em suas paredes exclusivamente, ou majoritariamente de sílica amorfa, o padrão de difratograma que revela a sua estrutura hexagonal deve ser realizada a baixo ângulo, 0,5 a 5,0°, no entanto, não foi possível a realização , por questões de equipamento e agendamento nas instituições que possuem um raios X de baixo ângulo.

Neste estudo, realizamos a priori uma varredura contínua, 2 graus por minuto, de 10° a 60° a temperatura ambiente, utilizando radiação CuK alfa, a fim de analisar a estrutura dos materiais sintetizados, realizado no Laboratório de Difração de Raios-X da Universidade Federal de São Carlos.

3.2.4. Propriedades Texturais

Para os materiais mesoporosos, as análises texturais são de extrema relevância, pois, por meio dela, verifica-se o comportamento no fenômeno da adsorção e dessorção de N₂, por meio da isoterma de adsorção. Segundo a IUPAC, as isotermas podem ser de seis tipos, conforme a figura 24 (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015).

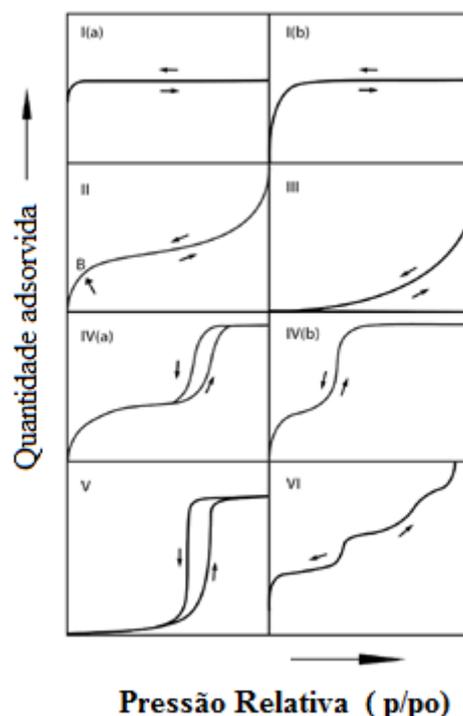


Figura 24: Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015)

As isotermas reversíveis do Tipo I são fornecidas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, alguns carbonos ativados, zeólitos de peneira molecular e certos óxidos porosos). As isotermas reversíveis do Tipo II são dadas pela fisiossorção da maioria dos gases não porosos ou macroporosos adsorventes. No caso de uma isoterma do Tipo III, e as moléculas adsorvidas estão agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. Em relação as isotermas do tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos (muitos géis de óxido, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas) (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015).

Verifica-se também que a isoterma do tipo IV pode ocorrer uma condensação capilar em pressões diferentes daquela no processo de preenchimento dos poros, criando

um loop de histerese. Isto ocorre pois a condensação retardada é o resultado da metaestabilidade da multicamada adsorvida, a figura 25 mostram as possibilidades de histerese (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015).

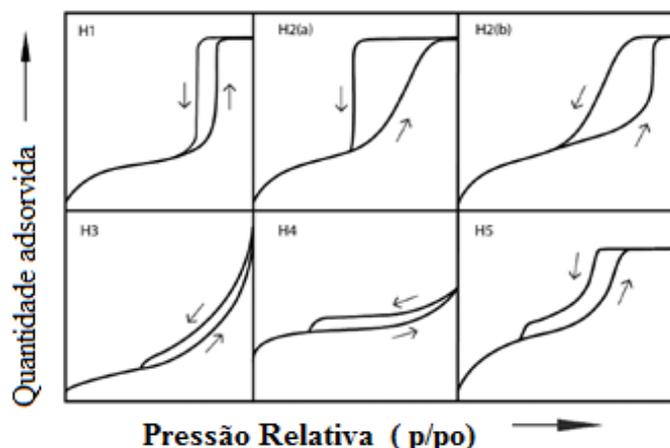


Figura 25: Classificação do loop de histerese. Fonte: (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015)

Pelo tipo de *loop*, analisa-se o tipo de poros que o material possui. Para o *loop* Tipo H1 é encontrado em materiais que exibem uma faixa estreita de mesoporos uniformes, enquanto que para o loop tipo H2 são dados por estruturas de poros mais complexas nas quais os efeitos de rede são importante, que pode ser atribuído tanto para bloqueio ou percolação de poros em uma faixa estreita de gargalos de poros. Para os do tipo III são dados por agregados não rígidos de partículas tipo placa (por exemplo, certas argilas), ou também se o poro rede consiste em macroporos que não são completamente preenchidos. Já para do tipo IV são frequentemente encontrados com cristais agregados de zeólitas, alguns zeólitos mesoporosos e carbonos micro-mesoporosos. Tipo H5 seja tem uma forma distinta associada a certas estruturas de poros contendo mesoporos abertos e parcialmente bloqueados (por exemplo, sílicas modeladas hexagonais obstruídas) (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015)

Em relação a área superficial específica, outro importante parâmetro textural, que interfere na capacidade de adsorção das sílicas, foi avaliada pelo método de BET (Equações 7 e 8), usando os dados de adsorção na faixa de pressão relativa 0,05 a 0,3.

Equação de modelo BET (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015):

$$\frac{p/p^{\circ}}{n(1-\frac{p}{p^{\circ}})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^{\circ}) \quad Eq. (7)$$

n - Quantidade adsorvida, p/p° - Pressão relativa, n_m - Capacidade de monocamada e C é a energia da adsorção em monocamada.

$$a_s(BET) = n_m L \sigma_m / m \quad Eq. (8)$$

σ_m - Área da seção transversal molecular, como área específica (BET) do adsorvente (de massa m).

O diâmetro médio dos poros (nm) calculado pelo modelo BJH, conforme a Equação 9.

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = - \frac{2\gamma V_l}{RT} \frac{1}{r_m};$$

$$r_m = \frac{0,953}{\ln \left(\frac{p^\circ}{p} \right)} ;$$

$$r_p = r_m + t \quad Eq. (9)$$

γ - Tensão superficial de nitrogênio líquido, temperatura T (77 K), volume V_l - Molar do líquido, r_m raio -Menisco, R - constante de gás universal, p/p° - Pressão relativa, r_p -raio de poros e t - Espessura da camada adsorvida.

As propriedades texturais das SMO foram analisadas por adsorção de nitrogênio em -196°C , utilizando o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics, numa faixa de pressão relativa de 10^{-6} a $0,99 P/P_0$. Antes das análises todas as amostras foram degassificadas a 250°C por 10h em $0,5 \mu\text{m Hg}$ de vácuo.

3.2.5. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Esse método experimental consiste em absorção na região do infravermelho médio, entre 2500nm e 25000nm, cuja relação da absorbância pode ser correlacionada com as vibrações dos grupos funcionais de diversos materiais, sejam eles sólidos, líquidos, pós ou géis. A espectroscopia FTIR é baseada na interferometria, sendo assim se difere fundamentalmente da tecnologia convencional, a mesma faz uso de toda faixa

espectral da fonte luminosa simultaneamente. Algumas das vantagens dessa técnica em relação as outras inclui alta energia luminosa na amostra, determinação exata do comprimento de onda, uma melhora sistemática da relação sinal-ruído, alta resolução espectral, rapidez na aquisição dos espectros, além de ser um método não destrutivo.

Há uma fonte de radiação no infravermelho médio constituída de uma cerâmica ou óxido metálico aquecido a uma temperatura próxima a 1500K, um interferômetro de Michelson, formado por dois espelhos, sendo um fixo e outro móvel e um divisor de feixe, composto de um cristal de KBr. A radiação obtida a partir da fonte infravermelha é dividida pelo espelho semi-prateado (divisor de feixe), a mesma percorre dois caminhos diferentes e perpendiculares entre si, sendo que um dos feixes é refletido e viaja até o espelho móvel, e o outro é transmitido e viaja até o espelho fixo. Através de interferências construtivas e destrutivas os dois feixes retornam ao divisor de feixe e se recombinam após esse processo o feixe é direcionado até a amostra. É possível ter uma determinada frequência a partir de uma interferência construtiva que se dá de acordo com a posição do espelho móvel, sendo que todas as frequências com números de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} assumem o máximo da interferência ao menos uma vez, num intervalo de espaço percorrido pelo espelho.

O sinal luminoso é capturado quando o feixe transpassa a amostra, o mesmo é direcionado ao detector fotossensível e transformado em um interferograma que é convertido em um espectro de absorção óptica no infravermelho.

Para a caracterização estrutural das amostras foi utilizado um espectrofômetro FTIR Jasco 4100, realizado no Grupo de Óptica Aplicada da Universidade Federal da Grande Dourados, em amostras em pós, sendo que há necessidade de que a amostra seja preparada com KBr para se obter uma boa transmissão nessa região do espectro da amostra.

A utilização da análise espectroscópica de infravermelho neste estudo apresenta duas grandes importâncias:

1 - A constatação da eficiência da remoção do surfactante dos poros das sílicas mesoporosas, por meio da comparação antes e a pós processo de calcinação.

2 – Identificação e estimativa de cada um dos grupos silanóis na superfície da sílica, por meio do cálculo de áreas da absorbância, das bandas específicas, dos grupos silanóis livre, vicinal ou germinados.

3.3. Avaliação da adsorção de B[a]p pela SMO

Para avaliar a adsorção do material, pretende-se utilizar os procedimentos de bateladas para realizar a construção da isoterma de adsorção. Será utilizado um sistema simples com um Erlenmeyer e uma mesa agitadora. Uma massa de adsorvente foi adicionada em um determinado volume de adsorbato em diversas condições que serão mostradas a seguir.

3.3.1. Preparação dos experimentos em batelada

O estudo de adsorção foi realizado em batelada em triplicatas, no qual utilizou-se 25 mg de cada uma das amostras de MCM-41 e SBA-15. Para cada uma das temperaturas de calcinações foram preparadas 6 rodadas de agitação sob um tempo específico de contato entre o adsorvente e o adsorbato de 15min ; 30 min; 60 min; 300 min; 600 min e 1440 min.

As Soluções do B[a]P foram obtidas com a diluição de amostra padrão em água destilada e deionizada, na concentração de $5,0 \text{ mgL}^{-1}$, de onde mediu-se o pH das soluções, e posteriormente realizada a correção com ácido clorídrico (HCl) para que fique entre 4,0 e 4,5.

Após o tempo de agitação, as amostras foram colocadas em uma proveta e levadas para a centrifuga onde permaneceram por 10 minutos sob rotação de 2700 RPM. Assim coma ajuda de uma pipeta o liquido foi retirado e colocado novamente no frasco âmbar. A proveta com o material sólido ficou na estufa à 60°C para secar por 12 horas para estudos posteriores.

A solução líquida resultante foi levada para realização do processo de extração, adaptada do trabalho de Patra e Mishra (PATRA e MISHRA, 2001) e realizados pelos pesquisadores do grupo (NÓGREGA, ROSA, *et al.*, 2020; RODRIGUES, SALMAZZO, *et al.*, 2014). Nesse processo foram adicionadas na solução líquida resultante da centrifugação 20 ml de hexano e colocadas sob agitação magnética por 30 minutos e realizada a separação de fases no funil de decantação (este processo se repetiu por quatro vezes).

Posteriormente a porção da solução que continha hexano foi adicionado 20 ml de metanol, colocada sob agitação magnética por 10 minutos e transferida para um balão de fundo redondo de um rotaevaporador. A rotaevaporação foi configurada com uma temperatura de 40°C , rotação de 55 rpm, utilização de fluxo de água para o resfriamento

e bomba a vácuo. Finalmente a solução metanoica foi levado para aquisição do espectro de emissão. A rota do processo realizado foi sintetizada na figura 26.

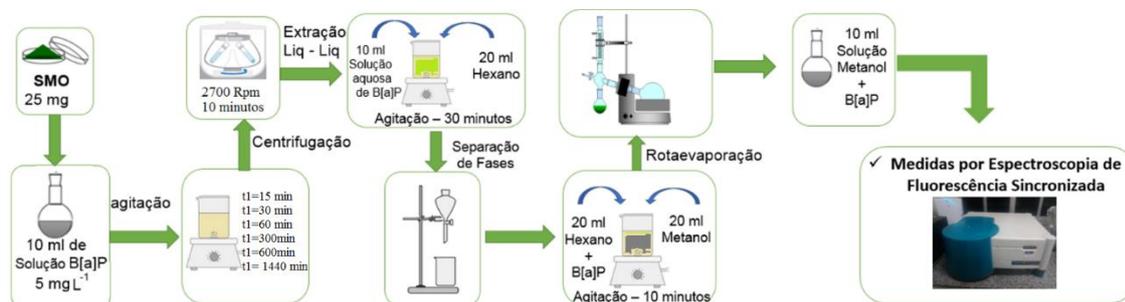


Figura 26: Esquema da rota para estudo da adsorção. Fonte: Autoria própria.

3.3.2. Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada (EFS)

A Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada (EFS) foi utilizada para quantificação das concentrações de B[a]P neste estudo. Trata-se de uma variação da técnica de fluorescência convencional e é conhecida por ser um método simples e seletivo para a determinação simultânea de amostras multicomponentes, além de manter a sensibilidade fluorométrica o que é uma característica muito importante para uma ferramenta analítica (PATRA e MISHRA, 2001; RODRIGUES, SALMAZZO, *et al.*, 2014; NÓGREGA, ROSA, *et al.*, 2020; HE, LIN e LI, 2005).

O espectro sincronizado é obtido pelo movimento simultâneo dos monocromadores de excitação e emissão, variando ou não com comprimentos de onda de excitação e emissão. Nesta técnica a diferença constante de comprimento de onda entre os comprimentos de onda de excitação e de emissão é denominado Delta Lambda ($\Delta\lambda$), e deve ser ajustado de acordo com o composto que se queira analisar, haja vista que os processos de excitação e emissão de luz combinados, carregam as identidades de cada substância a nível molecular, o B[a]p possui $\Delta\lambda = 40,0$ nm (PATRA e MISHRA, 2001; RODRIGUES, SALMAZZO, *et al.*, 2014; NÓGREGA, ROSA, *et al.*, 2020; HE, LIN e LI, 2005).

Dessa forma utilizou-se do equipamento disponível no Grupo de Ótica Aplicada-UFGD (GOA), um espectrofluorímetro Cary Eclipse (Varian) que possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de Xenônio (80 Hz), com a largura a meia altura do pulso de aproximadamente 2 μ s e potência de pico equivalente a 75 KW, sendo que a detecção

da radiação emitida é realizada por um tubo fotomultiplicador (R928). As soluções foram inseridas em uma célula de quartzo de 1 cm de quatro faces polidas.

O equipamento foi ajustado com as seguintes configurações, tabela 4, para a sua calibração e construção da curva analítica.

Tabela 4: Configuração do equipamento de fluorescência

Varredura λ (nm)	($\Delta\lambda$ para o B[a]P) (nm)	Fenda excitação (nm)	Fenda de emissão (nm)	Voltagem (volts)
200-400	40	5	5	500

Fonte: Autoria Própria

A identificação do B[a]P no espectro de fluorescência é por meio do pico obtido em 366,4 nm, (PATRA e MISHRA, 2001; RODRIGUES, SALMAZZO, *et al.*, 2014; NÓGREGA, ROSA, *et al.*, 2020; HE, LIN e LI, 2005), conforme o espectro mostrado na figura 27.

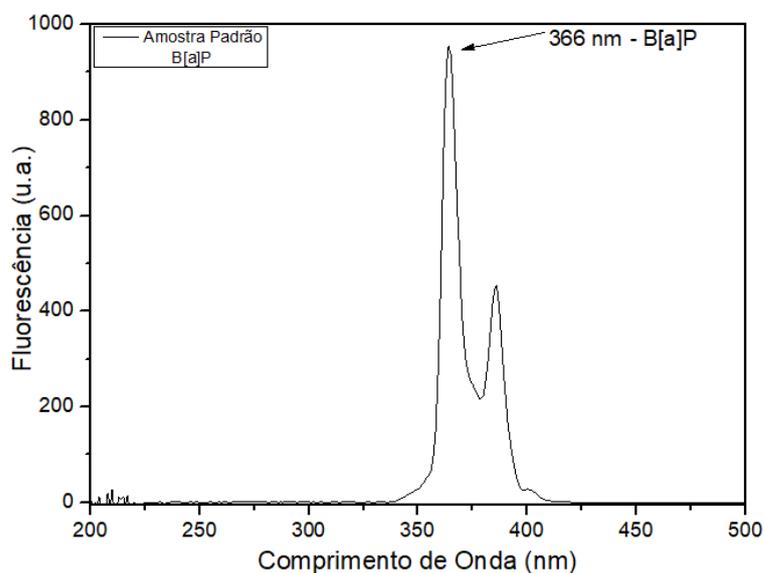


Figura 27: Identificação do B[a]P na EFS.
Fonte: Autoria Própria.

3.3.3. Curva de Calibração, linearidade, limite de detecção e quantificação

A curva de calibração representa a relação entre a resposta do instrumento e a concentração conhecida do composto que se deseja medir (SKOOG, WEST, *et al.*, 2006).

Dessa forma, a curva de calibração utilizada neste trabalho utilizou-se de concentrações de B[a]P no intervalo de 0,075 mgL⁻¹ a 5,0 mgL⁻¹.

Assim foi obtida a linearidade em função desta curva de calibração, no qual, verifica-se se o sinal apresentado na leitura do analito é diretamente proporcional à concentração nas amostras em uma determinada. Então obtém-se a equação da curva, no qual, através da análise do coeficiente de correlação linear (r) para se determinar a linearidade, o critério mínimo aceitável do coeficiente de correlação (r) (SKOOG, WEST, *et al.*, 2006; INMETRO, 2011).

O limite de detecção é o valor de menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado pelo equipamento, porém não necessariamente quantificado, seguindo aquelas condições estabelecidas, enquanto que o limite de quantificação é necessário determinar a menor quantidade do analito presente em uma amostra que se pode medir com determinada precisão (SKOOG, WEST, *et al.*, 2006; INMETRO, 2011), conforme as equações 10 e 11.

$$LD = \frac{DP_a \times 3}{IC} \quad Eq. (10)$$

$$LQ = \frac{DP_a \times 10}{IC} \quad Eq. (11)$$

Onde DP_a é o desvio padrão obtido a partir da curva de calibração proveniente da análise de um número apropriado de amostras do branco (10 amostras); IC é o valor resultante da inclinação da curva de calibração (SKOOG, WEST, *et al.*, 2006; INMETRO, 2011),

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram agrupados em dois tópicos, em que o primeiro apresenta as caracterizações do MCM-41 e do SBA-15 sintetizados e calcinados a 600°C, afim de compararmos com os resultados obtidos por outros pesquisadores. O segundo, mostram os resultados e eficiência das sílicas mesoporosas calcinadas em diversas temperaturas.

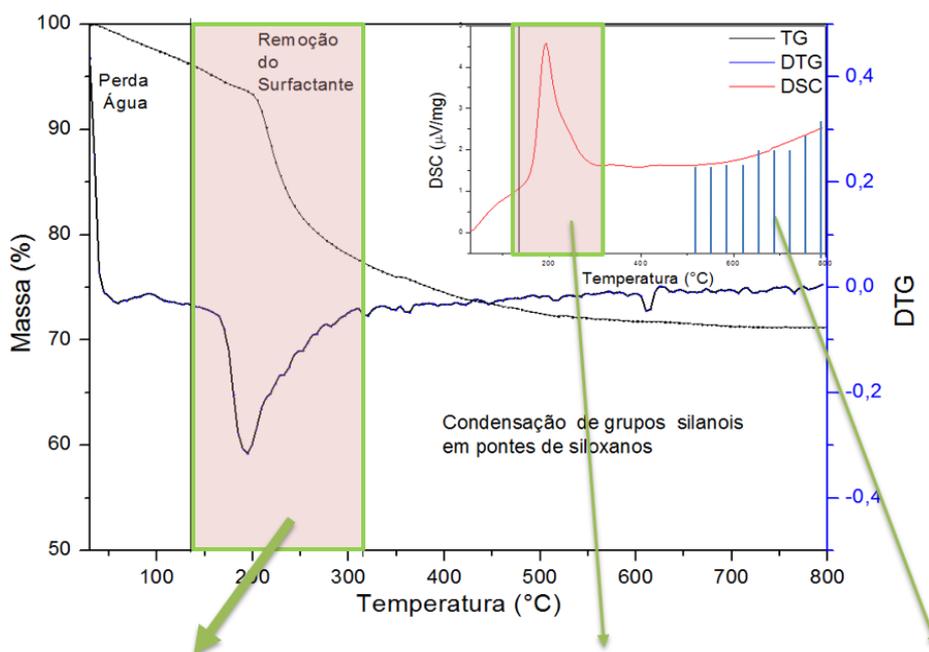
4.1. Caracterizações do MCM-41 e SBA-15

4.1.1. Análise Térmica

Os resultados da termogravimetria para as amostras do SBA-15 mostram três grandes perdas de massa durante o aquecimento, como mostrado na figura 28, semelhante à literatura.

A primeira, pouco acima de 100 ° C, está associada à perda de água fisicamente adsorvida (perda entre 2,9% a 4,0% do peso) e uma segunda é a decomposição de compostos orgânicos, ou seja, dos surfactantes utilizados como moldes para a estrutura hexagonal (~ 19,0% a 29,0% do peso) mais a água da condensação, que ocorre na faixa de temperatura de 150° a 300°C. Esta segunda perda é de extrema relevância, pois por meio dela verifica-se que ocorreu a remoção do direcionador de estrutura, que tornam os poros dos materiais livres para quaisquer aplicações futuras.

Nota-se uma perda menos acentuada de massa a partir dos 300°C, que se trata da perda dos grupos silanóis presentes na superfície do material por meio da condensação em pontes de siloxanos, com um percentual em torno de ~5,9 % a 8,4% de diminuição. Como a análise foi realizada até temperatura de 800°C, nota-se que não observamos uma temperatura, nesse limite, em que fosse mantida a massa constante (CIRIMINNA e AL, 2013; ZHAO, FENG, *et al.*, 1998; GOBIN, 2006 ; YILMAZ e PISKIN, 2015; KLEITZ, 2008).



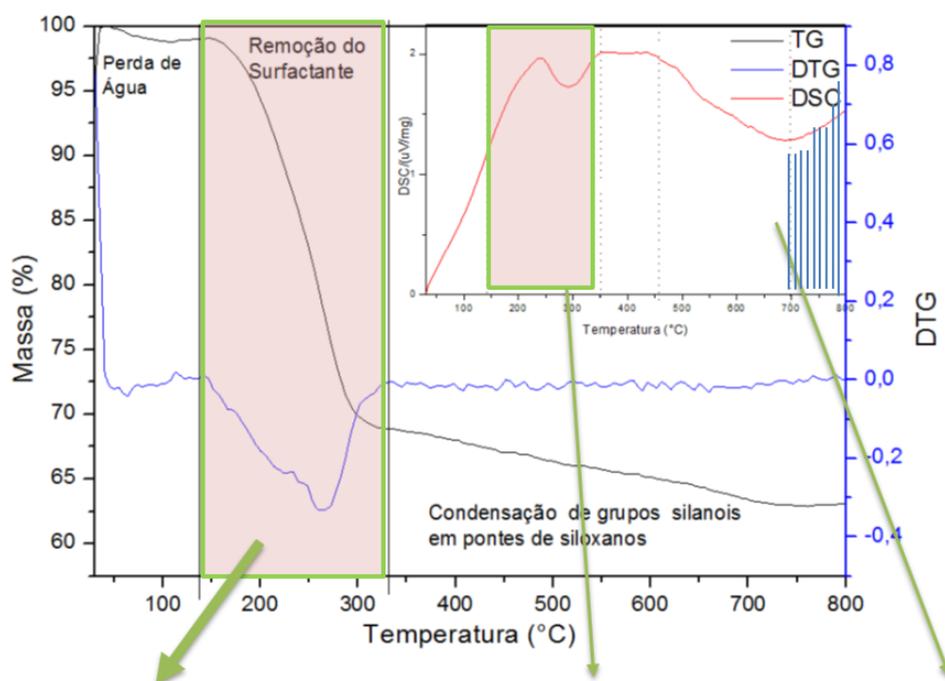
Remoção do Surfactante Maior perda de massa	Pico endotérmico Liberação do surfactante	Pico endotérmico Condensação gradual de silanóis em siloxanos
--	--	--

Figura 28: Análise TG/DTG e DSC das amostras de SBA-15 não calcinada.
 Fonte: Autoria Própria.

Em relação a análise de DTG mostrada na figura 28, observa-se que a amostra sofre reações endotérmicas, também com três características distintas. A primeira, mais brusca, em relação a perda de água seguida de uma estabilização, para então próximo de 140°C, a ocorrência de outra reação brusca, com o pico máximo em 200°C e término em 300°C. A terceira etapa observada são pequenas reações que surgem após 300°C, que evidencia uma reação lenta acarretada pelas condensações dos grupos silanóis em pontes de siloxanos (CIRIMINNA e AL, 2013; ZHAO, FENG, *et al.*, 1998; GOBIN, 2006 ; YILMAZ e PISKIN, 2015). O mesmo padrão de comportamento é visto pela análise de DSC, figura 27 (superior), onde fica evidente que na última reação, após 300°C, há uma liberação lenta e gradual de energia, coerente com a perda de massa referente a liberação de água no processo de condensação dos silanóis na superfície da sílica (CIRIMINNA e AL, 2013; ZHAO, FENG, *et al.*, 1998; GOBIN, 2006 ; YILMAZ e PISKIN, 2015).

Para a amostra de MCM-41 resultados similares foram encontrados, com o mesmo padrão de três grandes perdas de massa, referente a remoção de água, do surfactante e dos grupos silanóis. A perda próxima a 100 ° C, está associada à perda de água fisicamente adsorvida (aproximadamente 2,9% do peso) e uma segunda é a decomposição do surfactante utilizados como moldes para a estrutura hexagonal, chegando a uma eliminação de 28% de seu peso, mais a água da condensação, que ocorre

na faixa de temperatura de 190° a 340°C. Esta segunda perda é de extrema relevância, pois por meio dela verifica-se que ocorreu a remoção do direcionador de estrutura, que tornam os poros dos materiais livres para quaisquer aplicações futuras conforme apresentados na Figura 29, observa-se ainda que a remoção do surfactante ocorre a uma temperatura maior quando comparada ao SBA-15. A tabela 5 mostra os respectivos valores percentuais das perdas de massa em cada processo.



Remoção do Surfactante Maior perda de massa	Pico endotérmico Liberação do surfactante	Pico endotérmico Condensação gradual de silanóis em siloxanos
--	--	---

Figura 29: Análise térmica TG/DTG e DSC da amostra de MCM-41 não calcinada.
Fonte: Autoria Própria

Tabela 5: Percentuais de perda de massa das amostras de SMO

Amostras	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)			Total
	I	II	III	I	II	III	
SBA-15	30-135	135- 316	316- 800	3,7	18,9	6,3	28,9
MCM-41	30-110	190- 340	400- 800	2,9	28,2	5,9	37,0

Fonte: Autoria Própria.

Comparando as amostras de SBA-15 e MCM-41, nota-se que há um deslocamento na faixa de remoção surfactante, que a maior perda ocorre próximo entre a 135-316°C para o SBA-15, enquanto que para o MCM-41 se dá no intervalo de 190-340°C, o que está de acordo com a literatura, em que cada surfactante como pontos de ebulição diferentes são removidos nessas faixas de temperaturas. Pelo resultado obtido pela análise termogravimétrica estão coerentes com as discussões propostas pelos autores ZHAO (1998), GRÜN *et al.* (1999); L. XIAO (2006) e GRANDO (2014).

4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

O objetivo da análise por FTIR é identificar a presença das ligações características das sílicas mesoporosas, bem como a presença do direcionador orgânico: P123 para o SBA-15 e CTAB para o MCMC-41. Dessa forma realizamos medidas das amostras antes e após o processo de calcinação, confirmando a eficiência do processo.

Assim todas amostras de sílicas foram preparadas dispersadas em KBr, na concentração de 1% de massa. Foram produzidas pastilhas e então realizadas as medidas de absorção.

Os espectros de FTIR para o SBA-15 não calcinado e SBA-15 calcinado a 600°C, apresentados na Figura 30, mostraram as bandas de absorção referentes as vibrações fundamentais da rede de sílica, em torno de 460, 811, 958, 1063, 2342 e 3432 cm^{-1} . Os picos representam ligações de Si-OH, Si-H, Si-O-Si devido a vibrações de estiramento antissimétricas, Si-O-C, C-O-C e Si-C sobrepostas, observando uma grande faixa, além das ligações de C-O e O-H (GRÜN, UNGER, *et al.*, 1999; RIBEIRO, NUNES, *et al.*, 2019; BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; GRANDO, 2014; GOBIN, 2006)

Nota-se a presença de alguns picos de absorção característicos dos surfactantes (P123), entre 2800 e 3050 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento simétrico de C-H em CH_2 em 2856 cm^{-1} e estiramento assimétrico de C-H em 2927 cm^{-1} . Apenas nas amostras não calcinadas são observadas as bandas entre 1300 a 1500 cm^{-1} , correspondentes as deformações angulares dos grupos metila (GRANDO, 2015), , confirmando a extração do direcionador de estrutura pelo processo de calcinação.

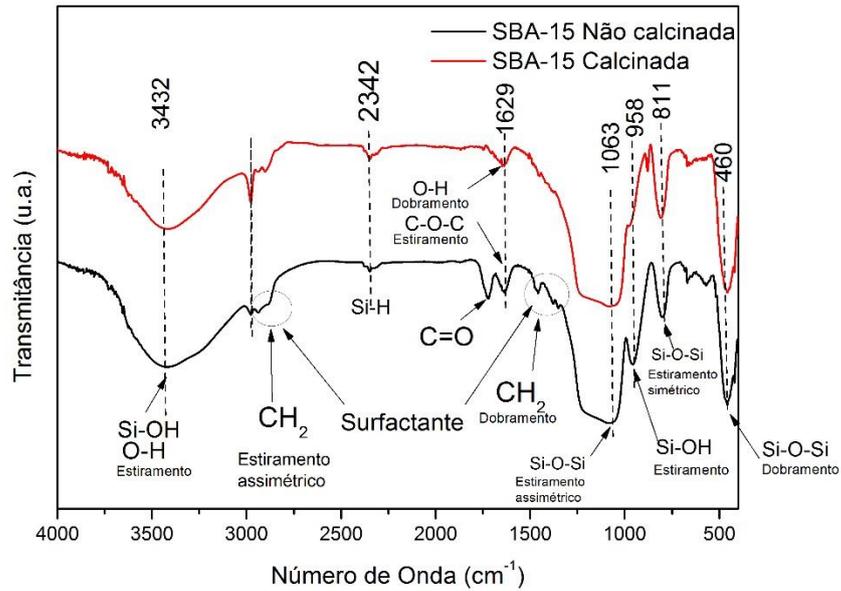


Figura 30: FTIR da amostra SBA-15 antes e após a calcinação
 Fonte: Autoria Própria.

A tabela 6 sintetiza as vibrações presentes nas amostras de SBA-15.

Tabela 6: Bandas vibracionais na rede de sílica para o SBA-15 e MCM-41
SBA-15/MCM-41

Bandas observadas cm⁻¹	Atribuição
3100-3750	$\nu_{(s)}$ H-O-H; $\nu_{(s)}$ SiO-H
~2900	ν C-H
~1640	δ H-O-H
1080-1160	$\nu_{(ass)}$ Si-O-Si
~960	ν Si-OH
~810	$\nu_{(s)}$ Si-O-Si
~460	δ Si-O-Si

Fonte: Autoria Própria.

A figura 31 apresenta o espectro de absorção para a amostra do MCM-41 não calcinada e MCM-41 calcinada, no qual estão presentes as ligações características da rede de sílica, semelhante ao que foi mostrado na figura 30. Observa-se que no espectro do material não calcinado há evidência de dois picos em 2930 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} , que

conforme a literatura (ZHAO, FENG, *et al.*, 1998; GRÜN, UNGER, *et al.*, 1999; BECK, VARTULI, *et al.*, 1992; MAAZ, ROSE e PALKOVITS, 2016), referem-se aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos $-CH_2$ alifáticos presentes nas cadeias orgânicas do surfactante e que não estão presentes após o processo de calcinação, confirmando também que houve a extração do surfactante.

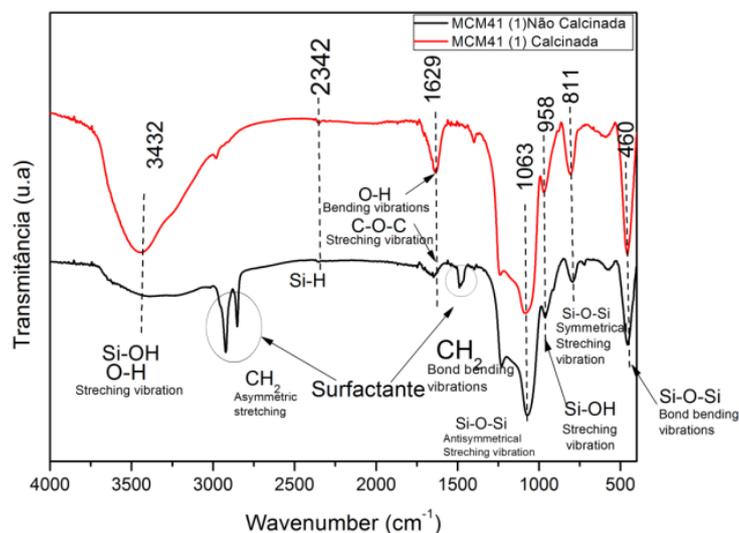
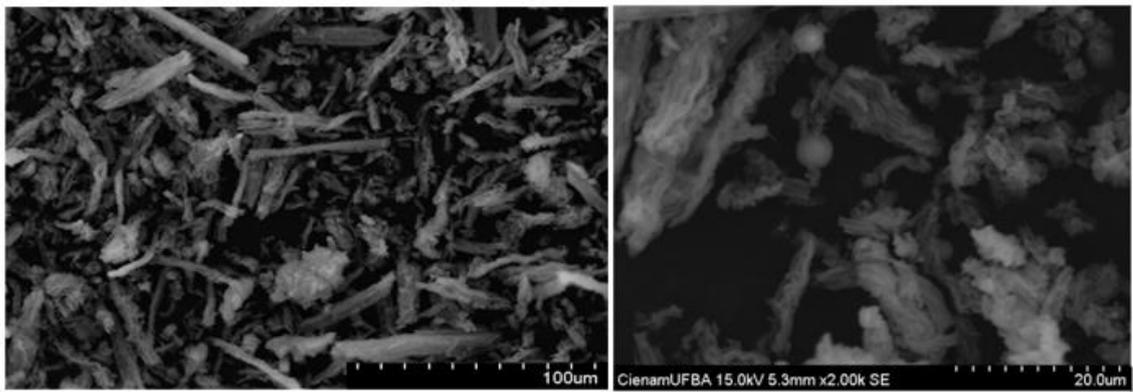


Figura 31: FTIR da amostra MCM-41 antes e após a calcinação.
Fonte: Autoria Própria.

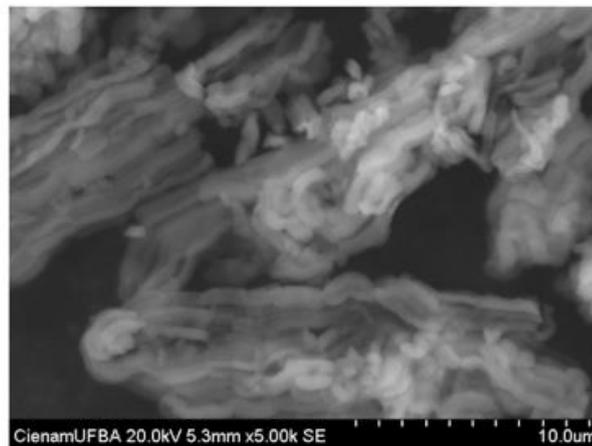
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados do MEV, apresentados na figura 31, mostram para o SBA-15 calcinada a 600°C , uma morfologia com partícula tipo bastonetes e domínios em forma de cordas (rope-like) e tamanhos de cilindros de 1,0 a 3,0 μm . Na primeira síntese do SBA-15, autores (ZHAO, FENG, *et al.*, 1998), obtiveram imagens que são semelhantes às apresentadas. Estes resultados também são relatados em outros trabalhos como: (GRANDO, 2014; GOBIN, 2006 ; KLEITZ, 2008), o que mostra que os resultados obtidos são coerentes e típicos desses materiais.



a) Aumento 500 x

b) Aumento 2000 x



c) Aumento 5000 x

Figura 32: Microscopia Eletrônica de Varredura do SBA-15 calcinada a 600°C.

Para o MCM-41 calcinada a 600°C, não se observa os domínios em formato de bastões, no entanto, há uma quantidade de aglomerados de partículas não definidas, como mostrado na figura 32. O MCM-41 apresentou irregularidade de vermiforme não muito bem definida, podendo-se destacar a presença de algumas partículas com morfologia arredondada e bastões, por conta da estrutura dos surfactantes e estar em básico.

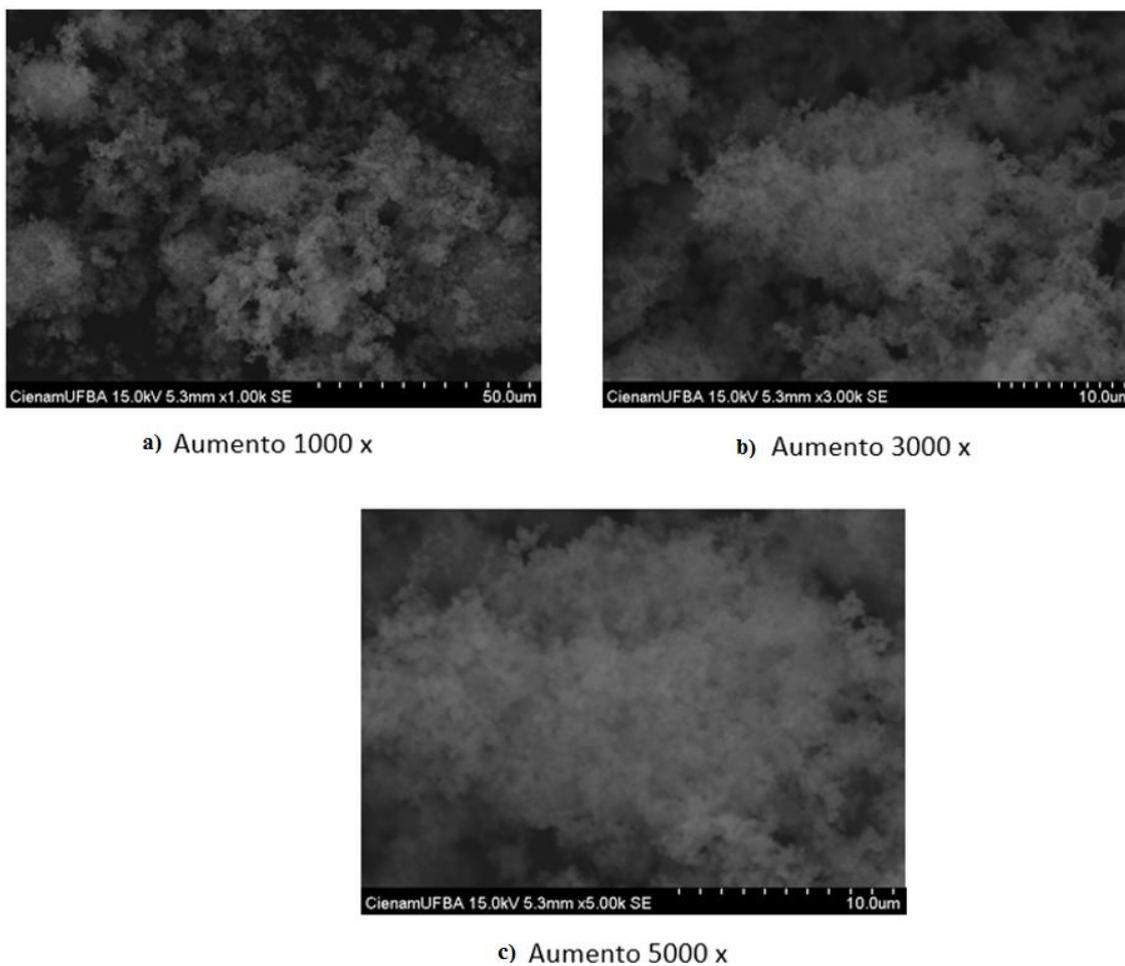


Figura 33:Microscopia eletrônica de Varredura do MCM-41, calcinada a 600°C.

4.1.4. Difração de Raio-X

Os perfis de difração de raios X da amostra de SBA-15, não calcinada e calcinada, são apresentados na figura 34. Para todas as outras amostras observa-se um padrão similar ao perfil mostrado: um largo pico em 2θ de aproximadamente 15° característico de sílica amorfa. Uma sensível variação da largura a meia altura do pico

referente à sílica amorfa é notada entre as amostras calcinadas e como sintetizadas, indicando um possível aumento da taxa de cristalização das amostras calcinadas.

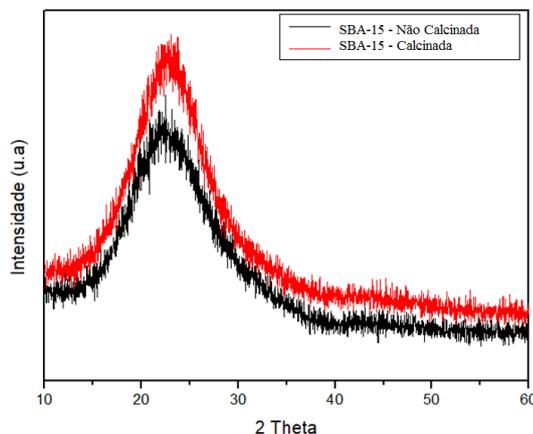


Figura 34: Perfis de Difração do SBA-15 antes e após a calcinação
Fonte: Autoria Própria.

É necessária uma investigação da difração para pequenos ângulos ($<10^\circ$), que ratifique a estrutura hexagonal, com picos de difração referente aos planos (100), (110) e (200), que é característico da estrutura mesoporosa bidimensional hexagonal com simetria $P6mm$. Contudo, acredita-se que pelas caracterizações de FTIR e MEV, também se obterá propriedades estruturais típicas como relatadas na literatura.

4.1.5. Propriedades texturais

Observa-se pela figura 34(a) para o SBA-15, houve a formação de uma curva de adsorção e dessorção do N_2 . Conforme classificação da IUPAC, esse tipo de isoterma é classificada como tipo IV, com ciclos de adsorção em multicamada, que apresenta um ponto de saturação final, de comprimento variável. A isoterma ainda pode apresentar ou não um *loop* de histerese, chamada de tipo IVa, em que a condensação capilar é acompanhada por histerese. Nota-se que no *loop* observado, é estreito, bem definido na pressão relativa, no qual evidencia uma característica cilíndrica dos poros, contendo estreita faixa de mesoporos uniformes conforme (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015) para os orientação da IUPAC em 2015. Na figura 35 (b) mostram o comportamento do diâmetro dos poros e seus respectivos volumes, com a presença maior de mesoporos (2nm a 50 nm), como maiores quantidades na faixa de 6nm, representando, assim, uma distribuição de poros de volumes e diâmetros uniformes, ratificando o resultado da isoterma mostrado na figura 35 (a).

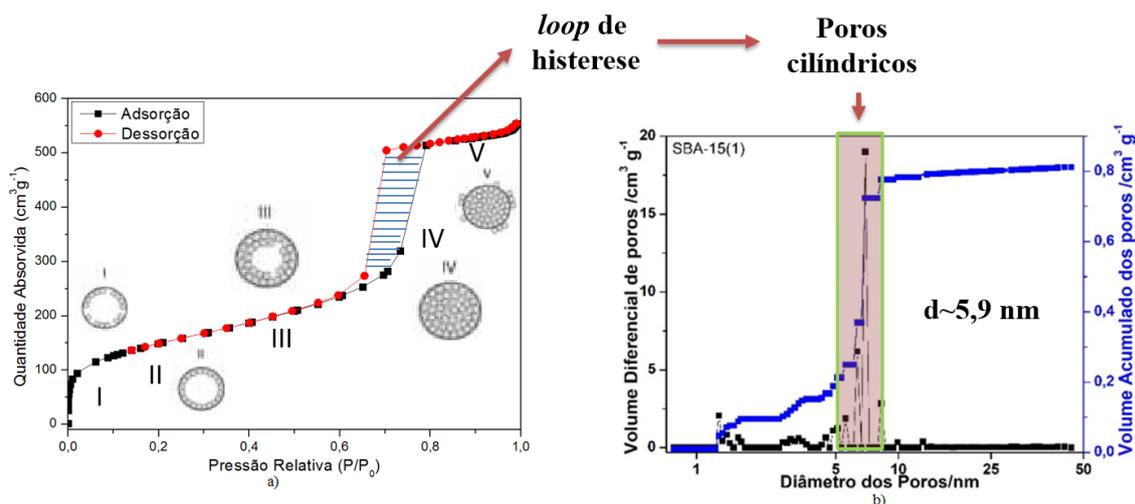


Figura 35: (a) Curva de adsorção e dessorção (Isoterma) de adsorção de N_2 e (b) a distribuição do diâmetro dos poros para SBA-15, calcinada a $600^\circ C$ Fonte: Autoria Própria.

Na figura 36 (a), é apresentado os resultados da isoterma para o MCM-41. Semelhante ao SBA-15 o MCM-41 mostra uma isoterma do tipo IV, porém sem o *loop* de histerese. Esta característica é típica de mesoporos cônicos/cilíndricos fechados na extremidade cônica se diferenciando nesta síntese, dos resultados obtidos pelo SBA-15 (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015). Em relação ao diâmetro dos poros, mostrou-se que apresenta diâmetro em torno de 3 nm, com distribuição homogênea, possuindo pouca quantidade de microporos.

Os resultados gerais das caracterizações texturais são apresentados na tabela 7. Em suma, a análise de superfície mostrou características específicas materiais mesoporosos, identificados pela presença da isoterma como um estreito *loop* de histerese, evidenciando a regularidade dos poros do SBA-15, que foi confirmado pela distribuição regular do tamanho dos poros. Os resultados para o MCM-41 foram de acordo com o esperado (GRUHN, 1999), apresentando alta área superficial, uma distribuição do tamanho de poros bem regular e formatos cilíndricos.

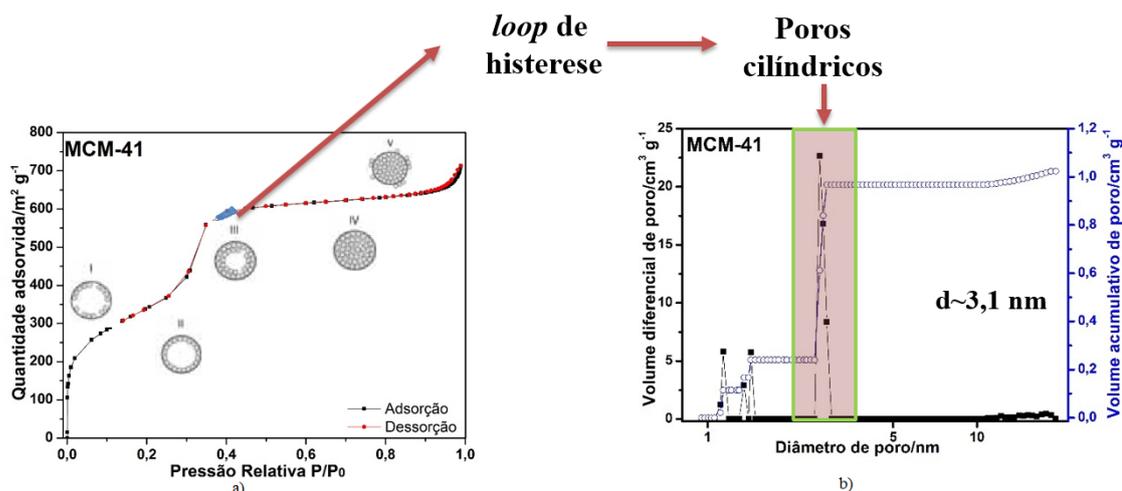


Figura 36: Curva de adsorção e dessorção (Isoterma) de adsorção de N₂ e (b) a distribuição do diâmetro dos poros para MCM-41, calcinada a 600°C. Fonte: Autoria Própria.

Tabela 7: Comparação das propriedades texturais das Sílicas Mesoporosas

Amostra	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	V _T ^b (cm ³ .g ⁻¹)	D _m (nm) ^d	Referência
SBA-15	530	0,8456	5,93	Este trabalho
SBA-15	606	0,89	5,7	(GRANDO, 2014)
SBA-15	690	0,56	3,0	(ZHAO, FENG, <i>et al.</i> , 1998)
SBA-15	660	1,13	6,87	(PAULA, LIMA e RODRIGUES, 2014)
MCM-41	1563	0,87	2,6	(GRANDO, 2014)
MCM-41	1222	1,07	3,08	Este trabalho
MCM-41	1450	0,63	1,76	(GRÜN, UNGER, <i>et al.</i> , 1999)
MCM-41	360	-	3,0	(KRESGE, LEONOWICZ, <i>et al.</i> , 1992)
MCM-41	1040	0,8	2,1	(BECK, VARTULI, <i>et al.</i> , 1992)

Fonte: Autoria Própria.

^a S_{BET}: área de superfície BET P/P₀=0.05-0.3.

^b V_{total}: Volume total de poros em P/P₀=0.98.

^c Distribuição do volume de poros (%) calculado pelo método NLDFT.

^d Diâmetro médio dos poros (nm) por BJH (4V/A).

4.2. Espectro do infravermelho para MCM-41 e SBA-15 sob diferentes temperaturas de calcinação

As amostras de MCM-41 e SBA-15, foram tratadas em diferentes temperaturas de calcinação, 300°C, 500°C, 600°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C com o objetivo de verificar a concentração de grupos silanóis em função da temperatura, e assim traçar relações entre as propriedades das sílicas e a rota de síntese obtida. Para a estimativa desse número, optou-se por usar a integração das áreas dos picos das bandas referentes aos grupos germinais, em pontes ou livres (isolados) dos grupos silanóis, obtidos por FTIR dessas amostras.

Estimativa da quantidade de grupos ativos através da integração do pico referente as bandas das ligações é uma alternativa viável e utilizada em diversos trabalhos, como (AL-RIYAMI, OHMAGARI e TSUYOSHI, 2011) que avaliaram picos de C=N, C-N e CHn em filmes compostos de diamante dopado com nitrogênio; ou como na pesquisa desenvolvida por Espinosa-Velásquez e colaboradores, em 2017 (ESPINOSA-VELÁZQUEZ, RAMOS-DE-LA-PEÑA, *et al.*, 2018), na qual estima o número de polissacáridos em alimentos funcionalizados; ou como na pesquisa de (PANELHELGAGARCIA, S.BARROS, *et al.*, 2008) no qual estudaram mudanças estruturais de dextrina após a formação de hidrogel por enxerto de acrilato de vinil.

Para esse trabalho, foram usados os picos característicos para as SMO obtidos por FTIR, demonstradas no item 4.1.2. As sílicas amorfas têm em sua superfície grupos silanol ($\equiv\text{Si} - \text{OH}$) que são de natureza hidrofílica, que são subdivididos em: livre (um grupo OH ligado a um átomo de silício), vicinal (grupos OH livres interagindo por ligações de hidrogênio) e geminas (dois Grupos OH ligados a um átomo de silício) (OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2015; ZHAO, LU, *et al.*, 1997; OJEDA-LÓPEZ, PÉREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2014). Alguns trabalhos têm sido realizados na determinação da banda de absorvância para cada um dos grupos silanóis. No entanto, observa-se certa variação, por exemplo: para grupos silanóis livres (isolados), 3738 cm^{-1} (ZHAO, LU, *et al.*, 1997), 3745 cm^{-1} (MAJDA, ZIMOWSKA, *et al.*, 2017), 3747 cm^{-1} (OJEDA-LÓPEZ, PÉREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2014), para grupos vicinais 3720, 3680 e 3550 cm^{-1} (MAJDA, ZIMOWSKA, *et al.*, 2017), 3200 a 3600 cm^{-1} (ZHAO, LU, *et al.*, 1997) e para os grupos germinais 3600–3000 cm^{-1} (MAJDA, TARACH, *et al.*, 2016), 2700 a 3700 cm^{-1} (OJEDA-LÓPEZ, PÉREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2014).

Assim optamos por realizar medidas de absorvância no infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . A figura 37 mostra o espectro de absorvância da amostra S300, com indicação da faixa de absorvância entre 3000 e 3750 cm^{-1} que foi utilizada na integração da área do pico como estimativa da quantidade dos grupos silanóis, além das respectivas bandas características das ligações típicas da sílica mesoporosa presentes nesse espectro.

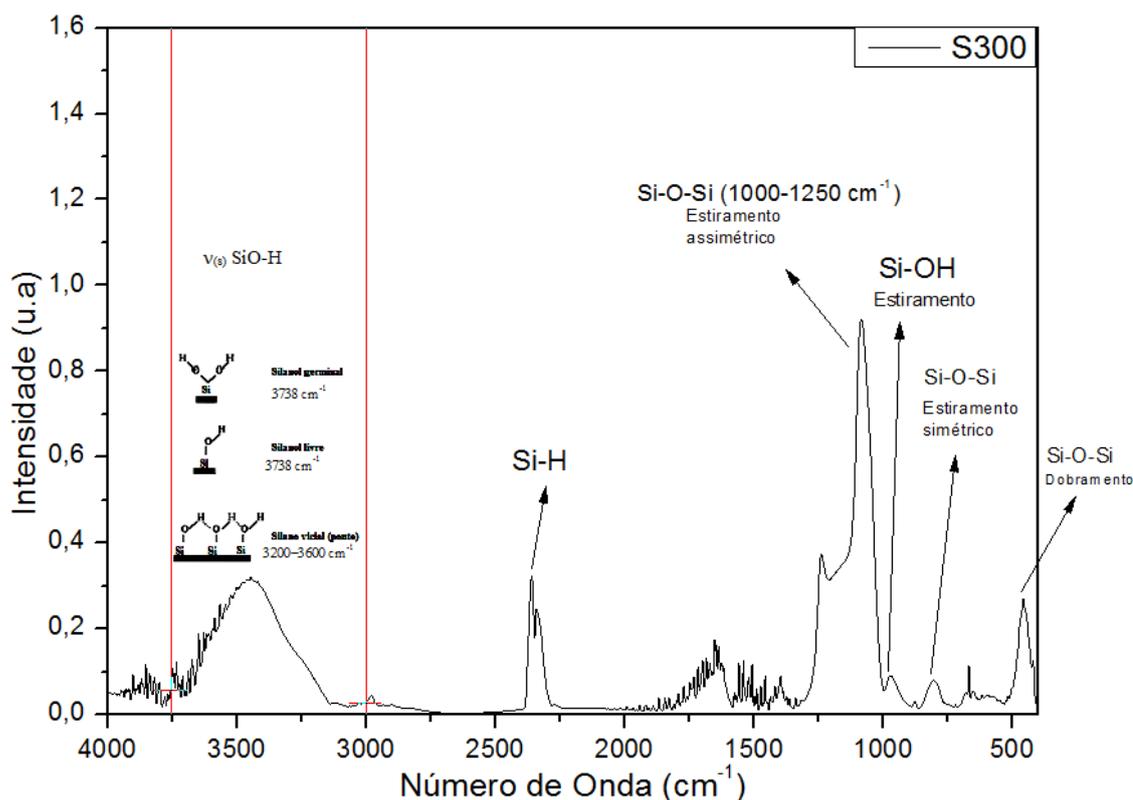


Figura 37: Identificação dos grupos silanóis e siloxano pelo espectro de FTIR da amostra S300
Fonte: Autoria Própria.

A tabela 8 mostra os valores obtidos pela integração da área tanto para as amostras de SBA-15 quanto para MCM-41 em diferentes temperatura de calcinação. Observa-se que as amostras de SBA-15, apresentaram áreas maiores, quando se compara em relação ao MCM-41, mesmo quando calcinados a mesma temperatura, conseqüentemente uma maior quantidade estimada de grupos silanóis.

Tabela 8: Áreas dos picos referentes aos grupos silanóis para diferentes temperaturas de calcinação.

Amostra	Área (u.a)	Amostra	Área (u.a)
S300	216,13±10,80	M300	110,65±5,53

S500	125,19±6,30	M500	99,30±4,96
S600	73,50±3,70	M600	94,03±4,70
S800	54,51±2,72	M800	72,18±3,60
S900	51,14±2,55	M900	35,35±1,76
S1000	48,61±2,43	M1000	35,12±1,75
S1100	47,57±2,37	M1100	34,11±1,70

Fonte: Autoria própria

Quanto se relaciona o tamanho da área em função da temperatura de calcinação para cada grupo de amostras, é evidente um decréscimo mais acentuado para as amostras de SBA-15 até 600°C, na qual é a faixa de temperatura em que se perde maior quantidade de silanol. E para o MCM-41 na faixa de 600 a 900°C. Observa-se que após 900°C a área calculada sofre poucas variações, como representado na figura 38.

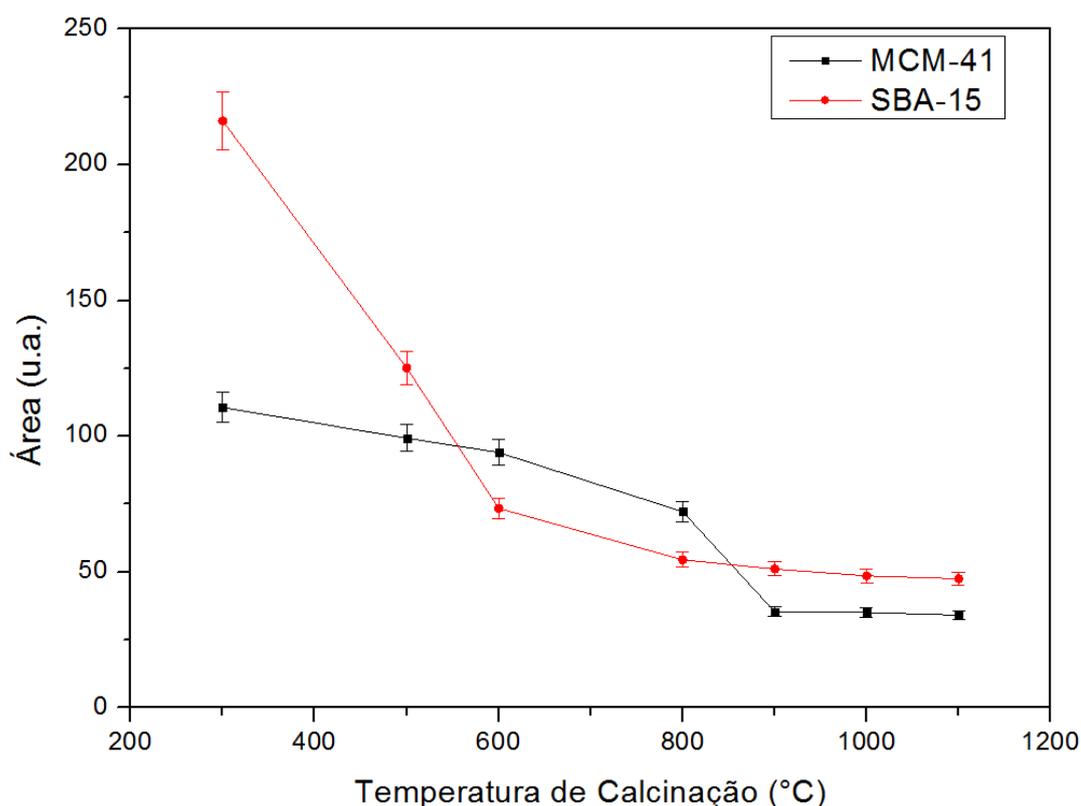


Figura 38: Área em função da Temperatura de calcinação para MCM-41 e SBA-15.

Fonte: Autoria Própria

A dinâmica da perda dos grupos silanóis se dá pelo processo de condensação, normalmente a partir dos 400°C (ZHAO, LU, et al., 1997), quando dois grupos silanóis formam um siloxano e liberando água (OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, et al.,

2015), ou quando dois grupos silanóis vicinais foram um siloxano e um silanol livre (ZHAO, LU, et al., 1997) ou ainda quando se tem dois germinais adjacentes formando um siloxano e dois silanol livre (ZHAO, LU, et al., 1997). O esquema na figura 38 mostra os exemplos dessas condensações. As mudanças ocorridas na condensação, são possíveis de observar ao se comparar os espectros de FTIR das amostras na figura 39. O pico da área de integração sofre uma queda à medida que aumenta a temperatura, o que pode entender como uma diminuição dos grupos silanóis, ao passo que o pico em torno de 1100 – 1250 cm^{-1} , que refere-se as ligações dos grupos siloxanos, figura 40, sofre um alargamento e um aumento em sua intensidade.

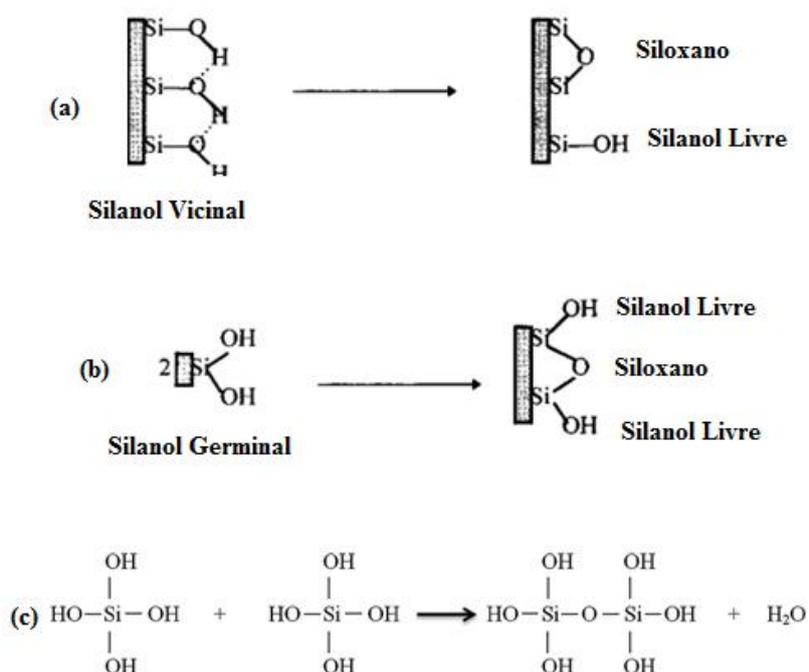


Figura 39: Processo de Condensação dos grupos silanóis (OJEDA-LÓPEZ, PÉREZ-HERMOSILLO, et al., 2014; ZHAO, LU, et al., 1997)

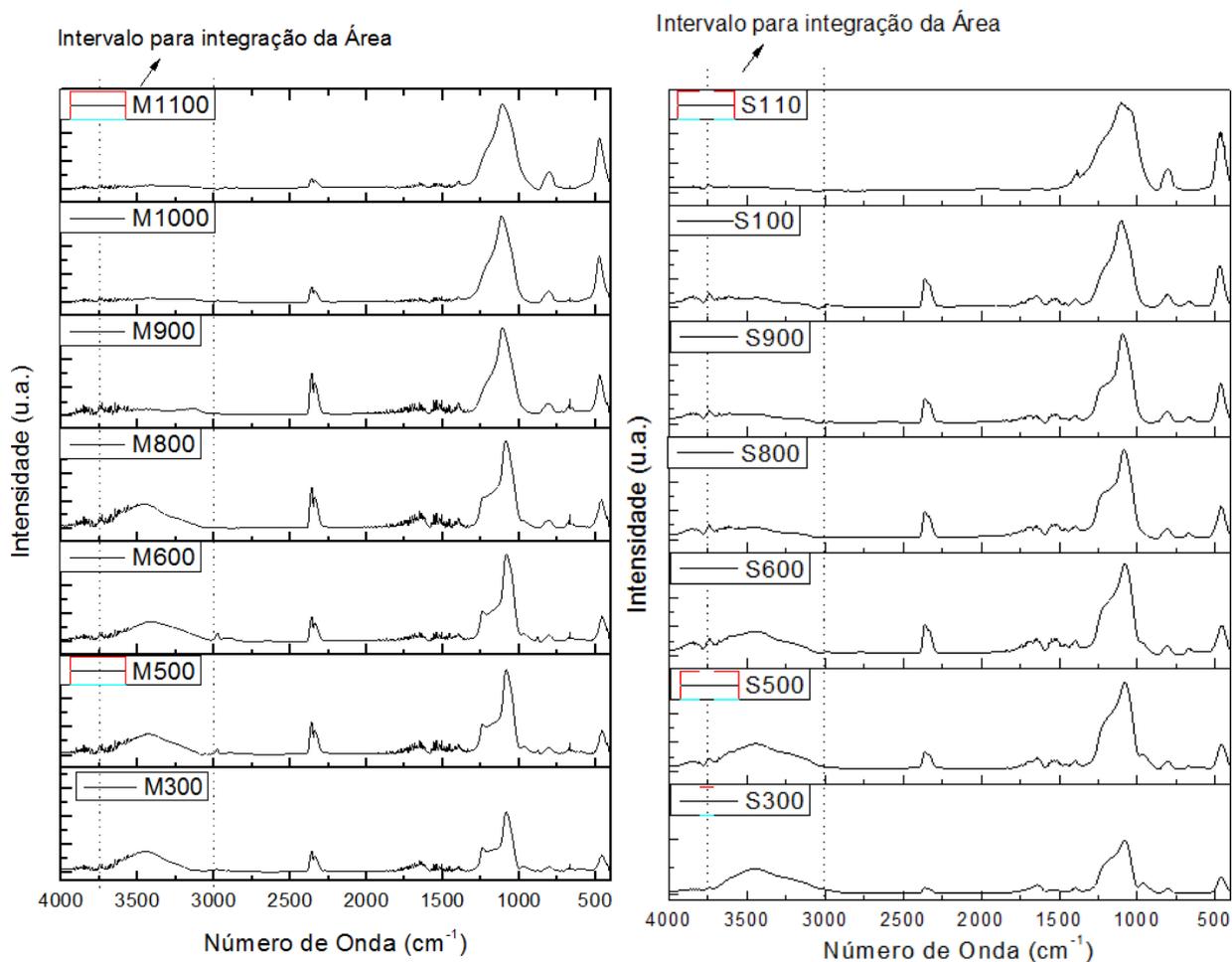


Figura 40: Espectros de FTIR amostras de MCM-41 e SBA-15.
 Fonte: Autoria própria

Conforme os dados mostrados, a quantidade dos grupos silanol em sua superfície sofre influência direta da temperatura de calcinação, ou seja, a medida que ocorre o aquecimento diferentes tipos de grupos OH são removidos por meio do processo de condensação em grupos siloxanos, uma observação que essa modificação não acontece em uma temperatura definida e sim de forma gradual a partir do aumento da temperatura.. (BERNAL, 2015; OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2015; ZHAO, LU, *et al.*, 1997; CHENG, ZHOU, *et al.*, 2016; OJEDA-LÓPEZ, PÉREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2014).

Por sua vez, os siloxanos, fazem parte da formação básica do material inorgânico do SBA-15, ou seja, da estrutura da parede. Assim, a transformação de silanol em siloxano acompanha um aumento da espessura da parede do material, tanto no mesoporos, quanto nos microporos (OJEDA-LÓPEZ, PÉREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2014), como representado na figura 40. No entanto, a análise necessária para a confirmação deste

comportamento não foram realizadas por questões de manutenção do equipamento da universidade parceira.

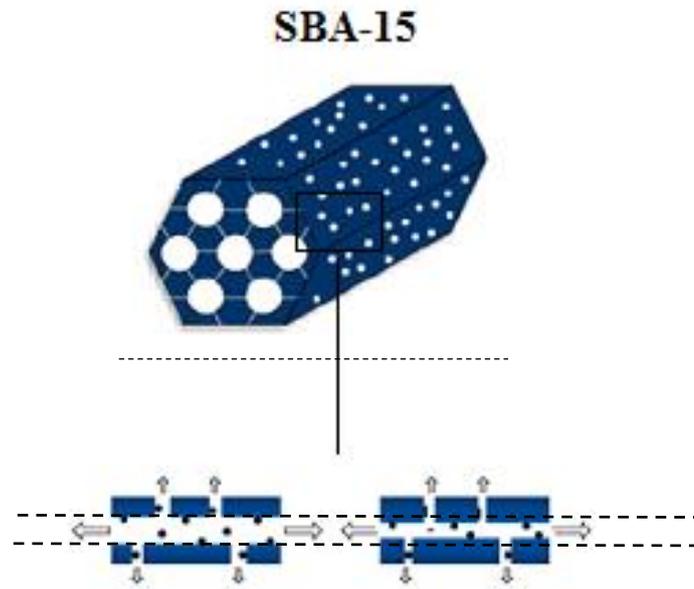


Figura 41: Aumento da espessura do SBA-15 pelo aumento da Temperatura de Calcinação. Adaptado de (YANG, LI, et al., 2019; OJEDA-LÓPEZ, PÉREZ-HERMOSILLO, et al., 2014)

4.3. Ensaios de Adsorção do Benzo[a]pireno

Nas caracterizações dos ensaios de adsorção em batelada foram avaliados a eficiência de adsorção dos materiais calcinados em várias temperaturas, além da correlação com as estimativas dos grupos silanóis em cada adsorvente. Além disso, estudou-se a cinética de adsorção e comparou os resultados experimentais com as curvas teóricas.

4.3.1. Curvas de calibração e limites de detecção/quantificação

Para as medidas da intensidade de fluorescência do B[a]P nas soluções usadas nos testes de batelada, construímos duas curvas de calibração, no qual se mediu a intensidade do sinal em função de dez concentrações conhecidas, variando de 0,075 a 5,0 mgL⁻¹.

A primeira curva foi obtida para concentrações de B[a]P entre 0,075 a 1,0 mgL⁻¹ apresentando um alto valor de correlação $R^2 = 0,9999$ e LD = 0,0107 mgL⁻¹ e LQ = 0,0357 mgL⁻¹, conforme mostram a figura 42.

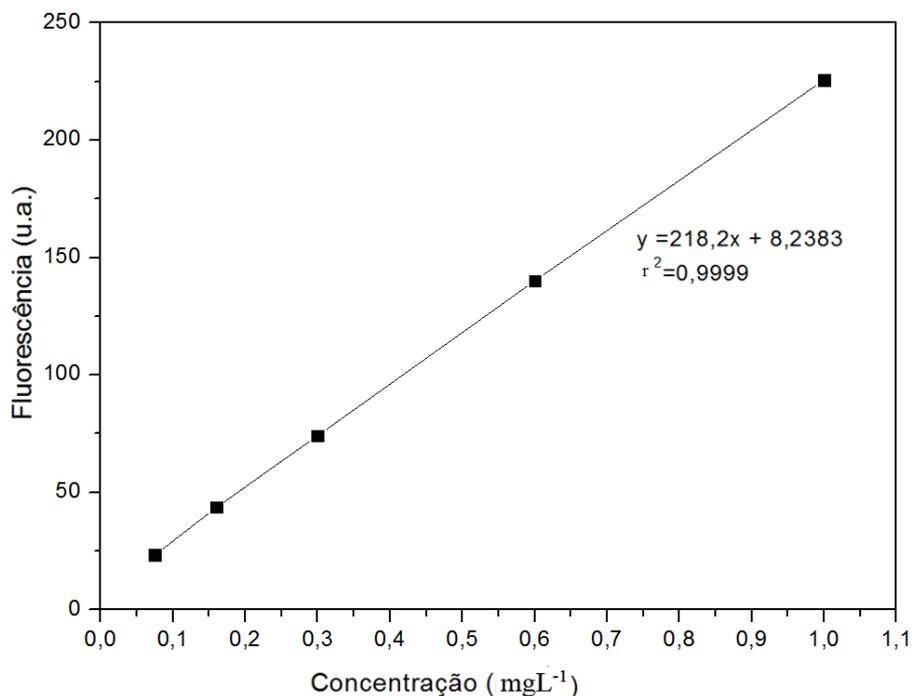


Figura 42: Curva de calibração para concentrações de B[a]p entre 0,075mgL⁻¹ a 1,0 mgL⁻¹.
Fonte: Autoria Própria

A segunda curva de calibração, construída com um intervalo maior de concentração de B[a]P, e apresentou $R^2=0,9972$ e $LD=0,1429\text{ mgL}^{-1}$ e $LQ=0,4763\text{ mgL}^{-1}$, conforme mantras a figura 43.

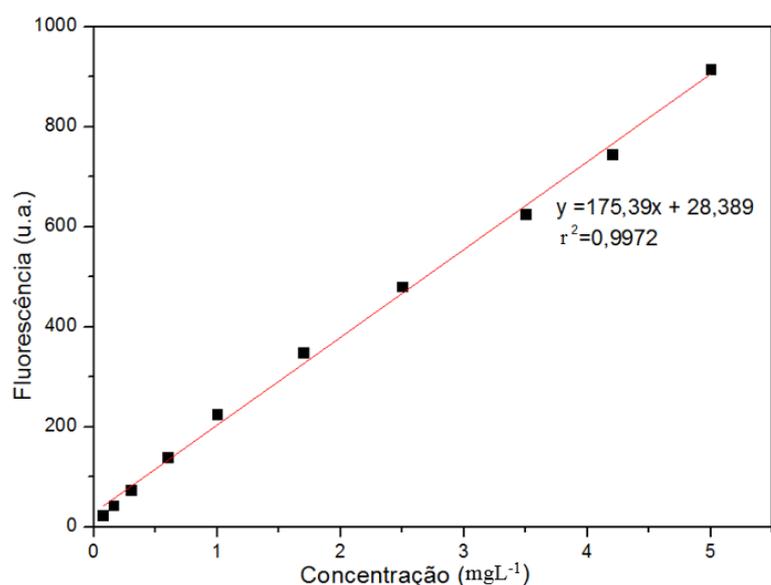


Figura 43: Curva de calibração para concentrações de B[a]p entre $1,0\text{ mgL}^{-1}$ a $5,0\text{ mgL}^{-1}$.
Fonte: Autoria Própria

Foram utilizadas duas curvas de calibração devido aos LQ, pois para a curva representada na figura 42, cujo $LQ=0,4763$ foi insuficiente para amostras que apresentaram um alto percentual de remoção, sendo assim necessária uma curva de calibração para concentrações menores, cujo o LQ foi mais de dez vezes menor.

4.3.2. Adsorção pelo SBA-15

O estudo da adsorção foi realizado com todos os materiais calcinados a diferentes temperaturas, no qual foi avaliado a eficiência de remoção, a cinética de adsorção, obtenção das isotermas de adsorção e a capacidade máxima de adsorção em função da estimativa de grupos silanóis nos adsorventes.

4.3.2.1. Avaliação da Eficiência de remoção(extração) de B[a]P em meio aquoso em função da temperatura de calcinação da SMO

A eficiência de remoção foi calculada pela Equação 12:

$$Rem(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde C_0 é a concentração inicial e C_f a concentração final, em mg l^{-1} .

As concentrações iniciais foram iguais para todos os ensaios ($5,0 \text{ mg l}^{-1}$) e observa que há uma dependência da C_f , q_e e $Rem(\%)$ para a variação de temperatura de calcinação (Tabela 9). No entanto são necessárias as análises da cinética e das isotermas para compreensão do mecanismo de adsorção para cada amostra.

Tabela 9: Dados C_f , quantidade adsorvida e percentual de remoção em função da temperatura de calcinação do SBA-15

Amostra	$C_f \pm DP_a$	$q_e \pm DP_a$ (mg g^{-1})	$Rem \pm DP_a$ (%)
S300	$0,2 \pm 0,01$	$1,92 \pm 0,09$	$96,4 \pm 4,8$
S500	$0,4 \pm 0,02$	$1,83 \pm 0,09$	$91,2 \pm 4,5$
S600	$0,4 \pm 0,02$	$1,83 \pm 0,09$	$91,2 \pm 4,5$
S800	$0,8 \pm 0,04$	$1,68 \pm 0,08$	$84,0 \pm 4,2$
S900	$1,2 \pm 0,06$	$1,52 \pm 0,07$	$79,0 \pm 3,9$
S1000	$1,4 \pm 0,07$	$1,44 \pm 0,07$	$72,0 \pm 3,6$
S1100	$2,8 \pm 0,14$	$0,88 \pm 0,04$	$44,0 \pm 2,2$

Fonte: Autoria Própria

Para a amostra S300 obtém-se a maior eficiência de remoção, $96,4 \pm 4,82\%$ e maior quantidade adsorvida $1,92 \pm 0,096 \text{ mg g}^{-1}$. Este resultado sugere que o tratamento térmico aplicado na calcinação modificou as quantidades de grupos silanóis (OJEDA-LÓPEZ, PÉREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2014; OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2015) em sua superfície, o leva a perceber a diminuição, em mais de 50% de B[a]P adsorvida para os materiais calcinados em altas temperaturas.

É um resultado considerável, haja vista que no trabalho de Balati *et al.*, com uma funcionalização utilizando NH_2 -SBA-15, conseguiram alcançar uma eficiência de 79,3% na remoção de naftaleno (BALATI, SHAHBAZI, *et al.*, 2015). A utilização de outra funcionalização é relatada por Li *et al.* (2017), em que o material C8-SBA-15 obteve uma eficiência maior na remoção de B[a]P, quando comparado ao material não funcionalizado.

4.3.2.2. Cinética de Adsorção

Para análise da cinética de adsorção dos ensaios, foram analisadas as curvas da capacidade de adsorção em função do tempo de contato, dos dados obtidos experimentalmente, os ajustes teóricos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, bem como a avaliação da difusão intrapartícula (modelo de Weber e Morris).

Os parâmetros obtidos pelos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem auxiliam na avaliação do mecanismo de adsorção, pois as constantes k_1 e k_2 representam a velocidade de reação, pois quanto maior esse valor, mais rápido ocorrerá a adsorção. Em relação ao modelo de difusão intrapartícula, os parâmetros k_d e C , em que geralmente ocorrem processos de adsorção por etapas, assim, o gráfico quanto mais perto de zero for a constante C representa que a velocidade de reação é regida pela difusão intrapartícula (MELO, A.C.A., *et al.*, 2020; NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020; FREITAS, 2016).

Na avaliação das amostras de SBA-15, observa-se que o equilíbrio é atingido a partir dos 300 min de contato. E para a amostra calcinada a 300°C (S300) apresentou um maior percentual de remoção (tabela 9) e maior valor para a capacidade de adsorção figura 44.

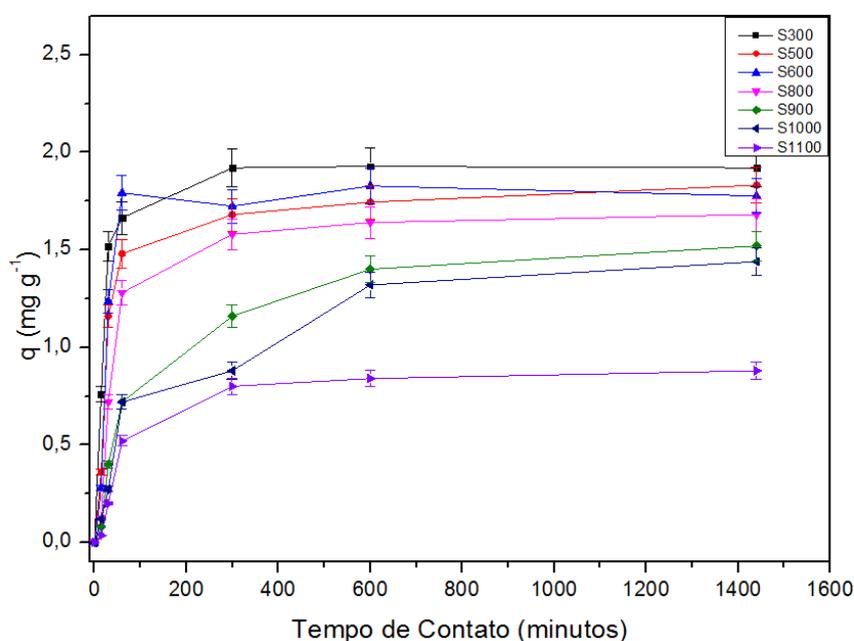


Figura 44: Capacidade de adsorção em função do tempo: Cinética de Adsorção para o SBA-15.
Fonte: Autoria Própria

Assim, os gráficos nas figuras 45 a 51 mostram o comportamento das curvas cinética ajustadas aos modelos teóricos para as amostras de SBA-15.

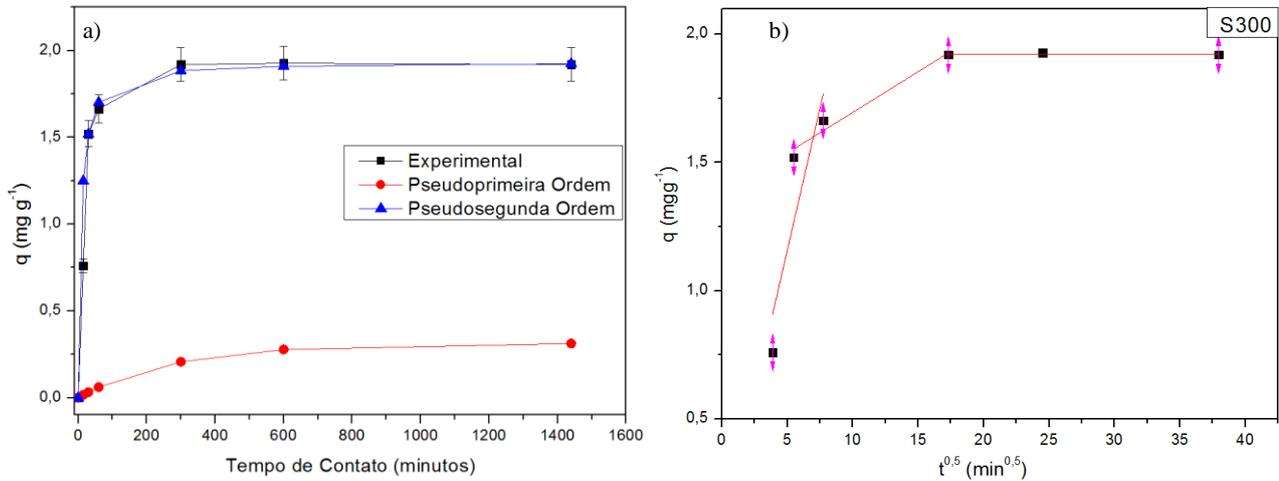


Figura 45: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S300. Fonte: Autoria Própria

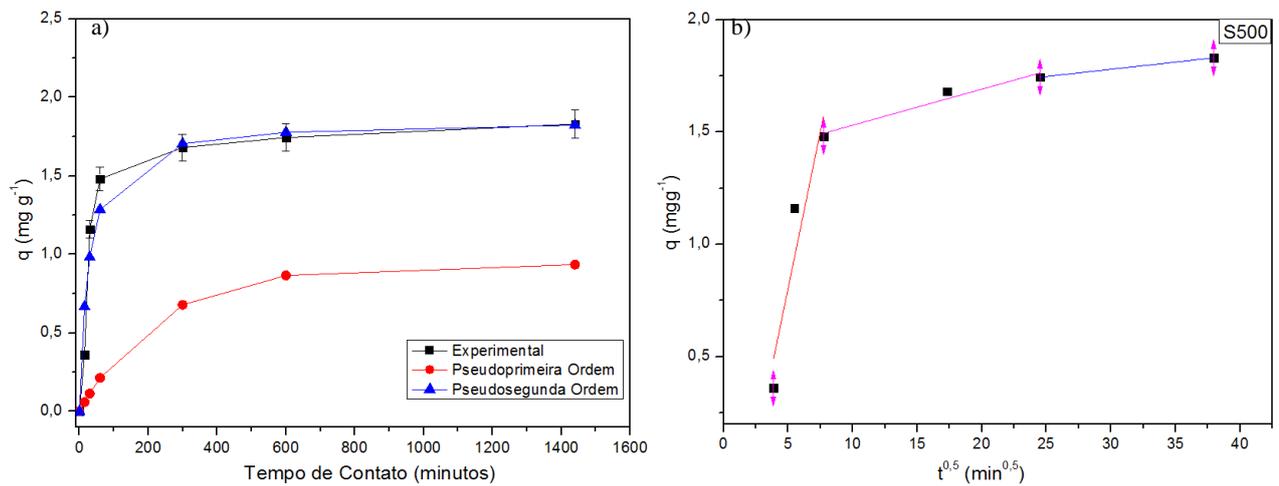


Figura 46: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S500. Fonte: Autoria Própria

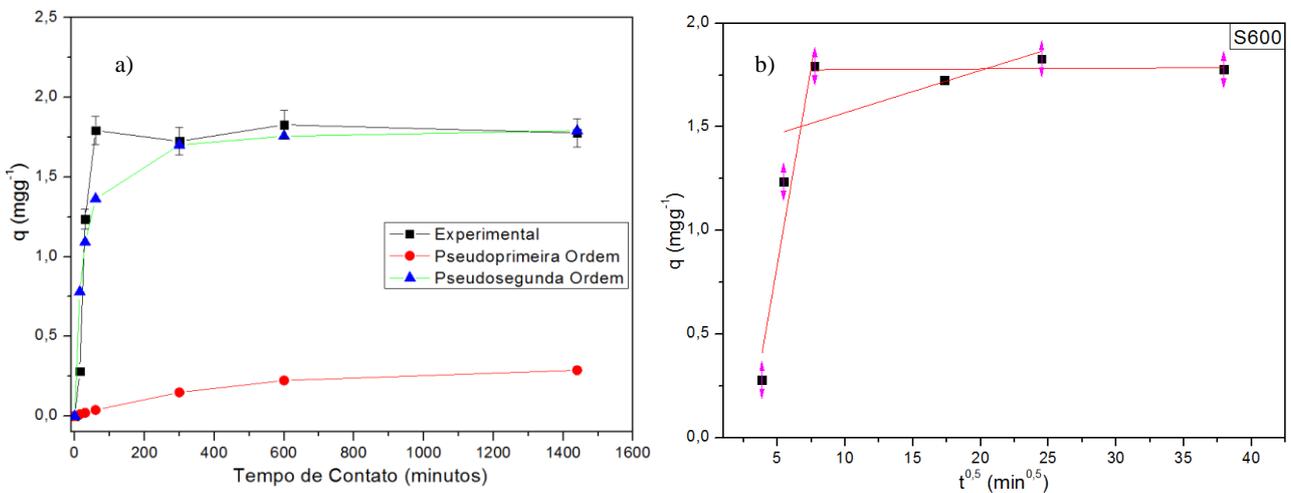


Figura 47: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S600. Fonte: Autoria Própria

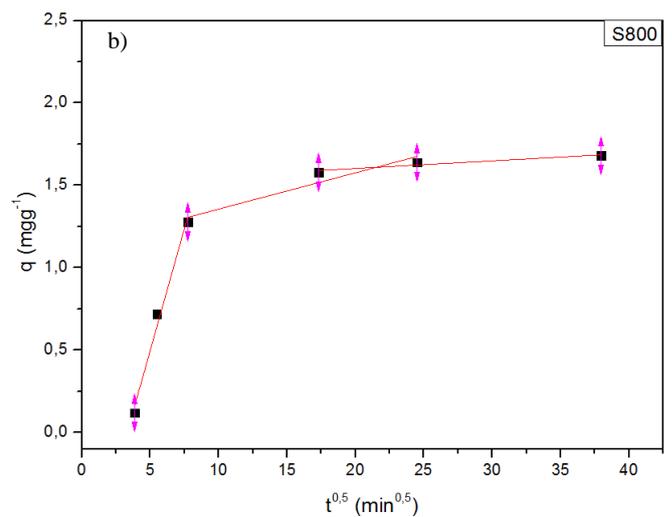
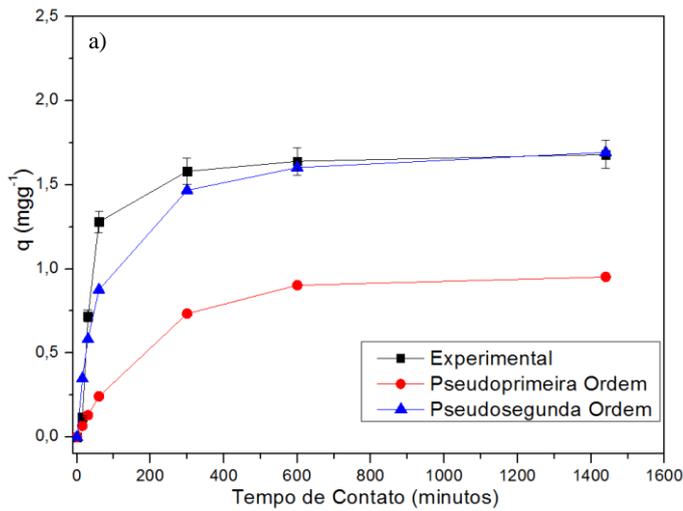


Figura 48: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S800. Fonte: Autoria Própria

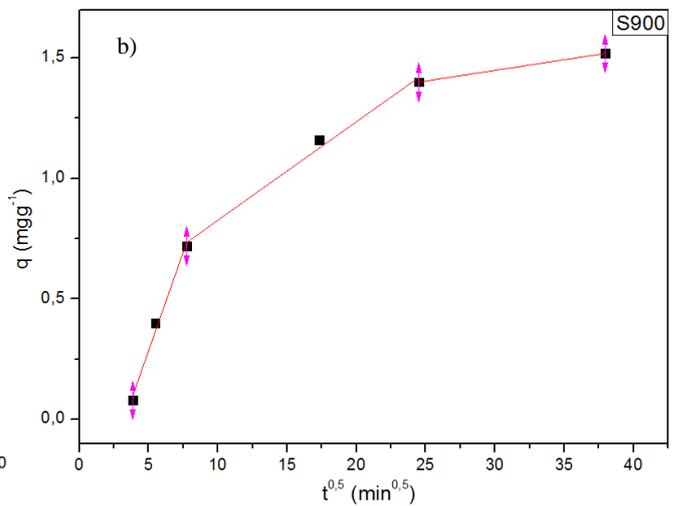
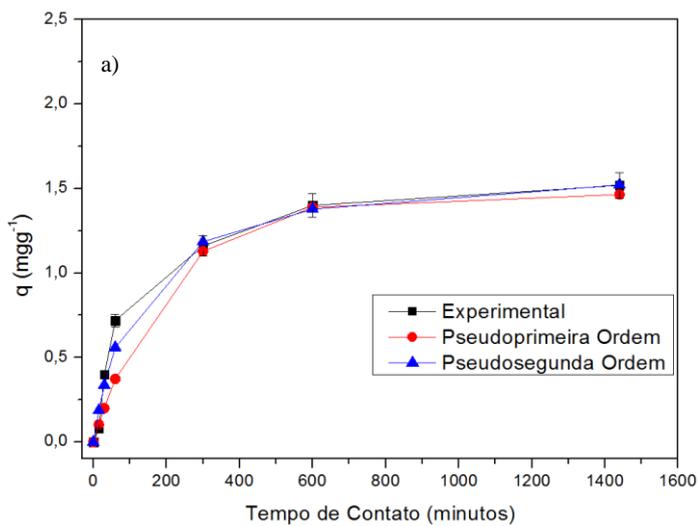


Figura 49: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S900. Fonte: Autoria Própria

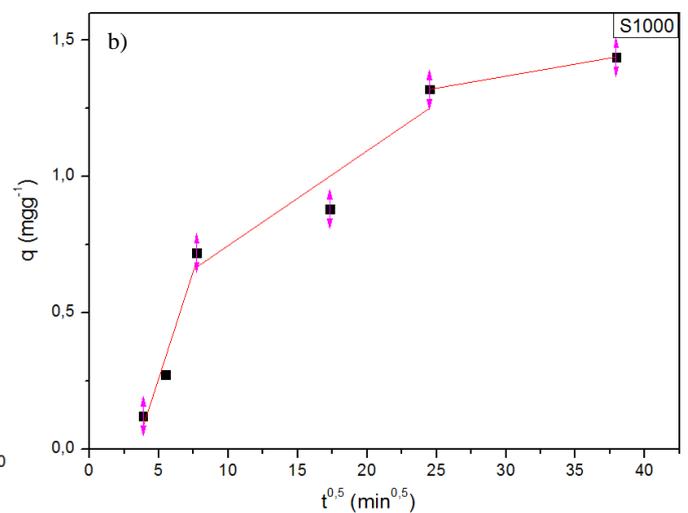
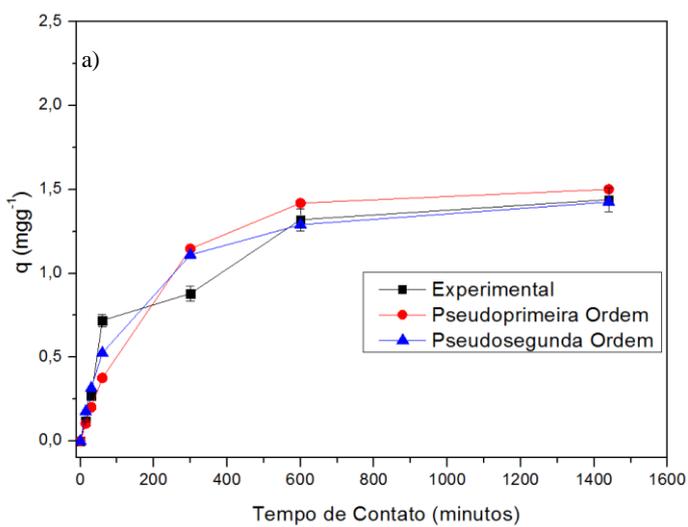


Figura 50: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S1000. Fonte: Autoria Própria

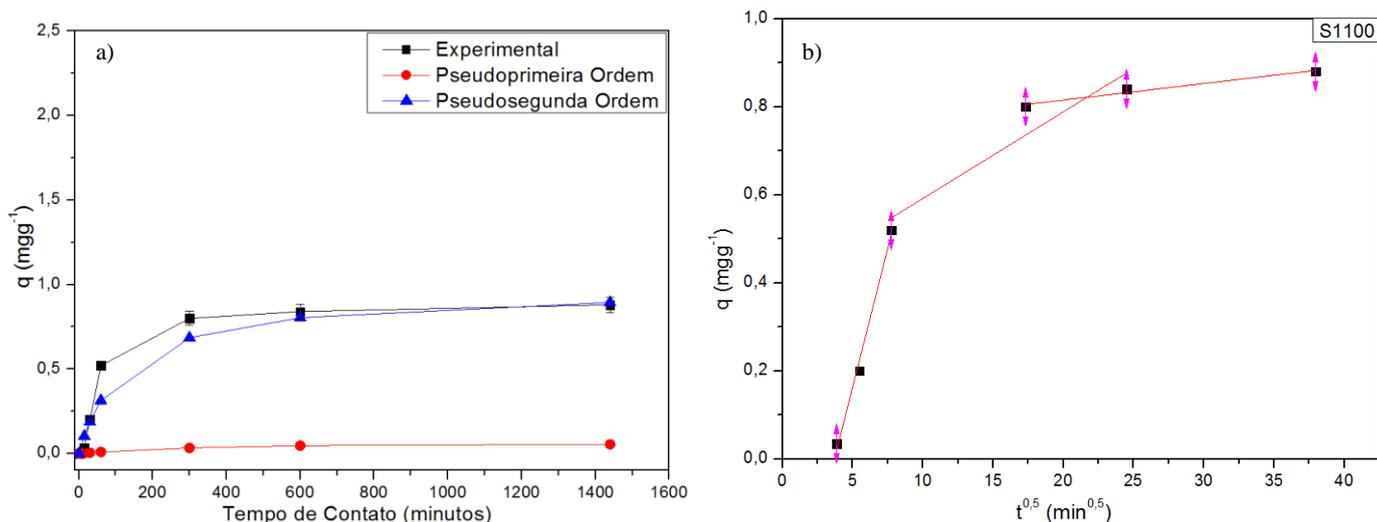


Figura 51: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o S1100. Fonte: Autoria Própria

Conforme os dados experimentais, a curva se ajustou melhor a pseudosegunda ordem, apresentando alto valor r^2 (todos maiores que 0,98) sendo maiores quando comparados aos da pseudoprimeira ordem, além dos valores de q experimentais estão mais próximos do q (teórico), conforme mostra a tabela 10.

A adequação da cinética de adsorção aos modelos pseudosegunda ordem também foi obtido em trabalhos com SBA-15, como: Balati *et. al* (2015) (BALATI, SHAHBAZI, *et al.*, 2015) , na avaliação de adsorção de N_2 -SBA-15 para naftaleno, acenaftileno e fenantreno; Yuan *et. al* (YUAN, LI, *et al.*, 2018) avaliaram SBA-15 tradicional e com modificações na adsorção de naftaletno, antraceno e pireno; Li *et al* (LI, ZHAI, *et al.*, 2019) na aplicação de SBA-15 e MCM-41 na adsorção no sistema binário de pireno e cobre .

Observa que rápida taxa de adsorção de B[a]P em SBA15, que pode ser atribuído o grande número de locais de adsorção úteis na superfície e nos poros estrutura de peneiras moleculares mesoporosas, no qual o modelo pseudosegunda ordem se ajusta muito bem. (LI, ZHAI, *et al.*, 2019; BALATI, SHAHBAZI, *et al.*, 2015; YUAN, LI, *et al.*, 2018).

Em relação aos modelos de difusão intrapartícula, ajustou-se os dados linearmente, para se obter a constante k_d e a C .

Quanto maior for o valor numérico de C , maior será a resistência à difusão. Se C próximo de zero, o principal mecanismo de interação atuante é a difusão intrapartícula, no entanto os resultados indicam que C não é zero e nem muito próximo, o que leva a análise de que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa

determinante da velocidade e no processo de transferência de massa, logo outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção. Pelo gráfico, figuras 45 a 51 (b), multilinearizado foi característico para todas as amostras, confirmando que houve de mais de um mecanismo no processo.

Observa-se na primeira etapa adsorção instantânea ou na superfície externa, ou seja, as moléculas de B[a]P se transportam para superfície do material. Na segunda etapa, a adsorção gradual, com a difusão intrapartícula limitante, sugere o adsorbato adentrou nos nanoporos do SBA-15 e terceira etapa, o equilíbrio final, com a difusão intrapartícula reduzindo devido às menores concentrações do adsorbato na solução (BALATI, SHAHBAZI, *et al.*, 2015; FREITAS, 2016; LI, ZHAI, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019; NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020).

Pela tabela 10, verifica-se que os coeficientes k_2 (melhor ajustes para a maioria dos adsorventes) para as amostras sofrem uma diminuição à medida que aumenta a temperatura de calcinação, uma diminuição mais acentuada de 300 a 800°C e com sutil variações (praticamente constante) no intervalo de 900-1100°C. Uma hipótese para esse aumento, é que nas temperaturas menores, há uma espessura do filme limite do solvente, que é relacionado a constante C, está aumentando até 800°C, na primeira etapa da linearização, esse aumento significa uma resistência maior a difusão da molécula do adsorbato intrapartícula.

No entanto, este comportamento não é observado após 900°C, no qual, tanto o modelo pseudoprimeira ordem quanto o pseudosegunda ordem, se ajustam bem para S900 e S1000, com r^2 : 0,99 e 0,98; 0,97 e 0,98 respectivamente. Nota-se que k_1 e k_2 para as amostras variam pouco, bem como a espessura do filme, constante C.

Já para a amostra S1100, continua o ajuste com a pseudosegunda ordem, uma redução da velocidade de adsorção, observada pelo baixo valor de k_2 , mas, com parâmetros de difusão semelhantes as amostras calcinadas abaixo de 800°C.

Esse comportamento, em hipótese, estar sendo influenciado pela temperatura de calcinação, pois como mostrado anteriormente, os grupos silanóis presentes na superfície dos materiais mesoporosos, a partir de 600°C, começam a se condensar em grupos siloxanos. A tabela 10 mostram um panorama geral dos coeficientes dos modelos pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula (as três linearizações).

Tabela 10: Parâmetros da Cinética de Adsorção para SBA-15

Amostra	Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem			Difusão Intrapartícula		
	$k_1 \pm DP_a$ (min^{-1})	$q_e \pm DP_a$ (mgg^{-1})	r^2	$k_2 \pm DP_a$ ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$)	$q_e \pm DP_a$ (mgg^{-1})	r^2	$k_d \pm DP_a$	$C \pm DP_a$	r^2
S300	0,48±0,02	0,31±0,01	0,48	0,0627±0,003	1,93±0,09	0,9998	0,22±0,01	0,048±0,002	0,58±0,03
							0,031±0,001	1,378±0,007	0,93±0,04
							-7,60E-05±3,8E-6	1,924±0,09	0,94±0,04
S500	0,95±0,04	0,93±0,04	0,95	0,0201±0,001	1,85±0,09	0,9986	0,27±0,01	-0,591±0,03	0,77±0,03
							0,01±0,008	1,369±0,07	0,91±0,04
							0,006±0,003	1,587±0,08	-
S600	0,25±0,01	0,29±0,01	0,25	0,0276±0,001	1,81±0,09	0,9968	0,3807±0,002	-1,067±0,05	0,87±0,03
							0,024±0,01	1,364±0,07	0,136±0,007
							0,0003±1,5E-5	1,77±0,08	0,089±0,003
S800	0,96±0,04	0,95±0,04	0,96	0,0093±0,001	1,76±0,08	0,9839	0,296±0,01	-0,98±0,05	0,971±0,04
							0,022±0,001	1,136±0,06	0,842±0,04
							0,004±0,0002	1,51±0,07	0,837±0,04
S900	0,99±0,05	1,46±0,07	0,99	0,005±0,001	1,64±0,08	0,9726	0,16±0,008	-0,532±0,02	0,98±0,02

							0,04±0,002	0,418±0,02	0,98±0,02
							0,009±0,0004	1,183±0,06	-
S1000	0,98±0,04	1,50±0,07	0,98	0,005±0,01	1,53±0,07	0,9810	0,15±0,007	-0,528±0,02	0,93±0,04
							0,0347±0,001	0,398±0,02	0,77±0,03
							0,008±0,0004	1,103±0,05	-
S1100	0,89±0,04	0,55±0,02	0,89	0,008±0,01	0,97±0,04	0,9427	0,126±0,006	-0,467±0,02	0,980±0,02
							0,019±0,001	0,395±0,02	0,794±0,03
							0,0037±0,002	0,739±0,03	0,94±0,04

Fonte: Autoria Própria

4.3.3. Adsorção pelo MCM-41

4.3.3.1. Eficiência de Remoção

A eficiência de remoção foi calculada pela Equação 13:

$$Rem(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. (13)}$$

Onde C_0 é a concentração inicial e C_f a concentração final, em mg l^{-1} .

As concentrações iniciais foram iguais para os ensaios e observa que há uma dependência da C_f , q_e e $Rem(\%)$ para a variação de temperatura de calcinação (Tabela 9).

Tabela 11: Dados C_0 , C_f , quantidade adsorvida e percentual de remoção para em função da temperatura de calcinação do MCM-41

Amostra	C_f	q_e (mg g^{-1})	Rem (%)
M300	0,4 ±0,02	1,84±0,09	90,8±4,5
M500	0,18±0,01	1,97±0,09	98,8±4,9
M600	0,16±0,01	1,93±0,09	97±4,8
M800	1,8±0,09	1,38±0,07	69±3,4
M900	1,93±0,09	1,23±0,06	61,4±3,1
M1000	2,53±0,12	0,98±0,05	49,4±2,5
M1100	2,77±0,14	1,01±0,05	50,8±2,5

Fonte: Autoria Própria

A eficiência de remoção das mostras de MCM-41 apresentou nas três primeiras temperaturas de calcinação, valores entre 90 e 98,8%. Reduzindo quase 30% na temperatura de 800°C, a maior redução entre as variações de temperaturas.

Uma comparação entre as amostras, a quantidade de grupos silanóis é fator relevante, no entanto, pelo fato do MCM-41 possui uma parede entre os poros, menor em comparação ao SBA-15, a elevação na temperatura de calcinação sugeri que mudanças na porosidade e estabilidade térmica, possam tem ocorrido. (BERNAL, 2015)

Dentre os dois tipos de sílicas mesoporosa ordenada, estudada neste trabalho, o MCM-41, foi o mais estudado na adsorção direta, sinérgica ou funcionalizada, na adsorção de HPA, tanto no meio aquoso, quanto na fase gasosa.

Neste sentido, uma eficiência de 97,5% foi relatada no trabalho de Hu *et al.* (HU, HE, *et al.*, 2014), na adsorção de fenantreno pelo MCM-41 seco (isto é, sem levar a calcinação). Na pesquisa de Araújo *et al.* (ARAÚJO, AZEVEDO, *et al.*, 2008) O conteúdo aromático no efluente foi reduzido em 95% após fluir através de um leito de MCM-41, enquanto que Costa *et al.* (COSTA, JESUS, *et al.*, 2017) removeu 92,98% de b[a]p utilizando MCM-41 modificado com Si, Si-MCM-41, em um mix de HPAs.

4.3.3.2. Cinética de Adsorção

Pelos dados experimentais apresentados da capacidade de adsorção e o tempo de contato observa-se que o equilíbrio é atingido a partir dos 300 min de contato (5,0 horas). E para as amostras calcinadas de 300° - 600°C apresentaram um maior percentual de remoção e capacidade de adsorção (tabela 11 e figura 51).

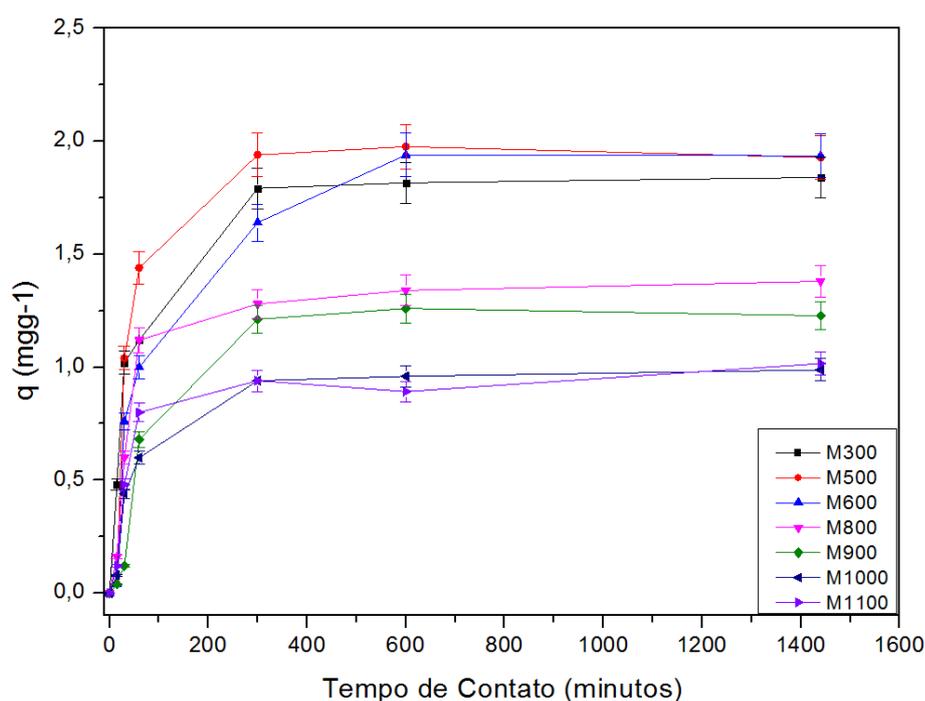


Figura 52: Cinética de Adsorção para o MCM-41. Fonte: Autoria Própria

Constata-se que há três grupos de amostras, cada uma com comportamento semelhante entre si. De 300 a 600°C com uma capacidade de adsorção no equilíbrio em torno de 1,7 a 2,0 mgg⁻¹, 800 e 900°C com valor de q variando de 1,2 a 1,5 mgg⁻¹ e 1000 e 1100° C com capacidade de adsorção abaixo de 1,0 mgg⁻¹. As figuras 53 a 59 mostram

os ajustes da cinética de adsorção com os modelos teóricos, os quais parâmetros estão mostrados na tabela 12.

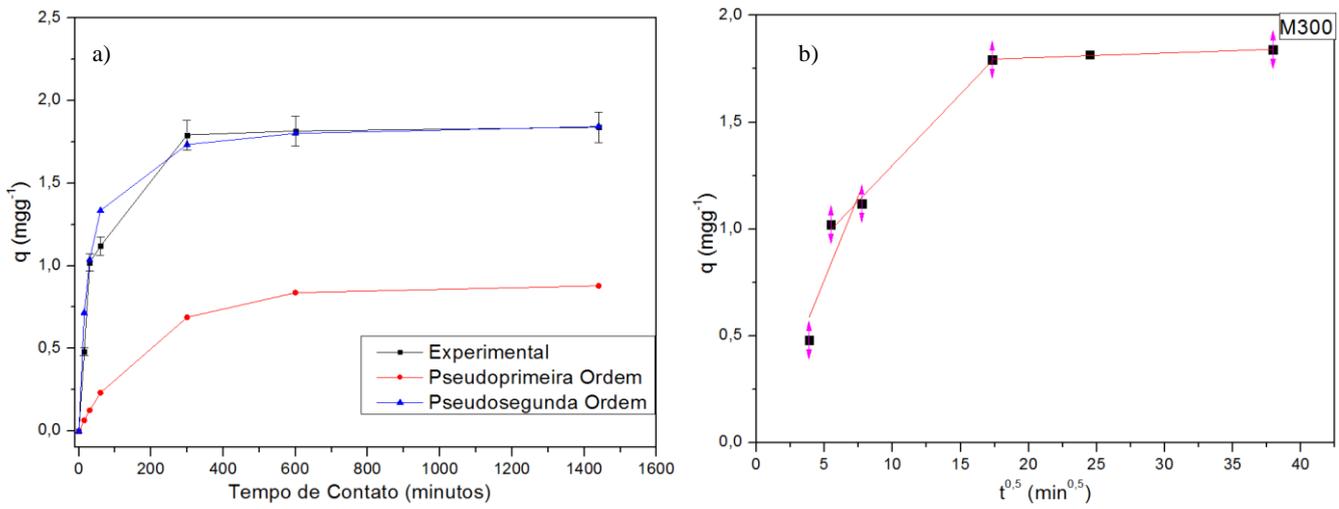


Figura 53: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o M300. Fonte: Autoria Própria

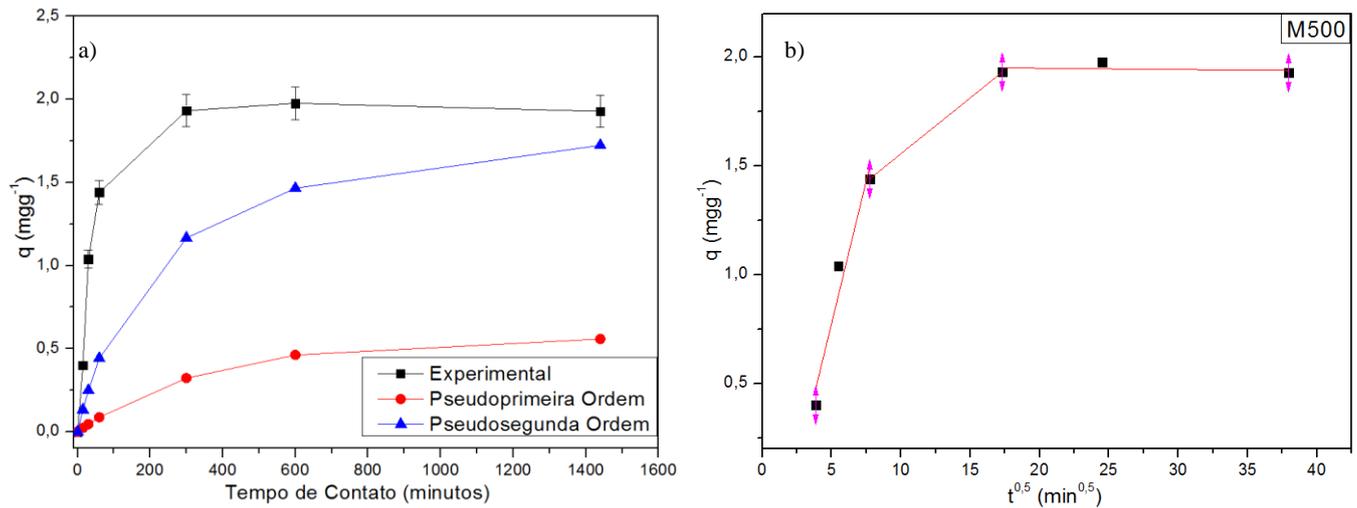


Figura 54: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o M500. Fonte: Autoria Própria

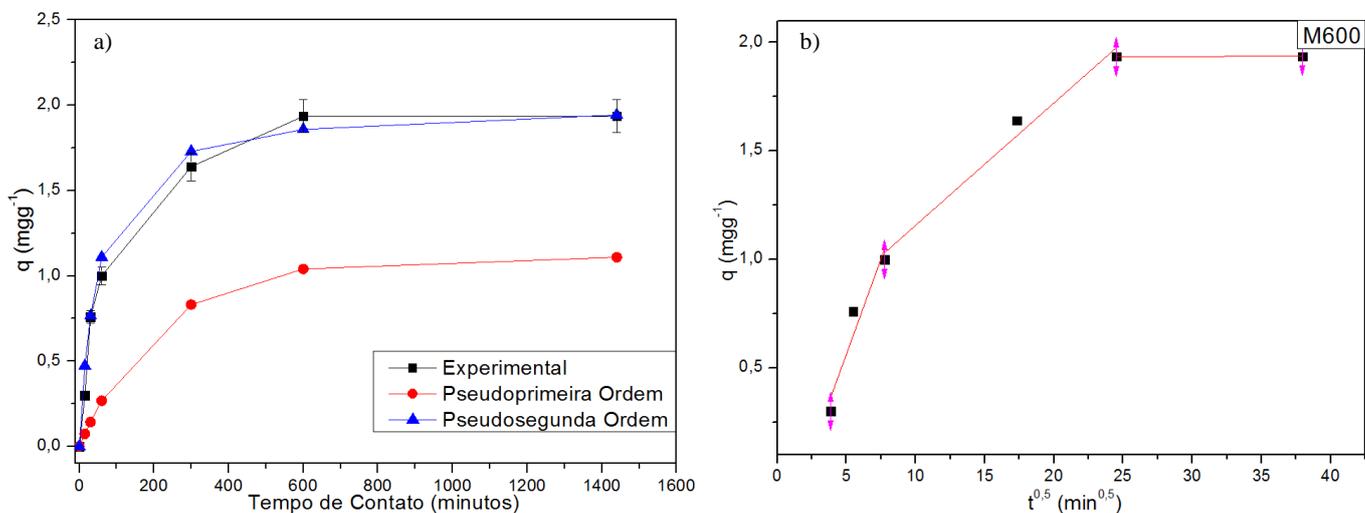


Figura 55: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o M600. Fonte: Autoria Própria

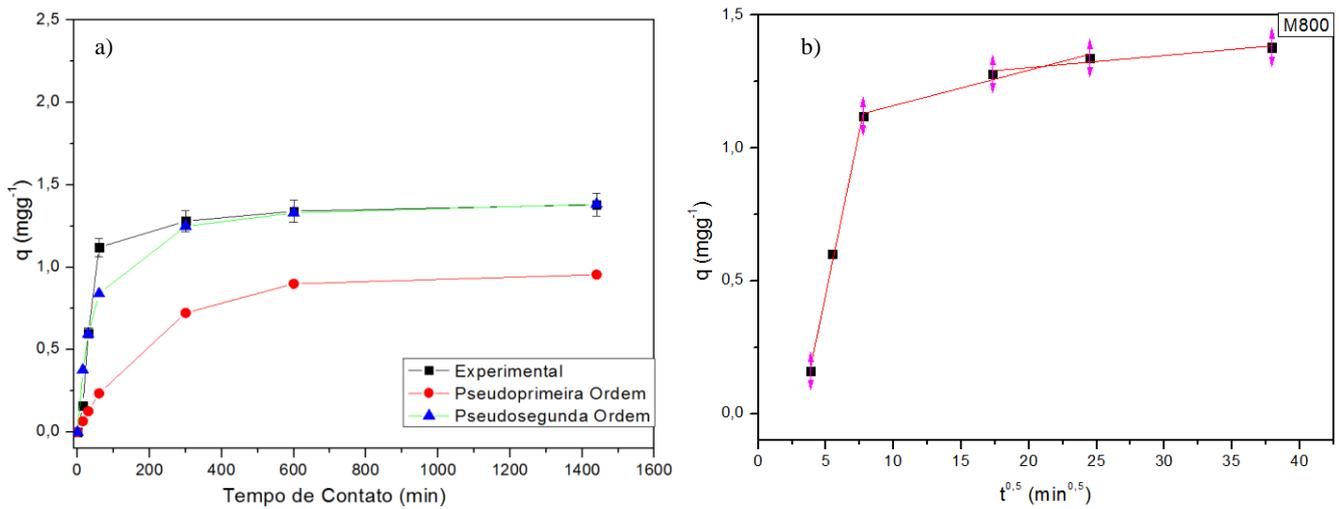


Figura 56: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o M800. Fonte: Autoria Própria

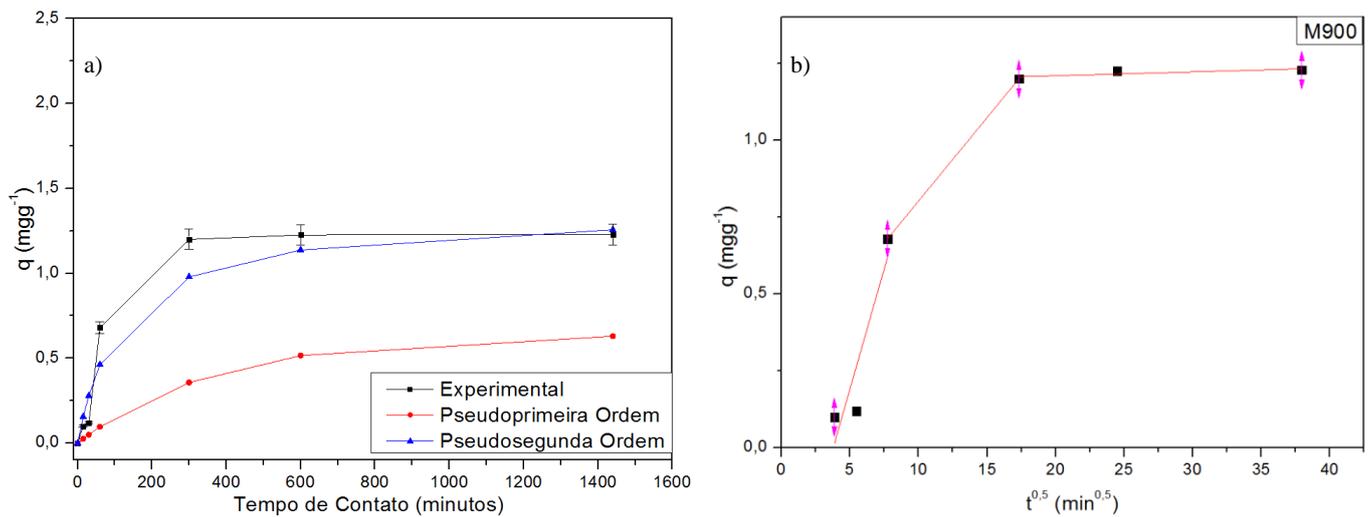


Figura 57: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o M900. Fonte: Autoria Própria

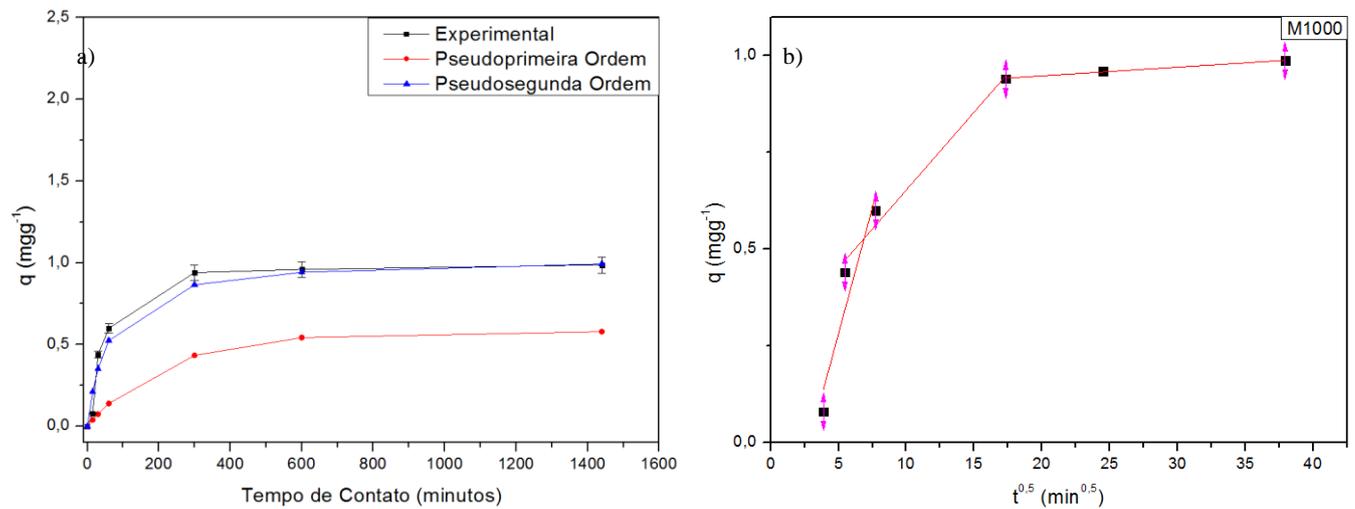


Figura 58: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o M1000. Fonte: Autorial Própria

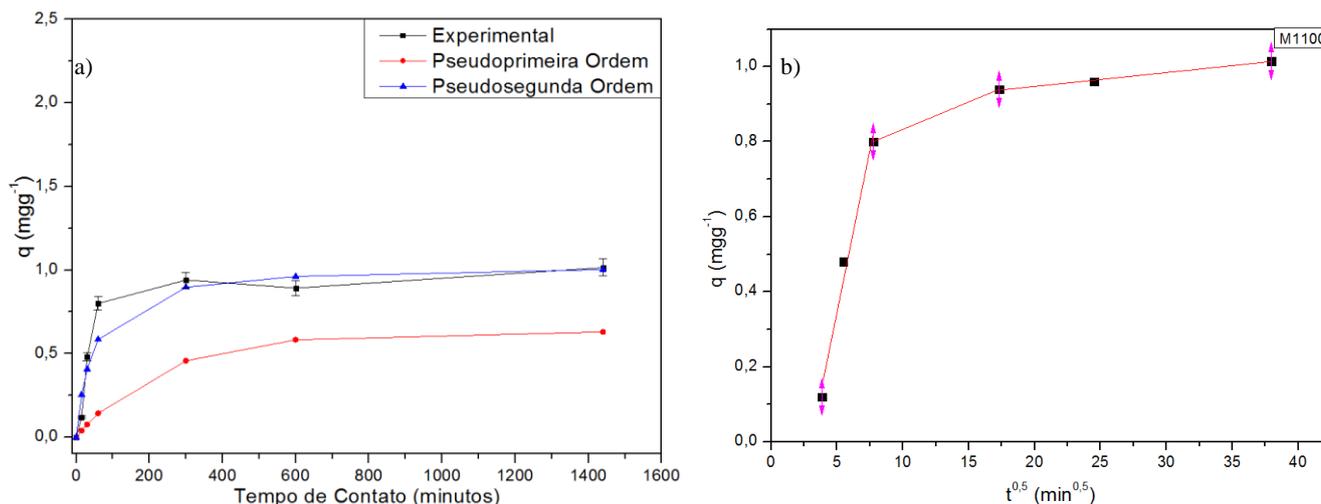


Figura 59: Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem e b) Difusão intrapartícula, para o M1100. Fonte: Autorial Própria

Conforme os dados experimentais, a curva se ajustou melhor a pseudosegunda ordem, apresentando alto valor r^2 (todos maiores que 0,92) sendo maiores quando comparados aos da pseudoprimeira ordem, além dos valores de q experimentais estão mais próximos do q (teórico), conforme mostra a tabela 12.

A adequação da cinética de adsorção aos modelos pseudosegunda ordem também foi obtido em trabalhos com MCM-41, como: Costa (COSTA, JESUS, *et al.*, 2017; COSTA, 2017), na avaliação de adsorção de vários HPAs, dentre eles o B[a]P em amostras de MCM-41 e MCM-41 modificado; Hu *et al.* (HU, HE, *et al.*, 2014) avaliaram MCM-41 seco e MCM-41 calcinado a 600°C, na adsorção de fenantreno; Li *et al.* (LI, ZHAI, *et al.*, 2019) na aplicação de SBA-15 e MCM-41 na adsorção no sistema binário de pireno e cobre.

Observa que rápida taxa de adsorção de B[a]P em SBA15, que pode ser atribuído o grande número de locais de adsorção úteis na superfície e nos poros estrutura de peneiras moleculares mesoporosas, no qual o modelo pseudosegunda ordem se ajusta muito bem. (LI, ZHAI, *et al.*, 2019; BALATI, SHAHBAZI, *et al.*, 2015; YUAN, LI, *et al.*, 2018).

Em relação aos modelos de difusão intrapartícula, ajustou-se os dados linearmente, para se obter as constantes k_d e C . Pelos gráficos, figuras 34 a 59 (b), multilinearizado foi característico para todas as amostras, confirmando que houve de mais de um mecanismo no processo.

Observa-se na primeira etapa adsorção instantânea ou na superfície externa, ou seja, as moléculas de B[a]p se transportam para superfície do material. Na segunda etapa, a adsorção gradual, com a difusão intrapartícula limitante, sugere o adsorbato adentrou nos nanoporos do MCM-41, com comportamento semelhante ao SBA-15 e terceira etapa, o equilíbrio final, com a difusão intrapartícula reduzindo devido às menores concentrações do adsorbato na solução (BALATI, SHAHBAZI, *et al.*, 2015; FREITAS, 2016; LI, ZHAI, *et al.*, 2019; YANG, LI, *et al.*, 2019; NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2020).

Pela tabela 12, verifica-se que os coeficientes k_2 para as amostras sofrem uma diminuição à medida que aumenta a temperatura de calcinação, de 300 e 500°C o valor fica praticamente constante e uma diminuição mais acentuada em 600°C. Para 800 e 900°C observa uma redução maior, sendo evidente uma diminuição na capacidade adsorptiva. Enquanto que para 1000 e 1100°C apresenta valores bem próximos a das temperaturas anteriores. Esses dados sugerem que a velocidade de adsorção é maior para temperaturas menores de calcinação

Esse comportamento, em hipótese, estar sendo influenciado pela temperatura de calcinação, pois como mostrado anteriormente, os grupos silanóis presentes na superfície dos materiais mesoporosos, começam a se condensar em grupos siloxanos. Por sua vez, os siloxanos, fazem parte da formação básica do material inorgânico do MCM-41, ou seja, da estrutura da parede.

Tabela 12: Parâmetros da Cinética de Adsorção para o MCM-41

Amostra	Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem			Difusão Intrapartícula		
	$k_1 \pm \text{DPa}$ (min^{-1})	$q_e \pm \text{DPa}$ (mgg^{-1})	r^2	$k_2 \pm \text{DPa}$ ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$)	$q_e \pm \text{DPa}$ (mgg^{-1})	r^2	$k_d \pm \text{DPa}$	$C \pm \text{DPa}$	r^2
M300	0,005±0,0002	0,87±0,04	0,93	0,022±0,001	1,87±0,09	0,927	0,15±0,008	-0,025±0,001	0,58
							0,06±0,003	0,063±0,003	0,99
							0,002±0,0001	1,757±0,08	0,93
M500	0,0028±0,000 1	0,56±0,03	0,40	0,0244±0,001	1,97±0,09	0,998	0,26±0,01	-0,535±0,02	0,90
							0,05±0,002	1,042±0,05	1
							-6,2 E-4±3,1E-05	1,962±0,09	0,88
M600	0,0046±0,002	1,11±0,05	0,80	0,0102±0,0005	2,00±0,10	0,9971	0,17±0,008	-0,314±0,01	0,85
							0,05±0,003	0,059±0,003	0,96
							7,4E-5±3,7E-06	1,933±0,09	1
M800	0,0047±0,002	0,76±0,04	0,95	0,016±0,008	1,42±0,07	0,9950	0,24±0,01	-0,778±0,04	0,99
							0,013±0,0006	1,026±0,06	0,94
							0,004±0,0002	1,211±0,02	0,83
M900	0,0027±0,001	0,64±0,03	0,66	0,0063±0,003	1,35±0,07	0,960	0,15±0,008	-0,590±0,01	0,70
							0,054±0,002	0,259±0,06	1
							0,0012±6,2E-05	1,185±0,02	0,35
M1000	0,0046±0,002	0,57±0,03	0,94	0,0165±0,008	0,96±0,05	0,988	0,130±0,0065	-0,367±0,01	0,80

							0,05±0,002	0,250±0,01	0,96
							0,0024±0,0001	0,902±0,04	0,98
M1100	0,0043±0,002	0,63±0,03	0,92	0,021±0,001	1,03±	0,9936	0,1733±0,008	-0,520±0,02	0,96
							0,0146±,0007	0,686±0,03	1
							0,0037±0,0001	0,873±0,04	0,98

Fonte: Autoria Própria

4.3.4. Capacidade de Adsorção em função da área de integração dos grupos silanóis

Nos resultados apresentados pela análise do FTIR no item 4.2, ficou evidente pela integração das áreas da superfície dos grupos silanóis diminuem à medida que aumenta a temperatura de calcinação. A quantidade de grupos de silanóis totais obtidos pelas áreas dos picos da faixa de absorvância influenciam a capacidade máxima de adsorção do material.

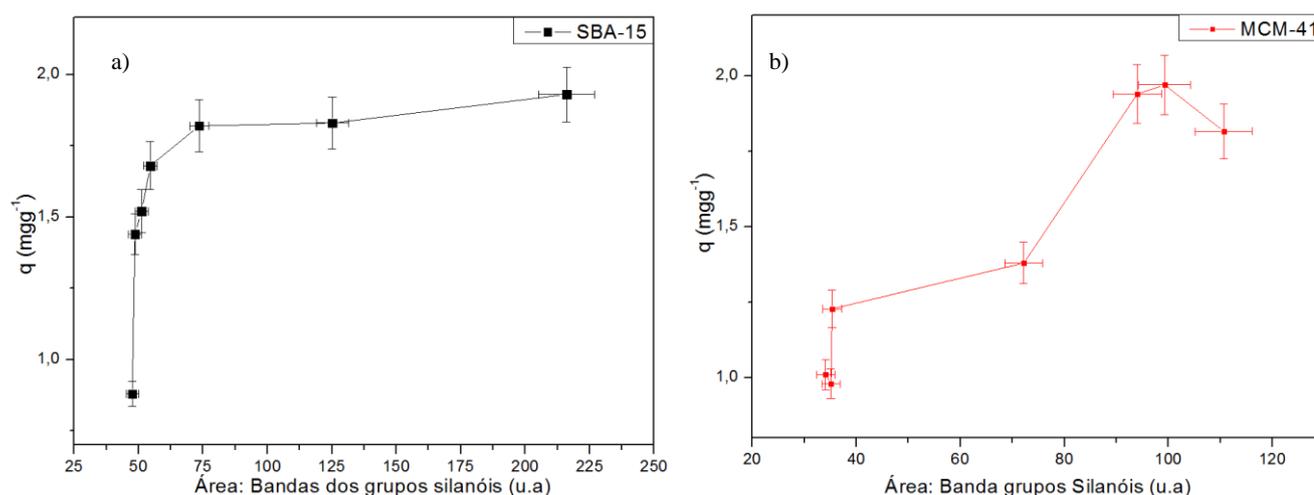


Figura 60: Capacidade Máxima de Adsorção em função das áreas dos picos. Fonte: Autoria Própria

A figura 59 (a) mostra um comportamento para o SBA-15, que pode ser dividido em duas etapas: a primeira até atingir um valor da capacidade de adsorção próximo a $1,8 \text{ mg g}^{-1}$, com uma área próximo a 100 (u.a.) de para então na segunda etapa, atingir o equilíbrio na adsorção, mesmo com variações maiores na intensidade das áreas dos picos de absorvância referente as bandas dos grupos silanóis.

Na figura 60 (b), nota-se que o q máximo atinge um valor próximo do equilíbrio, no entanto, conforme a área aumenta, um comportamento atípico, por volta de 70 (u.a) que se refere a calcinação a 800°C , que quando aumentada a temperatura para 900°C há uma redução da metade da área, mas com um decréscimo sutil na capacidade de adsorção. Este resultado correlaciona-se com a velocidade de adsorção observada na tabela 10, em que há uma diminuição nos valores de k_2 , ou seja, há uma redução de quase três vezes na velocidade de reação.

A quantidade de grupos silanóis disponíveis como sítios ativos diminuiram (OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2015; OJEDA-LÓPEZ, PÉREZ-

HERMOSILLO, *et al.*, 2014; ZHAO, LU, *et al.*, 1997), houve um aumento nas espessuras das paredes dos mesoporos (MCM-41 e SBA-15) e microporos (SBA-15) (YANG, LI, *et al.*, 2019; OJEDA-LOPES, PEREZ-HERMOSILLO, *et al.*, 2015).

Dessa forma ambos os materiais com maiores adsorções possuem uma quantidade maiores de grupos silanóis disponíveis, e a defasagem em atingir o equilíbrio de $q_{\text{máx}}$ (figuras 60 e 61) entre eles, pode ser explicada pela maior quantidade de silanol disponível para o SBA-15, pois com a presença de microporos e por possuir maior estabilidade hidrotérmica que o MCM-41, há maiores sítios para que a adsorção aconteça.

Esses resultados indicam que há uma rápida atração, imediatamente após a exposição, entre as nuvens de elétrons π dos anéis aromáticos dos HPA com os grupos silanóis na superfície da sílica (COSTA, JESUS, *et al.*, 2017; YANG, ZHANG, *et al.*, 2019), assim com maiores silanóis, maiores interações.

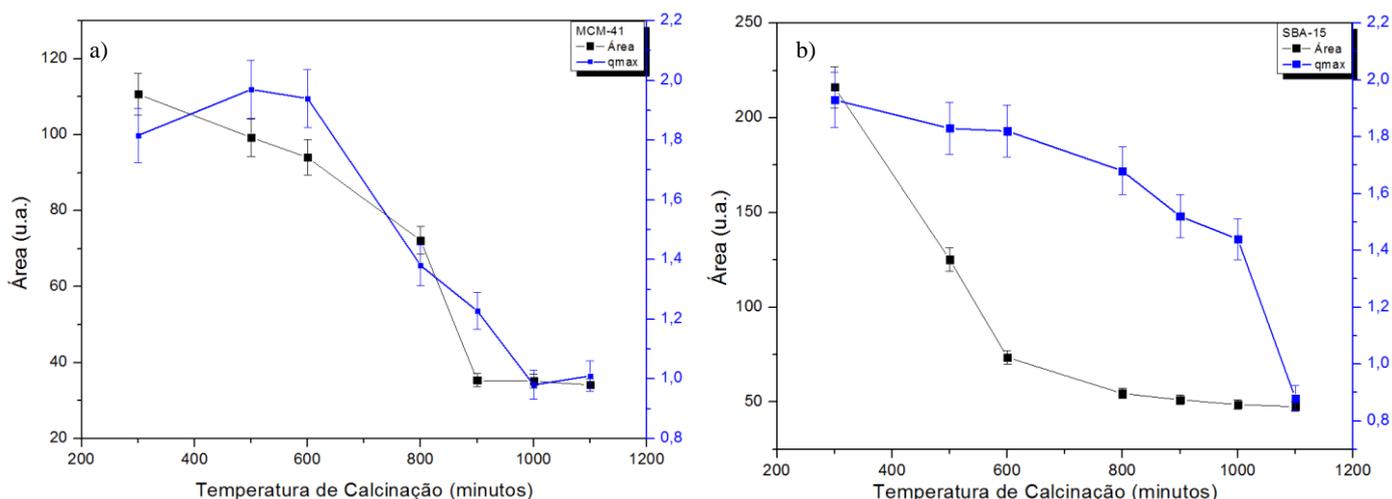


Figura 61: Áreas em função da Temperatura de Calcinação e $q_{\text{máx}}$ para o a) MCM-41 e b) SBA-15. Fonte: Autoria Própria

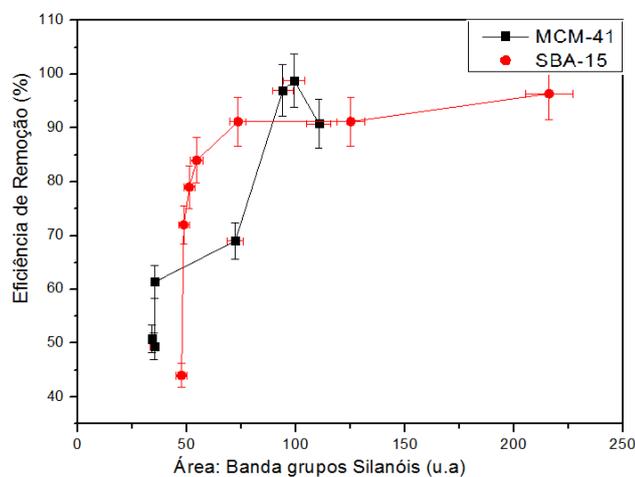


Figura 62: Eficiência de Remoção em função das Áreas dos picos para o MCM-41 e o SBA-15. Fonte: Autoria Própria

CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa realizamos as sínteses e as caracterizações de dois tipos de sílica mesoporosas ordenadas (SMO): SBA-15 e MCM-41 submetidas à diferentes temperaturas de calcinação, com a finalidade de avaliar as eficiências desses materiais na remoção de HPA em meios aquosos.

Os resultados foram apresentados em três grupos: a caracterização das SMO calcinadas na temperatura padrão para esses materiais, a 600°C; quantificação dos números de grupos silanóis em função da temperatura de calcinação, através de análise estrutural; e pelos ensaios de adsorção juntamente com uma análise da eficiência de remoção de B[a]P em meio aquoso.

As caracterizações das SMO mostram que a síntese, adaptada para as nossas condições laboratoriais, ocorreu conforme a literatura com boa estabilidade térmica e formação estrutural pertinente com o material e que o processo de remoção do surfactante ocorreu de forma satisfatória. Os resultados do MEV mostram uma morfologia com partícula tipo vermicular e domínios em forma de cordas (rope-like). A análise de superfície mostrou características específicas de materiais mesoporos, identificados pela presença da isoterma (adsorção/dessorção de N₂) como um *loop* de histerese estreito, evidenciando a regularidade dos poros, que foi confirmado pela distribuição regular do tamanho a área superficial, em torno de 530 m²g⁻¹, volume de poros de 0,88 cm³g⁻¹ e diâmetro de poros de 5,93 nm para o SBA-15, enquanto que para o MCM-41 a área superficial em torno de 1222 m²g⁻¹, volume de poros 0,88 cm³g⁻¹ e diâmetro 3 nm. Ficou claro que diante dos resultados, o SBA-15 e MCM-41 sintetizados possuem características para um bom material adsorvente.

Quando se trata dos grupos ativos na superfície da sílica, encontramos os silanóis (livre, germinal e vicinal) e os siloxanos. Por meio da caracterização estrutural por FTIR, na faixa de absorvância de 3000-3750 cm⁻¹, conseguiu-se estimar uma quantidade de grupos silanóis por meio da integração da área do pico, o qual mostrou uma clara dependência com a temperatura de calcinação das SMO. Para o SBA-15 foi característico três fases de redução da quantidade de grupos silanol: uma mais acentuada, entre 300 e 600°C, uma segunda menos acentuada, entre 600 e 800°C, e, por fim, uma pequena variação entre 900 e 1100°C, mostrando uma estabilidade na cinética de transformação desse grupo. Já para o MCM-41 observou-se um comportamento diferente, como uma

redução da quantidade de grupos silanóis bem acentuada no intervalo de 600 a 900°C, seguido de uma estabilização.

Por fim, os ensaios de adsorção de HPA em meios aquosos, mostraram que o equilíbrio da cinética de adsorção ocorre após 5 horas de contato entre adsorvente e o adsorbato, com valores de $q_{\text{máx}}$ de 1,92 mgg^{-1} e eficiência de remoção de 96,4% para a amostra S300 e de 1,97 mgg^{-1} para o M500 com eficiência de 98,8%. O modelo que se ajustou aos dados experimentais na cinética de adsorção foi o pseudosegunda ordem, com melhores valores de q_e de 1,93 mgg^{-1} para o S300 e de 1,97 mgg^{-1} para o M500. A velocidade de reação estimada pelo coeficiente k_2 , para o SBA-15 foi maior para as amostras S300, S500 e S600, enquanto para o MCMC-41 os maiores valores foram para M300 e M500. Na análise teórica da difusão intrapartícula ficou evidente que o mecanismo é regido em três partes, primeira etapa adsorção instantânea ou na superfície externa, segunda etapa, a adsorção gradual, com a difusão intrapartícula e terceira etapa, o equilíbrio final, com a difusão intrapartícula reduzindo devido redução da concentração. Notou-se também que a capacidade de adsorção apresentou uma relação direta até um limite de grupos silanóis, que estimado pela área, ficou em torno de 100 (u.a) e após esse valor apresenta um equilíbrio.

Conclui-se que há uma relação direta entre o número de grupos silanóis e os valores da eficiência da adsorção do HPA em meio aquoso, já que quanto maior a disponibilidade de grupos silanóis na superfície do material há maiores possibilidades de ocorrerem interações entre as nuvens de elétrons π dos anéis aromáticos dos HPA com os grupos silanóis na superfície da sílica. Sendo assim, quando se pretende gerenciar essa eficiência deve-se variar a temperatura de calcinação do material em questão.

5.1. Perspectivas de Trabalhos Futuros

Para pesquisas futuras, vislumbram-se as seguintes possibilidades:

- 1- Investigação a capacidade de adsorção da SMO em HPAs diferentes;
- 2- A análise da eficiência e a capacidade de adsorção sob condições de variação de concentração de HPAs;
- 3- Aplicação das SMO na adsorção de HPAs nas águas dos rios da região de Dourados.

REFERÊNCIAS

ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum** , 2016. 107-123.

ABOLGHASEMI, M.; YOUSEFI, V. Polythiophene/hexagonally ordered silica nanocomposite coating as a solid-phase microextraction fiber for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water., v. 37, p. 120-126, 2014.

AJIBOYE, A. L.; TRIVEDI, V.; MITCHELL, J. Mesoporous silica particles as potential carriers for protein drug delivery: protein immobilization and the effect of displacer on γ -globulin release. **Journal Drug Development and Industrial Pharmacy** , v. 46, n. 4, 2020.

ALOTHMAN, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials** , 2012. 2874-2902.

AL-RIYAMI, S.; OHMAGARI, S.; TSUYOSHI, Y. Fourier transform infrared spectroscopic study of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 20, n. 7, p. 1072-1075, July 2011.

ARAÚJO, R. S. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity. **Microporous and Mesoporous Materials**, p. 2013-222, 2008.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4ª Ed. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BALATI, A. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic-inorganic nanohybrid material. **Journal of Water Reuse and Desalination**, 2015. 50-63.

BALATI, A. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic-inorganic nanohybrid material. **Journal of Water Reuse and Desalination**, 2015.

BARBOSA, I. T. F. Liberação controlada de bioativos suportados por nanopartículas de pseudoboemita obtidas pelo processo sol-gel. **Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia. Universidade Presbiteriana Mackenzie**, São Paulo, 2019.

BECK, J. S. et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with. **American Chemical Society**, v. 114, n. 27, 1992.

BERNAL, Y. P. **Síntese e Caracterização do Material Mesoporoso MCM-41 para o Desenvolvimento de Capacitores MOS**. [S.l.]: Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

BORJI, H. et al. Nanotechnology to remove polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons from water: a review. **Environ Chem Lett** **18**, 2020. 729-746.

BORTEY-SAM, N. et al. Levels, potential sources and human health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter (PM10) in Kumasi, Ghana. **Environmental Science and Pollution Research** , 2015. 22, pages 9658-9667.

- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press, 1990.
- CASHIN, V. B. et al. Surface functionalization and manipulation of mesoporous silica adsorbents for improved removal of pollutants: a review. **Environmental Science Water Research & Technology**, 2019. 110-128.
- CHENG, Y. et al. Chromium-based catalysts for ethane dehydrogenation: Effect of SBA-15 support. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 234, p. 370-376, 2016.
- CHOI, G. et al. A review: Recent advances in sol-gel-derived hydroxyapatite nanocoatings for clinical applications. **J Am Ceram Soc**, v. 103, p. 5442-5453, 2020.
- CIRIMINNA, R.; AL, E. The Sol-Gel route to advanced silica based materials and recent applications. **Chemical Reviews**, v. 113, p. p 6592, 2013.
- COSTA, A. S. et al. Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, 2020.
- COSTA, J. A. S. “**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS MESOPOROSOS BASEADOS EM SÍLICA ORIUNDA DE BIOMASSA PARA UTILIZAÇÃO COMO SISTEMA REMEDIADOR DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS**”. São Carlos. SP: Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS., 2017.
- COSTA, J. A. S. et al. Efficient adsorption of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Si-MCM-41 mesoporous molecular sieve. **Powder Technology**, p. 434-441, 2017.
- CRUZ, R. S. **Óxidos Mistos e Microporosos Preparados pelo Método Sol-Gel como Catalisadores para a Oxidação De Hidrocarbonetos em Fase Líquida**. Campinas. SP: Tese de Doutorado- Instituto de Química.Unicamp, 2001.
- ESPINOSA-VELÁZQUEZ, G. et al. Rapid physicochemical characterization of innovative fucoidan/fructan powders by ATR-FTIR. **Food Sci Biotechnol**, p. 411-415, 2018.
- FIORILLI, S. et al. Iron oxide inside SBA-15 modified with amino groups as reusable adsorbent for highly efficient removal of glyphosate from water. **Applied Surface Science**, 2017. 457-465.
- FREITAS, E. D. D. **ADSORÇÃO COMPETITIVA DE ÍONS PRATA E COBRE EM ARGILA BENTONÍTICA**. Campinas, SP.: Dissertação de mestrado. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS., 2016.
- GOBIN, O. C. **SBA-16 Materials Synthesis, Diffusion and Sorption Properties**. [S.l.]: Laval University, Ste-Foy, Quebec, Canada., 2006.
- GRANDO, S. R. Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas. **Tese de Doutorado. FURGS.** , 2014.
- GRÜN, M. et al. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, 1999.

- HE, L.-F.; LIN, D.-L.; LI, Y.-Q. Micelle-Sensitized Constant-Energy Synchronous Fluorescence Spectrometry for the Simultaneous Determination of Pyrene, Benzo[a]pyrene and Perylene. **ANALYTICAL SCIENCES**, 2005.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order for sorption process. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.
- HU, Y. et al. Efficient adsorption of phenanthrene by simply synthesized hydrophobic MCM-41 molecular sieves. **Applied Surface Science**, 2014. 825-830.
- HUO, Q. et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. **Nature**, n. 368, p. 317–321, 1994.
- INAGAKI, S. et al. An ordered mesoporous organosilica. **letters to nature**, march 2012.
- INMETRO, I. N. D. M. N. E. Q. I. D.-0. **Orientações Sobre Validação de Métodos Analíticos**. [S.l.]: Revisão 04 – JUL/2011, 2011.
- K.SONKERA, R. et al. Synthesis of CdS nanoparticle by sol-gel method as low temperature NO₂ sensor. **Materials Chemistry and Physics**, 2020.
- KLEITZ, F. Ordered Mesoporous Materials. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**, 2008.
- KRESGE, C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **LETTERS TO NATURE**, 1992.
- KUMAR, V. et al. Sources, distribution, and health effect of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)—current knowledge and future directions. **J Chin Adv Mater Soc**, 2016. 302–321.
- LAMICHHANE, S. **Improve the Efficiency of Constructed Wetlands in Removing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) from Stormwater**. [S.l.]: Thesis is presented for the Degree of Doctor of Philosophy. Curtin University. Australia., 2017.
- LI, H. et al. Systematic Investigation of the Synergistic and Antagonistic Effects on the Removal of Pyrene and Copper onto Mesoporous Silica from Aqueous Solutions. **Materials**, 2019.
- LUNA, F. M. T.; OLIVEIRA, D. G.; CAVALCANTE JR., C. L.. Estudos De Adsorção De Poliaromáticos Sobre Mcm-41: Estimativa Da Difusividade Superficial Efetiva.. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014.
- MAAZ, S.; ROSE, M.; PALKOVITS, R. Systematic investigation of the pore structure and surface properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2016. 183-187.
- MAJDA, D. et al. Thermoporosimetry of n-alkanes for characterization of mesoporous SBA-15 silicas e Towards deeper understanding the effect of the probe liquid nature. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2016. 25-33.
- MAJDA, D. et al. Water thermoporosimetry as a tool of characterization of the textural parameters of mesoporous materials. **J Therm Anal Calorim**, v. 127, p. 207-220, 2017.
- MARIANO-NETO, F. et al. Vacuum Calcination Behavior of SBA-15 Ordered Mesoporous Silica. **Brazilian Journal of Physics**, 48, 2018. 442-450.
- MELO, D. Q. L. et al. Equilíbrio de adsorção. In: NASCIMENTO, R. F., et al. **Adsorção - aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2^a. ed. [S.l.]: Imprensa Universitária, 2020.

- MOJIRI, A. et al. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. **Science of the Total Environment**, 2019.
- MONCLOU-SALCEDO, S. A. et al. Antifungal evaluation of TiO₂ nanoparticles that inhibit *Fusarium solani* in African oil palm. **International journal of agriculture and natural resources**, 2020.
- MOURA CP, V. C. et al. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. **Journal of Colloid and Interface Science**, november 2011. 626-634.
- NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção-Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. 2^a. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.
- NCUBE, S. et al. Recent advances in the adsorbents for isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental sample solutions. **Trends in Analytical Chemistry**, 2018. 101-116.
- NETTO, A. D. P. et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (hpas) e seus derivados nitrados (nhpas): uma revisão metodológica. **QUÍMICA NOVA**, v. 23(6) , 2000.
- NÓGREGA, J. A. E. et al. QUANTIFICATION OF CHRYSENE AND BENZO(A)PYRENE IN SURFACE WATER SAMPLES BY FLUORESCENCE MEASUREMENT / QUANTIFICAÇÃO DE CRISTÃO E BENZO (A) PIRENO EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE SUPERFÍCIE POR MEDIÇÃO DE FLUORESCÊNCI. **Braz. J. of Develop**, Curitiba, v. 6, p. 3092-3104, janeiro 2020.
- OJEDA-LOPES, R. et al. SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio. **Adsorption**, 21 (8), 14 nov. 2015. 659-669.
- OJEDA-LÓPEZ, R. et al. Efecto de la temperatura de calcinación sobre la concentración de grupos silanoles en superficies de SiO₂ (SBA-15). **Avances en Química**, v. 9, n. 1, p. 21-28, 2014.
- PANELHELGAGARCIA, A. L. O. O. et al. Characterization of dextrin hydrogels by FTIR spectroscopy and solid state NMR spectroscopy. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 7, p. 2318-2329, july 2008.
- PATRA, D.; MISHRA, A. K. Investigation on simultaneous analysis of multicomponent polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in water samples:a simple synchronous fluorimetric method. **Talanta**, 2001.
- PAULA, G. M. D.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA. **cobeq 2014**, 2014.
- PIREZ, C. et al. Sol-gel synthesis of SBA-15: Impact of HCl on surface chemistry. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2018. 196-202.
- RIBEIRO, J. D. O. N. et al. Role of the type of grafting solvent and its removal process on APTES functionalization onto SBA-15 silica for CO₂ adsorption. **Journal of Porous Materials**, 2019. 1-11.
- RODRIGUES, J. M. et al. A Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada Aplicada na Análise Qualitativa e Quantitativa de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Amostras d'água. **Ciência e Natura**, 2014.

- RODRIGUES, J. M. et al. A espectroscopia de fluorescência sincronizada aplicada na análise qualitativa e quantitativa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras d'água. **Ciência e Natura**, Santa Maria, p. 782-788, 2014.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. **PERSPECTIVA**, Erechim, v. 36, p. 113-125, setembro 2012.
- SILVA, A. J. F. D. **Adsorção dos íons de cobre usando pó da palha da carnaúba e bentonita**: estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio. [S.l.]: TESE DE DOUTORADO. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio grande do Norte, 2019.
- SILVA, D. F. D. **Síntese e Caracterização de Materiais Mesoporos, Argila Montmorilonita e Hidrogéis para a aplicação na liberação de Troxrutina**. [S.l.]: Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. UFCE, 2010.
- SILVA, V. V. SISTEMAS NANOESTRUTURADOS BIOFUNCIONAIS: ESTRATÉGIAS DE. **Revista Acadêmica**, 2019.
- SINGH, S. et al. Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review. **Applied Catalysis A, General**, 2018. 57-74.
- SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 8^a. ed. Belmont-USA: T. Learning., 2006.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 9^a Ed. ed. [S.l.]: LTC, v. vol. 1, 2009.
- SOLTANIA, R.; MARJANIA, A.; SHIRAZIAN, S. Novel Mesoporous crumpled paper-like silica balls. **material Letters**, v. 281, 2020.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, 2015.
- VIDAL, C. B. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 466-473, 2011.
- VIDAL, C. B. et al. CINÉTICA DE ADSORÇÃO. In: NASCIMENTO, R. F. D., et al. **ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2^a. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.
- X. S. ZHAO, G. Q. M. L. A. G. J. M. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, , 1996.
- YANG, X. et al. Molecular Simulation of Naphthalene, Phenanthrene, and Pyrene Adsorption on MCM-41. **International Journal of Molecular Sciences**, 2019. 665-678.
- YANG, X. et al. Molecular Simulation of Naphthalene, Phenanthrene, and Pyrene Adsorption on MCM-41. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 20, p. 665, 2019.
- YANG, X. et al. Research Progress of Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Purification by Adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, 2019.

YILMAZ, M. S.; PISKIN, S. The removal of template from SBA-15 samples synthesized from different silica sources. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 121, 2015. 1255-1262.

YILMAZ, M. S.; PISKIN, S. The removal of template from SBA-15 samples synthesized from different silica sources. **J Therm Anal Calorim**, v. 121, p. 1255-1262, 2015.

YUAN, P. et al. Tailored Design of Differently Modified Mesoporous Materials To Deeply Understand the Adsorption Mechanism for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Langmuir**, 2018. 15708-15718.

YUAN, P. et al. Tailored Design of Differently Modified Mesoporous Materials To Deeply Understand the Adsorption Mechanism for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Langmuir**, 2018.

ZHAO, D. et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **SCIENCE**, January 1998.

ZHAO, X. S. et al. Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. **J. Phys. Chem**, p. 6525-6531, 1997.