

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA SBA-15  
MODIFICADA COM APTES: COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE SÍNTESE E  
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FENOL ASSISTIDO POR ULTRASSOM

Autora: Marília Rafaele Oliveira Santos

Orientadores: Prof.<sup>a</sup>. Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc.

Prof. Elton Franceschi, D.Sc.

Co-Orientadora: Juliana Faccin de Conto Borges, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

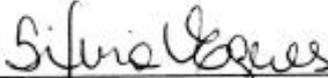
FEVEREIRO DE 2018

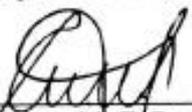
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA SBA-15  
MODIFICADA COM APTES: COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE SÍNTESE E  
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FENOL ASSISTIDO POR ULTRASSOM

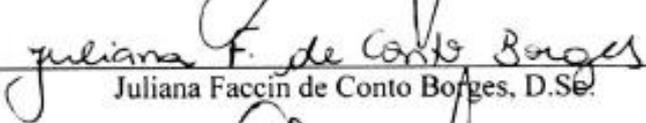
Marília Rafaele Oliveira Santos

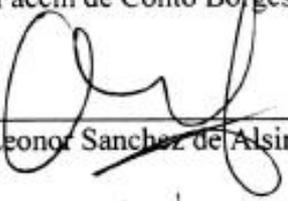
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO  
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

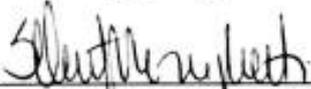
Aprovada por:

  
\_\_\_\_\_  
Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc.

  
\_\_\_\_\_  
Elton Franceschi, D.Sc.

  
\_\_\_\_\_  
Juliana Faccin de Conto Borges, D.Sc.

  
\_\_\_\_\_  
Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, D.Sc.

  
\_\_\_\_\_  
Simoni Margareti Plentz Meneghetti, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

## FICHA CATALOGRÁFICA

---

S237s Santos, Marília Rafaele Oliveira  
Síntese e caracterização de sílica mesoporosa SBA-15 modificada com aptes: comparação de métodos de síntese e aplicação de fenol assistido por ultrassom / Marília Oliveira Santos; orientação [de] Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sílvia Maria Eques Dariva, Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Elton Franceschi, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juliana Faccin De Conto Borges – Aracaju: UNIT, 2018.

97 f. il.: 30cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) -  
Universidade Tiradentes, 2018  
Inclui bibliografia.

1. Fenol. 2. Adsorção. 3. Sílica. 4. Modificação. 5. APTES. I. Santos, Marília Rafaele Oliveira. II. Dariva, Sílvia Maria Eques. (orient.). III. Franceschi, Elton. (orient.). IV. Borges, Juliana Faccin De Conto. (orient.) V. Universidade Tiradentes. VI. Título.

---

CDU: 661.725.852:661.183.7

SIB- Sistema Integrado de Bibliotecas

*“O saber a gente aprende com os mestres e os livros.  
A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes.”*

**Cora Coralina**

## *Agradecimentos*

“Dai-me Senhor a perseverança das ondas do mar, que fazem de cada recuo um ponto de partida para um novo avanço.” (Cecília Meireles)

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por essa oportunidade de estudo e por lembrar-me sempre que sou mais forte do que penso. Aos meus pais, agradeço toda educação, carinho, dedicação e amor recebido. Obrigada por mostrar-me que os estudos são à base de tudo. Vocês são os melhores exemplos que eu poderia ter! Aos meus irmãos, por todo companheirismo, amor e principalmente compreensão. Rômulo, por ser tão carinhoso e paciente com essa irmãzinha que muitas vezes chegava estressada. Ronney por toda parceria dentro e fora do laboratório, que seja só o início dessa trajetória. Amo vocês! A minha família, agradeço a torcida e apoio de sempre. A meus amigos de Penedo/Aracaju por todos os momentos e palavras de incentivo compartilhadas durante o curso.

Agradeço aos meus orientadores e professores por acreditaram em mim. Prof Silvia, que sempre soube me acalmar, usando as melhores palavras e me mostrando que com paciência o resultado chegaria em breve. Obrigada por todo ensinamento e conselhos compartilhados. Prof Elton obrigada por toda atenção e preocupação durante esses anos. Sempre disposto a me escutar, resolver minhas dúvidas e compartilhar os conhecimentos adquiridos. Prof Juli, que é minha amiga/orientadora/mãe, obrigada por toda paciência, conselhos, preocupação, ensinamentos e principalmente pelo companheirismo. Obrigada por acreditar em mim, até mesmo quando eu não acreditava e por sempre me mostrar o lado bom das coisas. Realmente formamos uma dupla impecável! Tive muita sorte de ter vocês como meus orientadores, agradeço por me mostrarem qual o melhor caminho para vida acadêmica. Amo vocês!

Aos professores Dariva e Gustavo agradeço também toda contribuição e disponibilidade quando necessária. Aos iniciantes científicos Matheus e Yasmim que sempre se mostraram dispostos a me ajudar, mesmo quando tudo dava errado. Kelvis e Anne por compartilhar comigo desde 2012 a vida da “pesquisa”, saibam que vocês dois são bastante especiais para mim.

As minhas amigas que me acompanham desde a graduação, Thau, Momis, Mychis e Katillis, obrigada por toda parceria e companheirismo durante esses anos, afinal deu

certo ne? Haha. Essa caminhada se tornou mais fácil com a presença de todas, nunca esqueçam o quanto amo vocês! Obrigada por todo apoio e palavras de incentivo durante esses 2 anos, sem dúvidas vocês foram peças essenciais nessa trajetória.

Ao grupo “sem limites”, Iago, Brendha, Elvio, Marcela, Denisson, e Matheus (os demais já foram citados), obrigada por todos os momentos compartilhados, pelas palavras de incentivo nos períodos de choros no lab e por conviverem comigo os melhores anos da minha vida. Obrigada também por me acolherem e me apoiarem sempre que preciso, meu carinho e admiração por vocês é enorme. A turma 2016.1 do mestrado, em especial a Jais, Bellis, This, Paulo e Arley os quais tenho um carinho imenso. Aos amigos do Lsincrom e Nuesc pela convivência e parceria de todos os dias. Jamillis, Dai, Regi, Raul, Myllena, Manu (Josefa), Pedro, Belle, Manu, Leo e Fabi obrigada também por tornarem a rotina mais fácil e divertida.

Ao Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos da Universidade Estadual de Maringá, em nome do professor Adley Rubira e ao Laboratório de Sólidos e Superfícies, em nome do professor Edilson Benvenuti, pelas caracterizações de sílica realizadas e pela receptividade durante o período fora. Ao Programa em Engenharia de Processos (PEP), ao LSINCROM e NUESC, por toda infraestrutura fornecida durante esse trabalho. A CAPES/FAPITEC pela bolsa concedida. Aos laboratórios LCEM e LPA do ITP/UNIT por alguns testes de caracterização de sílica realizados.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA SBA-15  
MODIFICADA COM APTES: COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE SÍNTESE E  
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FENOL ASSISTIDO POR ULTRASSOM

Marília Rafele Oliveira Santos

Os compostos fenólicos são compostos poluentes, tóxicos ao organismo humano e aos ambientes aquáticos, com alto potencial carcinogênico, segundo a EPA (*Environmental Protection Agency*). A adsorção tem sido muito empregada para a remoção desses compostos. Materiais mesoporosos à base de sílica modificada com aminas vêm ganhando espaço no contexto da adsorção, sendo considerados promissores devido à elevada seletividade e à melhor capacidade de adsorção quando comparada a materiais sem modificação. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi modificar a superfície de uma sílica xerogel com o grupo 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) pelo método de enxerto e, além disso, sintetizar e modificar a superfície da sílica SBA-15 com APTES pelo método de enxerto e de co-condensação *one-pot* e avaliar a eficiência desses materiais na adsorção de fenol em banho de ultrassom. A partir das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (BET) verificou-se que ambos os tipos de sílica tiveram diminuição de área após a modificação com o APTES. Através de caracterizações por análise elementar (CHN), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e análise de ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) foi possível confirmar a modificação das sílicas com APTES. De acordo com a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV), foi possível observar nas sílicas SBA-15 a mesoestrutura característica de canais hexagonais e ordenamento bidimensional de longo alcance, confirmado também pela difração de raio X. Nos experimentos de adsorção de fenol com as sílicas modificadas com APTES, a sílica xerogel mostrou maior capacidade de adsorção (13 mg g<sup>-1</sup>) do que a SBA-15 (7,2 mg g<sup>-1</sup>), embora esta última tenha maior área superficial. As curvas cinéticas foram melhor ajustadas pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A isoterma de Langmuir foi a que melhor descreveu os dados de equilíbrio de adsorção do fenol sobre as sílicas estudadas.

**Palavras-chave:** fenol; adsorção; sílica; modificação e APTES.

Abstract of the Dissertation presented to the Graduate Program in Process Engineering of Tiradentes University as part of the requirements necessary to obtain a Master's degree in Process Engineering (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED SBA-15 MESOPOROUS SILICA WITH APTES: COMPARISON OF SYNTHESIS AND APPLICATION METHODS IN ULTRASOUND ASSISTED PHENOL ADSORPTION

Marília Rafaele Oliveira Santos

Phenolic compounds are pollutants, toxic to the human organism and aquatic environments, with high carcinogenic potential, according to EPA (*Environmental Protection Agency*). Adsorption has been widely used for the removal of these compounds. Mesoporous materials based on amines-modified silica have been gaining space in the context of adsorption and are considered promising because of the high selectivity and better adsorption capacity when compared to materials without modification. In this context, the objective of this work was to modify the surface of a xerogel silica with the 3-aminopropyltriethoxysilane group (APTES) by the grafting method and, in addition, to synthesize and modify the surface of the SBA-15 silica with APTES by graft and co-condensation *one-pot* method and to evaluate the efficiency of these materials in the adsorption of phenol in an ultrasonic bath. From the adsorption/desorption isotherm of N<sub>2</sub> (BET), it was found that both types of silica had area decrease after modification with the APTES. Through characterization by elemental analysis (CHN), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and zero charge point Analysis (pH<sub>PCZ</sub>), it was possible to confirm the modification of the silicas with APTES. According to transmission electron microscopy (TEM) and scanning (SEM), it was possible to observe in the SBA-15 silicas the mesostructure characteristic of hexagonal channels and two-dimensional long-range ordering, also confirmed by X-ray diffraction. In the phenol adsorption experiments with the silicas modified with APTES, silica xerogel showed higher adsorption capacity (13 mg g<sup>-1</sup>) than the SBA-15 (7,2 mg g<sup>-1</sup>), although the latter had a larger area superficial. The kinetic curves were better adjusted by the kinetic model of pseudo-second order. The Langmuir isotherm best described the adsorption equilibrium data of the phenol on the silicas studied.

**Keywords:** phenol; adsorption; silica; modification and APTES.

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 <i>Objetivo Geral</i> .....	3
1.1.1 <i>Objetivos Específicos</i> .....	3
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>5</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 <i>Fenol</i> .....	5
2.2 <i>Adsorção</i> .....	8
2.2.1 <i>Adsorção por Ultrassom</i> .....	14
2.3 <i>Sílicas mesoporosas</i> .....	17
2.3.1 <i>Sílica Ordenada Mesoporosa - SBA-15</i> .....	19
2.3.2 <i>Modificação da sílica</i> .....	22
2.4 <i>Estado da Arte</i> .....	24
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>28</b>
<b>3. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS MESOPOROSAS SiO<sub>2</sub> E SBA-15</b> .....	<b>28</b>
3.1 <i>Metodologia</i> .....	28
3.1.1 <i>Modificação da Sílica xerogel SiO<sub>2</sub> com APTES</i> .....	28
3.1.2 <i>Síntese da sílica mesoporosa ordenada SBA-15</i> .....	29
3.1.3 <i>Síntese e modificação da SBA-15 por co-condensação (one-pot)</i> .....	31
3.1.4 <i>Caracterizações das sílicas mesoporosas SiO<sub>2</sub> e SBA-15</i> .....	32
3.1.4.1 <i>Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub></i> .....	32
3.1.4.2 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	32
3.1.4.3 <i>Análise elementar (CHN)</i> .....	32
3.1.4.4 <i>Difração de raio X (DRX)</i> .....	33
3.1.4.5 <i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> .....	33
3.1.4.6 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	33
3.1.4.7 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	34
3.1.4.8 <i>Potencial Zeta (pH<sub>PZC</sub>)</i> .....	34
3.2 <i>Resultados e Discussão</i> .....	34
3.2.1 <i>Caracterização da SiO<sub>2</sub> e Si-APTES</i> .....	35
3.2.2 <i>Caracterizações da sílica mesoporosa ordenada SBA-15 e das SBA-15 modificadas com APTES</i> .....	41

3.2.2.1	<i>Isotermas de Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub></i> .....	41
3.2.2.2	<i>Análise elementar (CHN)</i> .....	44
3.2.2.3	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	45
3.2.2.4	<i>Difração de raio X (DRX)</i> .....	46
3.2.2.5	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	49
3.2.2.6	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> .....	50
3.2.2.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	52
3.3	<i>Conclusão Parcial</i> .....	54
<b>CAPÍTULO 4</b> .....		<b>55</b>
<b>4. EMPREGO DAS SÍLICAS MESOPOROSAS SiO<sub>2</sub> e SBA-15 NA ADSORÇÃO DE FENOL ASSISTIDA POR ULTRASSOM</b> .....		<b>55</b>
4.1	<i>Metodologia do estudo de adsorção</i> .....	55
4.1.1	<i>Determinação e validação da metodologia de análise do fenol</i> .....	55
4.1.2	<i>Cinética de Adsorção</i> .....	55
4.1.3	<i>Isotermas de adsorção</i> .....	57
4.2	<i>Resultados e Discussão</i> .....	58
4.2.1	<i>Cinética de Adsorção</i> .....	58
4.2.2	<i>Isotermas de Adsorção</i> .....	62
4.3	<i>Conclusão Parcial</i> .....	67
<b>CAPÍTULO 5</b> .....		<b>68</b>
<b>5. CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> ....		<b>68</b>
5.1	<i>Conclusão Geral</i> .....	68
5.2	<i>Sugestões para trabalhos futuros</i> .....	69
<b>CAPÍTULO 6</b> .....		<b>70</b>
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....		<b>70</b>
<b>CAPÍTULO 7</b> .....		<b>81</b>
<b>7. ANEXO I</b> .....		<b>81</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1: ESTRUTURAS QUÍMICAS DE COMPOSTOS FENÓLICOS.....</b>	<b>5</b>
<b>FIGURA 2: PRODUTOS QUÍMICOS DERIVADOS DO FENOL (OLIVEIRA, 2015).....</b>	<b>7</b>
<b>FIGURA 3: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO (THOMMES ET AL., 2015).....</b>	<b>9</b>
<b>FIGURA 4: CLASSIFICAÇÃO DO LOOP DAS HISTERESSES (THOMMES ET AL., 2015).....</b>	<b>10</b>
<b>FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DO FENÔMENO DE CAVITAÇÃO GERADO PELA RADIAÇÃO ULTRASSÔNICA.....</b>	<b>14</b>
<b>FIGURA 6: MATERIAIS MESOPOROSOS DA FAMÍLIA M41S (HOFFMANN ET AL., 2006).....</b>	<b>18</b>
<b>FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO DA FÓRMULA ESTRUTURAL DO PLURONIC 123.....</b>	<b>19</b>
<b>FIGURA 8: ESQUEMA DA ETAPA DE CALCINAÇÃO DA SBA-15 (ADAPTADO DE HOFFMANN ET AL. 2006).....</b>	<b>20</b>
<b>FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO DA SBA-15 EM 3D, ATRAVÉS DA ANÁLISE DE MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO (FREDDY, 2006).....</b>	<b>21</b>
<b>FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE MODIFICAÇÃO DA <math>SiO_2</math>.....</b>	<b>29</b>
<b>FIGURA 11: REPRESENTAÇÃO DA ROTA DE SÍNTESE DA MATRIZ INORGÂNICA SBA-15.....</b>	<b>29</b>
<b>FIGURA 12: MODIFICAÇÃO DA SBA-15 COM APTES (ADAPTADO DE BAHRAMI ET AL., 2014).....</b>	<b>30</b>
<b>FIGURA 13: ETAPA DE MODIFICAÇÃO DAS SÍLICAS SINTETIZADAS.....</b>	<b>31</b>
<b>FIGURA 14: (A) ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO <math>N_2</math> E (B) DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PORO DA SÍLICA.....</b>	<b>36</b>
<b>FIGURA 15: ANÁLISE DE FTIR DA <math>SiO_2</math> E DA SI-APTES.....</b>	<b>37</b>
<b>FIGURA 16: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA <math>SiO_2</math> E SI-APTES.....</b>	<b>38</b>
<b>FIGURA 17: POTENCIAL ZETA DA <math>SiO_2</math> E SI-APTES.....</b>	<b>39</b>
<b>FIGURA 18: ANÁLISE MICROSCÓPICAS DA <math>SiO_2</math> E SI-APTES.....</b>	<b>40</b>
<b>FIGURA 19: ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO <math>N_2</math>, SENDO: (A) SBA-15, SBA-15/EAP-1, SBA-15/EAP-2 E SBA-15/EAP-4 E (B) SBA-15, SBA-15/OAP-1, SBA-15/OAP-2 E SBA-15/OAP-4.....</b>	<b>41</b>
<b>FIGURA 20: DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DE POROS DAS SÍLICAS SINTETIZADAS, SENDO: (A) SBA-15, SBA-15/EAP-1, SBA-15/EAP-2 E SBA-15/EAP-4.E (B) SBA-15, SBA-15/OAP-1, SBA-15/OAP-2 E SBA-15/OAP-4.....</b>	<b>43</b>
<b>FIGURA 21: ANÁLISE DE FTIR DAS SÍLICAS SINTETIZADAS, SENDO: (A) SBA-15, SBA-15/EAP-1, SBA-15/EAP-2 E SBA-15/EAP-4.E (B) SBA-15, SBA-15/OAP-1, SBA-15/OAP-2 E SBA-15/OAP-4.....</b>	<b>46</b>
<b>FIGURA 22: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS SÍLICAS SINTETIZADAS.....</b>	<b>47</b>
<b>FIGURA 23: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA SBA-15 E DAS SBA-15 MODIFICADAS COM APTES.....</b>	<b>49</b>

<b>FIGURA 24: MICROGRAFIAS DE TRANSMISSÃO DAS SBA-15 SINTETIZADAS.....</b>	<b>51</b>
<b>FIGURA 25: ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS SBA-15 SINTETIZADA.....</b>	<b>53</b>
<b>FIGURA 26: REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO E ANÁLISE DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>56</b>
<b>FIGURA 27: ADSORÇÃO DE FENOL UTILIZANDO COMO ADSORVENTE <math>\text{SiO}_2</math> E SI-APTES NA CONCENTRAÇÃO DE <math>750 \text{ MG L}^{-1}</math> A <math>55 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}</math>.....</b>	<b>58</b>
<b>FIGURA 28: ADSORÇÃO DE FENOL UTILIZANDO COMO ADSORVENTE SI-APTES À <math>27 \text{ }^\circ\text{C}</math> (A) E <math>55 \text{ }^\circ\text{C}</math> (B), EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, ONDE ■: <math>250 \text{ MG L}^{-1}</math>, ●: <math>500 \text{ MG L}^{-1}</math>, ▲: <math>750 \text{ MG L}^{-1}</math> E ▼: <math>1000 \text{ MG L}^{-1}</math>.....</b>	<b>59</b>
<b>FIGURA 29: CINÉTICA DE ADSORÇÃO NA TEMPERATURA DE <math>55 \text{ }^\circ\text{C}</math>, CONCENTRAÇÃO DE <math>750 \text{ MG L}^{-1}</math> UTILIZANDO DIFERENTES SÍLICAS, ONDE: ▼: SBA-15, ■: SBA-15/EAP-1, ●: SBA-15/EAP-2, ▲: SBA-15/EAP-4, □: SBA-15/OAP-1, ○: SBA-15/OAP-2, △: SBA-15/OAP-4.....</b>	<b>62</b>
<b>FIGURA 30: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FENOL SOBRE O ADSORVENTE SI-APTES, NOS MODELOS DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH.....</b>	<b>64</b>
<b>FIGURA 31: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FENOL SOBRE O ADSORVENTE SBA-15/OAP-1, NOS MODELOS DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH.....</b>	<b>65</b>
<b>FIGURA 32: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FENOL SOBRE O ADSORVENTE SBA-15/OAP-4, NOS MODELOS DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH.....</b>	<b>66</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1: PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO FENOL (ADAPTADO DE HANK ET AL., 2014).....</b>	<b>6</b>
<b>TABELA 2: PROPRIEDADES DAS SÍLICAS ESTRUTURADAS.....</b>	<b>18</b>
<b>TABELA 3: ADSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS COM DIFERENTES SÍLICAS RELATADOS NA LITERATURA.....</b>	<b>27</b>
<b>TABELA 4: LISTA DE CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS NAS SÍLICAS <math>SiO_2</math> E SBA-15 ANTES E APÓS MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE COM APTES.....</b>	<b>35</b>
<b>TABELA 5: ANÁLISE TEXTURAL DA <math>SiO_2</math> E DA SI-APTES.....</b>	<b>37</b>
<b>TABELA 6: ANÁLISE TEXTURAL DAS SÍLICAS SINTETIZADAS.....</b>	<b>43</b>
<b>TABELA 7: RESULTADOS DE ÁREA SUPERFICIAL PARA SBA-15 PURA E SBA-15 MODIFICADA COM APTES SEGUNDO A LITERATURA.....</b>	<b>44</b>
<b>TABELA 8: ANÁLISE ELEMENTAR DAS SÍLICAS SINTETIZADAS ANTES E APÓS A MODIFICAÇÃO COM APTES.....</b>	<b>45</b>
<b>TABELA 9: PARÂMETROS ESTRUTURAIS DA SBA-15 E DAS SBA-15 MODIFICADAS.....</b>	<b>48</b>
<b>TABELA 10: PERDA DE MASSA POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATÉ 600 °C) DA SBA-15 PURA E SBA-15 MODIFICADAS.....</b>	<b>50</b>
<b>TABELA 11: QUANTIDADE ADSORVIDA DE FENOL EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E TEMPERATURAS UTILIZANDO A SI-APTES.....</b>	<b>60</b>
<b>TABELA 12: PARÂMETROS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE FENOL UTILIZANDO A SI-APTES NAS TEMPERATURAS DE 27 E 55 °C.....</b>	<b>61</b>
<b>TABELA 13: PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FENOL NA SI-APTES, SBA-15/OAP-1 E SBA-15/OAP-4.....</b>	<b>63</b>

## ***LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS***

SBA <sub>n</sub>	Materiais da Família SBA
SBA-15	Sílica Santa Barbara Amorphous number 15
M41S	Materiais da Família M41S
APTES	(3-aminopropil)triétoxissilano
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
CHN	Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
DRX	Difração de raios X
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TG	Análise termogravimétrica
pH <sub>pzc</sub>	Análise do ponto de carga zero
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
FHH	Frenkel-Halsey-Hill
SiO <sub>2</sub>	Sílica Xerogel Comercial
US	Ultrassom
TMOS	Tetrametilortossilicato
TEOS	Tetraetilortossilicato
APTMS	(3-aminopropil)trimetoxissilano
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
Si-APTES	Sílica comercial modificada com APTES
SBA-15-EAP-1	SBA-15 modificada por enxerto, concentração APTES: 1 mmol
SBA-15-EAP-2	SBA-15 modificada por enxerto, concentração APTES: 2 mmol
SBA-15-EAP-4	SBA-15 modificada por <i>one-pot</i> , concentração APTES: 4 mmol
SBA-15-OAP-1	SBA-15 modificada por <i>one-pot</i> , concentração APTES: 1 mmol

SBA-15-OAP-2      SBA-15 modificada por *one-pot*, concentração APTES: 2 mmol  
SBA-15-OAP-4      SBA-15 modificada por enxerto, concentração APTES: 4 mmol

# Capítulo 1

## 1. INTRODUÇÃO

Os fenóis são compostos poluentes, tóxicos ao organismo humano e aos ambientes aquáticos, com alto potencial carcinogênico, sendo frequentemente encontrados em efluentes industriais em concentrações elevadas, podendo gerar nos seres humanos convulsões e problemas no funcionamento dos rins. Além disso, a contaminação da água pelo uso desses compostos em diferentes áreas industriais tem despertado a atenção da sociedade e dos órgãos de controle ambiental, devido ao seu efeito negativo quando em contato com água, provocando mudanças no ecossistema e na saúde humana. Diversas classes industriais têm compostos fenólicos em seus efluentes, tais como as indústrias de plástico, papel, petroquímica, desinfetante, cerâmica, refinaria, farmacêutica e aço (ABDELWAHAB *et al.*, 2009). Águas residuais contendo fenóis apresentam vários problemas no processo de descarte, pois estes possuem baixa biodegradabilidade e alta toxicidade, causando danos ecológicos de longo prazo (ANDAS *et al.*, 2014). Sendo assim, pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo comum de reduzir as concentrações de fenóis em águas residuais para limites estabelecidos por lei ou convertê-los para formas não tóxicas (CONAMA, 2011).

Uma das metodologias que vem sendo aplicada para reduzir as concentrações de fenóis em água residuais é a adsorção. A adsorção em sólidos mesoporosos tem sido usada para a remoção de poluentes no ar e na água, pois apresenta baixo custo de operação, alta eficiência, facilidade operacional e uma alta capacidade de remoção. Sólidos inorgânicos porosos têm amplo emprego como adsorventes para diversas aplicações industriais. O carvão ativado, zeólitas, argilas e sílicas são materiais comumente utilizados no processo de adsorção. A sílica se destaca por apresentar boa capacidade de adsorção, fácil regeneração, considerável estabilidade química e mecânica durante longos períodos do processo industrial (MAJDA *et al.*, 2016).

Uma classe de materiais à base de sílica que vem ganhando destaque nas pesquisas são os materiais mesoporosos ordenados. Em 1998, cientistas da Universidade de Santa Bárbara sintetizaram uma família de materiais mesoestruturados denominados de SBAn, sintetizadas sob condições ácidas e posteriormente calcinados

para formação dos mesoporos da estrutura (ZHAO *et al.*, 1998). Dentre os materiais sintetizados, a sílica SBA-15 (Santa Barbara Amorphous number 15) é uma sílica que possui estrutura mesoporosa unidirecional com poros ordenados, tamanho de poro uniforme, canais hexagonais e apresenta elevada área de superfície, de 600-1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, tornando-a um material adequado para diversas aplicações. Além disso, a SBA-15 tem grande estabilidade térmica e hidrotérmica quando comparada a outros materiais mesoestruturados como os da família M41S, sintetizadas em meio alcalino (SZCZODROWSKI, 2009). Devido a essas características, é um material que apresenta potencial para adsorção de compostos orgânicos como, por exemplo, fenóis (MARCZEWSKA *et al.* 2016; MAJDA *et al.*, 2016).

Com a finalidade de melhorar ainda mais a seletividade da sílica para a adsorção de compostos fenólicos, modificações da sua superfície podem ser realizadas. A impregnação dos grupos funcionais orgânicos apropriados eleva a capacidade do adsorvente, beneficiando o processo de adsorção (MAJOUL *et al.*, 2015). A modificação da sílica com grupamentos amina, como por exemplo, (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES), tem se mostrado uma rota promissora, devido à sua maior capacidade de adsorção de compostos orgânicos quando comparada com as sílicas não modificadas (ANBIA E LASHGARI, 2009). A modificação pode ser realizada pelo método de enxerto ou pelo método de co-condensação e, nos dois métodos, é possível obter sílicas SBA-15 com arranjos ordenados e com canais hexagonais (FUKAYA *et al.*, 2011).

Além da escolha de um bom adsorvente, um procedimento importante é utilizar uma técnica que melhore a transferência de massa da fase líquida para fase sólida no processo de adsorção. Uma técnica destinada para esse fim é a radiação ultrassônica, em que o efeito mecânico que a energia de ultrassom possibilita é o que gera uma maior penetração do solvente na matriz do adsorvente, elevando a área de contato entre as fases sólida e líquida. As ondas geradas pelo ultrassom operam como um agitador, melhorando o coeficiente de transferência de massa por meio da cavitação e da transmissão acústica, intensificando o transporte do soluto para a superfície do material. Assim, o processo de adsorção utilizando o banho ultrassônico nesse trabalho se apresenta como um método eficaz e inovador.

Sendo assim, foi realizada uma pesquisa na literatura sobre a utilização de sílicas mesoporosas modificadas e verificou-se que os processos de adsorção utilizando estas sílicas, normalmente são realizados com compostos fenólicos altamente reativos, como os clorofenóis, entretanto não foram encontrados trabalhos que utilizem esses materiais na adsorção de fenol por se tratar de uma molécula mais estável e de difícil adsorção comparada com seus derivados. Diante do exposto, fica notória a importância de investigar o uso de sílicas modificadas no processo de adsorção de fenol por ultrassom.

## 1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral da presente dissertação é sintetizar e caracterizar sílicas mesoporosas estruturadas SBA-15 modificadas com (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) pelo método de enxerto e por co-condensação em uma única etapa (*one-pot*) e utilizá-las como adsorventes na adsorção de fenol assistido por ultrassom.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

- Modificar a superfície de uma sílica desordenada xerogel ( $\text{SiO}_2$ ) comercial com APTES pelo método de enxerto;
- Sintetizar e posteriormente modificar a sílica SBA-15 com APTES pelo método de enxerto;
- Sintetizar e modificar a sílica SBA-15 com APTES pelo método de co-condensação *one-pot*;
- Caracterizar os materiais sintetizados por técnicas de análise físico-químicas tais como isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar (CHN), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG) e análise do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ );
- Aplicar os materiais sintetizados no processo de adsorção de fenol assistido por ultrassom de banho, avaliando o efeito do ultrassom e da temperatura sobre a capacidade de adsorção;
- Ajustar os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem aos valores obtidos experimentalmente;

- Ajustar os modelos teóricos de adsorção de Langmuir e de Freundlich aos dados obtidos experimentalmente.

Além desse capítulo inicial, essa dissertação está dividida em mais 6 capítulos:

- Capítulo 2: Aborda a revisão bibliográfica sobre fenol e sobre suas formas de remoção, como também, a técnica de adsorção utilizando o banho ultrassônico que foi empregado nesse trabalho. Além disso, apresenta uma breve revisão sobre sílicas mesoporosas antes e após modificações na superfície;

- Capítulo 3: Apresenta os materiais e os métodos empregados no preparo, bem como, a caracterização das sílicas mesoporosas SiO<sub>2</sub> e SBA-15, assim como, seus resultados;

- Capítulo 4: Exibe os materiais, os métodos e os resultados obtidos da aplicação das sílicas mesoporosas SiO<sub>2</sub> e SBA-15 na adsorção de fenol assistida por ultrassom;

- Capítulo 5: Apresenta a conclusão da dissertação.

- Capítulo 6: Expõe o referencial bibliográfico utilizado nesse trabalho.

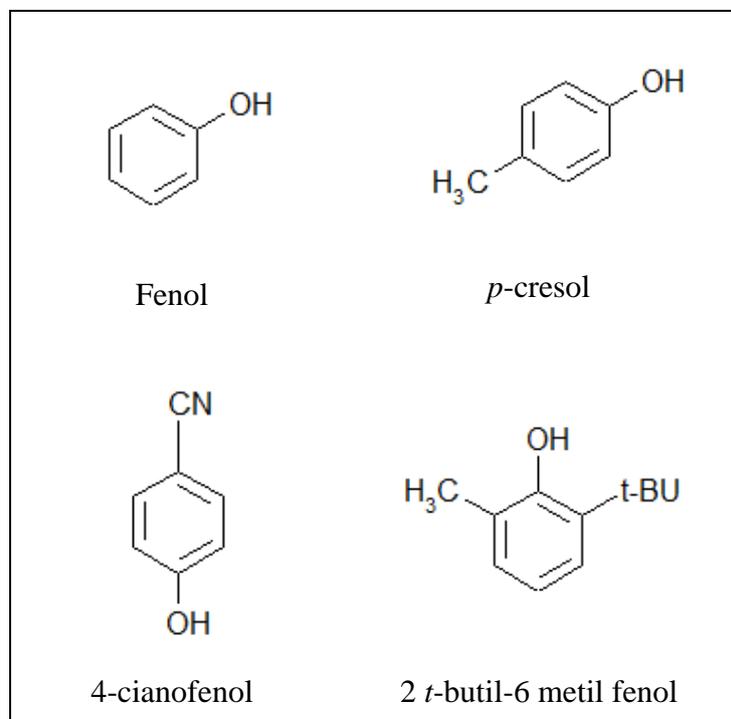
- Capítulo 7: Descreve os artigos publicados, os trabalhos apresentados e a participação em eventos durante o período de estudo.

## Capítulo 2

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Fenol

Os compostos fenólicos são estruturas orgânicas caracterizadas por uma ou por mais hidroxilas ligadas diretamente a um anel aromático, como mostra a Figura 1. Os fenóis apresentam estruturas semelhantes às dos álcoois, porém suas propriedades são diferentes, como por exemplo, a acidez. Segundo ALLINGER *et al.* (1978), os fenóis são compostos mais ácidos que os álcoois, pois sua base conjugada é estável.



**Figura 1:** Estruturas químicas de compostos fenólicos.

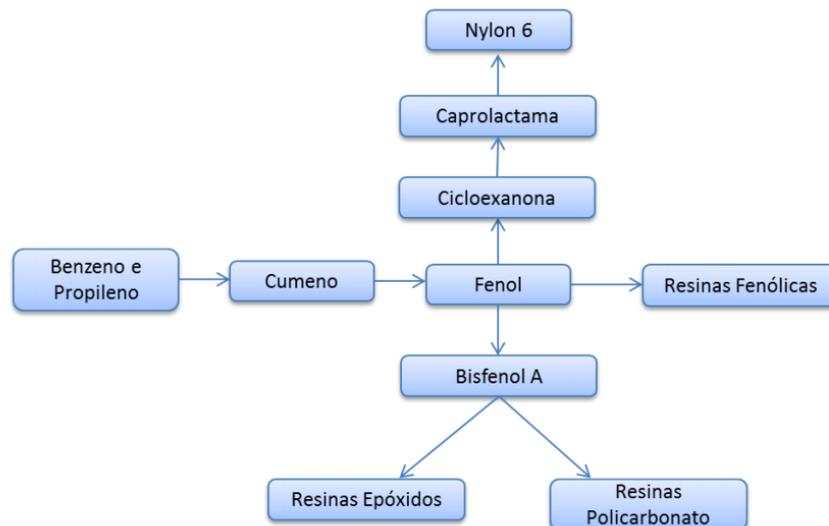
Os fenóis são compostos insaturados e propensos a se polimerizarem em moléculas grandes, especialmente com a existência de compostos ácidos no meio (DANG *et al.*, 2013). Além disso, não se degradam rapidamente no ambiente e podem apresentar efeitos prejudiciais à saúde humana por exposição excessiva (NG *et al.*, 2011; JIA e LUA, 2008).

O fenol (ou hidroxibenzeno) tem sido relatado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency, EPA*) como um dos poluentes de maior toxicidade e potencial cancerígeno desde 1936 (ANDAS *et al.*, 2014). É um sólido branco cristalino, apresenta odor irritante, é tóxico e corrosivo. Além disso, a exposição do fenol em seres humanos pode resultar em convulsões, em problemas no funcionamento dos rins e do sistema nervoso, em coma e - até mesmo - na morte, pois ele possui uma absorção muito rápida no corpo humano (BUSCA *et al.*, 2008). Algumas propriedades do fenol são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Propriedades físicas e químicas do fenol (Adaptado de HANK *et al.*, 2014).

Propriedades	Fenol
Densidade	1,07 g cm <sup>-3</sup>
Ponto de fusão	40,9 °C
Ponto de ebulição	181,87 °C
Massa Molar	94,11 g.mol <sup>-1</sup>
Solubilidade em água	87 g L <sup>-1</sup> a 25°C
Constante de acidez (pKa)	9,89
Fórmula Molecular	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH

Por outro lado, o fenol é bastante utilizado na indústria química, como por exemplo, na área têxtil, mineração, madeira, papel, adesivos, germicidas e farmacêuticas, dentre outras (JIA e LUA, 2008; FIA *et al.*, 2010). A Figura 2 demonstra um panorama dos produtos químicos obtidos a partir do fenol, apresentado por OLIVEIRA (2015), deixando clara a sua importância industrial como matéria-prima.



**Figura 2:** Produtos químicos derivados do fenol (OLIVEIRA, 2015).

No entanto, esses produtos muitas vezes são descartados de forma errada, gerando uma alta quantidade de água residual contaminada, comprometendo também a qualidade do ecossistema aquático, que se modifica com o passar dos anos, sendo afetado pela poluição doméstica, comercial ou industrial. Nas águas tratadas, os fenóis reagem com o cloro livre formando os clorofenóis, que produzem sabor e odor na água. A coloração e o sabor da água são fatores analisados na qualidade do ecossistema, em que os fenóis provenientes de efluentes da indústria química não tratados é um dos problemas que vem sendo apontado (PEREIRA, 2004). De acordo com a recomendação da Organização Mundial de Saúde (OMS), a concentração permitida de compostos fenólicos em águas potáveis é  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , e a resolução 020/86 do CONAMA que classifica os corpos de água determina que o limite máximo de concentração de fenóis seja de  $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ .

Sendo assim, apesar da sua grande importância econômica e industrial, é importante a remoção do fenol, pois o mesmo é considerado um poluente prioritário e possui alto grau de periculosidade à saúde humana (ANDAS *et al.*, 2014). Técnicas de separação que utilizam matrizes sólidas, têm-se mostrado potencialmente eficazes para remoção dos fenóis em águas residuais, devido à possibilidade de planejar e de conhecer a composição química da superfície desses materiais, tornando-os mais seletivos. Até agora foram testadas diversas técnicas como: degradação biológica (BAJAJ *et al.*, 2008), filtração por membrana (BARREDO-DAMAS *et al.*, 2010), membranas líquidas

(NG *et al.*, 2011), processos de oxidação (BRANDÃO *et al.*, 2013), extração por ultrassom (MEULLEMIESTRE *et al.*, 2016) e adsorção (MARCZEWSKA *et al.*, 2016).

A tecnologia de adsorção, em particular, vem sendo amplamente utilizada para remoção desses compostos orgânicos, pois é avaliada como um método eficaz, aliado à sua facilidade operacional e ao baixo custo (WANG *et al.*, 2015). Diversos resultados na literatura mostram o desempenho desse processo e permitem concluir que as interações hidrofóbicas/hidrofílicas entre adsorventes e os compostos fenólicos são complexas e importantes para a capacidade de adsorção dos adsorventes (PERDIGOTO *et al.*, 2012; TOUFAILY *et al.*, 2013; ANBIA e KHOSHBOOEI, 2015; MARCZEWSKA *et al.*, 2016).

## 2.2 Adsorção

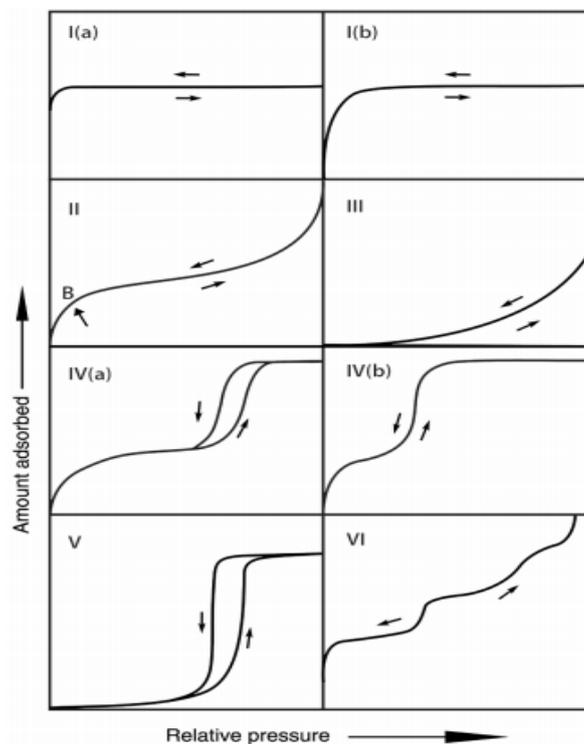
O termo adsorção refere-se à transferência de uma substância de uma fase líquida ou gasosa para uma fase sólida, possibilitando sua remoção. Segundo ROUQUEROL *et al.*, (2014), a substância a ser removida é chamada adsorvato, e o sólido - sobre o qual o adsorvato será depositado - é chamado adsorvente. A adsorção apresenta algumas vantagens quando comparado aos demais processos de separação, como possível obtenção de produtos com maior pureza, maior facilidade de separação, aplicação de materiais de baixo custo, regeneração de adsorventes, entre outros (SCHEER, 2002). Quanto à classificação da adsorção, pode-se diferenciar em dois tipos (CIOLA, 1981; RUTHVEN, 1984):

Adsorção física: Envolve o fenômeno de condensação ou a atração por forças de Van der Waals e é causada por forças de interação molecular que envolve dipolos permanentes, dipolos induzidos ou atração quadripolar. Abrange somente forças intermoleculares relativamente fracas que podem ser atribuídas a forças de Van der Waals. Essa adsorção ocorre em toda superfície do adsorvente, por isso se classifica como não localizada, havendo também a possibilidade de várias camadas de moléculas adsorvidas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Adsorção química: Formam-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, em que a força das ligações químicas se altera consideravelmente de acordo com os compostos químicos envolvidos no processo (RUTHVEN, 1984). Esta adsorção envolve o rearranjo dos elétrons do gás ou do líquido que interage com o sólido e a

posterior formação de uma ligação química. Essa adsorção possui temperaturas elevadas, porém é necessário que a reação seja conduzida numa faixa de temperatura na qual a quimissorção dos reagentes seja estimável (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Além disso, a definição de isotermas de adsorção é a base para caracterização das propriedades texturais de materiais porosos. De acordo com a IUPAC, com os avanços dos últimos anos, tornou se necessário atualizar a classificação das isotermas de adsorção (THOMMES *et al.*, 2015). As isotermas foram classificadas em seis tipos, como mostra a Figura 3.

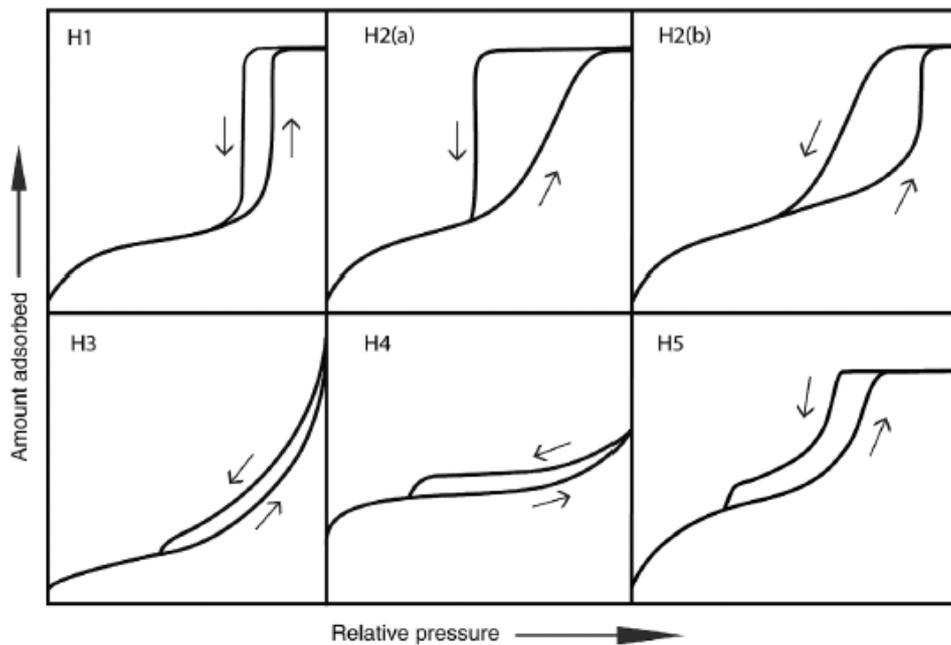


**Figura 3:** Isotermas de adsorção (THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas do Tipo I são características de materiais microporosos, que possuem superfícies externas relativamente pequenas, como zeólitas e carvão ativado. A do Tipo I (a) possuem microporos mais estreitos ( $<- 1$  nm), enquanto a do Tipo I (b) são encontradas em materiais incluindo microporos mais largos e mesoporos possivelmente estreito ( $<- 2,5$  nm). As isotermas do Tipo II e III ocorrem em materiais sólidos não porosos ou macroporosos. As isotermas do Tipo IV são dadas por sólidos mesoporosos (como as peneiras moleculares SBA-15, MCM-48), em que acontece a condensação capilar, responsável pelo fenômeno de histerese, em que é possível visualizar a não

sobreposição da seção da adsorção sob a dessorção. Uma isoterma do Tipo IV (a) é acompanhada por histerese e a do tipo IV (b) acontece em adsorventes com mesoporos de largura menor sem histerese. Isotermas do Tipo V são observadas em adsorventes microporosos e mesoporosos hidrofóbicos. Por fim, a isoterma do Tipo VI é representante da adsorção camada a camada sobre uma superfície altamente uniforme não porosa (THOMMES *et al.*, 2015).

A histerese nas isotermas de adsorção ocorre devido à condensação capilar em estruturas mesoporosas, além da relação com o formato de poros. As histereses indicam que o material possui poros, podendo ser microporoso quando ocorrem a baixas pressões relativas  $P/P_0$  e mesoporosos a altas pressões relativas. São classificadas em 6 tipos, como está representado na Figura 4.



**Figura 4:** Classificação do loop das histereses (THOMMES *et al.*, 2015).

O loop da histerese tipo H1 é localizado em materiais que exibem uma gama estreita de mesoporos uniformes, como por exemplo, em sílicas moldadas (MCM-41, MCM-48, SBA-15). Normalmente, os efeitos de rede são mínimos e o loop estreito é um sinal claro de condensação no ramo de adsorção. Os loops do tipo H2 são dados por estruturas de poros mais complexas nas quais os efeitos da rede são importantes, exibindo um ramo de dessorção excessivo, que é uma característica do loop da histerese

H2 (a), atribuído ao bloqueio de poros/percolação em uma faixa estreita de poros ou à evaporação induzida por cavitação, como por exemplo, muitos géis de sílica, bem como alguns materiais mesoporosos ordenados (SBA-16 e KIT-5). O loop Tipo H2 (b) também está associado ao bloqueio de poros, mas a distribuição de tamanho das larguras do poro é agora muito maior, por exemplo, em espumas de sílica e em determinadas sílicas mesoporosas ordenadas após tratamento hidrotérmico. O loop de histerese tipo H3 é visualizado em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fenda. De maneira similar, o tipo H4 é típico de poros estreitos tipo fenda, normalmente encontrados com cristais agregados de zeólitas, algumas zeólitas mesoporosas e carbonatos micro-mesoporosos. A histerese do tipo H5 é incomum, na qual é apresentada uma característica associada a certas estruturas de poros que contêm mesoporos abertos e parcialmente bloqueados (THOMMES *et al.*, 2015).

Segundo TOUFAILY *et al.* (2013) as características mais importantes envolvidas durante a adsorção são: características de interface, as interações adsorvato-adsorvente e as isothermas de adsorção. Todavia, para definir a capacidade máxima de um adsorvente é essencial ter a informação do equilíbrio de adsorção. A cinética de adsorção pode ser utilizada como a taxa de aproximação do equilíbrio. Quando um adsorvente está em contato com um fluido de determinada composição, ocorre a adsorção. Após um tempo, que pode variar de poucos minutos a várias horas, o adsorvente e o fluido entram em equilíbrio, isto é, não há mais transferência de massa do adsorvato da fase fluida para a fase sólida.

A definição experimental das isothermas é o passo inicial no estudo de um novo sistema adsorvato/adsorvente. É um passo importante, em que os dados obtidos são essenciais para determinar a quantidade necessária de adsorvente para que o processo de adsorção seja eficiente. As isothermas de adsorção são importantes para avaliar o mecanismo de adsorção que está ocorrendo no processo. Geralmente, os dados experimentais de adsorção são correlacionados e interpretados com as equações de Langmuir, Freundlich, Brunauer -Emmett and Teller (BET), Frenkel-Halsey-Hill (FHH), entre outras. O modelo de isoterma mais simples para adsorção em monocamada é o de Langmuir, que representa a quimissorção em um conjunto de sítios de adsorção localizados e distintos (RUTHVEN, 1984). O modelo de Langmuir corresponde a uma monocamada e é apresentado na Equação 1.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L \times C_e)} \quad (1)$$

Em que:

$q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de fenol adsorvido por unidade de massa de adsorvente,  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) são constantes de Langmuir relacionadas à capacidade de adsorção e a taxa de adsorção, respectivamente, e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) representa a concentração de equilíbrio do fenol.

As principais considerações em que o modelo se baseia são:

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios localizados bem definidos;
- Cada sítio pode reter uma única molécula do adsorvato;
- Todos os sítios são equivalentes energeticamente;
- Não há interação entre moléculas adsorvidas;
- A adsorção máxima corresponde a uma monocamada completa.

O modelo empírico de Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Este modelo considera múltiplas camadas adsorvidas e heterogeneidade de sítios ativos (RUTHVEN, 1984) e aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção que possuem diferentes energias adsorptivas (FEBRIANTO, 2009). Através desse modelo, é possível verificar se a adsorção é favorável ou desfavorável, de acordo com o valor da intensidade de adsorção “ $n$ ” (constante de Freundlich). Para que o processo de adsorção seja considerado favorável, o valor de  $n$  deve estar entre 1 e 10. Quanto maior o valor de  $n$  (menor valor de  $1/n$ ), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, sugere-se uma adsorção linear, quando o valor  $1/n$  for igual a 1, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Todavia, quando o valor de  $1/n$  for maior que 1, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Equação 2 representa esse modelo.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Em que,  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) está relacionada com a capacidade de adsorção e a constante  $n$  com a intensidade de adsorção.

O modelo de BET (Brunauer, Emmet e Teller) avalia várias camadas adsorvidas (multicamadas) e segue as considerações descritas a seguir:

- A adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis;
- O equilíbrio é alcançado para cada camada;
- Além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação no caso da adsorção em fase gasosa, ou à precipitação, no caso da adsorção em fase líquida (PERUCH, 1997).

A isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é expressa na Equação 3.

$$q_e = \frac{K_B q_m C_e}{(C_s - C_e) \left[ 1 + (K_B - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (3)$$

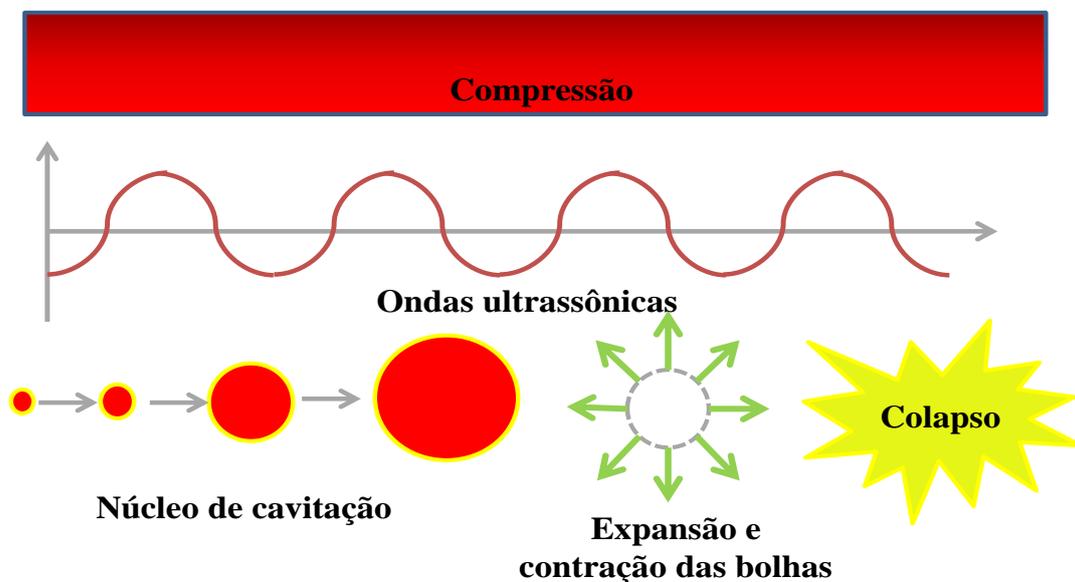
Em que,  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_B$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) são constantes de BET relacionadas à capacidade de adsorção e à taxa de adsorção e  $C_s$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) representa a concentração de saturação do fenol.

Todavia, para um bom ajuste aos modelos propostos, além da escolha do tipo de adsorvente, alguns fatores podem influenciar no processo de adsorção, como a temperatura, a natureza de interação (quimiossorção ou fisissorção), o pH, a velocidade de agitação, o tempo de contato entre as fases, a área superficial, o volume de poros do adsorvente e o sistema de agitação empregado (RUTHVEN, 1984). Diversas técnicas de agitação podem ser utilizadas no processo de adsorção para remoção de compostos orgânicos, tais como: banho agitador (SPINELLI *et al.*, 2005), agitação mecânica (TITUS *et al.*, 2003), ultrassom (SRIVASTAVA *et al.*, 2013), dentre outras. O processo de adsorção utilizando o banho ultrassônico, apresenta-se como um método eficaz, pois as ondas de ultrassom operam como um agitador, melhorando o coeficiente de transferência de massa por meio da cavitação e da transmissão acústica, intensificando o transporte do soluto para a superfície do material.

### 2.2.1 Adsorção por Ultrassom

O ultrassom foi descoberto em 1880 por Pierre e Curie estudando o efeito piezoelétrico, onde as dimensões físicas de alguns cristais e cerâmicas eram submetidas a campos elétricos. O efeito mecânico que a energia de ultrassom proporciona é o que possibilita uma maior penetração do solvente na matriz do adsorvente, elevando a área de contato entre as fases sólida e líquida. Assim, o calor e a transferência de massa são aumentados e o soluto difunde mais rapidamente a partir do solvente para fase sólida (MEULLEMIESTRE *et al.*, 2016). Devido ao efeito que a radiação ultrassônica transmite alguns efeitos químicos, mecânicos e físicos podem ser gerados nos materiais (MARTINES *et al.*, 2000).

Os efeitos físicos gerados pela radiação ultrassônica são relacionados ao fenômeno de cavitação, que é apresentada na Figura 5. A cavitação é a formação de bolhas em um líquido que é gerada quando uma grande pressão negativa é aplicada a ele. A partir da energia conduzida através do ultrassom no líquido, as bolhas de gás vão crescendo até atingir um tamanho crítico e gerar um colapso. Nos sistemas sólido-líquidos, um dos efeitos gerados é direcionado ao colapso das bolhas de cavitação, que geram temperaturas e pressões elevadas em torno das interfaces sólido-líquido (LANDI *et al.*, 2010).



**Figura 5:** Representação do fenômeno de cavitação gerado pela radiação ultrassônica.

Todavia, segundo THOMPSON *et al.* (1999), o uso do ultrassom em sistemas sólido-líquido apresenta algumas vantagens como o aumento da taxa de transferência de massa, aumento do coeficiente de difusão nos poros e o aumento da superfície total de partículas sólidas. A importância da energia ultrassônica vem sendo confirmada pelo seu potencial numa variedade de aplicações em processos industriais, como por exemplo, na degradação de compostos orgânicos voláteis, pesticidas, substâncias húmicas, esterilização de equipamentos e adsorção (WILLIAMS, 1990; MALEKI *et al.*, 2007; MAHVI *et al.*, 2007). ZENGİN E ERKAN (2009) investigaram a adsorção de ácidos e de bases sobre a superfície de sílica (SiO<sub>2</sub>) tratadas no ultrassom em temperatura ambiente, durante 48 h. Os resultados revelaram que as superfícies de SiO<sub>2</sub> possuíam interações com ácidos e bases e a maior capacidade de adsorção foi obtida com NaOH e ainda foram melhoradas com o uso de ultrassom. Obteve-se uma capacidade de adsorção de 182,6 mg g<sup>-1</sup> para SiO<sub>2</sub> tratada com NaOH em ultrassom e 154,3 mg g<sup>-1</sup> para SiO<sub>2</sub> sem tratamento.

Outra aplicação foi reportada por MILENKOVIC e colaboradores (2013), em que os autores estudaram a remoção de íons de 4-dodecilbenzeno sulfonato a partir de soluções aquosas por adsorção assistida por ultrassom (US) sobre a espiga de milho carbonizada. Os dados de isoterma de adsorção foram ajustados pelo modelo de Langmuir tanto na ausência quanto na presença de ultrassom. As capacidades máximas de adsorção do adsorvente, calculadas a partir das isotermas de Langmuir, foram de 29,41 mg g<sup>-1</sup> na presença de US e 27,78 mg g<sup>-1</sup> na ausência. Os autores concluíram que o principal benefício do emprego de ultrassom é a maior velocidade de adsorção, principalmente no momento inicial.

A adsorção do corante azul em solução aquosa foi realizada em TiO<sub>2</sub> puro e com a modificação de alguns íons [La<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Pr<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup>], na presença e na ausência de ultrassom por SRIVASTAVA e colaboradores (2013). Além disso, os autores avaliaram os efeitos de concentração, de massa de adsorvente e do tempo em diferentes condições experimentais. A descoloração completa foi atingida em 5 min na presença de TiO<sub>2</sub>+Ce com uso de ultrassom. A porcentagem de descoloração aumentou com o aumento da massa de adsorvente e do tempo, enquanto que com o aumento da concentração inicial de corante a porcentagem de descoloração diminuiu. A remoção de corante na presença de ultrassom foi mais eficiente quando comparada com a agitação convencional, obtendo valores de 88-99% e 62-69% respectivamente.

O uso do ultrassom para a remoção de surfactantes em água é uma técnica promissora como método de remediação ambiental (MILENKOVIC *et al.*, 2013). Estudos mostram que o ultrassom aumenta as propriedades de adsorção de diferentes adsorventes para muitos contaminantes em solução aquosa (LANDI *et al.*, 2010). MASON *et al.* (2003) avaliaram a descontaminação da água sob a influência do ultrassom e do ultrassom em conjunto com outros métodos. O ultrassom permitiu a purificação de água com maior eficiência e se apresenta como um método eficaz para o tratamento em larga escala. DASTKHOON *et al.* (2015) aplicaram sulfeto de zinco em nanopartículas de cobre carregadas sob carvão ativado (ZnS: Cu-NP-AC) para a remoção assistida por ultrassom de verde malaquita em amostras de água. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente com tempo de sonicação de 3 min em banho ultrassônico. Os efeitos do pH, da massa de adsorvente, da concentração e do tempo foram avaliados. Os testes foram analisados por espectrofotometria UV-VIS e os resultados indicaram que a remoção de verde malaquita foi maior na presença de ultrassom do que na sua ausência, devido ao processo de cavitação que aumentou o processo de difusão e transmissão produzida no colapso da cavidade. A máxima capacidade de adsorção 168,1 mg g<sup>-1</sup> foi obtida através do modelo isotérmico de Langmuir.

O processo de adsorção de fenol, tanto da solução aquosa quanto da água residual sobre carvão ativado granular na ausência e na presença de ultrassom (US) foi relatado por LANDI e colaboradores (2010). Os resultados mostraram que a utilização do US melhora o processo de adsorção em carvão ativado e garante uma maior taxa de adsorção, tanto em solução de fenol quanto em águas residuais, obtendo um resultado duas vezes maior do que a obtida na ausência do US. De fato, o emprego da adsorção por carvão ativado com uso do ultrassom mostrou que essa combinação obtém resultados satisfatórios para o processo de adsorção no tratamento de águas residuais, sendo o método mais eficiente.

Diante dos trabalhos descritos utilizando o processo de adsorção por ultrassom, observou-se que a adsorção de compostos orgânicos é acelerada com a utilização dessa ferramenta. Além disso, foi verificado que não há trabalhos que utilizam ultrassom no processo de adsorção de fenol com sílica pura ou modificada. Desta forma, fica evidente a necessidade de estudar a adsorção de fenol por ultrassom, utilizando como adsorvente a sílica.

### 2.3 Sílicas mesoporosas

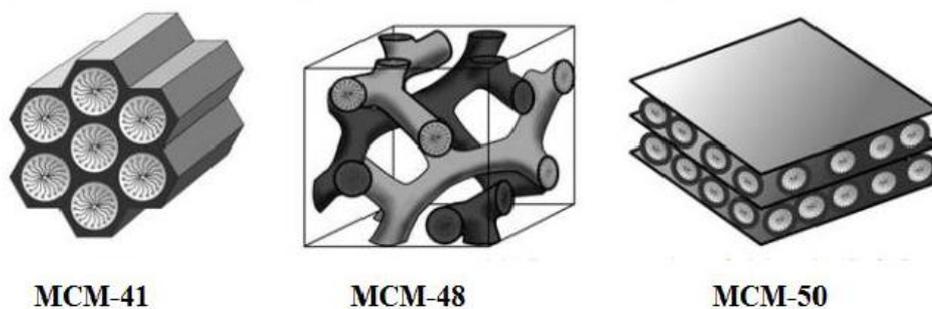
A União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, IUPAC) classifica os sólidos porosos de acordo com seu tamanho de poros, em materiais microporosos, mesoporosos e macroporosos. Os sólidos microporosos apresentam tamanho de poros inferiores a 2 nm, os mesoporosos entre 2 a 50 nm e os macroporosos acima de 50 nm (THOMMES *et al.*, 2015). Dentre esses materiais, os mesoporosos - por exemplo as sílicas - têm despertado interesse da área acadêmica, devido à sua aplicação em diversos campos, como adsorção, cromatografia e catálise (MAJDA *et al.*, 2016). A síntese de sílicas mesoporosas é lenta, podendo durar desde horas até dias e, geralmente, é uma técnica conduzida sob alta temperatura, demandando assim tempo e energia elevados (CELER E JARONIEC, 2006).

As sílicas mesoporosas podem conter poros desordenados ou ordenados. Com o propósito de obter sílicas com poros ordenados, é necessária a utilização de *templates* que atuam como direcionadores de estrutura. Em 1992, cientistas da *Mobil Oil Corporation* sintetizaram a primeira família de materiais mesoestruturados denominados M41S (BECK *et al.*, 1992). A síntese destes materiais é realizada em condições hidrotérmicas na presença de um precursor de sílica e de um agente direcionador de estrutura (*templates*). Os precursores são compostos e participam de uma reação química, gerando outros materiais em que a composição do material depende fortemente do precursor utilizado. Os mais utilizados na síntese de sílica são os tetraortoalcoxissilanos como o tetrametilortosilicato (TMOS) e o tetraetilortosilicato (TEOS) (BECK *et al.*, 1992). Já os *templates* são moléculas ou íons que são constituídas por uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica, responsáveis pela ordem dos poros dos materiais. Os *templates* mais usados são: surfactantes (catiônicos, aniônicos e neutros), *templates* poliméricos (copolímeros em bloco, dendrímeros e látex) e sistemas biológicos (proteínas, polissacarídeos, bactérias e vírus) (PÓVOAS, 2014). Essas propriedades permitem ao *template* interagir tanto com substâncias polares quanto com as apolares e a depender do *template* utilizado em que cada material obtém uma estrutura diferente (RAMAN *et al.*, 1996). A Tabela 2 apresenta algumas características desses materiais.

**Tabela 2:** Propriedades das sílicas estruturadas.

Material	Tipo de Surfactante	Estrutura	Área Superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Referência
MCM-41	PI- <i>b</i> -PEO	Hexagonal	1160	ZHAO <i>et al.</i> , 1998
MCM-48	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	Cúbica	924	NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2014 (a)
SBA-1	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$	Cúbica	1256	HUO <i>et al.</i> , 1995
SBA-2	$\text{C}_{m-s-m}$	Hexagonal 3D	609	HUO <i>et al.</i> , 1995
SBA-11	$\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$	Cúbica	1070	ZHAO <i>et al.</i> , 1998
SBA-12	$\text{C}_{58}\text{H}_{118}\text{O}_{21}$	Hexagonal 3D	1347	ZELENAK <i>et al.</i> , 2008
SBA-15	$\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$	Hexagonal 2D	850	ZHAO <i>et al.</i> , 1998
SBA-16	$\text{EO}_{106}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{106}$	Cúbica	775	LIMA, 2010
KIT-6	$\text{EO}_{20}\text{-PO}_{65}\text{-EO}_{20}$	Hexagonal desordenado	710	HUSSAIN <i>et al.</i> , 2014

Cabe salientar que, a depender das variações nas condições e no tipo de síntese, é possível obter vários tipos de materiais mesoporosos com diferentes características de diâmetro de poros, de área superficial e no arranjo (SOUSA, 2006), como mostra a Figura 6. A família desses materiais é classificada através da ordem dos poros, sejam eles hexagonal (MCM-41), cúbicos (MCM-48) ou meso-lamelares (MCM-50).

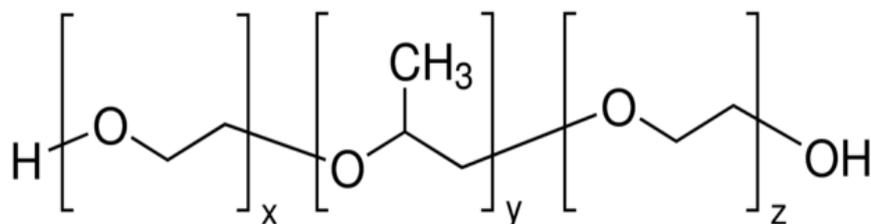
**Figura 6:** Materiais mesoporosos da família M41S (HOFFMANN *et al.*, 2006).

Esses materiais possuem excelentes propriedades texturais, como tamanho dos poros ajustáveis e área de superfície elevada, boa estabilidade térmica, poros com estreita distribuição, na faixa de 15 a 120 Å e facilidade de modificação da superfície com grupos orgânicos (BECK *et al.*, 1992; ZHAO *et al.*, 2007). Estas propriedades associadas à presença de poros grandes e uniformes permitem a aplicação em áreas de catálise, de cromatografia e de adsorção (SAYARI *et al.*, 1999).

Dentre essas sílicas, outro material mesoestruturado - que vem sendo amplamente utilizado - é a sílica SBA-15 (Santa Barbara Amorphous number 15) que pertence à família da SBAn, sintetizada em meio ácido. Em todos esses materiais, é possível obter mesoporos ordenados de médio e longo alcance, além de uma distribuição de tamanho estreito e de volume de poro mais controlado (ANWANDER, 2001). Ao mesmo tempo, a SBA-15 possui a parede dos poros mais espessa que as sílicas sintetizadas em meio básico (MCM-41 e MCM-48), obtendo assim uma melhor estabilidade hidrotérmica (YILMAZ e PISKIN, 2014).

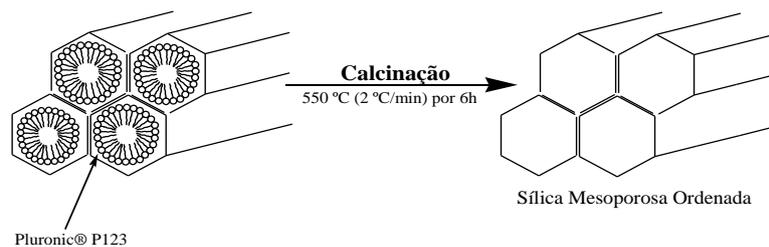
### 2.3.1 Sílica Ordenada Mesoporosa - SBA-15

A síntese da SBA-15 foi realizada pela primeira vez em 1998 (ZHAO *et al.*, 1998), utilizando o copolímero surfactante Pluronic P123 como agente direcionador de estrutura. Esse surfactante é um material de cor branca, atóxica, que possui forma viscosa e apresenta densidade de 1,018 g mL<sup>-1</sup> e massa molar de 5800 g mol<sup>-1</sup> (SigmaAldrich). As características principais desses copolímeros tri-bloco são a presença um bloco central de polioxipropileno (PPO) e dois blocos laterais de polioxietileno (PEO). A fórmula estrutural do Pluronic P123 é apresentada na Figura 7.



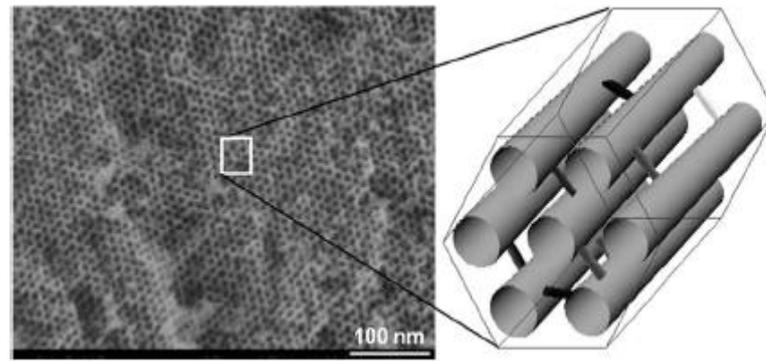
**Figura 7:** Representação da fórmula estrutural do Pluronic 123.

Durante a etapa de síntese, com a dissociação do copolímero P123 em meio ácido, são liberados óxido de etileno (PEO), responsáveis pelos microporos e o óxido de propileno (PPO), que gera os mesoporos (MEYNEN *et al.*, 2009). Existem várias espécies desse copolímero, em que a razão de composição PEO/PPO, bem como, o peso molecular podem variar. Cada Pluronic tem um nome especificado, diferenciando-se pelo peso molecular. Além do mais, a nomenclatura do composto indica se a micela no interior está na forma de um líquido (L), de bastão (paste-P) ou de escamas (flakes-F) (PASQUALI *et al.*, 2005). Todavia, quando a sílica está pronta, é necessária a remoção desse copolímero que pode ser realizada por tratamento de água (YANG *et al.*, 2005), por extração Soxhlet (ZHAO *et al.* 1998A), por extração com ultrassom (PIREZ *et al.*, 2015) ou por calcinação (ZHAO *et al.*, 1998) que está apresentada na Figura 8 (ZIARANI, *et al.*, 2012). O processo de calcinação é o mais descrito na literatura e acontece após o processo de síntese, em que a sílica é colocada em uma mufla com temperaturas elevadas para retirada do surfactante.



**Figura 8:** Esquema da etapa de calcinação da SBA-15 (Adaptado de HOFFMANN *et al.* 2006).

A sílica SBA-15 foi designada com essa nomenclatura, pois foi desenvolvida na Universidade da Califórnia em Santa Bárbara, nos Estados Unidos (ZHAO *et al.*, 1998). Na SBA-15, o diâmetro de poros pode variar entre 3 a 30 nm, com distribuições de tamanho de poro estreito. A elevada área de superfície interna de 600-1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> torna a SBA-15 um material adequado para diversas aplicações (MELÉNDEZ-ORTIZ *et al.*, 2016). Pertence a uma classe de silicatos mesoporosos, caracterizados pelos arranjos ordenados hexagonalmente e pelos poros tubulares uniformes, tendo destaque pela sua estabilidade térmica e por obter um melhor suporte para a dispersão de grande número de óxidos de metais (HANIF *et al.*, 2015). Apresenta, além de mesoporos, microporos interligados nos tubos de sílica, como mostra a Figura 9 (FREDDY, 2006).



**Figura 9:** Representação da SBA-15 em 3D, através da análise de microscopia de transmissão (FREDDY, 2006).

Várias modificações na etapa de síntese das sílicas vêm sendo avaliadas, como temperatura, tempo de agitação, concentração ou adição de componentes (BENAMOR *et al.*, 2012; MEYNEN *et al.*, 2009). Por exemplo, no trabalho de BENAMOR e colaboradores (2012), os autores avaliaram a influência dos parâmetros de síntese nas características físico-químicas da SBA-15, variando a temperatura (28, 40 ou 55° C), o tempo de envelhecimento (2 a 24 h) e o uso (ou não) da agitação na etapa de síntese. O objetivo principal do trabalho foi avaliar as modificações do material nas etapas de síntese e de envelhecimento. Foi observado que a temperatura afetava o tempo de precipitação, a morfologia e a estrutura, sendo obtidas estruturas esféricas, arredondadas e fibrosas em função da condição utilizada. Os resultados indicaram que a morfologia das partículas é resultante de um processo rápido de montagem da micela e que ocorre exclusivamente na fase inicial da etapa de síntese. Logo, os parâmetros de síntese devem ser previamente definidos para a obtenção da morfologia desejada.

MELÉNDEZ-ORTIZ e colaboradores (2016) sintetizaram a SBA-15 utilizando brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e etanol como co-solvente. Os autores investigaram a razão molar do P123/CTAB e P123/TEOS, a concentração de ácido clorídrico (HCl), bem como, o tempo e a temperatura de reação. Através das caracterizações, foram verificadas partículas de sílica SBA-15 ordenadas e estáveis, utilizando condições de ácido forte (34 mmol de HCl) com razões molares P123/CTAB e P123/TEOS de 0,65 e 0,016 respectivamente. Temperatura superior a 80 °C e um longo tempo de reação (24 h) resultaram em uma sílica com poros mais ordenados.

Para melhorar ainda mais a seletividade da sílica por compostos fenólicos, modificações de superfícies podem ser realizadas. Geralmente os aminopropiltrialcoxissilanos são mais utilizados na modificação de sílica mesoporosa (RITTER *et al.*, 2009), pois são eficazes para adsorção de compostos orgânicos devido à sua alta energia de adsorção e à associação de carga potencial. Em meio aos aminopropiltrialcoxissilanos, o (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) é normalmente utilizado para modificação de sílicas (MAJOUL *et al.*, 2015) por ser um composto que controla o grau de agregação das partículas primárias e acelera a taxa de hidrólise (RAHMAN *et al.*, 2009). Além disso, a funcionalização com aminas é uma das opções para aumentar a capacidade de adsorção desses materiais para compostos fenólicos, lembrando que esse é o composto de interesse neste trabalho (ANBIA E AMIRMAHMOODI, 2011). Sendo assim, além de sintetizar a sílica SBA-15, também será feita a modificação da mesma para ser utilizada na adsorção de fenol. Uma breve revisão sobre métodos de modificação de sílicas, bem como a aplicação delas em processos de adsorção será apresentada a seguir.

### 2.3.2 Modificação da sílica

Uma característica proeminente dos materiais da família SBAn é a presença de uma grande densidade de grupos silanóis livres (Si-OH) nas paredes dos poros (SOUSA, 2009). As propriedades texturais e estruturais que esses materiais apresentam tornam o material seletivo e eficiente como adsorvente, mas ainda é possível realizar modificações em sua superfície para alcançar melhores resultados de seletividade desses materiais. A modificação - ou a funcionalização da sílica - pode ser realizada pelo método de enxerto ou pelo método de co-condensação, e nos dois métodos, são necessários altos tempos reacionais e elevadas temperaturas (FUKAYA *et al.*, 2011). O método de enxerto é o mais citado na literatura, no qual a incorporação do grupo orgânico acontece após a retirada do agente direcionador de estrutura. Sua principal vantagem refere-se à elevada taxa de incorporação do grupo orgânico no material, sem alterar as propriedades estruturais e texturais do material. A modificação da sílica - que utiliza esse método - ocorre através da ligação covalente entre o orgasilano e os grupos silanóis da sílica (HOFFMAN *et al.*, 2006).

LIN e colaboradores (2008) sintetizaram SBA-15 funcionalizada com aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), previamente tratada com trimetilclorossilano (TMCS), formando APTMS-TMCS-SBA-15 que foi submetida à agitação em solução de formaldeído em etanol. Após a mistura do sólido, o mesmo foi lavado e filtrado (APTMS-TMCS-SBA-15) com solução aquosa de nitrato de diaminprata(I)  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ , seco sob vácuo e em seguida adicionou-se solução de borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ). Um sólido castanho (HCHO-APTMS-SBA-15-Ag) foi obtido e usado para testes como sensor de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), obtendo bons resultados. A SBA-15 funcionalizada com APTES pelo método de enxerto foi descrita no trabalho de ZIARANI *et al.* (2012). A SBA-15 calcinada foi seca a 200 °C sob vácuo durante 5 h para remover a umidade. O APTES foi adicionado lentamente à mistura e em seguida a mesma foi mantida em refluxo a 110 ° C durante 24 h. A mistura foi então filtrada e lavada com tolueno e os organossilanos residuais foram removidos por extração Soxhlet em etanol durante um período de 24 h. Os autores utilizaram a SBA funcionalizada (SBA-Pr-NH<sub>2</sub>) como catalisador em uma reação de três componentes de isotina com ésteres (malononitrila, cianoacético ou dimedona) para a síntese de derivados de espirooxindol. Concluíram que a SBA-Pr-NH<sub>2</sub> pode ser facilmente manuseada e removida da mistura reacional por filtração simples, e também reutilizada sem perda perceptível de reatividade durante o processo.

Outro método que pode ser utilizado na modificação da sílica é o de co-condensação, em que o silano é adicionado junto com o precursor e o surfactante, ocorrendo em uma única etapa. Desta forma, tem-se uma síntese *one-pot*. Esta síntese apresenta algumas vantagens frente ao método de enxerto, como redução de tempo e de solventes. Todavia, é necessário ter cuidado no preparo do material para que o grupo orgânico continue intacto quando o surfactante for removido (HOFFMAN *et al.*, 2006). Assim, devido à baixa estabilidade térmica pela introdução de grupos orgânicos, nesse processo não é realizada a calcinação do material, mas a extração por solvente (NIU *et al.*, 2016).

VUNAIN *et al.* (2014) estudaram a estabilidade térmica do material híbrido NH<sub>2</sub>-MCM-41 sob diferentes atmosferas (nitrogênio e ar). As amostras foram preparadas pelo método de co-condensação, em condições básicas na presença de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) como agente direcionador de estrutura, e tetraortossilicato como fonte de sílica. Os autores variaram a concentração de APTES para verificar a

influência do mesmo. Com base nas caracterizações, comprovou-se a presença de 80% do grupamento amina incorporado na sílica e verificou-se que a estabilidade térmica variou nas diferentes atmosferas.

No trabalho de NIU *et al.*, (2016) foi realizada a síntese da SBA-15 funcionalizada com (3-aminopropil)-trietoxissilano (APTES) pelo método *one-pot* por co-condensação de tetraetilortossilicato (TEOS) e APTES utilizando o Pluronic 123 como agente direcionador de estrutura. Este procedimento oferece vantagens frente ao método de enxerto, pois diminui o tempo reacional obtendo materiais com excelente rendimento e mesoporos com distribuição uniforme. Os autores variaram a razão molar de APTES na sílica, com o objetivo de comparar as propriedades do material. Os ajustes nas razões molares do grupo APTES produziram mudanças nos volumes de poros ( $V_t$ ) e diminuição na área superficial ( $A_{BET}$ ), demonstrando que, quanto maior a quantidade de APTES, tanto menor será a estrutura mesoporosa do material.

A impregnação dos grupos funcionais orgânicos apropriados eleva o potencial do adsorvente, beneficiando o processo de adsorção (ZHAO *et al.*, 2007). A sílica vem sendo bastante utilizada no processo de adsorção nos últimos anos, e se destaca por ser um material que apresenta grande resistência a solventes orgânicos, boa capacidade de adsorção, maior volume de poros e alta área superficial (MELÉNDEZ-ORTIZ *et al.*, 2016). Sendo assim, no próximo tópico será apresentada uma breve explanação sobre a adsorção de fenol com sílica pura e modificada, porém que não utilizam a radiação por ultrassom. Esses servirão como base de comparação para este trabalho.

## 2.4 Estado da Arte

O melhoramento da eficiência de sílicas modificadas com APTES para adsorção de compostos fenólicos foi verificada no trabalho de ANBIA E LASHGARI (2009). Os autores observaram que o grupamento amina apresenta alta interação com compostos fenólicos e que, quando a adsorção era realizada com sílica pura (MCM-41), a capacidade de adsorção do 2-clorofenol e do 2,4,6-triclorofenol foi de 97 e de 103 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Após a modificação da MCM-41 com APTES a capacidade de adsorção aumentou para 275 mg g<sup>-1</sup> para o 2-clorofenol e 339 mg g<sup>-1</sup> para o 2,4,6-triclorofenol.

Em estudo realizado por ANBIA e AMIRMAHMOODI (2011), os autores prepararam SBA-15 e modificaram com (3-aminopropil)trimetoxisilano (APS ou APTMS), avaliando a concentração inicial do adsorvato, o tempo de contato e o pH da solução, com o objetivo de estudar a adsorção de clorofenol, de bromofenol e de iodofenol nesse material. Com base nos testes, observou-se que as sílicas modificadas possuíam uma capacidade de adsorção maior que a SBA-15 pura em todos os compostos fenólicos. A capacidade de adsorção para o clorofenol obteve o melhor resultado, sendo de  $141 \text{ mg g}^{-1}$  na sílica modificada e de  $34,1 \text{ mg g}^{-1}$  na sílica pura foi. Isso pode estar relacionado à maior acidez do composto, devido à maior eletronegatividade do átomo de cloro em comparação com o átomo de bromo ou iodo, o que leva a uma maior interação entre as espécies e o adsorvente.

TOUFAILY e colaboradores (2013) sintetizaram SBA-15 com diferentes aminas para avaliar a capacidade de adsorção na remoção de derivados fenólicos (fenol, p-clorofenol e ácido salicílico). Foram avaliados modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich. Os autores verificaram que a adsorção da SBA-15 nos derivados fenólicos da água aumentou após a funcionalização com grupamento amina e que a capacidade de adsorção dos materiais melhorava de acordo com a ordem de basicidade dos compostos fenólicos. Além disso, foi possível notar que a menor capacidade de adsorção foi obtida para o fenol que é um composto mais solúvel quando comparado com o ácido salicílico e o p-clorofenol. Foram obtidas isotermas côncavas, mostrando que os compostos possuem afinidade para adsorção, ajustando-se melhor ao modelo Langmuir.

QIN e colaboradores (2013) prepararam aerogéis de sílica hidrófobicos através da síntese sol-gel, seguida de secagem sob pressão ambiente. Os efeitos do grau de hidrofobicidade do adsorvente, da concentração de fenol e do tempo de contato foram estudados. A remoção de fenol aumentou com a hidrofobicidade, obtendo uma capacidade de adsorção de  $34 \text{ mg g}^{-1}$ , quando a concentração de equilíbrio foi de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , e de  $142 \text{ mg g}^{-1}$ , quando a concentração de equilíbrio foi aumentada para  $290 \text{ mg L}^{-1}$ .

A eficiência de nanopartículas de sílica para adsorção de fenol foi estudada por SALLEH *et al.*, (2015) em um sistema em batelada. As sílicas foram preparadas por condensação *one-pot* e pelo método de enxerto utilizando brometo de cetiltrimetilamônio como agente direcionador e o (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) como agente modificador. A solução de fenol foi preparada em concentrações

de 10 a 100 ppm utilizando como solvente água destilada. O pH da solução foi variado (2-11) e a massa de adsorvente também ( $0,1-1,33 \text{ mg L}^{-1}$ ). As soluções foram agitadas a 400 rpm utilizando um agitador magnético. Durante o processo, retiraram-se 2 mL de amostra em determinados tempos, e as análises foram realizadas por Espectrômetro UV. A sílica modificada pelo método *one-pot* obteve melhor capacidade de adsorção de  $3,8 \text{ mg g}^{-1}$ .

MARCZEWSKA *et al.* (2016) estudaram a adsorção do 4-clorofenol (4-CF) utilizando 3 tipos de sílicas mesoporosas ordenadas (SBA-15-Sigma comercial não modificada, SBA-15 sintetizada não modificada e SBA-15-NH<sub>2</sub> funcionalizada com amina). Os três materiais foram aplicados como modificadores de elétrodos na pasta de carbono (EPC). Os resultados demonstraram que o EPC modificado com SBA-15-NH<sub>2</sub> apresentou melhor desempenho eletroanalítico e maior sensibilidade ao 4-CF do que aqueles sem modificações. A presença de grupos amina no adsorvente facilita a transferência de elétrons entre a sílica mesoporosa e a superfície do eletrodo (ZHANG *et al.*, 2011). Além disso, a maior capacidade de adsorção de  $23,0 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$  também ocorreu na SBA-15-NH<sub>2</sub>, resultado de uma melhor interação entre o clorofenol e o adsorvente. A SBA-15-Sigma e a SBA-15 sintetizada apresentaram capacidade de adsorção de 12 e  $10 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ , respectivamente.

Após essa breve revisão da literatura observou-se que os processos de adsorção utilizando sílicas modificadas, normalmente são realizados com compostos fenólicos altamente reativos, como os clorofenóis. Entretanto não foram encontrados trabalhos que utilizem esses materiais na adsorção de fenol por se tratar de uma molécula mais estável e de difícil adsorção comparada com seus derivados. Além disso, a utilização do ultrassom - nesse processo - também não é relatada e, geralmente, utilizam agitação em orbital ou agitação magnética. A Tabela 3 apresenta alguns resultados encontrados na literatura em que são apresentados valores de capacidade de adsorção após a modificação com grupamento amina.

**Tabela 3:** Adsorção de compostos fenólicos com diferentes sílicas relatados na literatura.

Adsorvente	Método de Adsorção	Adsorvato	Capacidade de Adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Referências
MCM-41	Agitação em orbital	2-clorofenol e 2,4,6-triclorofenol	275 e 339	ANBIA E LASHGARI (2009)
SBA-15	Agitação em orbital	Clorofenol, Bromofenol e Iodofenol	141, 114,6 e 72,1	ANBIA E AMIRMAHMOODI (2011)
SBA-15	Agitação em orbital	Ácido salicílico e p-clorofenol	22 e 24	TOUFAILY <i>et al.</i> (2013)
SBA-15	Agitação em orbital	Clorofenol	23	MARCZEWSKA <i>et al.</i> (2016)

Sendo assim, visando ampliar a aplicação da adsorção com sílicas mesoporosas, a proposta desse trabalho foi utilizar sílica mesoporosa ordenada SBA-15 modificada com grupo amina pelo método de enxerto e de co-condensação *one-pot* e posteriormente comparar a eficiência desses métodos na aplicação do material gerado na adsorção de fenol por ultrassom, analisando variáveis como tempo, temperatura e concentração. Ao mesmo tempo, também foi utilizada uma sílica xerogel desordenada no processo de adsorção de fenol que serviu de comparação com as sílicas mesoporosas ordenadas SBA-15.

## Capítulo 3

### 3. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS MESOPOROSAS SiO<sub>2</sub> E SBA-15

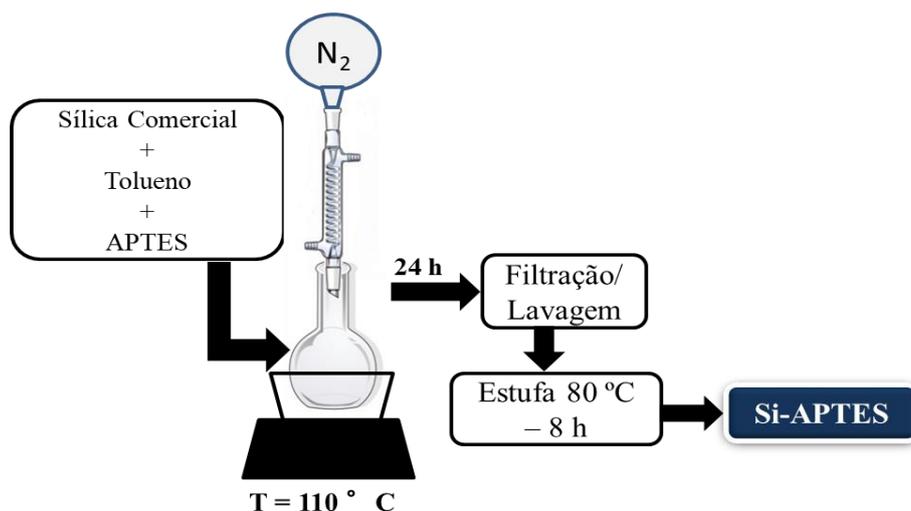
Neste capítulo, são descritos os materiais e os métodos utilizados no preparo e na modificação da SiO<sub>2</sub> e SBA-15, bem como, as caracterizações e seus respectivos resultados. Estes estudos experimentais foram realizados nos Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia (LSINCROM) e Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) situados no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP/UNIT). As caracterizações foram realizadas no departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Universidade Federal de Sergipe (UFS) e Universidade Estadual de Maringá (UEM).

#### 3.1 Metodologia

##### 3.1.1 Modificação da Sílica xerogel SiO<sub>2</sub> com APTES

Para a ativação da sílica (Macherey–Nagel, +230 mesh), a mesma foi lavada três vezes com acetona (Vetec) em banho de ultrassom e, posteriormente, levada à estufa a 110 °C por 12 h para eliminação do solvente residual e da água fisicamente adsorvida. A sílica ativada foi armazenada em dessecador sob vácuo e chamada de SiO<sub>2</sub>.

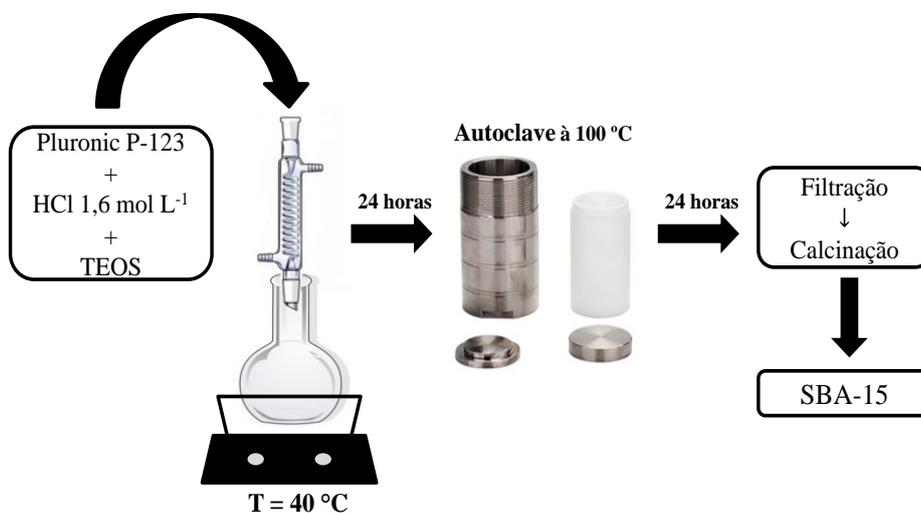
A modificação da SiO<sub>2</sub> com APTES (Sigma-Aldrich, 99%) foi adaptada do procedimento descrito por ZIARANI *et al.* (2012). No preparo do material, 10 g de sílica foram adicionadas em uma solução de 150 mL de tolueno (Sigma-Aldrich, 99,9%) contendo 9 mL de APTES, sob atmosfera inerte com N<sub>2</sub>. A suspensão foi aquecida a 110 °C, garantindo o refluxo do solvente e mantida sob agitação durante 24 h. Após esta etapa, a SiO<sub>2</sub> modificada foi lavada com 100 mL de tolueno para retirada do APTES residual e secada em estufa a 80 °C por 8 h. O material obtido foi denominado de Si-APTES. A Figura 10 ilustra o aparato experimental utilizado na etapa de impregnação do APTES na sílica.



**Figura 10:** Representação do processo de modificação da  $\text{SiO}_2$ .

### 3.1.2 Síntese da sílica mesoporosa ordenada SBA-15

A síntese da SBA-15 foi adaptada do procedimento descrito por ZHAO *et al.*, (1998). O esquema da rota de síntese da SBA-15 está apresentado na Figura 11.



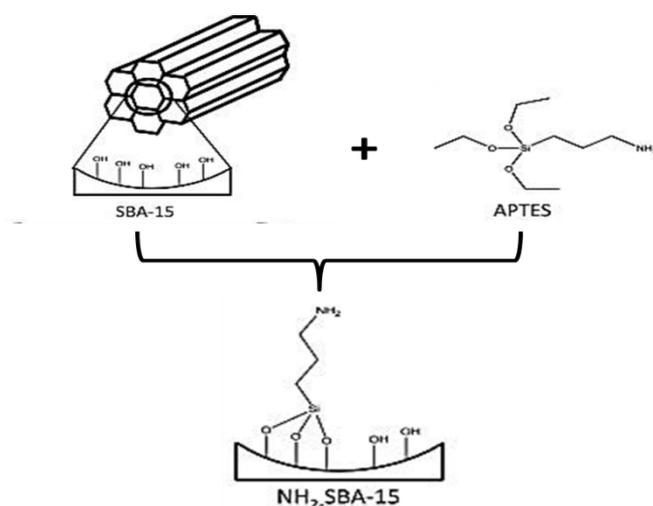
**Figura 11:** Representação da rota de síntese da matriz inorgânica SBA-15.

No preparo do material, 4 g do copolímero Pluronic® P123 (Sigma-Aldrich), foram dissolvidos em um balão, contendo 150 mL de solução de ácido clorídrico (Vetec, 37%)  $1,6\text{ mol L}^{-1}$ . A mistura foi mantida em banho de óleo à  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob agitação constante até total solubilidade do P123. Após completa dissolução do Pluronic® P123 (template), adicionaram-se 9,1 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) (Sigma-Aldrich, 99

%) – lentamente - ao sistema. O sistema foi mantido por mais 24 h nas mesmas condições. Em seguida, a mistura foi transferida para recipientes de teflon com capacidade máxima de 100 mL. Posteriormente, os recipientes de teflon com as amostras foram submetidos a tratamento hidrotérmico em estufa a 100 °C por 24 h. O sólido branco obtido foi separado do material por filtração a vácuo, lavado com 2 L de água destilada e seco em estufa a 80 °C por 8 h. Na sequência, o material foi levado para calcinação por 6 h, a 550 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) para retirada do P123. O material obtido foi denominado de SBA-15.

### 3.1.2.1 Modificação da SBA-15 com (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) por enxerto

A modificação da sílica SBA-15 com APTES foi adaptada do procedimento descrito por NIU *et al.* (2016) (Figura 12). A concentração do APTES foi variada entre 1, 2 e 4 mmol, com o intuito de verificar a influência do mesmo nas características estruturais da SBA-15. Na preparação dos materiais, 4 g de SBA-15 foram adicionadas a uma solução de 100 mL de tolueno contendo APTES. A suspensão foi aquecida a 80 °C durante 24 h. Após esta etapa a sílica modificada foi lavada com 100 mL de tolueno e posteriormente colocada em um extrator Soxhlet com etanol (Vetec, 95 %), durante 24 h, para remoção do excesso de composto orgânico. Em seguida, o material foi seco em estufa a 80 °C por 8 h. Para identificação das amostras criou-se a seguinte nomenclatura SBA-15/XAP-Y, em que X é equivalente ao método de modificação (enxerto ou *one-pot*) e Y à quantidade de APTES (1, 2 e 4 mmol). Sendo assim, os materiais obtidos foram chamados de SBA-15/EAP-1, SBA-15/EAP-2 e SBA-15/EAP-4.

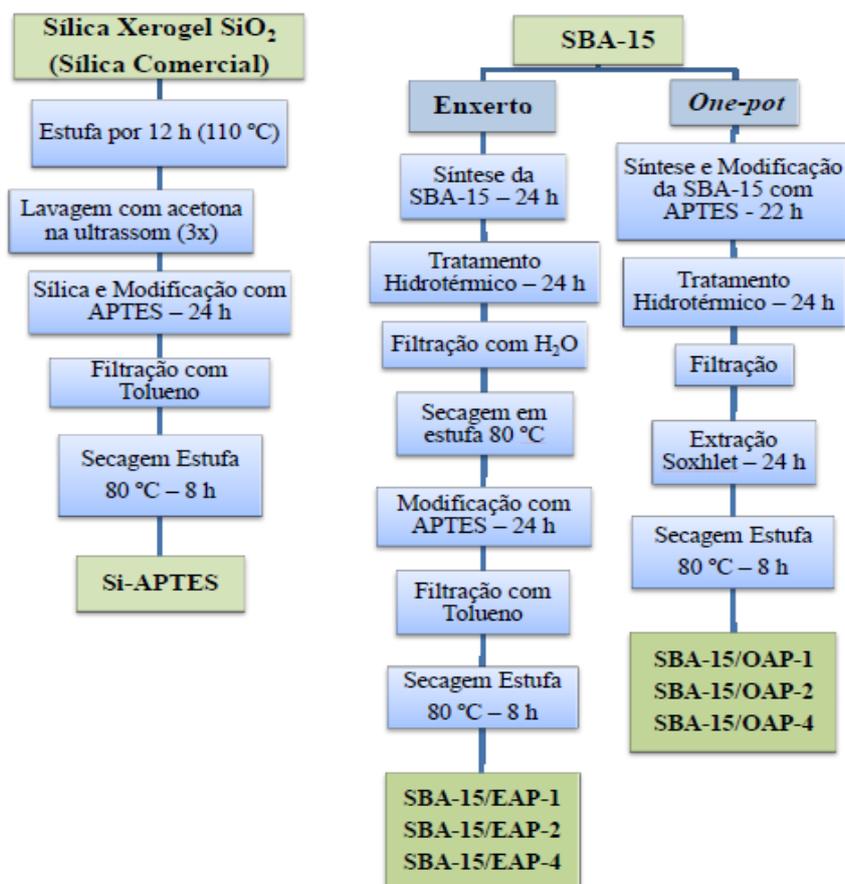


**Figura 12:** Modificação da SBA-15 com APTES (Adaptado de Bahrami *et al.*, 2014).

### 3.1.3 Síntese e modificação da SBA-15 por co-condensação em única etapa (*one-pot*)

As SBA-15 amino-funcionalizadas pelo método *one-pot*, foram preparadas através de uma abordagem simples de co-condensação de TEOS e APTES, utilizando o copolímero Pluronic® P123. A síntese, inicialmente, seguiu o mesmo procedimento descrito no tópico 3.1.2, e 4 g de P123 foram dissolvidos em 150 mL de solução de HCl  $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ , sob agitação a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente, adicionaram-se 9,1 mL de TEOS e a solução resultante foi hidrolisada a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  durante um período de 1 h. Em seguida, adicionou-se lentamente APTES à solução. A quantidade de APTES foi variada em 1, 2 e 4 mmol. O sistema foi mantido nas mesmas condições durante 20 h, depois, os materiais foram transferidos para recipientes de teflon e submetidos a tratamento hidrotérmico em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. O P123 foi removido por extração Soxhlet com etanol durante 24 h. Por fim, os materiais foram denominados como SBA-15/OAP-1, SBA-15/OAP-2 e SBA-15/OAP-4.

A Figura 13 apresenta resumidamente as etapas de síntese e modificação das sílicas sintetizadas e modificadas.



**Figura 13:** Etapa de modificação das sílicas sintetizadas.

### *3.1.4 Caracterizações das sílicas mesoporosas SiO<sub>2</sub> e SBA-15*

#### *3.1.4.1 Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>*

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K (-196 °C) foram realizadas em um equipamento NOVA 1200e – Surface Area & Pore Size Analyser, Quantschrome Instruments – version 11.0. As áreas superficiais específicas foram determinadas pelo modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET), a distribuição e o volume de poro pelo modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

O modelo BET correlaciona as isotermas de adsorção a 77K para determinação das áreas superficiais e o modelo BJH (multipontos) correlaciona os valores de volume adsorvido em função da pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) para determinação do volume de poro. Anteriormente à análise, as amostras foram tratadas no próprio equipamento a 120 °C sob vácuo durante 4 h, a fim de eliminar resíduos de umidade ou líquidos orgânicos.

#### *3.1.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A espectroscopia de absorção na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma das principais caracterizações para identificar a estrutura química dos materiais. É uma técnica baseada nas vibrações dos átomos e das moléculas, onde o espectro de infravermelho é comumente obtido pela passagem da radiação infravermelha através de uma amostra (STUART 2004).

A análise de FTIR foi realizada através de um espectrômetro de reflectância total atenuada (ATR) (Perkin Elmer). Os espectros das amostras de sílica foram analisados em números de onda entre 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>, com 32 acumulações, sendo a resolução máxima de 2 cm<sup>-1</sup>.

#### *3.1.4.3 Análise elementar (CHN)*

A análise elementar (CHN) é uma técnica utilizada para determinar os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio em amostras. Sabendo-se com precisão a massa inicial da amostra e pelas leituras registradas no detector calculam-se as porcentagens de carbono (C), de hidrogênio (H) e de nitrogênio (N) presentes na composição do material (SKOOG *et al.*, 2002).

A análise elementar das amostras de sílica pura e modificada com APTES foram realizadas em um equipamento da marca LECO, modelo CHN628, e os resultados

tratados em um software CHN628 versão 1.30. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%), com temperatura do forno a 950 °C. O equipamento foi calibrado com padrão de EDTA (41% de C, 5,5% de H e 9,5% de N), utilizando o intervalo de massa entre 10-200 mg. O padrão e as amostras foram analisados, usando uma massa de 200 mg em uma folha de estanho.

#### *3.1.4.4 Difração de raio X (DRX)*

Através da técnica de difração de raio X (DRX), é possível observar as estruturas cristalinas do material. Um típico DRX de SBA-15 possui três picos bem definidos identificados nos planos (100), (110) e (200), caracterizando uma simetria hexagonal (PARFENOV *et al.*, 2014).

As análises de DRX das amostras foram realizadas em um difratômetro modelo D500 da Siemens, usando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda= 0,15418$  nm), proveniente de um tubo de raio X, com ângulo de incidência inicial  $2\Theta$  de 0,2 e final de 10 e incremento de 0,02.

#### *3.1.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi empregada com a finalidade de determinar a morfologia e a estrutura dos poros das sílicas. A técnica possibilita a obtenção de imagens com resoluções superiores aos microscópios comuns. A intensidade do feixe e a forma como ele é controlado através da coluna óptico-eletrônica é que definem boa parte do que se pode obter em uma análise de varredura ou de transmissão (SCHMAL, 2011).

As análises de MET foram realizadas em microscópio JEOL JEM-1400, operando a 120 Kv. As amostras foram dispersas em isopropanol com auxílio de ultrassom por 5 min, sendo que 2 gotas da suspensão foram depositadas em um porta-amostra de cobre revestido com carbono e secas a temperatura ambiente.

#### *3.1.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica versátil usada rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado obtido através desta técnica é uma imagem de fácil interpretação. Na microscopia eletrônica, a área - ou o microvolume - a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons. Essa

técnica vem sendo amplamente utilizada na análise morfológica de sílica pura e funcionalizada como observado no trabalho de DUDARKO *et al.* (2014) e PARVIN *et al.* (2012).

A morfologia das sílicas foi observada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio com canhão de emissão de campo (Marca QUANTA, modelo 250 SEM). As amostras foram metalizadas com ouro e sobrepostas em um filtro de carbono sob o suporte metálico.

#### *3.1.4.7 Análise termogravimétrica (TGA)*

Esta análise permite avaliar a perda de massa dos compostos com relação à temperatura ou ao tempo, verificando a estabilidade térmica das sílicas. Segundo CORRES *et al.*, (2011), a decomposição térmica do material ocorre em etapas, cada uma relacionada à saída de um grupo funcional e indicada por uma perda de massa.

As análises termogravimétricas dos materiais foram realizadas sob fluxo de argônio com velocidade de 50 mL.min<sup>-1</sup>, utilizando um equipamento da Shimadzu Instrument modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, partindo da temperatura ambiente até 600 °C.

#### *3.1.4.8 Potencial Zeta (pH<sub>PZC</sub>)*

O pH do ponto de carga zero é o ponto no qual não existem cargas na superfície de um material; logo, sua determinação é importante para analisar a carga superficial da sílica. De acordo com o valor do pH<sub>PCZ</sub>, é possível verificar se o material favorece ou não o processo de adsorção e verificar o pH de mudança da carga superficial do adsorvente (REGALBUTO e ROBLES, 2004).

Os ensaios de ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) foram realizados utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern). Aproximadamente 0,05 g de sílica foram colocados em contato com soluções tampões em pH de 2 a 10, sob agitação constante, em banho ultrassônico, para suspensão das amostras.

### **3.2 Resultados e Discussão**

Neste tópico, serão apresentados os resultados de caracterizações das propriedades texturais, químicas e morfológicas da SiO<sub>2</sub> e SBA-15 antes e após modificação da superfície com APTES. A Tabela 4 apresenta as amostras estudadas e as caracterizações

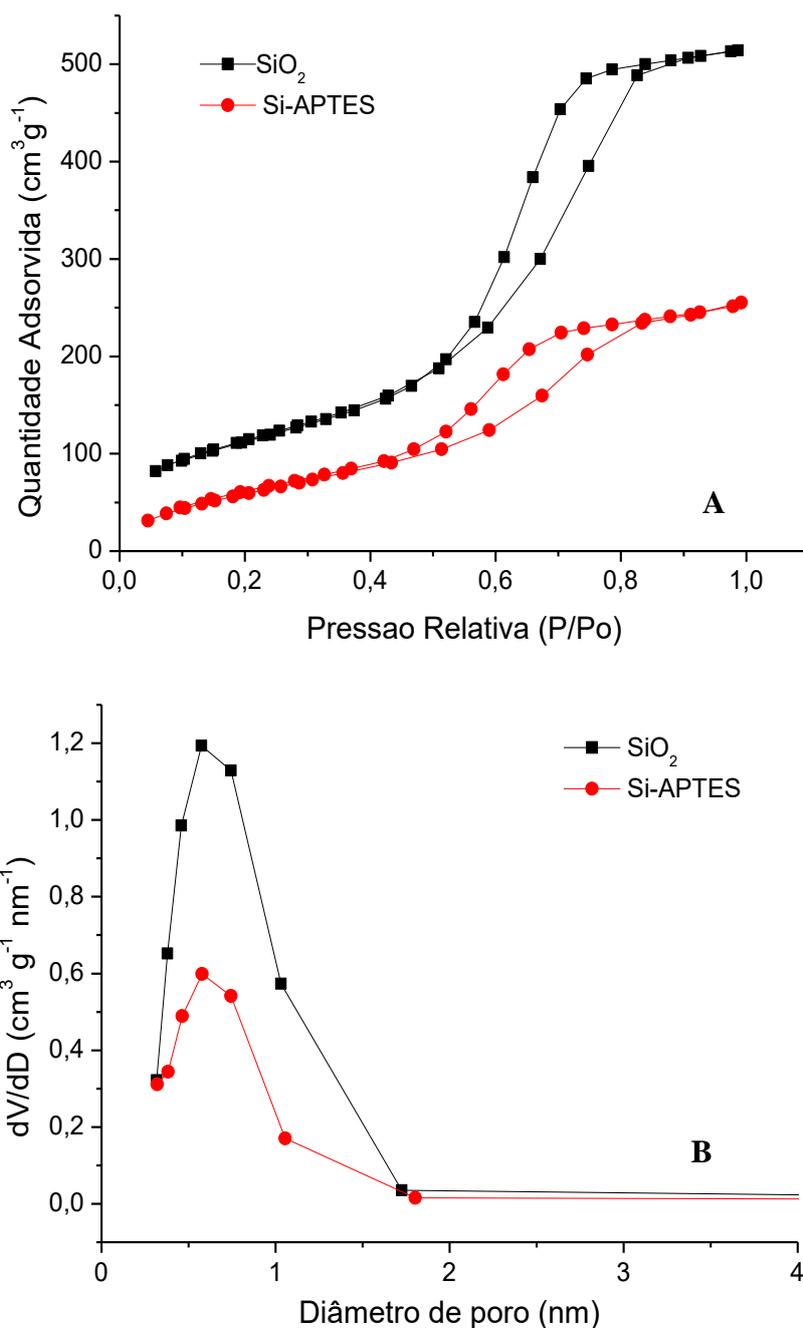
às quais foram submetidas. Algumas análises não foram realizadas por limitações de acesso aos equipamentos.

**Tabela 4:** Lista de caracterizações realizadas nas sílicas SiO<sub>2</sub> e SBA-15 antes e após modificação da superfície com APTES.

Amostra	BET/BJH	CHN	FTIR	DRX	TGA	pH <sub>PCZ</sub>	MET	MEV
SiO <sub>2</sub>	X	X	X		X	X		X
Si-APTES	X	X	X		X	X		X
SBA-15	X	X	X	X	X		X	X
SBA-15/EAP-1	X	X	X	X	X		X	X
SBA-15/EAP-2	X	X	X	X	X			
SBA-15/EAP-4	X	X	X	X	X		X	X
SBA-15/OAP-1	X	X	X	X	X		X	X
SBA-15/OAP-2	X	X	X	X	X			
SBA-15/OAP-4	X		X	X				

### 3.2.1 Caracterização da SiO<sub>2</sub> e Si-APTES

As propriedades texturais das SiO<sub>2</sub> e Si-APTES são apresentadas na Figura 14 e na Tabela 5. É possível observar em ambos os materiais isotermas tipo IV(a), com duas regiões distintas: uma a baixas pressões relativas  $P/P_0 < 0,5$  e  $P/P_0 < 0,4$ , correspondente à adsorção de N<sub>2</sub> na monocamada; e, na segunda região ( $P/P_0 = 0,4-0,8$  e  $0,5-0,8$ ) ocorre a condensação capilar característica de materiais mesoporosos da SiO<sub>2</sub> e Si-APTES, respectivamente. A curva de dessorção apresenta histerese do tipo H1 que apresenta um loop estreito, associada a materiais porosos com tamanho uniforme (THOMMES *et al.*, 2015).



**Figura 14:** (A) Isotherma de adsorção/dessorção N<sub>2</sub> e (B) distribuição do tamanho de poro da Sílica.

Quanto à distribuição do diâmetro de poro, nota-se que a Si-APTES apresenta o diâmetro médio bem próximo a SiO<sub>2</sub>. No entanto, verificou-se que a área superficial e o volume de poros diminuíram de 413 para 242 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e de 0,80 para 0,38 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> após a modificação na superfície da sílica com APTES. Segundo KISHOR e GHOSHAL (2015), isto acontece, porque modificações químicas na superfície do material podem

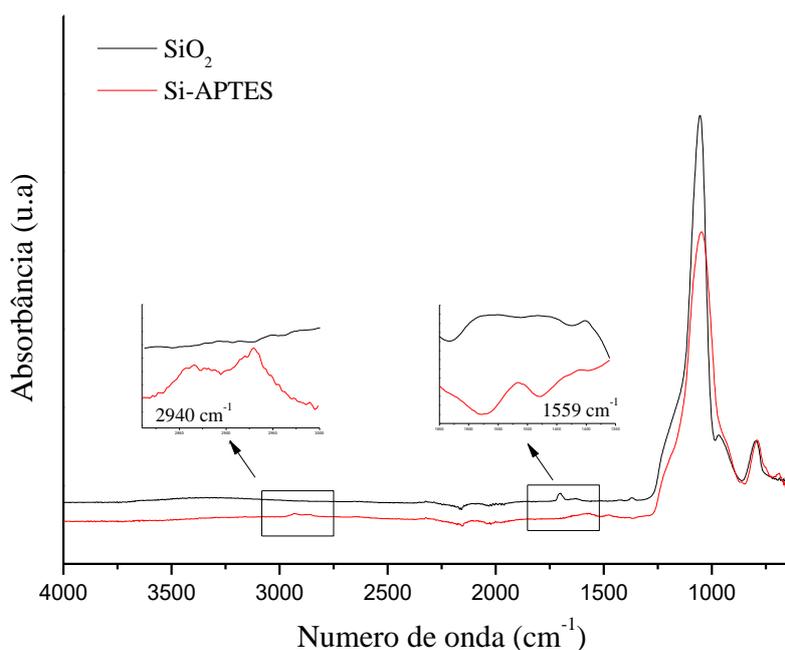
obstruir os poros, reduzindo a área superficial e, conseqüentemente, o volume e o diâmetro de poro.

**Tabela 5:** Análise textural da SiO<sub>2</sub> e da Si-APTES.

Amostra	Isoterma de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub>		Análise Elementar		
	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	%C	%H	%N
SiO <sub>2</sub>	413	0,80	0,94	1,88	0,0
Si-APTES	242	0,38	6,91	2,70	2,12

Por meio da análise elementar CHN, apresentada na **Tabela 1**Tabela 5, foi possível determinar a quantidade de matéria orgânica nas sílicas SiO<sub>2</sub> e Si-APTES. Através dessa análise, também calculou-se a quantidade de grupamento amina presente na Si-APTES que foi de 1,66 mmol g<sup>-1</sup>. É possível verificar que após a modificação da sílica com APTES a quantidade de carbono, de hidrogênio e de nitrogênio aumentou. Esse aumento nas quantidades de carbono e de nitrogênio comprova que ocorreu o ancoramento do grupo APTES na superfície da sílica.

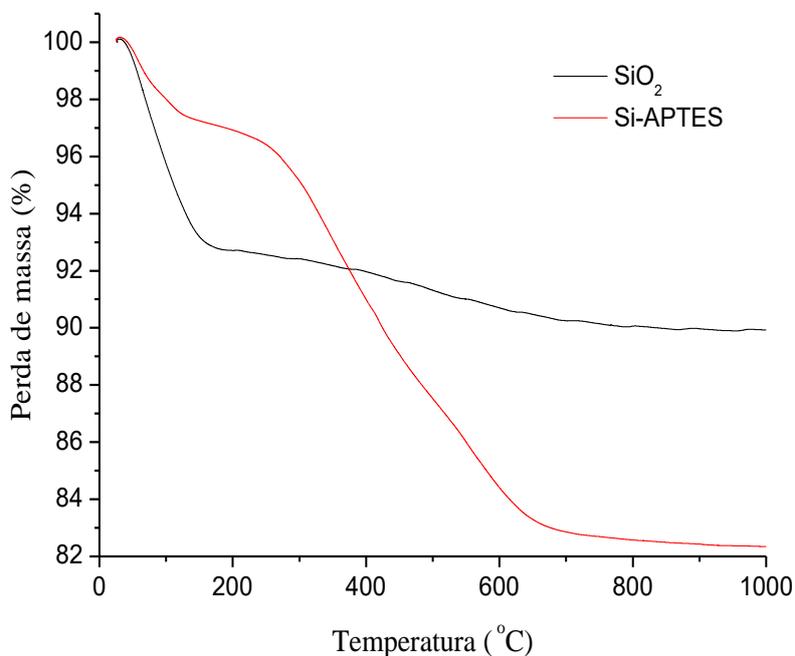
A Figura 15 apresenta o espectro de FTIR dos materiais SiO<sub>2</sub> e Si-APTES.



**Figura 15:** Análise de FTIR da SiO<sub>2</sub> e da Si-APTES.

Através da análise de FTIR foi possível verificar bandas características da sílica, em  $790\text{ cm}^{-1}$  e  $1041\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento simétrico e à vibração das ligações da cadeia Si-O-Si, atribuída à presença de grupos siloxanos na amostra. Essas bandas são observadas em ambos os materiais (SLOSARCZYK *et al.*, 2015). As bandas de  $2940\text{ cm}^{-1}$  e  $1559\text{ cm}^{-1}$  que aparece somente na amostra Si-APTES, é referente às vibrações das ligações do grupo  $\text{NH}_2$ , o que também comprova a modificação da superfície da sílica com APTES (VILARRASA-GARCIA *et al.*, 2014).

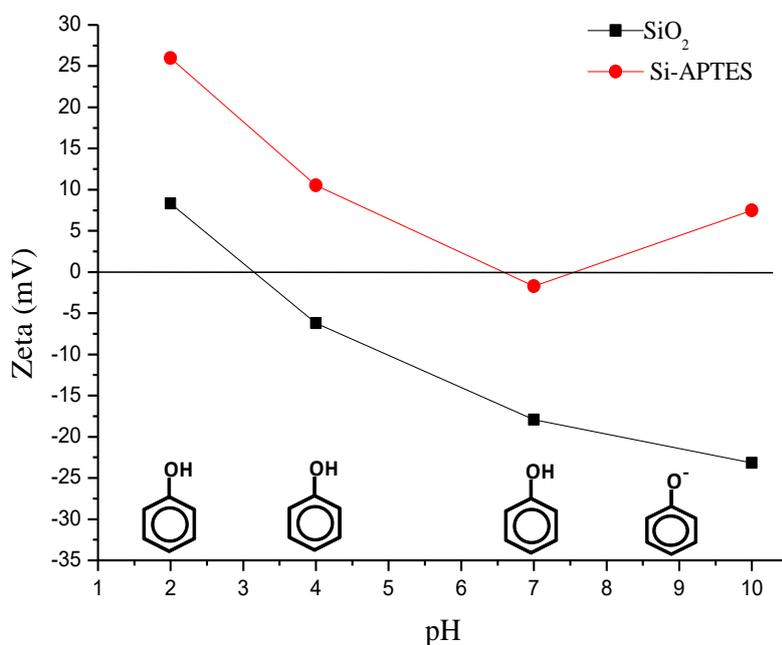
As análises termogravimétricas da  $\text{SiO}_2$  e da Si-APTES estão apresentadas na Figura 16. Observa-se uma perda de massa até  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , de aproximadamente 7 e 2 %, para  $\text{SiO}_2$  e Si-APTES, respectivamente, e essa perda de massa pode ser atribuída à perda de água (LU *et al.*, 2012; KISHOR e GHOSHAL, 2015). É possível observar também que na região acima de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre uma leve perda para  $\text{SiO}_2$ , enquanto a sílica Si-APTES possui uma perda de massa considerável de 14 % referente à decomposição do material orgânico (APTES). Após a análise das perdas de massa por TG para os dados da análise elementar CHN e FTIR, foi possível afirmar que ocorreu a modificação química com APTES na superfície da sílica comercial.



**Figura 16:** Análise termogravimétrica da  $\text{SiO}_2$  e Si-APTES.

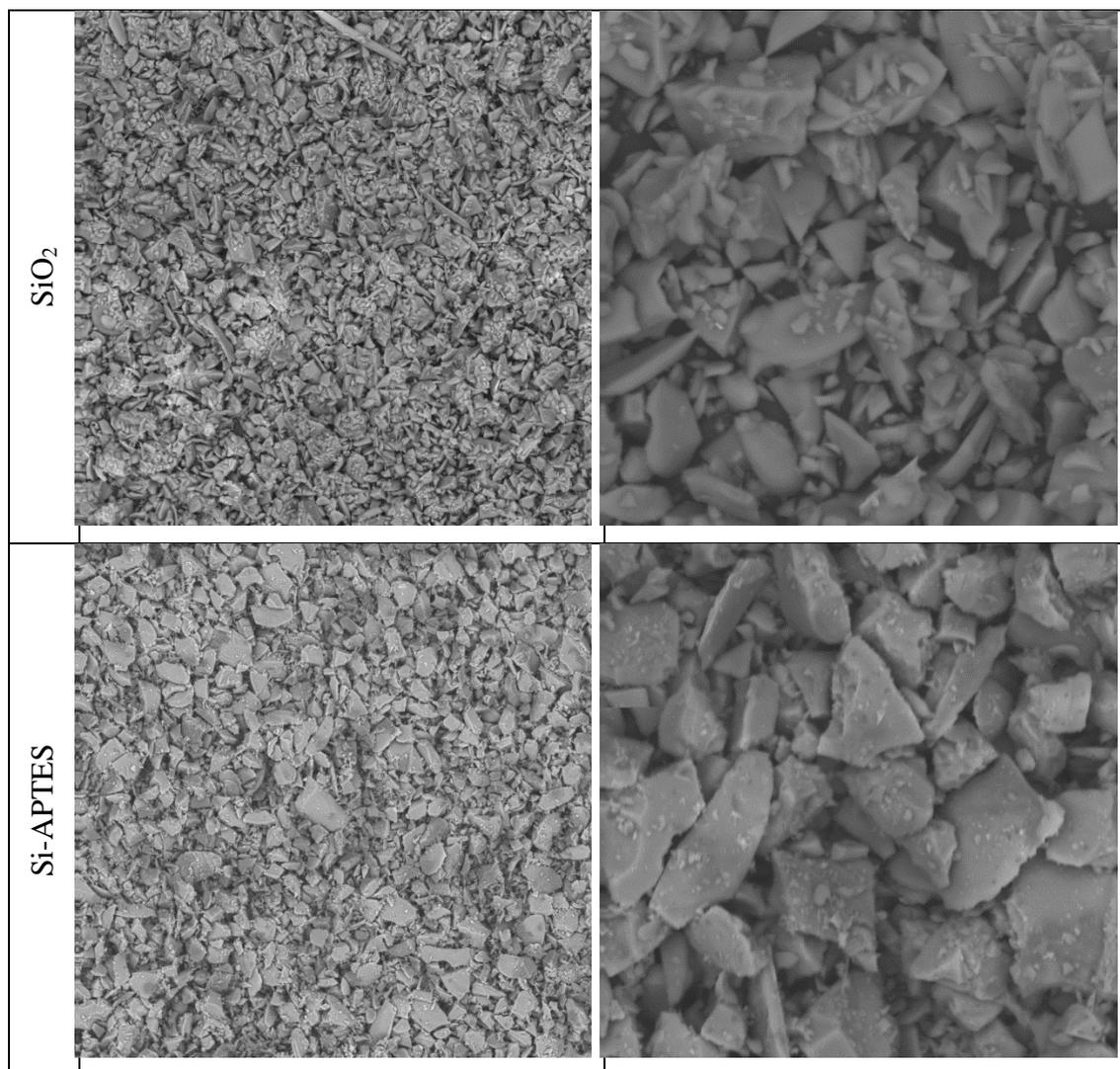
Através do ponto de carga zero ou pH<sub>pzc</sub> foi possível verificar que ocorreu modificação da superfície da sílica com APTES, pois o grupamento amina do APTES torna a superfície da sílica mais hidrofóbica, enquanto que a SiO<sub>2</sub> é mais hidrofílica devido aos grupos OH presentes. Devido à sílica SiO<sub>2</sub> ser mais hidrofílica que a Si-APTES ela terá maior interação com a água. Isso justifica a maior presença de água na SiO<sub>2</sub> verificada na análise TG.

Além disso, a pH<sub>PZC</sub> é uma análise importante, pois permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH. A SiO<sub>2</sub> tem carga zero em pH 3,15 (Figura 17), abaixo desses valores o adsorvente apresenta uma carga superficial positiva favorecendo a adsorção de ânions e acima destes valores a superfície está carregada negativamente, favorecendo a adsorção de espécies químicas de carga oposta. Com relação a Si-APTES o ponto de carga zero ocorre próximo a pH 7. Nesta faixa de pH, o fenol encontra-se em sua forma molecular, ficando na forma dissociada somente acima de pH 9. Sendo assim, segundo CAETANO *et al.*, (2009), o mecanismo de remoção dos compostos em pH 7 ocorre por adsorção molecular, numa interação por ligação de hidrogênio, pois o pH da solução foi menor que o pK<sub>a</sub> do fenol que é de 9,89.



**Figura 17:** Potencial Zeta da SiO<sub>2</sub> e Si-APTES.

Outra caracterização realizada foi a MEV (Figura 18). Através das micrografias foi possível analisar a morfologia, a textura e as características superficiais das sílicas. Os materiais exibiram uma aglomeração de partículas e um formato totalmente irregular. Além disso, percebe-se que, mesmo após a modificação, a  $\text{SiO}_2$  e a Si-APTES apresentaram a mesma morfologia, comprovando também que o ancoramento com o grupamento amina APTES não altera as propriedades texturais da sílica.

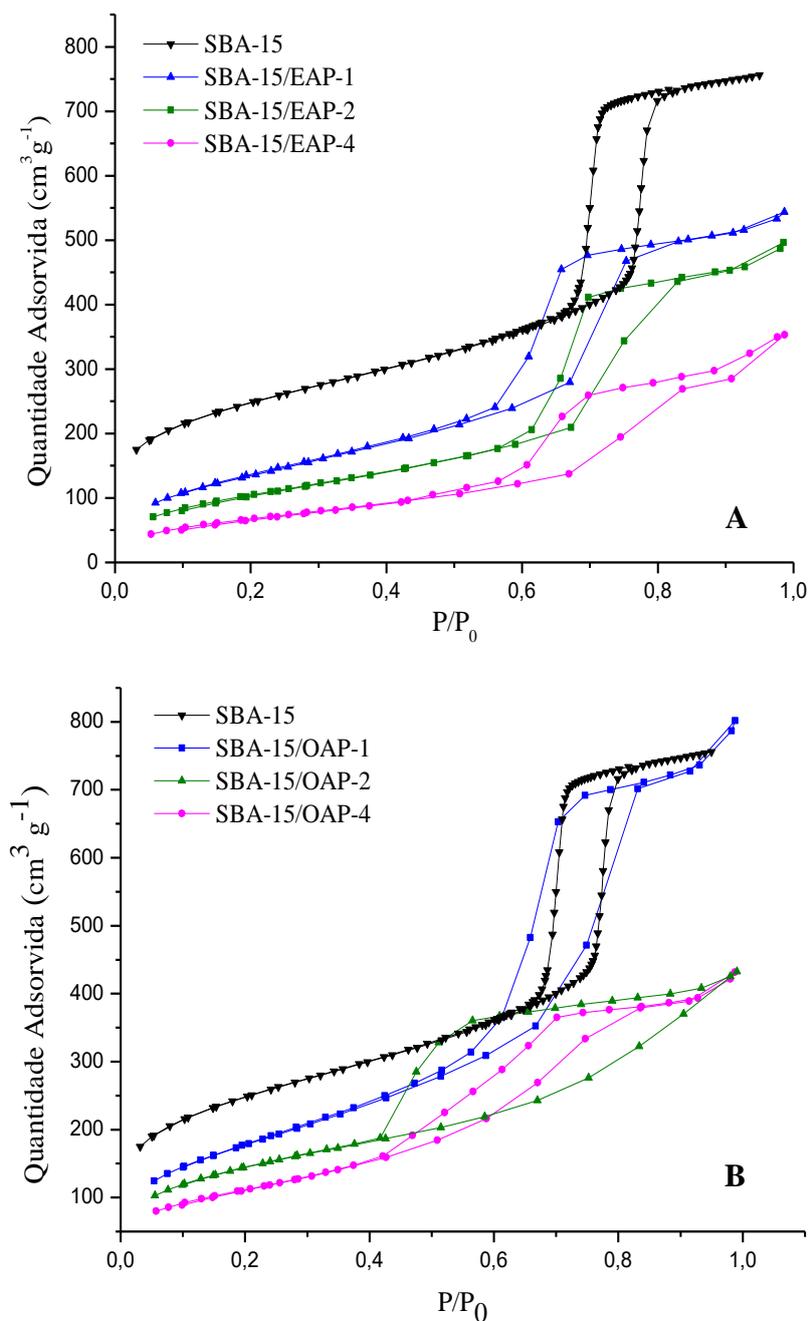


**Figura 18:** Análise microscópicas da  $\text{SiO}_2$  e Si-APTES.

### 3.2.2 Caracterizações da sílica mesoporosa ordenada SBA-15 e das SBA-15 modificadas com APTES

#### 3.2.2.1 Isotermas de Adsorção e Dessorção de $N_2$

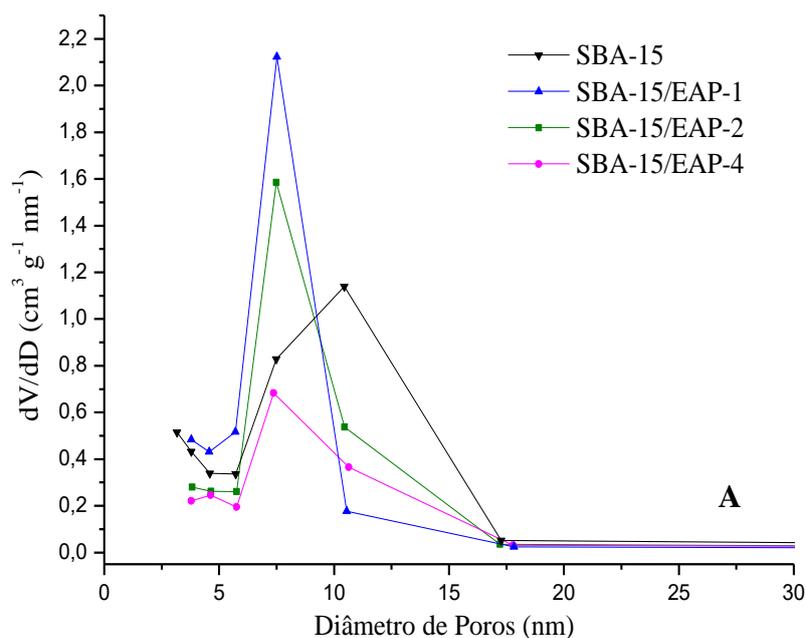
A Figura 19 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  da SBA-15 pura e das SBA-15 modificadas pelo método de enxerto e *one-pot*.

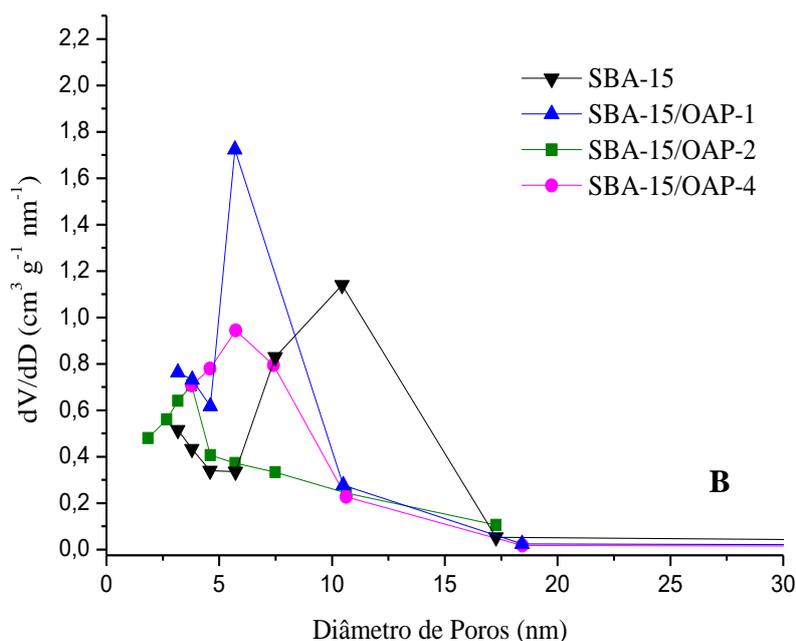


**Figura 19:** Isoterma de adsorção/dessorção  $N_2$ , sendo: (A) SBA-15, SBA-15/EAP-1, SBA-15/EAP-2 e SBA-15/EAP-4 e (B) SBA-15, SBA-15/OAP-1, SBA-15/OAP-2 e SBA-15/OAP-4.

Observa-se que as isotermas obtidas são do tipo IV(a), característica de materiais mesoporosos com grau elevado de uniformidade de poros, típico de materiais mesoporosos altamente organizados, com sistema de poros cilíndricos e com tamanho de poro uniforme (ZHAO *et al.*, 1998; THOMMES *et al.*, 2015). A SBA-15 pura e a maioria das sílicas modificadas apresentam histerese do tipo H1 (THOMMES *et al.*, 2015), com exceção das SBA-15/EAP-4 e SBA-15/OAP-2 que apresentam histereses do tipo H2 (B), revelando que mesmo após a modificação, o loop das histereses ainda está presente, admitindo que o APTES não bloqueou todos os poros, tornando-os assim acessíveis para posteriores aplicações (ZARABADI-POOR *et al.*, 2013). Comparando as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> da SBA-15 antes e após a modificação com APTES, percebe-se que o volume de poros do material para a adsorção de N<sub>2</sub> diminuiu. Tal ocorrência é um indicativo de que as moléculas de APTES foram realmente ancoradas na sílica. A distribuição de diâmetro de poro obtida pelo método BJH utilizando o ramo da adsorção da SBA-15 pura e das SBA-15 modificadas, está apresentada na Figura 20.

Quanto à distribuição do diâmetro de poro, nota-se que as amostras possuem poros predominantes na região dos mesoporos. As sílicas modificadas apresentam uma distribuição de tamanho de poro mais estreita quando comparada com a SBA-15 pura. Além disso, verifica-se também a diminuição no diâmetro e no volume de poro, que está correlacionada com a presença do APTES nos materiais (Tabela 6).





**Figura 20:** Distribuição de diâmetro de poros das sílicas sintetizadas, sendo: (A) SBA-15, SBA-15/EAP-1, SBA-15/EAP-2 e SBA-15/EAP-4.e (B) SBA-15, SBA-15/OAP-1, SBA-15/OAP-2 e SBA-15/OAP-4.

Analisando a superfície dos materiais na Tabela 6 verifica-se que a área superficial também diminui de acordo com a quantidade de APTES ancorada no material. Segundo KISHOR e GHOSHAL (2015), isto ocorre, porque modificações químicas na superfície do material podem obstruir os poros, reduzindo a área superficial e consequentemente o volume e diâmetro de poro.

**Tabela 6:** Análise textural das sílicas sintetizadas.

Amostras	Área Superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume De Poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Diâmetro de Poros (nm)
SBA-15	844	1,06	10,45
SBA-15/EAP-1	509	0,76	7,52
SBA-15/EAP-2	390	0,72	7,49
SBA-15/EAP-4	254	0,50	7,37
SBA-15/OAP-1	650	1,16	10,50
SBA-15/OAP-2	509	0,74	10,28
SBA-15/OAP-4	411	0,60	5,73

Verifica-se que as sílicas modificadas pelo método *one-pot* apresentaram uma maior área superficial e um maior volume de poros, quando comparadas com as sílicas preparadas pelo método de enxerto, o que pode ocorrer devido à maior incorporação do grupo APTES na sílica quando sintetizada pelo método *one-pot* (SALLEH *et al.*, 2015). Além disso, esse método permitiu uma redução de tempo no preparo das sílicas, visto que a modificação ocorre juntamente com a síntese.

A diminuição da área superficial - após a modificação da sílica com o grupo APTES - também foi observada por outros autores (Tabela 7). Esses resultados confirmam a modificação com o grupamento amina. No entanto, sua comprovação é obtida através da análise elementar, que está apresentada no próximo tópico. Em todos os trabalhos, percebe-se uma diminuição da área superficial após a modificação com o grupamento amina. Essa variação da área depende da quantidade de APTES utilizada no processo de modificação, pois, quando ocorre a modificação, há uma obstrução de poros na superfície do material.

**Tabela 7:** Resultados de área superficial para SBA-15 pura e SBA-15 modificada com APTES segundo a literatura.

Área Superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) SBA-15 pura	Área Superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) SBA-15-APTES	Referência
441	367	ZHAO <i>et al.</i> , 2017
582	391	MORALES <i>et al.</i> , 2016
679	215	VILARRASA <i>et al.</i> , 2015
920	260	DOADRIO <i>et al.</i> , 2014
813	294	CANCK <i>et al.</i> , 2013
481	356	ZIARANI <i>et al.</i> , 2012

### 3.2.2.2 Análise Elementar (CHN)

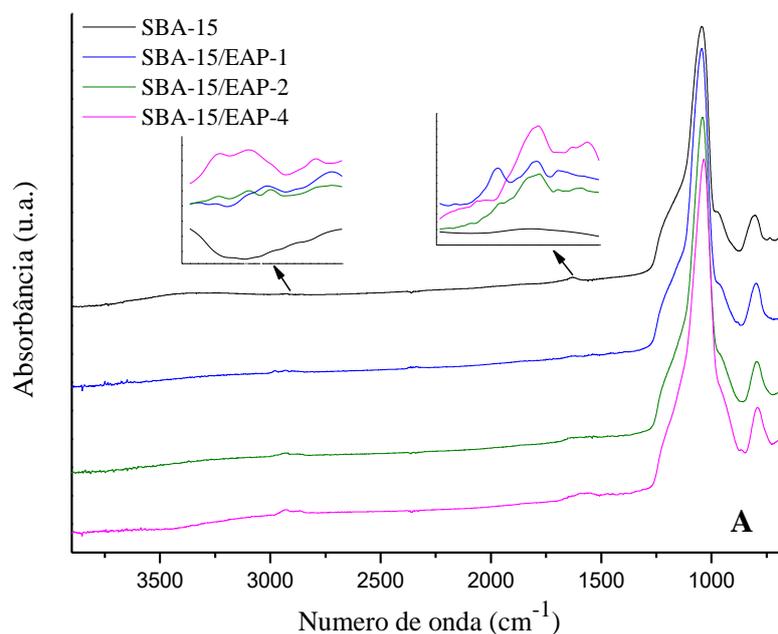
Através da análise elementar CHN, apresentada na Tabela 6, foi possível determinar a quantidade de matéria orgânica nas sílicas sintetizadas. Verificou-se que após a modificação da sílica a quantidade de carbono, de hidrogênio e de nitrogênio aumentaram, comprovando que ocorreu o ancoramento do grupo APTES na superfície da sílica.

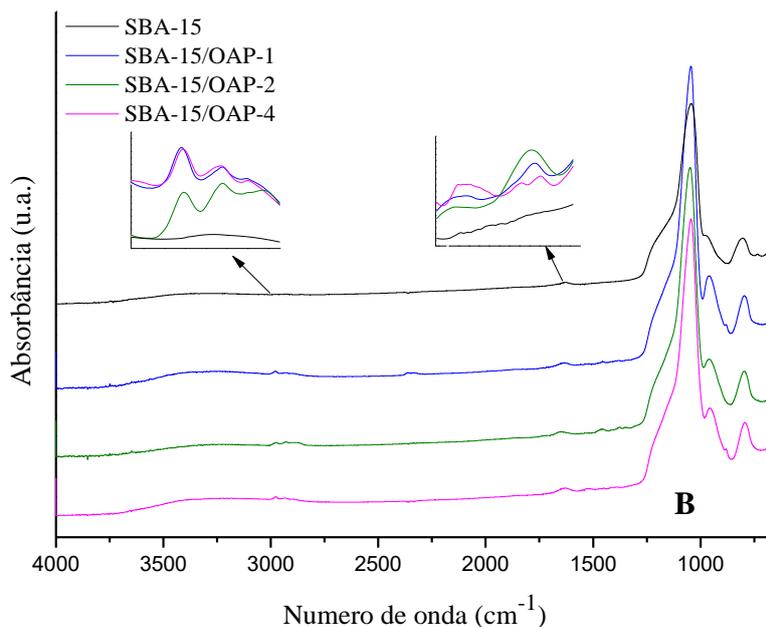
**Tabela 8:** Análise elementar das sílicas sintetizadas antes e após a modificação com APTES.

Amostras	%C	%H	%N
SBA-15	2,31	0,13	0,30
SBA-15/EAP-1	4,53	1,09	1,43
SBA-15/EAP-2	7,56	1,87	2,80
SBA-15/EAP-4	10,75	2,58	3,46
SBA-15/OAP-1	8,75	2,58	0,26
SBA-15/OAP-2	12,13	4,11	0,80
SBA-15/OAP-4	-	-	-

### 3.2.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 21 apresenta o espectro de FTIR dos materiais sintetizados antes e após a modificação com APTES.



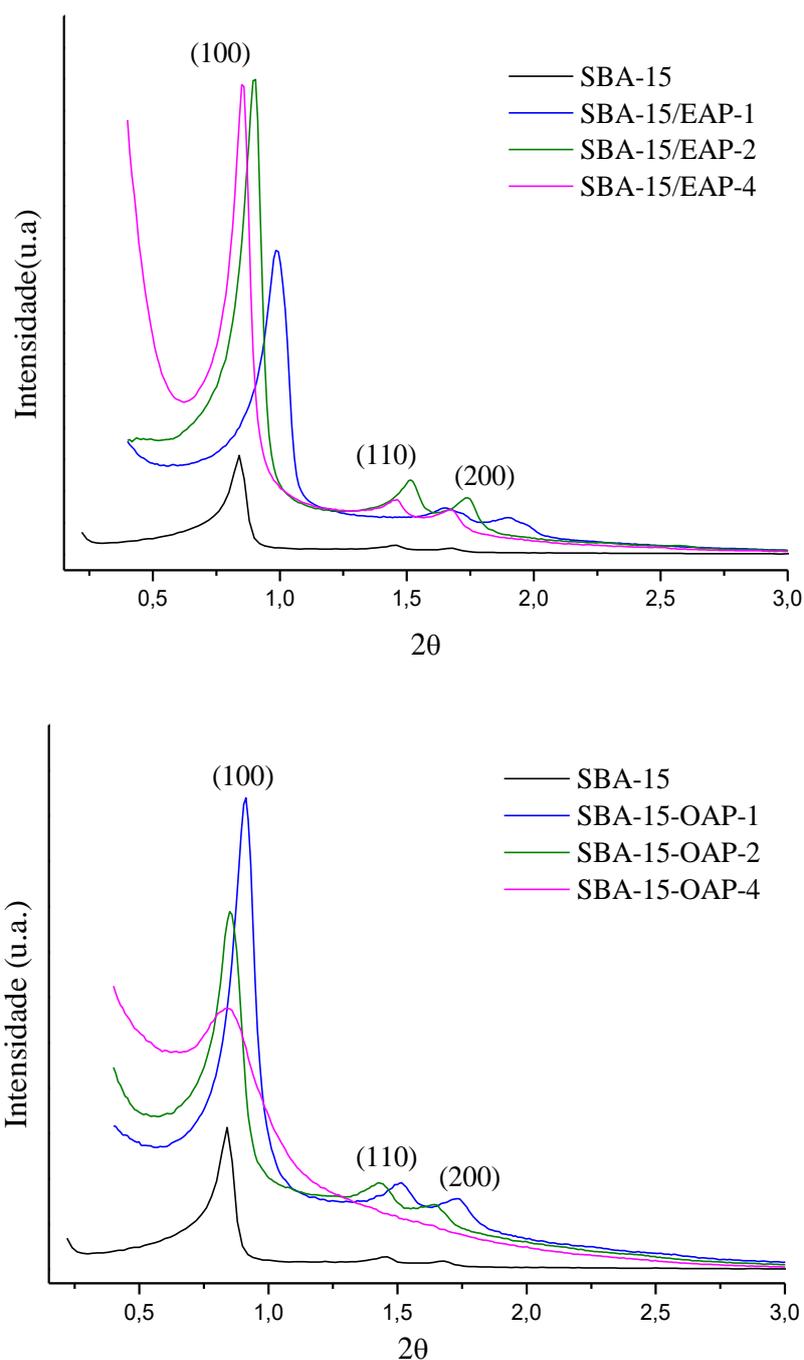


**Figura 21:** Análise de FTIR das sílicas sintetizadas, sendo: (A) SBA-15, SBA-15/EAP-1, SBA-15/EAP-2 e SBA-15/EAP-4, e (B) SBA-15, SBA-15/OAP-1, SBA-15/OAP-2 e SBA-15/OAP-4.

O espectro vibracional da SBA-15 é constituído principalmente, pelos estiramentos associados aos grupos silanóis (Si-OH) e siloxanos (Si-O-Si). Os grupos silanóis apresentam uma deformação angular O-H na região entre 1700 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , picos de estiramento O-H que absorvem na região entre 3700 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  e frequência de estiramento Si-O que absorve em aproximadamente 960  $\text{cm}^{-1}$  (PEREIRA *et al.*, 2009). Verifica-se, também, bandas bem definidas referentes ao estiramento simétrico e à vibração das ligações da cadeia Si-O-Si, como a banda de 790 e 1041  $\text{cm}^{-1}$  (SLOSARCZYK *et al.*, 2015). A banda na região de 1500 a 1600 e 2860 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , é visualizada apenas nas amostras modificadas, pois refere-se às vibrações das ligações do grupo  $\text{NH}_2$ , o que também comprova a modificação da superfície da sílica com APTES (VILARRASA-GARCIA *et al.*, 2014).

#### 3.2.2.4 Difração de Raio X

Para avaliar a formação da estrutura hexagonal dos materiais sintetizados foi utilizada a técnica de difração de raio X. A Figura 22 apresenta os difratogramas obtidos da sílica mesoporosa SBA-15 e das SBA-15 modificadas com APTES.



**Figura 22:** Difratoograma de raio X das sílicas sintetizadas.

Nota-se, em todas as amostras, o pico principal (100) e os picos secundários (110) e (200), característicos da rede hexagonal bem ordenada da SBA-15 (PARFENOV *et al.*, 2014). Entre os difratogramas de raio X, a semelhança entre mostra que a modificação na superfície da sílica não perturbou a estrutura simétrica hexagonal dos materiais (DOADRIO *et al.*, 2014). Verifica-se que os picos das sílicas modificadas

foram deslocados em direção ao ângulo superior quando comparada com a SBA-15 pura, o que pode ter ocorrido devido à presença do APTES na superfície da sílica, indicando assim a ocupação dos poros. Além disso, foi possível obter a distância no espaçamento interplanar ( $d_{100}$ ) e a distância entre os centros dos poros adjacentes ( $a_0$ ) que são apresentados na Tabela 7. O valor de  $d_{100}$  é importante, pois ele verifica se ocorre uma variação de acordo com a incorporação de grupos orgânicos. Esses valores de espaçamento interplanar são obtidos a partir da equação de Bragg (6).

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

Assim,  $\theta$  é o ângulo de incidência,  $d$  é a distância interplanar e  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente (comprimento de onda do cobre  $\lambda = 0,154$  nm). Através dos valores da distância interplanar, calculou-se a  $a_0$ , representada na equação 7.

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (7)$$

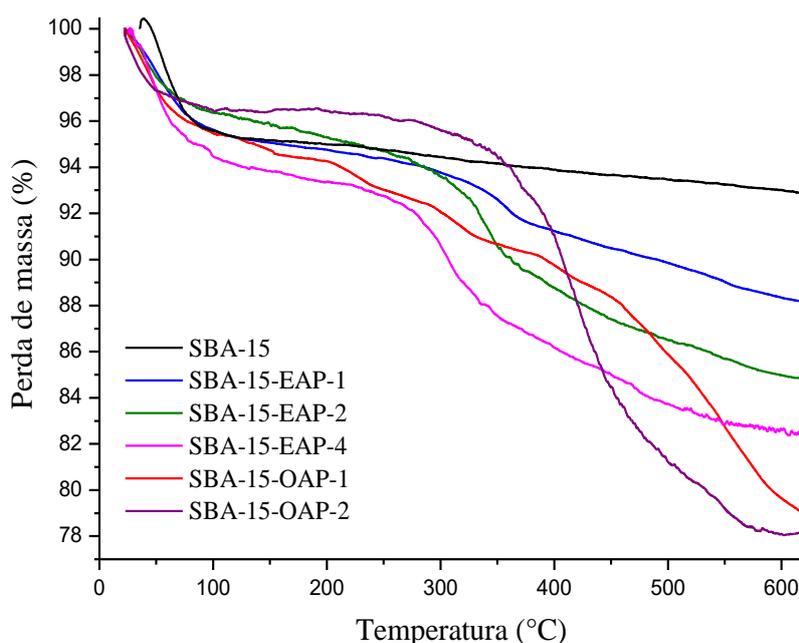
**Tabela 9:** Parâmetros estruturais da SBA-15 e das SBA-15 modificadas.

Amostra	Índice (hkl)	2 $\theta$	$d_{100}$ (nm)	$a_0$ (nm)
SBA-15	100	0,84	10,48	12,21
SBA-15/EAP-1	100	0,98	8,55	9,87
SBA-15/EAP-2	100	0,90	9,80	11,32
SBA-15/EAP-4	100	0,85	10,26	11,85
SBA-15/OAP-1	100	0,91	9,62	11,11
SBA-15/OAP-2	100	0,85	10,40	12,01
SBA-15/OAP-4	100	0,83	10,70	12,35

Observa-se uma redução nos valores dos parâmetros de rede dos materiais quando se compara a SBA-15 pura com as amostras modificadas com APTES, o que indica uma ocupação dos poros, apresentando, deste modo, uma diminuição nas distâncias interplanares e na distância entre o centro dos poros adjacentes. Além disso, pode se confirmar também a síntese da SBA-15 analisando os valores do ângulo ( $2\theta$ ), visto que estão na faixa permitida entre  $2\theta = 0,5$  e  $3$ , que são característicos de uma estrutura mesoporosa bidimensional hexagonal com simetria  $P6mm$  (ZHAO *et al.*, 1998).

## 3.2.2.5 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas para verificar a estabilidade térmica e a presença do composto orgânico na sílica. É possível observar na Figura 23, que as sílicas sintetizadas pelo método *one-pot* possuem uma perda de massa maior que as sílicas sintetizadas por enxerto, que está associada ao fato da modificação com grupamento amina ocorrer em uma única etapa e os silanos estarem presentes não somente na superfície, mas em toda estrutura da sílica. Observa-se que ocorreu uma leve perda de massa para todas as amostras na faixa de temperatura de 0 a 200 °C atribuída à dessorção da água (LU *et al.*, 2012; KISHOR e GHOSHAL, 2015). Na faixa de temperatura de 200 a 600 °C, o decaimento que ocorre nas amostras modificadas, é devido à degradação do APTES, confirmando também uma efetiva modificação na superfície da sílica.



**Figura 23:** Análise termogravimétrica da SBA-15 e das SBA-15 modificadas com APTES.

A Tabela 10 descreve a perda de massa (em %) da análise termogravimétrica (até 600 °C) da SBA-15 pura e SBA-15 modificadas. Diante dos resultados mostrados na Figura 23 e descritos na Tabela 10, pode-se analisar que quanto maior a quantidade de amina, tanto maior é a perda de massa.

**Tabela 10:** Perda de massa por análise termogravimétrica (até 600 °C) da SBA-15 pura e SBA-15 modificadas.

Amostra	Perda de massa (%)	
	0 – 200 °C	200 – 600 °C
SBA-15	5,1	1,91
SBA-15/EAP-1	5,23	6,44
SBA-15/EAP-2	4,71	10,39
SBA-15/EAP-4	6,7	10,83
SBA-15/OAP-1	5,7	13,72
SBA-15/OAP-2	3,51	18,44

### 3.2.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão

Na Figura 24, é possível verificar nas amostras antes e após a modificação com APTES que não houve alteração na estrutura do material, sendo possível visualizar materiais dotados de canais hexagonais com ordenamento bidimensional de longo alcance. Na segunda coluna da Figura 24 são apresentadas imagens da SBA-15 na direção perpendicular ao eixo dos poros, revelando que o conjunto de canais que compõem essa sílica se encontra equidistante, sendo o canal a área clara da partícula, e a parede a parte escura, confirmando assim o ordenamento da SBA-15.

No trabalho de DUDARKO *et al.* (2014), os autores confirmaram a ordenação estrutural da SBA-15, obtendo imagens na direção perpendicular dos mesoporos como também ao longo dos canais de poros.

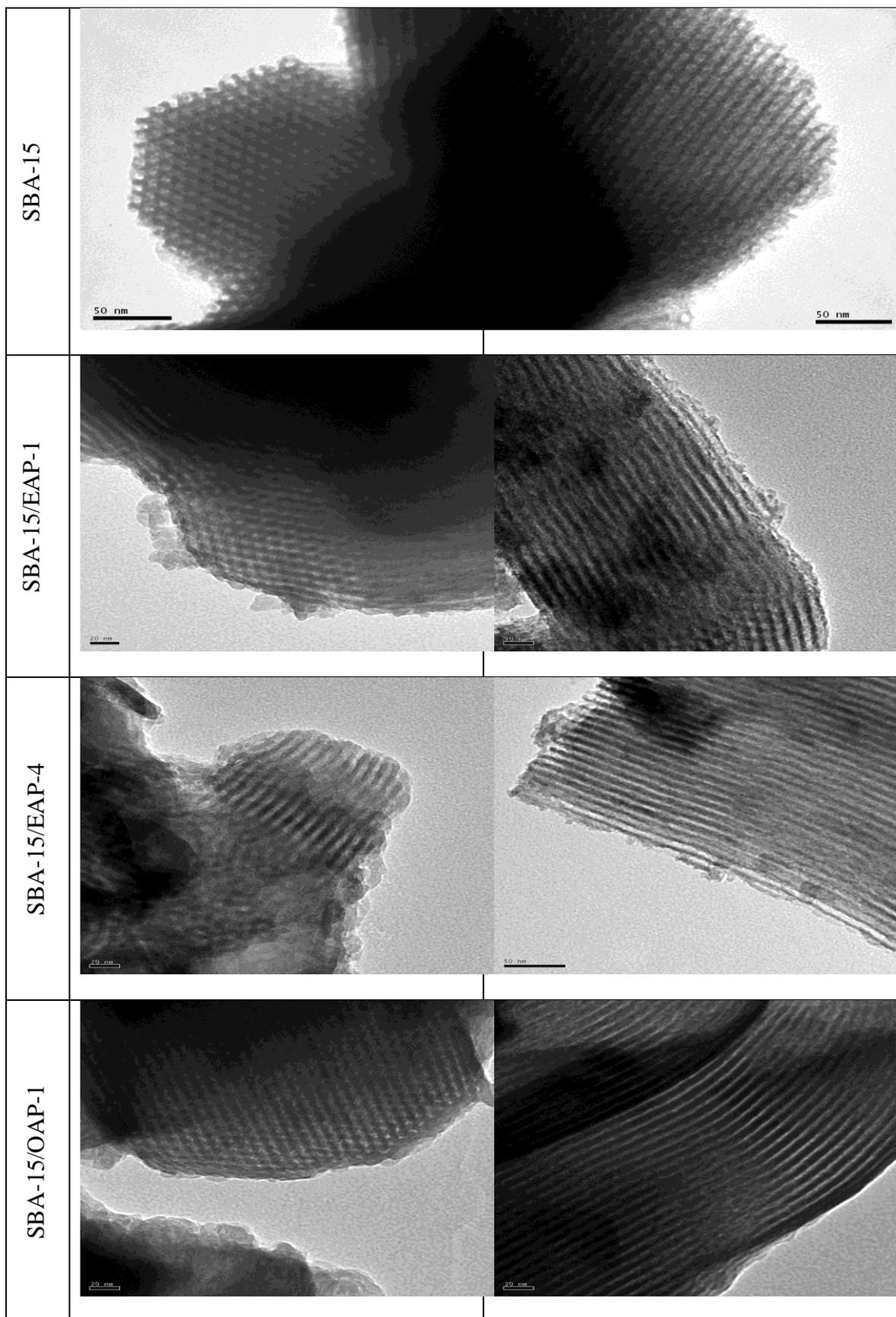
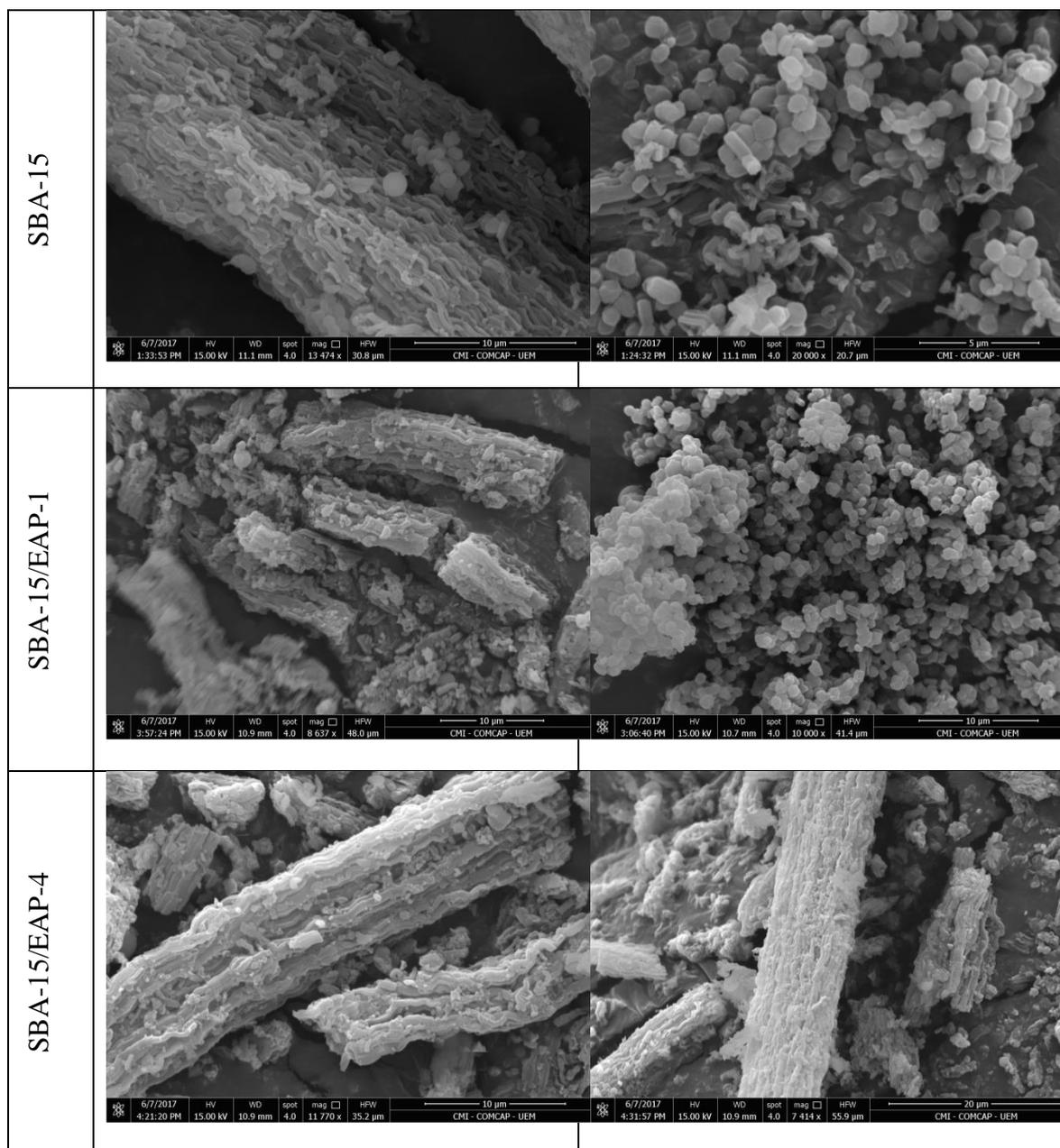
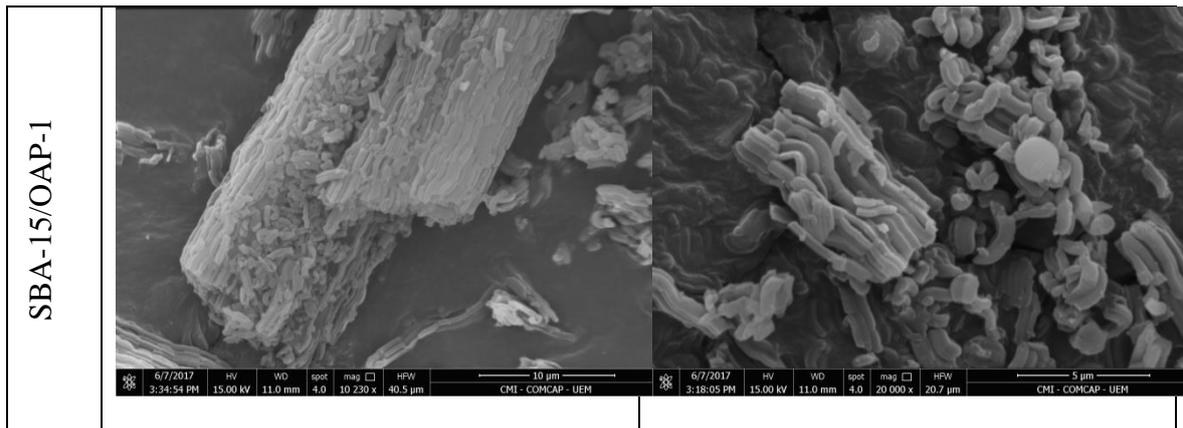


Figura 24: Micrografias de transmissão das SBA-15 sintetizadas.

3.2.2.7 Microscopia eletrônica de varredura

4 A análise morfológica das sílicas mesoporosas ordenadas SBA-15 são apresentadas na Figura 25. Através da análise microestrutural, foi possível observar a morfologia de bastonetes e o domínio em formas de cordas, como também a morfologia dos canais hexagonais em ambas as sílicas (ZHAO *et al.*, 1998). Também, pode-se observar que, mesmo realizando a modificação com APTES na síntese, a morfologia da SBA-15 não foi afetada.





**Figura 25:** Análise microestrutural das SBA-15 sintetizada

#### 4.1 Conclusão Parcial

Através dos resultados de caracterização, foi possível confirmar a obtenção da sílica mesoporosa ordenada SBA-15. As medidas de difração de raio X (DRX) apresentaram os picos característicos da rede hexagonal da sílica SBA-15 (100, 110 e 200). As microscopias eletrônicas de transmissão e a varredura comprovaram que os materiais sintetizados possuem características específicas de materiais mesoporosos.

Os métodos de modificação (enxerto e *one-pot*) foram eficientes no ancoramento do APTES na superfície das sílicas xerogel e SBA-15. O método *one-pot* apresentou os melhores resultados nesse processo, visto que permitiu uma redução de tempo e de melhoria dos resultados no ancoramento do APTES na superfície das sílicas. As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> mostraram que com o aumento da quantidade de APTES ancorada na superfície da sílica, há uma diminuição da área superficial e do volume de poros da sílica. Para a sílica xerogel SiO<sub>2</sub> e Si-APTES foram obtidos resultados de área superficial de 413 e 234 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. A sílica mesoporosa ordenada SBA-15 apresentou área superficial de 844 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e após modificação com APTES, o melhor resultado de área superficial foi de 650 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, para a amostra modificada por *one-pot*. A análise elementar (CHN) das amostras modificadas com APTES apresentou um aumento na quantidade de carbono, de hidrogênio e de nitrogênio quando comparada às sílicas puras condizentes com a presença de orgânico na superfície. Os espectros de infravermelho (FTIR) e as análises térmicas (TGA) corroboram a modificação com APTES. Por meio da análise de potencial zeta (pH<sub>PCZ</sub>) foi possível verificar a carga superficial das sílicas desordenadas, confirmando que o grupamento amina do APTES torna a superfície da sílica Si-APTES mais hidrofóbica, enquanto que a SiO<sub>2</sub> é mais hidrofílica devido aos grupos OH presentes.

## Capítulo 4

### 4. EMPREGO DAS SÍLICAS MESOPOROSAS SiO<sub>2</sub> e SBA-15 NA ADSORÇÃO DE FENOL ASSISTIDA POR ULTRASSOM

Neste capítulo são descritos os resultados da aplicação das sílicas mesoporosas anteriormente preparadas na adsorção de fenol assistidas por ultrassom. Estes estudos experimentais foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia (LSINCROM) situado no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP/UNIT).

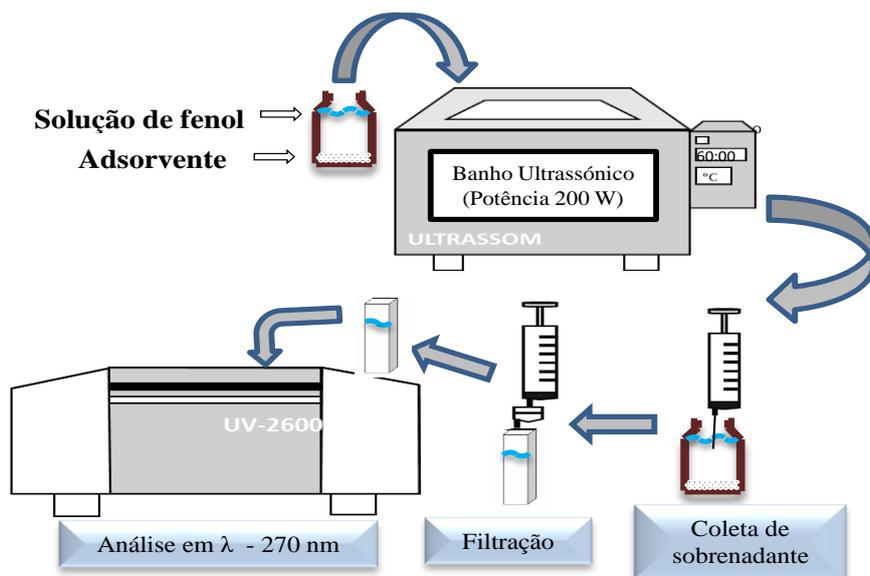
#### 4.1 Metodologia do estudo de adsorção

##### 4.1.1 Determinação e validação da metodologia de análise do fenol

Para determinar a concentração de fenol nas soluções antes e após as adsorções, foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis modelo UV-2600 da marca Shimadzu. Sendo assim, primeiramente foi feita uma varredura de 185 a 800 nm, para verificar o comprimento de onda que o fenol absorve. Após a varredura verificou-se que o comprimento de onda de máxima absorção do fenol é em 270 nm. Em seguida, foram feitas as curvas de calibração nas concentrações de 10 a 100 mg L<sup>-1</sup>. As soluções de fenol (Sigma-Aldrich, 99%) foram preparadas utilizando água ultrapura como solvente.

##### 4.1.2 Cinética de Adsorção

Os experimentos de adsorção de fenol em água foram feitos em um banho ultrassônico (modelo Q5.9/40A, Ultronique) com potência de 200 W e controle de temperatura. As soluções foram preparadas em diferentes concentrações iniciais (250, 500, 750 e 1000 mg L<sup>-1</sup>) com volume total de 10 mL, massa de adsorvente de 0,1 g e tempo de adsorção de 0, 10, 30, 60, 120 e 240 min. Foram realizados experimentos nas temperaturas de 27 e 55±3 °C com o objetivo de verificar onde ocorreria a dessorção do fenol. Na Figura 26, está representado o esquema do processo de adsorção de fenol em banho ultrassônico.



**Figura 26:** Representação do processo e análise de adsorção.

O adsorvente empregado nos experimentos foi a  $\text{SiO}_2$  e a Si-APTES que serviu para a posterior comparação com as sílicas mesoporosas ordenadas SBA-15 sintetizadas neste trabalho. Foi preparado um frasco para cada tempo utilizado na cinética (em duplicata), evitando perturbar o equilíbrio da adsorção com a retirada da amostra do banho ultrassônico. Em seguida as amostras foram coletadas e filtradas (Filtro Nalgon,  $\Phi$   $3\mu\text{m}$ ), sendo diluídas para a concentração de  $100\text{ mg L}^{-1}$ , para poderem ser analisadas dentro da curva de calibração feita no espectrofotômetro UV-Vis.

Modelos de cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram utilizados para descrever os dados experimentais (LAGERGREEN, 1998).

A equação integrada baseada no modelo de Pseudo-primeira ordem, considerando as condições iniciais de  $q = 0$  e  $t = 0$ , é representada na Equação 4.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (4)$$

Dessa forma,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem,  $q_e$  a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$  a quantidade adsorvida ao longo do tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo (min).

A equação integrada baseada no modelo de Pseudo-segunda ordem, considerando as condições iniciais de  $q = 0$  e  $t = 0$ , utilizada neste trabalho é representada na Equação 5:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{k_2 q_e} + k_2 t \quad (5)$$

Onde a constante  $k_2$  é a taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

#### 4.1.3 *Isotermas de adsorção*

As isotermas de adsorção de fenol em ultrassom utilizando como adsorvente Si-APTES, SBA-15/OAP-1 e SBA-15/OAP-4 foram realizadas nas temperaturas de 27 e  $55 \pm 3$  °C, no tempo de equilíbrio de 240 min, nas concentrações de 25, 50, 250, 300, 500, 650, 750, 850 e 1000  $\text{mg L}^{-1}$ . Foram utilizados os modelos matemáticos de Langmuir e de Freundlich para descrever as isotermas de adsorção. O modelo de Langmuir corresponde a uma monocamada e é apresentado na Equação 1.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L \times C_e)} \quad (1)$$

Em que:

$q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de fenol adsorvido por unidade de massa de adsorvente,  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) são constantes de Langmuir relacionadas à capacidade de adsorção e à taxa de adsorção, respectivamente, e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) representa a concentração de equilíbrio do fenol.

O modelo de Freundlich considera múltiplas camadas adsorvidas e heterogeneidade de sítios ativos (RUTHVEN, 1984). A isoterma de adsorção de Freundlich está apresentada na Equação 2.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Em que,  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) está relacionada com a capacidade de adsorção e a constante  $n$  com a intensidade de adsorção.

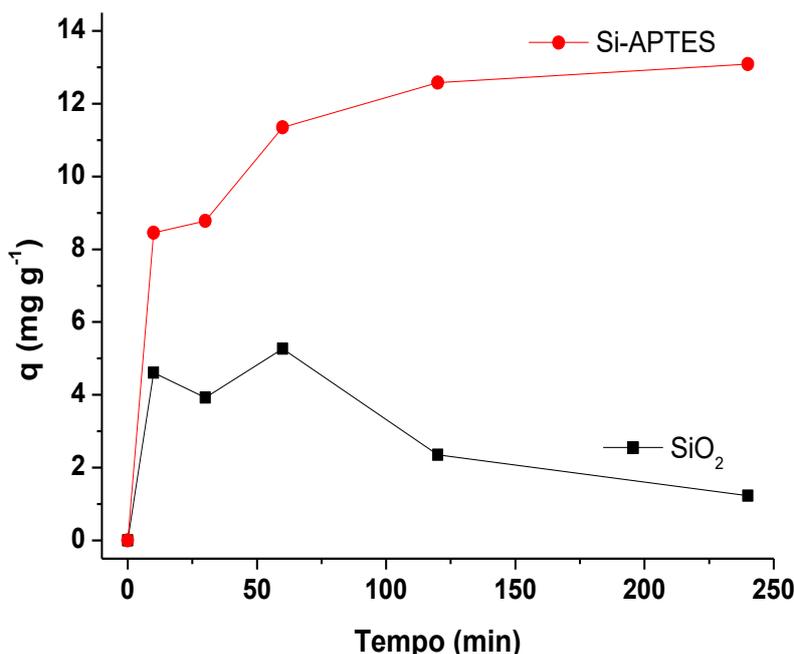
A estimação dos parâmetros dos modelos cinéticos e isotérmicos foi realizada empregando a ferramenta de regressão não linear do Software Statistica® versão 12.5, em que o ajuste dos dados nas curvas escolhidas foi realizado pelo método Quase-Newton para a minimização da função objetivo que leva em consideração o somatório do quadrado dos desvios entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo.

## 4.2 Resultados e Discussão

### 4.2.1 Cinética de Adsorção

Primeiramente foi realizado um experimento de adsorção com a  $\text{SiO}_2$  e com a Si-APTES na concentração de fenol de  $750 \text{ mg L}^{-1}$  a  $55 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , com o intuito de verificar o tempo de equilíbrio e avaliar a melhor sílica para ser aplicada nos testes posteriores.

A Figura 27 apresenta a cinética de adsorção de fenol em  $\text{SiO}_2$  e Si-APTES.



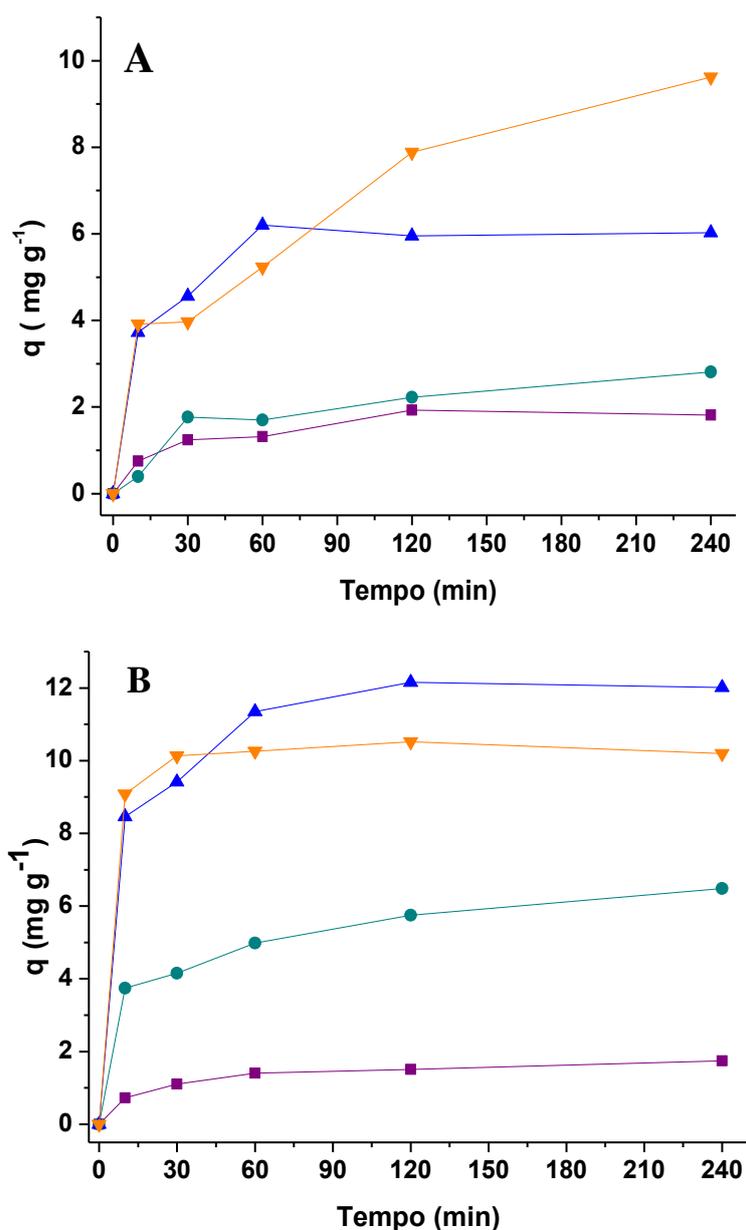
**Figura 27:** Adsorção de fenol utilizando como adsorvente  $\text{SiO}_2$  e Si-APTES na concentração de  $750 \text{ mg L}^{-1}$  a  $55 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nota-se - nesta Figura - que a sílica Si-APTES possui uma capacidade de adsorção maior que a  $\text{SiO}_2$ . Observa-se que, após 4 h a quantidade de fenol adsorvido ( $q_e$ ), foi de aproximadamente 2 e  $13 \text{ mg g}^{-1}$ , para  $\text{SiO}_2$  e Si-APTES, respectivamente. A maior capacidade de adsorção da Si-APTES pode ser explicada devido à hidrofobicidade do material causada pelo grupo propilamina ancorado na superfície da sílica. Consequentemente, há uma maior interação do fenol com o grupo  $\text{NH}_2$  do que com as OH da sílica (ANBIA E AMIRMAHMOODI, 2011).

Após comprovar a maior capacidade de adsorção para a sílica modificada frente à pura (Si-APTES adsorve 6 vezes mais que a sílica  $\text{SiO}_2$ ), os experimentos continuaram somente com a sílica modificada com APTES. Foram realizados

experimentos de adsorção nas concentrações de 250, 500, 750 e 1000 mg L<sup>-1</sup> e nas temperaturas de 27±3 °C e 55±3 °C utilizando como adsorvente a Si-APTES.

Na Figura 28, nota-se, que nos 30 minutos iniciais, a adsorção foi rápida. Isto acontece, pois, na superfície do material, há uma grande quantidade de sítios ativos vazios que favorecem a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Após os minutos iniciais, o número de sítios vazios diminui e começa a ocorrer maior competição das moléculas do fenol pelos sítios restantes, o que dificulta o processo de adsorção.



**Figura 28:** Adsorção de fenol utilizando como adsorvente Si-APTES à 27 °C (A) e 55 °C (B), em diferentes concentrações, onde ■: 250 mg L<sup>-1</sup>, ●: 500 mg L<sup>-1</sup>, ▲: 750 mg L<sup>-1</sup> e ▼: 1000 mg L<sup>-1</sup>.

Na cinética a  $27\pm 3$  °C (Figura 28 A), nota-se que em concentrações até  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , as quantidades adsorvidas no tempo de 240 min são similares; contudo, quando a concentração de fenol é aumentada para 750 e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , a quantidade adsorvida aumenta. No segundo momento, a temperatura do processo de adsorção foi aumentada para  $55\pm 3$  °C (Figura 28 (B)).

Nesta condição experimental verifica-se que com o aumento da concentração até  $750 \text{ mg L}^{-1}$ , a quantidade adsorvida aumentou, entretanto na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , a quantidade adsorvida diminuiu em comparação à concentração de  $750 \text{ mg L}^{-1}$ . Isso pode ter ocorrido devido às condições utilizadas nesses experimentos (alta concentração e alta temperatura) em que pode estar ocorrendo a dessorção do fenol. Em comparação aos experimentos realizados nas temperaturas de 27 e  $55\pm 3$  °C, observa-se que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção somente nas concentrações intermediárias de 500 e  $750 \text{ mg L}^{-1}$ . A Tabela 11 apresenta os resultados da quantidade adsorvida de fenol no equilíbrio (240 min) nas temperaturas de 27 °C e  $55\pm 3$  °C.

**Tabela 11:** Quantidade adsorvida de fenol em diferentes concentrações e temperaturas utilizando a Si-APTES.

Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )	
	27 °C	55 °C
250	1,82	1,75
500	2,81	6,50
750	6,03	12,00
1000	9,62	10,19

\*Os desvios experimentais em todas as condições foram menores que 0,1.

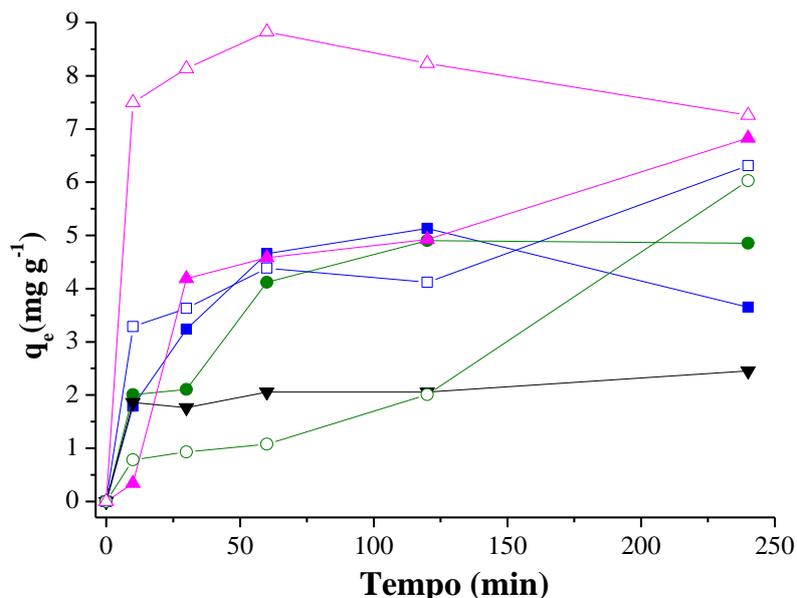
Analisando a Tabela 11, percebe-se que - nos experimentos realizados a  $27\pm 3$  °C - conforme aumenta a concentração de fenol na solução, a quantidade adsorvida também aumenta. Para a temperatura de  $55\pm 3$  °C, ocorre essa tendência até a concentração de  $750 \text{ mg L}^{-1}$ . Todavia, pode-se afirmar que o processo de adsorção realizado na temperatura de 55 °C foi mais eficiente, aumentando a capacidade de adsorção e a velocidade de adsorção nos sítios vazios. Segundo NASCIMENTO *et al.*, (2014), um aumento na temperatura causa um aumento na velocidade de difusão das moléculas do soluto, provocando, assim, uma melhoria na capacidade de adsorção do adsorvente.

Os modelos matemáticos avaliados para descrever os dados obtidos nas cinéticas nas temperaturas de 27 e 55 °C estão apresentados na Tabela 12. Esta Tabela também apresenta os valores calculados das constantes cinéticas de primeira e de segunda ordem,  $k_1$  e  $k_2$ , respectivamente e do  $R^2$ . Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem não descrevem bem os resultados experimentais, como é apresentado na Tabela 12, através do coeficiente de correlação ( $R^2$ ). Todavia o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou uma boa correlação linear em ambas as temperaturas, em que os dados experimentais se ajustaram bem. É possível verificar que houve um bom ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados em função de o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) apresentar valores próximos a 1 (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Segundo HO (2006), este modelo se ajusta bem ao processo de adsorção química, envolvendo fortes interações entre o adsorvato e o adsorvente, como por exemplo, ligações de hidrogênio.

**Tabela 12:** Parâmetros cinéticos de adsorção de fenol utilizando a Si-APTES nas temperaturas de 27 e 55 °C.

T (°C)	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Modelo Pseudo-Primeira ordem		Modelo Pseudo-Segunda ordem	
		k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
27	250	0,47	0,899	5,62	0,986
	500	0,85	0,846	7,46	0,964
	750	1,65	0,992	0,85	0,999
	1000	2,81	0,898	2,17	0,968
55	250	0,20	0,869	7,41	0,991
	500	1,48	0,973	1,74	0,992
	750	2,19	0,996	0,35	0,999
	1000	0,36	0,741	0,11	0,997

Além dos experimentos realizados com a sílica Si-APTES, também foram realizados testes cinéticos com a sílica mesoporosa SBA-15 pura e as SBA-15 modificadas, para verificar as melhores condições do equilíbrio de adsorção das amostras. A Figura 29 apresenta os resultados obtidos.



**Figura 29:** Cinética de adsorção na temperatura de 55 °C, concentração de 750 mg L<sup>-1</sup> utilizando diferentes sílicas, onde: ▼: SBA-15, ■: SBA-15/EAP-1, ●: SBA-15/EAP-2, ▲: SBA-15/EAP-4, □: SBA-15/OAP-1, ○: SBA-15/OAP-2, △: SBA-15/OAP-4.

A primeira evidência que se pode observar na cinética de adsorção é que após a modificação dos materiais com amina, a capacidade de adsorção dos materiais aumenta consideravelmente. Nota-se para a SBA-15 uma capacidade máxima de adsorção de 2 mg g<sup>-1</sup>, entrando em equilíbrio rapidamente, diferente das sílicas modificadas. A maior capacidade de adsorção foi das sílicas SBA-15/EAP-4 e SBA-15/OAP-4, a qual pode ser explicada devida à maior quantidade do grupo NH<sub>2</sub> presente na superfície da sílica. Além disso, verifica-se que as sílicas sintetizadas pelo método *one-pot* apresentam resultados melhores que as sílicas modificadas por enxerto, pois este método permite a modificação das superfícies dos materiais mesoporosos em um único passo, permitindo uma cobertura superficial mais elevada e mais homogênea. Ao mesmo tempo, acredita-se que a estabilidade dos materiais modificados por enxerto não é tão boa quanto à dos materiais preparados pelo método *one-pot* (CHONG e ZHAO, 2003).

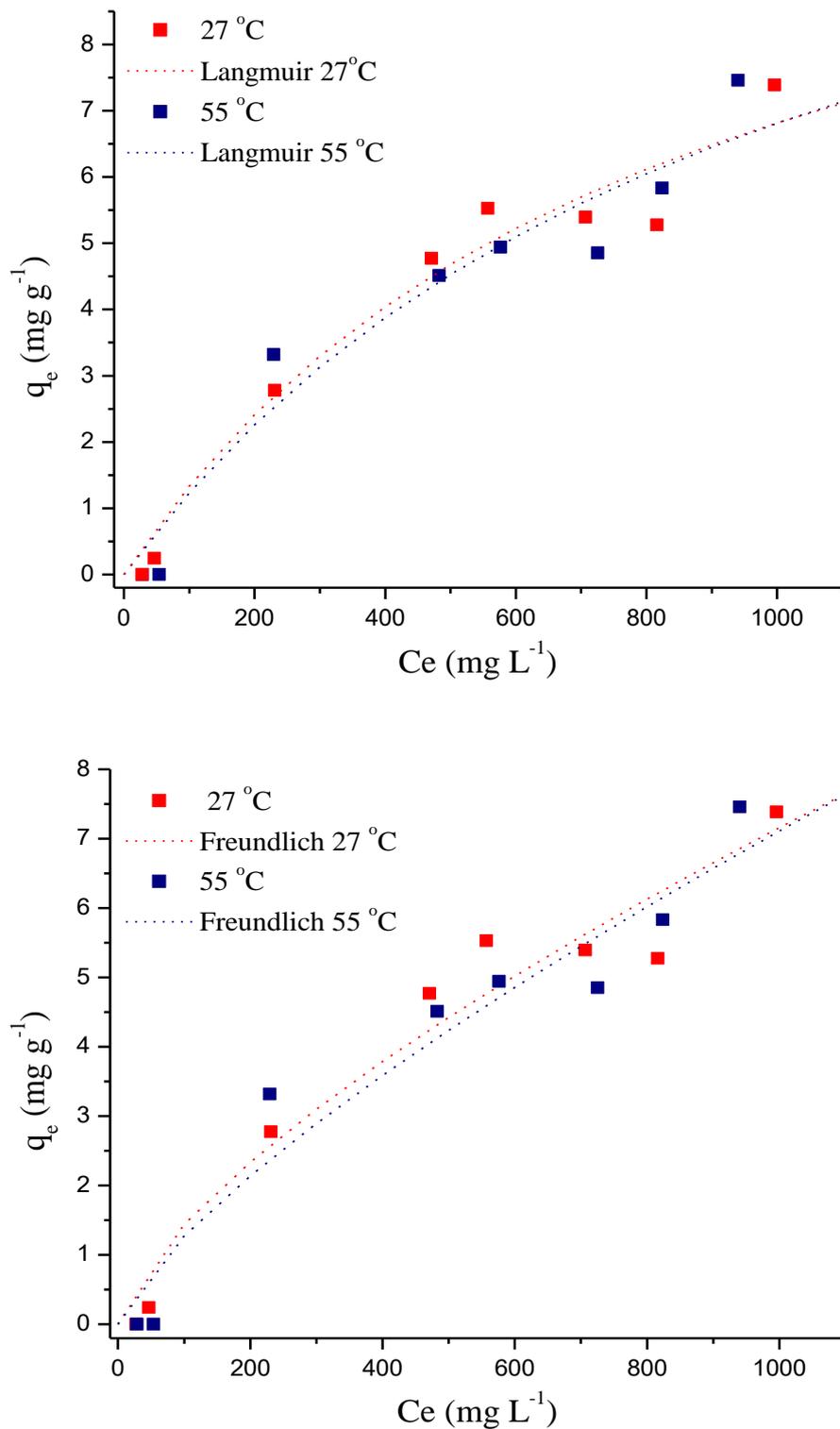
#### 4.2.2 Isotermas de Adsorção

Os parâmetros das isotermas de adsorção de fenol, aplicando os modelos de Langmuir e de Freundlich, são apresentadas na Tabela 13. Foram utilizadas as sílicas com melhores condições: Si-APTES, SBA-15/OAP-1 e SBA-15/OAP-4.

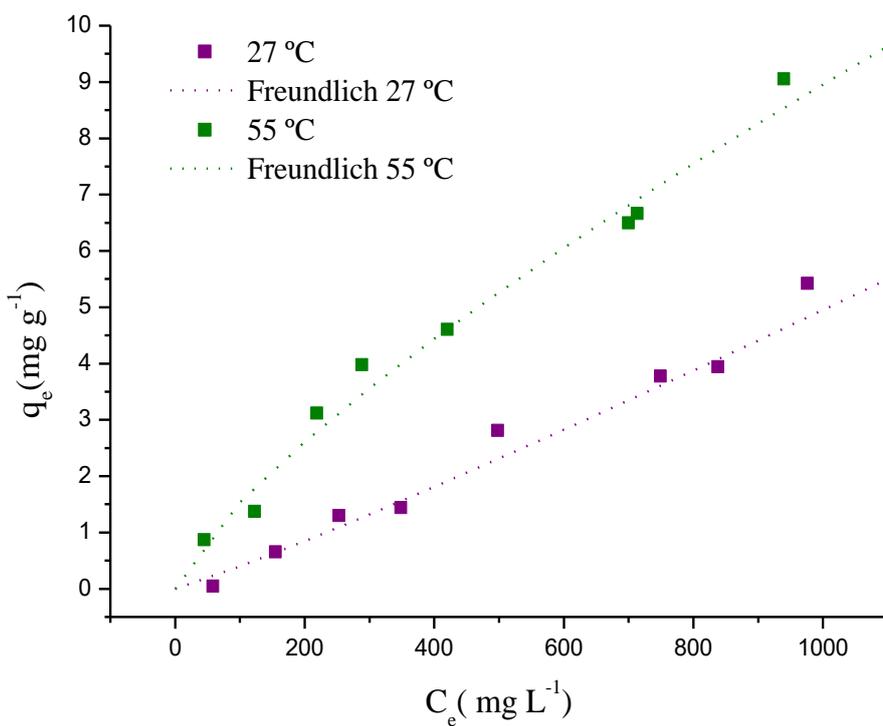
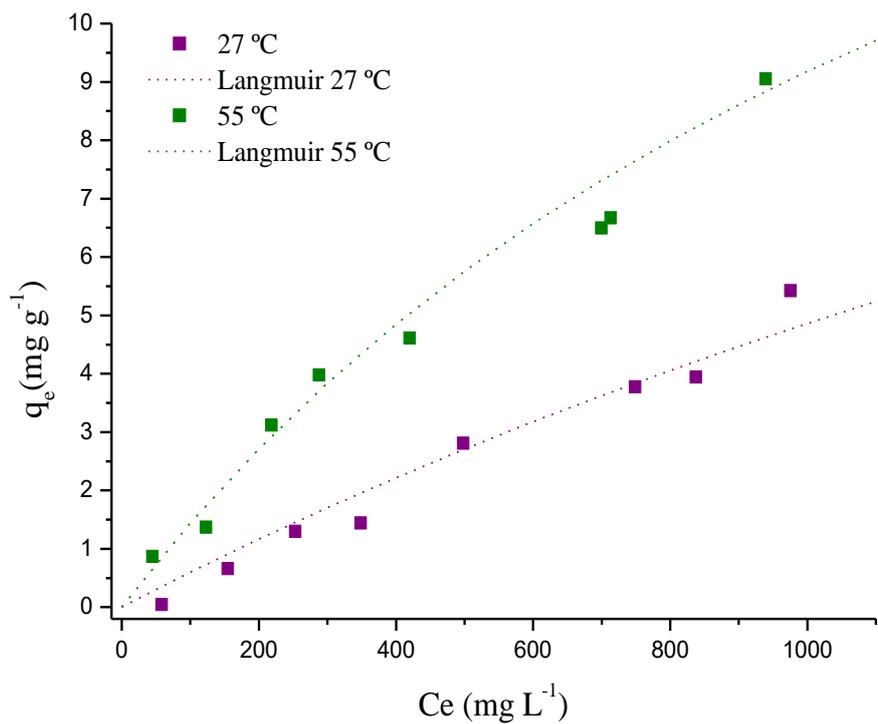
**Tabela 13:** Parâmetros das isotermas de adsorção de fenol na Si-APTES, SBA-15/OAP-1 e SBA-15/OAP-4.

Amostras		Langmuir		Freundlich		
		27 °C	55 °C	27 °C	55 °C	
Si-APTES	$K_L$	0,0012	0,001	$K_F$	0,06	0,04
	$q_m$	12,56	13,72	n	1,44	1,34
	$R^2$	0,98	0,97	$R^2$	0,97	0,96
SBA-15/OAP-1	$K_L$	0,0003	0,0007	$K_F$	0,003	0,045
	$q_m$	22,65	23,55	n	0,92	1,31
	$R^2$	0,98	0,99	$R^2$	0,98	0,99
SBA-15/OAP-4	$K_L$	0,0004	0,0003	$K_F$	0,005	0,005
	$q_m$	22,48	36,23	n	0,97	1,08
	$R^2$	0,92	0,98	$R^2$	0,93	0,99

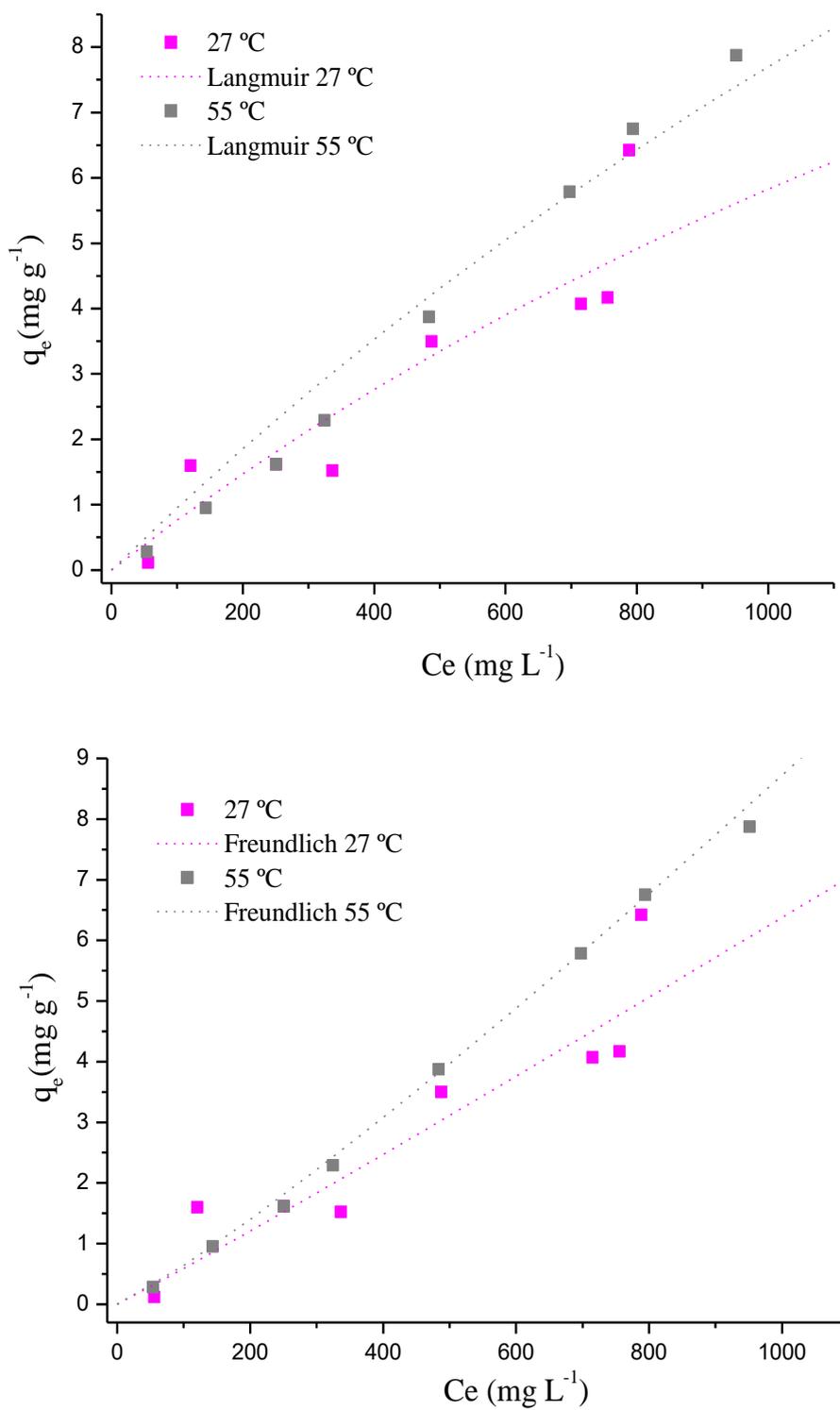
De acordo com o modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) foi estimada em 12,56 e 13,72 mg g<sup>-1</sup>, 22,65 e 23,55 mg g<sup>-1</sup> e 22,48 e 36,23 mg g<sup>-1</sup>, para as temperaturas de 27 e de 55 °C, respectivamente. As Figura 30, 31 e 32 apresentam os resultados experimentais das isotermas de adsorção de fenol em Si-APTES, SBA-15/OAP-1 e SBA-15/OAP-4, bem como, os ajustes dos modelos de Langmuir e de Freundlich para as temperaturas de 27 e 55 °C. A capacidade de adsorção ( $q_e$ ) aumentou com o aumento da concentração inicial de fenol e avalia-se que os dados experimentais não alcançaram o equilíbrio ou uma capacidade de adsorção máxima nas concentrações estudadas. Todavia, analisando os resultados descritos na Tabela 13 e nas isotermas de adsorção, o modelo que se ajusta melhor às isotermas experimentais é o de Langmuir, que descreve uma adsorção em monocamada, admitindo que as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios e que cada sítio do adsorvente é capaz de interagir apenas com uma molécula do adsorvato.



**Figura 30:** Isotermas de adsorção de fenol sobre o adsorvente Si-APTES, nos modelos de Langmuir e de Freundlich.



**Figura 31:** Isotermas de adsorção de fenol sobre o adsorvente SBA-15/OAP-1, nos modelos de Langmuir e de Freundlich.



**Figura 32:** Isotermas de adsorção de fenol sobre o adsorvente SBA-15/OAP-4, nos modelos de Langmuir e de Freundlich.

### **4.3 Conclusão Parcial**

Por meio dos resultados da cinética de adsorção, foi comprovado que as sílicas modificadas com APTES apresentam resultados promissores no processo de adsorção de fenol, principalmente, para concentrações maiores. Na concentração de  $750 \text{ mg L}^{-1}$  a  $55 \text{ °C}$ , foi possível obter o melhor resultado de adsorção de fenol, de  $13 \text{ mg g}^{-1}$ , para a sílica xerogel Si-APTES. Para os testes cinéticos com as sílicas SBA-15, foram escolhidas as melhores condições obtidas nos experimentos com a sílica Si-APTES e foram obtidos resultados de adsorção de fenol entre 2 e  $7,5 \text{ mg g}^{-1}$ . O processo de adsorção nas sílicas mesoporosas foi bem representado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, como pode ser avaliado na Tabela 12.

Posteriormente, para realizar as isotermas de adsorção, foram utilizadas as sílicas SBA-15/OAP-1 e SBA-15/OAP-4 visto que apresentaram o melhor resultado de área superficial e de quantidade de amina presente na superfície da sílica respectivamente. A isoterma de Langmuir foi a que melhor descreveu os dados de equilíbrio de adsorção do fenol sobre as sílicas estudadas.

## Capítulo 5

### 5. CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

#### 5.1 Conclusões

O trabalho avaliou as características e o comportamento da síntese e modificação da sílica com APTES com o objetivo de verificar seu potencial para ser utilizada como adsorvente no processo de remoção de fenol. A análise dos resultados permitiu chegar às seguintes conclusões:

- Foi obtida a sílica SBA-15 hexagonal a partir da reação do copolímero pluronic 123 em meio ácido, sendo confirmada pelas análises de adsorção/dessorção de  $N_2$  e DRX com os três picos característicos da rede hexagonal da SBA-15 (100, 110, 200);
- A modificação com grupo amina APTES na sílica mesoporosa desordenada e ordenada foi realizada com sucesso, sendo confirmada pelas análises de CHN, FTIR, TGA,  $pH_{PCZ}$ . Verificou-se também através da MEV e da MET, que a modificação na superfície da sílica não alterou a morfologia e a estrutura dos materiais;
- O método de modificação *one-pot* foi mais eficiente, sendo um método que permitiu uma redução de tempo e de solventes, tendo uma incorporação mais homogênea do APTES na superfície da sílica SBA-15;
- A modificação da superfície da sílica com o grupamento amina gerou um aumento na capacidade de adsorção de fenol, que foi ocasionado devido à maior interação do fenol com o grupo  $NH_2$ ;
- O aumento na temperatura do processo de adsorção de fenol causa um aumento na velocidade de difusão das moléculas;
- Na determinação dos parâmetros cinéticos a Si-APTES seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem, confirmado pelos altos valores dos coeficientes de correlação. Os resultados de equilíbrio de adsorção comprovaram um bom ajuste ao modelo de Langmuir para as sílicas Si-APTES e SBA-15/OAP-2 e SBA-15/OAP-4.

*5.2 Sugestões para trabalhos futuros*

- Sintetizar e modificar as sílicas mesoporosas por irradiação micro-ondas;
- Sintetizar e modificar as sílicas mesoporosas com fluido supercrítico;
- Utilizar as sílicas mesoporosas para adsorção de CO<sub>2</sub>.
- Aplicar outros modelos cinéticos, como o modelo de difusão de intrapartícula;
- Aplicar outros modelos de isotermas.

## Capítulo 6

### 6. REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, O.; AMINB N.K.; EL-ASHTOUKHYB E-S.Z. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 163, p. 711–716, 2009.
- ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.G.; LEBEL, N.A.; STEVES. Química Orgânica, 2 ed, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978.
- ANBIA M.; AMIRMAHMOODI S. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using functionalized SBA-15 as a nano-sorbent, *Scientia Iranica Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering*, 18, p. 446–452, 2011.
- ANBIA M.; KHOSHBOOEI S. Functionalized magnetic MCM-48 nanoporous silica by cyanuric chloride for removal of chlorophenol and bromophenol from aqueous media, *Journal of Nanostructure Chemistry*, 5, p. 139–146, 2015
- ANBIA M.; LASHGARI M. Synthesis of amino-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of chlorophenols from aqueous media, *Chemical Engineering Journal*, 150, p. 555–560, 2009.
- ANDAS, J.; ADAM, F.; RAHMAN, I. A. Sol-gel derived mesoporous cobalt silica catalyst: Synthesis, characterization and its activity in the oxidation of phenol, *Applied Surface Science*, p. 315, 154-162, 2014.
- ANWANDER, R. S. Surface organometallic chemistry at periodic mesoporous silica, *Chemical Materials*, 13, p. 4419-4438, 2001.
- BAJAJ, M.; GALLERT, C.; WINTER, J. Biodegradation of high phenol containing synthetic wastewater by an aerobic fixed bed reactor, *Bioresource Technology*, 99, p. 8376 - 8381. 2008.
- BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; GALVÃO, L. P. F. C.; SILVA, E. F. B.; SANTOS, A. G. D.; LUZ JR, G. E.; FERNANDES JR, V. J. Carbon dioxide adsorption over DIPA functionalized MCM-41 and SBA-15 molecular sieves. *Journal Thermal Analysis Calorimetry*, 106, p. 779-782, 2011.

- BARREDO-DAMAS, S.; ALCAINA-MIRANDA, M. I.; BES-PIÁ, A.; IBORRA-CLAR, M. I.; IBORRA-CLAR, A.; MENDOZA-ROCA. Ceramic membrane behavior in têxtil e wastewater ultrafiltration, *Desalination*, 250, p. 623-628, 2010.
- BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKERT, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *Journal of the American Chemical Society*, 114, p. 10834-10843, 1992.
- BENAMOR T.; VIDAL L.; LEBEAU B.; MARICHAL C. Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica, *Microporous and Mesoporous Materials*, 153, p. 100–114, 2012.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, p. 309, 1938.
- BUSCA, G.; BARARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *Journal of Hazardous Materials*, 160, p. 265–288, 2008.
- CAETANO, M.; VALDERRAMA, C.; FARRAN, A.; CORTINA, J. L. Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins, *Journal of Colloid and Interface Science*, 338, p. 402–409, 2009.
- CANCK, E.; ASCOOP, I.; SAYARI, A.; VAN DER VOORT, P. Periodic mesoporous organosilicas functionalized with a wide variety of amines for CO<sub>2</sub> adsorption. *Physical Chemistry*, 15, p. 9792 - 9799, 2013
- CELER, E. B.; JARONIEC, M. Temperature-Programmed Microwave-Assisted Synthesis of SBA-15 Ordered Mesoporous Silica, *Journal American Chemical Society*, 128, p. 14408-14414, 2006.
- CHONG A. S. M.; ZHAO X.S. Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials, *Journal Physical Chemistry*, 107, p. 12650-12657, 2003.

- CIOLA, R. Fundamentos da catálise, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 20/1986, Brasil.
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 430/2011, Brasil.
- CORRES M. A.; ZUBITUR M.; CORTAZAR M.; MÚGICA A. Thermal and thermooxidative degradation of poly (hydroxy ether of bisphenol A) studied by TGA/FTIR and TGA/MS», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, p. 407–416, 2011.
- DANG, Q.; LUO, Z.; ZHANG, J.; WANG, J.; CHEN, W.; YANG, Y. Experimental study on bio-oil upgrading over Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 catalyst in supercritical ethanol, *Fuel*, 103, p. 683–692, 2013.
- DASTKHOON M.; GHAEDI M.; ASFARAM A.; GOUDARZI A.; LANGROODI S. M.; TYAGI I.; AGARWAL S.; GUPTA V. K. Ultrasound assisted adsorption of malachite green dye onto ZnS:Cu-NPAC: Equilibrium isotherms and kinetic studies – Response surface optimization, *Separation and Purification Technology*, 156, p. 780-788, 2015.
- DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants, *Journal of Physical and Chemical Reference*, 30, p. 187-439, 2001.
- DOADRIO, A. L.; SANCHEZ-MONTERO, J. M.; DOADRIO, J. C.; SALINAS, A. J.; VALLET-REGÍ, M. A molecular model to explain the controlled release from SBA-15 functionalized with APTES, *Microporous and Mesoporous Materials*, 195, p. 43-49, 2014.
- DUDARKO O. A.; GUNATHILAKE C.; SLIESARENKO V. V.; ZUBA Y. L.; JARONIEC M. Microwave-assisted and conventional hydrothermal synthesis of ordered mesoporous silicas with P-containing functionalities, *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, p. 1-19, 2014.
- FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162, p. 616-645, 2009.

- FIA, F. R. L.; MATOS, A. T.; BORGES, A. C.; MOREIRA, D. A.; FIA, R.; JUNIOR, V. E. Remoção de compostos fenólicos em reatores anaeróbios de leito fixo com diferentes materiais suporte. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 14, p.1079–1086, 2010.
- FREDDY K. Ordered Nanoporous Materials; Synthesis, Characterization and Functionalizations Methods. Chemistry Department Laval University, Quebec, Canada, 2006. Disponível em: <<http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html>>. Acesso em 18/10/2016.
- FUKAYA, N.; YAMASHITA, H.; HAGA, H.; TSUCHIMOTO, T.; ONOZAWA, S.; SAKAKURA, T.; YASUDA, H. Microwave-assisted organic functionalization of silica surfaces: Effect of selectively heating silylating agents, *Journal of Organometallic Chemistry*, 696, p. 825-828, 2011.
- HANIF A.; DASGUPTA S.; NANOTI A. High temperature CO<sub>2</sub> adsorption by mesoporous silica supported magnesium aluminum mixed oxide, *Chemical Engineering Journal*, p. 703 – 710, 2015.
- HANK, D.; AZI, Z.; AIT HOCINE, S.; CHAALAL, O.; HELLAL, A. Optimization of phenol adsorption onto bentonite by factorial design methodology, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, p. 2256–2263, 2014.
- HOFFMANN F.; CORNELIUS M.; MORELL J.; FROBA M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, p. 3216-3251, 2006.
- HU, J.; ZHAO, H.; WANG, J.; ZHOU, L.; LIU, H. CO<sub>2</sub> Capture by the Amine-modified Mesoporous Materials, *Acta Physico-chimica sinica*, 23, p. 6, 2007.
- HUANG, J.; ZHOU, X.; HUANG, K.; LIU, S.; LUO, Q.; XU, M. Adsorption behavior, thermodynamics, and mechanism of phenol on polymeric adsorbents with amide group in cyclohexane, *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, p. 10–18, 2007.
- HUSSAIN, M.; FINO, D.; RUSSO, N. Development of modified KIT-6 and SBA-15-spherical supported Rh catalysts for N<sub>2</sub>O abatement: From powder to monolith supported catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 238, p. 198, 2014.

- HUO, Q.; LEON, R.; PETROFF, P. M.; STUCKY, G. D., Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array. *Science*, New Series, 268, P. 1324-1327, 1995.
- JIA, Q.; LUA, A. C. Effects of pyrolysis conditions on the physical characteristics of oil-palm-shell activated carbons used in aqueous phase phenol adsorption, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83, p. 175–179, 2008.
- LANDI, M.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V. Influence of ultrasound on phenol removal by adsorption on granular activated carbon, *Desalination and Water Treatment*, 23, p. 181–186, 2010.
- LIMA, J. D. F. Obtenção de sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16 com poros grandes, Trabalho de conclusão de Curso, Departamento de Engenharia Química/UFC, Fortaleza, CE, Brasil, 2010.
- LIN, D. H.; JIANG, Y. X.; WANG, Y.; SUN S. G. Silver nanoparticles confined in SBA-15 mesoporous silica and the application as a sensor for detecting hydrogen peroxide, *Journal Nanomaterials*, p. 1-10, 2008.
- LU B.; KAWAMOTO K. A novel approach for synthesizing ordered mesoporous silica SBA-15, *Materials Research Bulletin*, 47, p. 1301-1305, 2012.
- MAHVI, A. H.; MALEK, A.; ALIMOHAMADI, M.; GHASRI, A. Photooxidation of phenol in aqueous solution: Toxicity of intermediates, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, p. 79–82, 2007
- MAJDA, D.; NAPRUSZEWSKA, B.D.; ZIMOWSKA, M.; MAKOWSKI, W. Porosity of SBA-15 after functionalization of the surface with aminosilanes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, p. 98-106, 2016.
- MAJOUL, S.; BESSAÏS, A. S. Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. *Applied Surface Science*, 331, p. 388–391, 2015
- MALEKI, A.; MAHVI, A.H.; MESDAGHINIA, A.; NADDAFI, K. Degradation and toxicity reduction of phenol by ultrasound waves, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 21, p. 33–38, 2007.
- MARCZEWSKA, A.; ZIENKIEWICZ-STRZALKA, M.; SKRZYPCZYNSKA, K.; SWIATKOWSKI, A.; KUSMIEREK K. Evaluation of the SBA-15 materials ability

- to accumulation of 4-chlorophenol on carbon paste electrode, *Adsorption*, 22, p. 801–812, 2016.
- MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR M. J. O efeito do ultra-som em reações químicas. *Química Nova*, 23, p. 251-256, 2000.
- MASON T. J.; JOYCE E.; PHULL S. S.; LORIMER J. P. Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, p. 319-323, 2003.
- MELÉNDEZ-ORTIZ H. I.; PUENTE-URBINA B.; CASTRUITA-DE LEON G.; MATA-PADILLA J. M.; GARCÍA-URIOSTEGUI L. Synthesis of spherical SBA-15 mesoporous silica. Influence of reaction conditions on the structural order and stability, *Ceramics International*, 42, p. 7564–7570, 2016.
- MEULLEMIESTRE A.; PETITCOLAS E.; MAACHE-REZZOUG Z.; CHEMAT F.; REZZOUG S. A. Impact of ultrasound on solid-liquid extraction of phenolic compounds from maritime pine sawdust waste. Kinetics, optimization and large scale experiments, *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, p. 230-239, 2016.
- MEYNEN, V.; COLL, P.; VANSAT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 125, p. 170-223, 2009.
- MILENKOVIC D. D.; BOJIC, A. L. J.; VELJKOVIC V. B. Ultrasound-assisted adsorption of 4-dodecylbenzene sulfonate from aqueous solutions by corn cob activated carbon, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, p. 955–962, 2013.
- MORALES V.; IDSO M.N.; BALABASQUER M.; CHMELKA B.; GARCÍA-MUÑOZ R. A. Correlating Surface-Functionalization of Mesoporous Silica with Adsorption and Release of Pharmaceutical Guest Species, *Journal Physical Chemistry C*, 120, p. 16887–16898, 2016.
- NADAVALA, S.K.; SWAYAMPKULA, K.; BODDU, V.M.; ABBURI, K. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan–calcium alginate blended beads, *Journal of Hazardous Materials*, 162, p. 482–489, 2009.
- NASCIMENTO, A. R.; FIGUEREDO, G. P.; RODRIGUES, G.; MELO, M. A. F.; SOUZA, M. J. B.; MELO, D. M. A. Síntese e caracterização de materiais

- mesoporosos modificados com níquel para a captura de CO<sub>2</sub>, *Cerâmica*, 60, p. 482-489, 2014 (a).
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL C. B.; MELO D. Q.; RAULINO G. S. C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza-CE, 2014.
- NG, Y. S.; JAYAKUMAR, N. S.; HASHIM, M. A. Behavior of hydrophobic ionic liquids as liquid membranes on phenol removal: Experimental study and optimization, *Desalination*, 278, p. 250–258, 2011.
- NIU X.; ZHOU X.; LV Z.; GAO Y.; ZHANG J.; WANG H. Enhanced release of baicalin from ordered onepot-synthesised amine-functionalised mesoporous SBA-15 silica, *Materials Research Innovations*, 20, p. 151-155, 2016.
- OLIVEIRA, P. H. R. Fenol, Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos, *Revista Virtual Química*, 7, p. 1579-1593, 2015.
- PARFENOV, V. A.; PONOMARENKO, I. V.; ZHARKOV, S. M.; KIRIK, S. D. Controlling the Microporosity of SBA-15 Silicate Material by Background Salt Solution, *Glass Physics and Chemistry*, 40, p. 69-78, 2014.
- PARVIN, M. N.; JIN, H.; ANSARI, M. B.; OH, S.; PARK S. Imidazolium chloride immobilized SBA-15 as a heterogenized organocatalyst for solvent free Knoevenagel condensation using microwave, *Applied Catalysis A: General*, 413, p. 205– 212, 2012.
- PASQUALI, R. C.; CHIAPPETTA, D. A.; BREGNI, C. Los Copolímeros en Bloques Anfífilicos y sus Aplicaciones Farmacéuticas, *Acta Farmacéutica Bonaerense*, 24, p. 610, 2005.
- PERDIGOTO, M. N.; MARTINS, R. C.; ROCHA, N.; QUINA, M. J.; GANDOFFERREIRA, L.; PATRÍCIO, R.; DURÃES, L. Application of Hydrophobic Silica Based Aerogels and Xerogels for Removal of Toxic Organic Compounds from Aqueous Solutions, *Colloid Interface Science*, 380, p. 134–140, 2012.
- PEREIRA C.; BIERNACKI K.; REBELO S. L. H.; MAGALHÃES A. L.; CARVALHO A. P.; PIRES J.; FREIRE C. Designing heterogeneous oxovanadium and copper acetylacetonate catalysts: Effect of covalent immobilisation in epoxidation and aziridination reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 312, p. 53-64, 2009.

- PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos, *Revista Eletrônica de Recursos Hídricos*, 1, p. 20-36, 2004.
- PERUCH B. M. G, Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 1997.
- PIREZ, C.; Wilson, K.; Lee A. F. An energy-efficient route to the rapid synthesis of organically-modified SBA-15 via ultrasonic template removal, *Green Chemistry*, 16, p. 197–202, 2014.
- PÓVOAS P. L. S. T. Nanopartículas de sílica da família SBAn: Síntese, funcionalização, caracterização e efeito da morfologia na adsorção de lipase. Dissertação de Mestrado, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, BH, 2014.
- QIN, G.; YAO Y.; WEI W.; ZHANG, T. Preparation of hydrophobic granular silica aerogels and adsorption of phenol from water, *Applied Surface Science*, 280, p. 806–811, 2013.
- RAMAN, K.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, C. J. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas, *Chemistry of Materials*, 8, p. 1682-1701, 1996.
- RAHMAN, I. A.; JAFARZADEH, M.; SIPAUT, C. S. Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES), *Ceramics International*, v. 35, p. 1883-1888, 2009.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. University of Illinois, Chicago. 2004.
- RITTER, H.; NIEMINEN, M.; KARPPINEN, M.; BRÜHWILLER, D. A comparative study of the functionalization of mesoporous silica MCM-41 by deposition of 3-aminopropyltrimethoxysilane from toluene and from the vapor phase, *Microporous and Mesoporous Materials*, 121, p. 79-83, 2009.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. 2ª ed. San Diego, CA: Academic press, 2014.

- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption processes. Wiley, 1984.
- SALLEH, N. F. M.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; NORDIN, S. N.; KAMARUDIN, N. H. N.; EFFENDI, J. Amine modified mesostructured silica nano particles enhanced adsorption of phenol, *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, 6, p. 1–6, 2015.
- SAYARI, A.; YANG, Y.; KRUK, M.; JAVORIEC, M.; Expanding the pore size of MCM-41 silicas: use of amines as expanders in direct synthesis and postsynthesis procedures, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, p. 3651-3658, 1999.
- SCHEER, A. P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, Campinas, Brasil, 2002.
- SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2011.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Princípios de análise instrumental. 5 ed, Porto Alegre, Bookmam, 2002.
- SLOSARCZYK, A.; BARELKOWSKI, M.; NIEMIER, S.; JAKUBOWSKA, P. Synthesis and characterization of silica aerogel/carbon microfibers nanocomposites dried in supercritical and ambient pressure, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 76, p. 227-232, 2015.
- SOUSA, A. Materiais mesoporosos ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas, Dissertação de Mestrado, Comissão Nacional de Energia Nuclear, BH, Brasil, 2006.
- SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA M. C. M.; FÁVERE V. T. Adsorção de oxianions pelo sal de quitosana, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15, p. 218-223, 2005.
- SRIVASTAVA P.; GOYAL S.; TAYADE R. Ultrasound-assisted adsorption of reactive blue 21 dye on tio<sub>2</sub> in the presence of some rare earths (la, ce, pr & gd), *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, p. 9999, 2013.
- STUART, B. Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications. Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- SZCZODROWSKI K.; PRÉLOT B.; LANTENOIS S.; DOUILLARD J-M.; ZAJAC J. Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-

- doped mesoporous SBA-15, *Microporous and Mesoporous Materials*, 124, p. 84–93, 2009.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Application Chemical*, p. 1-19, 2015.
- THOMPSON, L. H.; DORAISWAMY, L. K.; Sonochemistry: Science and Engineering, *Industrial e Engineering Chemistry Research*, 38, p. 1215–1248, 1999.
- TITUS, E.; KALKAR, A. K.; GAIKAR, V. G. Equilibrium Studies of Adsorption of Amino Acids on NAZSM-5 zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 223, p. 55-61, 2003.
- TOUFAILY, J.; KOUBAISSY, B.; KAFROUNY, L.; HAMAD, H.; MAGNOUX, P.; GHANNAM, L.; KAROUT, A.; HAZIMEH, H.; NEMRA, G.; HAMIEH, M.; AJOUZ N.; HAMIEH T. Functionalization of SBA-15 materials for the adsorption of phenols from aqueous solution, *Central European Journal of Engineering*, 1, p. 126-134, 2013.
- VILARRASA-GARCÍA, E.; CECILIA J. A.; SANTOS S. M. L.; CAVALCANTE JR. C. L.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ J.; AZEVEDO D. C. S.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E. CO<sub>2</sub> adsorption on APTES functionalized mesocellular foams obtained from mesoporous silicas, *Microporous and Mesoporous Materials*, 187, p.125-134, 2014.
- VILARRASA-GARCÍA, E.; CECILIA J. A.; BASTOS-NETO M.; CAVALCANTE JR C. L.; AZEVEDO D. C. S.; RODRIGUEZ-CASTELLÓN E. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption separation process using pore expanded mesoporous silicas functionalized by APTES grafting, *Adsorption*, 21, p.565-575, 2015.
- VUNAIN, E.; OPEMBE, N. N.; JALAMA, K.; MISHRA, A. K.; MEIJBOOM, R. Thermal stability of amine-functionalized MCM-41 in different atmospheres, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, p. 1487–1496, 2014.

- WANG, X.; LU, M.; WANG, H.; PEI, Y.; RAO, H.; DU, X. Three-dimensional graphene aerogels-mesoporous silica frameworks for superior adsorption capability of phenols, *Separation and Purification Technology*, 153, p. 7-13, 2015.
- WILLIAMS, A. R. Phonophoresis: evaluation using three topical anaesthetics. *Ultrasonics*, 28, 137-141, 1990.
- YILMAZ, M. S.; PISKIN, S. Evaluation of novel synthesis of ordered SBA-15 mesoporous silica from gold mine tailings slurry by experimental design, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 46, p. 176-182, 2014.
- ZARABADI-POOR, A.; BADIOEI, A. A.; YOUSEFI, J.; BARROSO-FLORES, Selective optical sensing of Hg (II) in aqueous media by H-acid/SBA-15: a combined experimental and theoretical study, *Journal Physical Chemistry C*, 117, p. 9281–9289, 2013.
- ZELENAK, V.; HALAMOVA, D.; GABEROVA, L.; BLOCH E.; LLEWELLYN P. Amine-modified SBA-12 mesoporous silica for carbon dioxide capture: Effect of amine basicity on sorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, p. 358–364, 2008.
- ZENGIN H.; ERKAN B. Adsorption of acids and bases from aqueous solutions onto silicon dioxide particles, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 978–985, 2009.
- ZHANG, X., DUAN, S., XU, X., XU, S., ZHOU, C. Electrochemical behavior and simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at a functionalized SBA-15 mesoporous silica modified carbon paste electrode, *Electrochimica Acta*, 56, p. 1981–1987, 2011.
- ZHAO L.; LI J.; SUI D.; WANG Y. Highly selective fluorescence chemosensors based on functionalized SBA-15 for detection of Ag<sup>+</sup> in aqueous media, *Sensors and Actuators B*, 242, p.1043–1049, 2017.
- ZHAO, D. Y.; FENG, J. L.; HUO, Q. S.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, 279, p. 548-552, 1998.
- ZIARANI, G. M.; BADIOEI, A.; MOUSAVI, S.; LASHGARI, N.; SHAHBAZI, A. Application of amino-functionalized SBA-15 type mesoporous silica in one-pot synthesis of spirooxindoles, *Chinese Journal of Catalysis*, 33, p. 1832-1839, 2012.

## Capítulo 7

### 7. ANEXO I

#### ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. De Conto, Juliana F.; Oliveira, Marília R.; Oliveira, Ronney J.; Campos, Kelvis V.; De Menezes, Eliana W.; Benvenuti, Edilson V.; Franceschi, Elton; Santana, Cesar C.; Egues, Silvia M. Synthesis of silica modified with 1-methylimidazolium chloride by sol-gel method: A comparison between microwave radiation-assisted and conventional methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, p. 209-214, 2017.
2. De Conto, J. F.; Oliveira, M. R.; Oliveira, M. M.; Brandao, T. G.; Campos, K. V.; Santana, C. C.; Egues, S. One-pot Synthesis and Modification of Silica Nanoparticles with 3-chloropropyl-trimetoxy silane assisted by microwave irradiation. *Chemical Engineering Communications*, 2018.

#### TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. Santos, Marília R. O.; Oliveira, M. M.; Santos, R. J. O. ; Deon, M.; Schneid, A. C.; Benvenuti, Edilson V.; De Conto, J. F.; Franceschi, E.; Egues, S. M. S. Síntese hidrotérmica em reator micro-ondas e caracterização estrutural da SBA-15. In: 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, Ouro Preto, MG, 2017.
2. Santos, Marília R. O.; Oliveira, M. M.; Guimaraes, L. M. M. ; Santos, R. J. O.; De Conto, J. F.; Franceschi, Elton; Egues, S. M. Adsorção de fenol utilizando sílica/APTES como adsorvente assistida por ultrassom. In: 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, Ouro Preto, MG, 2017.
3. Oliveira, Ronney J.; De Conto, J. F.; Santos, Marília R. O.; Campos, K. V.; Ramos, A. L. D.; Borges, G. R.; Dariva, C.; Franceschi, E.; Egues, S. M. S. Estudo da Influência da adição do APTES na estrutura do aerogel de sílica sintetizada por aquecimento micro-ondas e secagem supercrítica. In: 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017, Ouro Preto, MG, 2017.

4. Oliveira, M. R.; De Conto, J. F.; Oliveira, M. M.; Santana, C. C.; Egues, S. M. Síntese de sílica modificada com líquido iônico como fase estacionária no processo de extração em fase sólida de fenol em meio aquoso. In: 11º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Aracaju - SE, 2016.
5. Santos, M. R. O.; Oliveira, M. M. ; De Conto, J. F.; Santana, C. C.; Egues, S. M. S. SPE de fenol em meio aquoso utilizando sílica modificada com líquido iônico sintetizada por meio convencional e micro-ondas. In: II Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Natal/RN, 2016.
6. Freitas, L. F. L.; Santos, R. J. O.; Santos, M. R. O. Processo de tratamento do gás natural. In: II Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Natal/RN, 2016.
7. Oliveira, R. J.; Oliveira, M. R.; De Conto, Juliana F.; Borges, G. R.; Dariva, C.; Egues, S. M. S.; Franceschi, E. . Síntese de sílica aerogel assistida por irradiação micro-ondas com secagem empregando CO<sub>2</sub> supercrítico. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal/RN, 2016.

## **PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS**

1. 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise. 2017. (Congresso).
2. SIPAT UNIT/ITP. 2017. (Simpósio).
3. 11º Encontro Brasileiro sobre Adsorção - 11º EBA. 2016. (Congresso).
4. II Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2016. (Congresso).

**Contato:** marilia-oliveiras@hotmail.com