



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



**CARLOS PATRICK TOMAZELLI SOARES**

**Correlação entre a adsorção e a concentração de grupos silanóis em adsorventes  
sintéticos e naturais**

**DISSEERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**DOURADOS/MS  
FEVEREIRO/2022**



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGIAS



**Correlação entre a adsorção de HPA e a concentração de grupos silanóis em  
adsorventes sintéticos e naturais**

**ORIENTADOR: DR. ERITON RODRIGO BOTERO**

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

**DOURADOS/MS  
FEVEREIRO/2022**



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S676c Soares, Carlos Patrick Tomazelli  
Correlação entre a adsorção de HPA e a concentração de grupos silanóis em adsorventes sintéticos e naturais [recurso eletrônico] / Carlos Patrick Tomazelli Soares. -- 2023.  
Arquivo em formato pdf.

Orientador: Eriton Rodrigo Botero.  
Coorientador: Jaldair Araujo e Nobrega.  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2022.  
Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:  
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. materiais nanoestruturados. 2. Silicas Mesoporosas Ordenadas (SMO). 3. Diatomito. 4. método sol-gel. 5. Benzo[a]pireno. I. Botero, Eriton Rodrigo. II. Nobrega, Jaldair Araujo E. III. Título.

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

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



### Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Correlação entre a adsorção e a concentração de grupos silanóis em adsorventes sintéticos e naturais”**, de autoria de **CARLOS PATRICK TOMAZELLI SOARES**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

*Eriton Rodrigo Botero*

---

Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero - - participação remota

Presidente da Banca Examinadora

---

Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão- participação remota

Membro Examinador (UFGD)

---

Prof. Dr. Edvanio Chagas- participação remota

Membro Examinador (IFMS)

---

Prof. Dr. Jaldair Araujo e Nobrega- - participação remota

Membro Coorientador

Dourados/MS, 28 de Fevereiro de 2022.



Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

Área de Concentração: CIÊNCIA AMBIENTAL

Título: “Correlação entre a adsorção e a concentração de grupos silanóis em adsorventes sintéticos e naturais” .

**DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA - EM  
BANCA DE DEFESA DE MESTRADO/UFGD**

Às 13h30 do dia 28/02/2022, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado do candidato **CARLOS PATRICK TOMAZELLI SOARES**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pelo candidato, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que o candidato pode ser considerado: **APROVADO** .

Atenciosamente,

Prof. Dr. Edvanio Chagas – IFMS/CX



Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL  
Área de Concentração: CIÊNCIA AMBIENTAL  
Título: “**Correlação entre a adsorção e a concentração de grupos silanóis em adsorventes sintéticos e naturais**” .

**DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA - EM  
BANCA DE DEFESA DE MESTRADO/UFGD**

Às 13h30 do dia 28/02/2022, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado do candidato **CARLOS PATRICK TOMAZELLI SOARES**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pelo candidato, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que o candidato pode ser considerado: **Aprovado**.

Atenciosamente,

Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental  
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia (FACET)  
Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD)



Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

Area de Concentração: CIÊNCIA AMBIENTAL

Título: "Correlação entre a adsorção e a concentração de grupos silanóis em adsorventes sintéticos e naturais" .

DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA - EM  
BANCA DE DEFESA DE MESTRADO/UGD

As 13h30 do dia 28/02/2022, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado do candidato CARLOS PATRICK TOMAZELLI SOARES, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pelo candidato, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que o candidato pode ser considerado: Aprovado.

Atenciosamente,

Jaldair Araújo e Nóbrega



Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

Área de Concentração: CIÊNCIA AMBIENTAL

Título: “**Correlação entre a adsorção e a concentração de grupos silanóis em adsorventes sintéticos e naturais**” .

**DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA - EM  
BANCA DE DEFESA DE MESTRADO/UFGD**

Às 13h30 do dia 28/02/2022, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado do candidato **CARLOS PATRICK TOMAZELLI SOARES**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pelo candidato, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que o candidato pode ser considerado: **Aprovado**.

Atenciosamente,

Eritan Rodrigues Baiera





|   |             |   |
|---|-------------|---|
|  | <b>UFGD</b> | <b>MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO</b>   |
|   |             | <b>UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS</b><br><b>PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AMBIENTAL</b> |

ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA POR

**CARLOS PATRICK TOMAZELLI SOARES**, ALUNO DO PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AMBIENTAL, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO “CIÊNCIA AMBIENTAL”.

Aos 28 dias do mês de fevereiro de dois mil e vinte e dois, às 13:30 horas, em sessão pública, realizou-se na Universidade Federal da Grande Dourados a defesa de dissertação de Mestrado intitulada “**Correlação entre a adsorção e a concentração de grupos silanóis em adsorventes sintéticos e naturais**” apresentada pelo aluno **CARLOS PATRICK TOMAZELLI SOARES**, do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AMBIENTAL, à Banca Examinadora constituída pelos membros: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero - PGCTA/UFGD (presidente), Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão/UFGD, Prof. Dr. Edvanio Chagas/IFMS e Prof. Dr. Jaldair de Araújo Nóbrega/INSA. Iniciados os trabalhos, a presidência deu a conhecer ao candidato e aos integrantes da Banca as normas a serem observadas na apresentação da dissertação. Após o candidato ter apresentado a sua explanação, os componentes da Banca Examinadora fizeram suas arguições. Terminada a Defesa, a Banca Examinadora, em sessão secreta, passou aos trabalhos de julgamento, tendo sido o candidato considerado **APROVADO**, fazendo *jus* ao título de **MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**.

**O presidente da banca abaixo-**

**assinado atesta que os professores** Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão/UFGD, Prof. Dr. Edvanio Chagas/IFMS e Prof. Dr. Jaldair de Araújo Nóbrega/INSA, **participaram de forma remota desta defesa de dissertação, conforme o § 3º do Art. 1º da Portaria RTR/UFGD n. 200, de 16/03/2020 e a Instrução Normativa PROPP/UFGD Nº 1, de 17/03/2020, considerando o candidato APROVADO, conforme declaração anexa.**



Nada mais havendo a tratar, lavrou-se a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

**Dourados, 28 de Fevereiro de 2022.**

**Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero - PGCTA/UFGD (presidente - participação remota)**

*Eriton Rodrigo Botero*

**Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão/UFGD (participação remota)**

**Prof. Dr. Edvanio Chagas / IFMS (participação remota)**

**Prof. Dr. Jaldair Araujo e Nobrega / INSA (Coorientador - participação remota)**



### Dedicatória

Aquele que habita no esconderijo do Altíssimo, à sombra do Onipotente  
descansará.

Direi do Senhor: Ele é o meu Deus, o meu refúgio, a minha fortaleza, e nele  
confiarei.

Porque ele te livrará do laço do passarinho, e da peste perniciosa.  
Ele te cobrirá com as suas penas, e debaixo das suas asas te confiarás; a sua  
verdade será o teu escudo e broquel.

Não terás medo do terror de noite nem da seta que voa de dia,  
Nem da peste que anda na escuridão, nem da mortandade que assola ao meio-  
dia.

Mil cairão ao teu lado, e dez mil à tua direita, mas não chegará a ti.  
Somente com os teus olhos contemplarás, e verás a recompensa dos ímpios.  
Porque tu, ó Senhor, és o meu refúgio. No Altíssimo fizeste a tua habitação.

Nenhum mal te sucederá, nem praga alguma chegará à tua tenda.  
Porque aos seus anjos dará ordem a teu respeito, para te guardarem em todos os  
teus caminhos.

Eles te sustentarão nas suas mãos, para que não tropeces com o teu pé em pedra.  
Pisarás o leão e a cobra; calçarás aos pés o filho do leão e a serpente.  
Porquanto tão encarecidamente me amou, também eu o livrarei; pô-lo-ei em  
retiro alto, porque conheceu o meu nome.

Ele me invocará, e eu lhe responderei; estarei com ele na angústia; dela o  
retirarei, e o glorificarei.

Fartá-lo-ei com longura de dias, e lhe mostrarei a minha salvação.

Salmos 91:1-16



### **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus pela sabedoria, pela vida e toda a força dada a cada dia, a JESUS CRISTO, toda Honra e toda Glória. Agradeço a Nossa senhora Aparecida por toda a proteção.

A minha família pela educação que me deu, por sempre incentivar a estudar e por todo apoio que deu nessa caminhada.

Agradeço ao meu orientador Eriton Rodrigo Botero, por toda a atenção, dedicação e paciência. Agradeço por ter sido igual a um pai nesses anos de orientação.

Agradeço ao meu coorientador Jaldair de Nobrega pela dedicação nesses anos, bem como ao Professor Evaristo Alexandre Falcão por toda a experiência passada com muito empenho e dedicação.

Aos meus professores que sempre me proporcionaram a oportunidade de aprender, com calma paciência e muita dedicação.

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

Aos meus colegas que sempre estiveram do meu lado dando força e apoio, aos colegas de laboratório pelos momentos de descontração, trocas de conhecimento em especial Edvanio Chagas e Luca Garcia.

As instituições parceiras que cooperaram com este trabalho, UFBA e UFSCAR, que auxiliaram nas medidas de caracterizações. A Capes pela bolsa concedida.

Agradeço a UFGD pelo ensinamento concedido. Aos professores da física pelo ensinamento e dedicação. Aos professores do programa.

A todos meu muito obrigado.



### Lista de abreviaturas

|                    |   |
|--------------------|---|
| B[a]p              | Benzo[a]pireno  |
| Ce                 | Concentração no equilíbrio                                  |
| Cf                 | Concentração final  |
| Co                 | Concentração inicial  |
| CTAB               | Brometo de Hexadeciltrimetilamônio                          |
| DPa                | Desvio padrão obtido  |
| DSC                | Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC);                |
| EFS                | Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada                |
| FTIR               | Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier |
| HCl                | Ácido clorídrico  |
| HNA                | Hidrocarbonetos não Aromáticos                              |
| HPA                | Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos                     |
| IC                 | Inclinação da curva   |
| IUPAC              | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>    |
| k1                 | Constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem       |
| k2                 | Constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem       |
| KBr                | Brometo de Potássio   |
| Kd                 | Coefficiente de difusão intrapartícula                      |
| LCT                | Modelagem de Cristal Líquido                                |
| LD                 | Limite de Detecção  |
| LQ                 | Limite de Quantificação                                     |
| m                  | Massa do adsorvente   |
| M41S               | <i>Mobil 41 Synthesis</i>                                   |
| MCM-41             | <i>Mobil Composition of Matter number 41</i>                |
| MCM-48             | <i>Mobil Composition of Matter number 48</i>                |
| MCM-50             | <i>Mobil Composition of Matter number 50</i>                |
| MET                | Microscopia Eletrônica de Transmissão                       |
| MEV                | Microscopia Eletrônica de Varredura                         |
| NH <sub>4</sub> OH | Hidróxido de amônio   |
| 123                | Pluronic 123  |
| q                  | Capacidade de adsorção                                      |



|                  |  |
|------------------|--|
| qe               | Capacidade de adsorção no equilíbrio                           |
| q <sub>máx</sub> | Capacidade de adsorção máxima                                  |
| qt               | Capacidade de adsorção em um tempo t                           |
| r                | Coefficientes de correlação linear                             |
| Rem(%)           | Eficiência de remoção SBA-15 Santa Bárbara Amorphous number 15 |
| SMO              | Sílica Mesoporosa Ordenada                                     |
| t                | Tempo  |
| TEOS             | Tetraetoxissilano  |
| TG               | Termogravimetria   |
| DTG              | Termogravimetria Derivada                                      |
| tg               | Tempo de geleificação  |
| TMOS             | Tetrametoxissilano   |
| V                | Volume da solução X  |
| RD               | Difração de raios X  |



### Resumo

Os materiais nanoestruturados têm recebido maior atenção nos últimos anos, destacando-se em aplicações que visam a construção de dispositivos tecnológicos bem como aplicações ambientais. Nesse cenário destacam-se as Sílicas Mesoporosas Ordenadas (SMO). Nesse trabalho as SMO foram sintetizadas através do método sol-gel e adição de agentes direcionadores de estrutura para uma arquitetura da rede inorgânica. Assim foram utilizados dois tipos de SMO: o SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous number 15) e o MCM-41 (Mobil Composition of Matter number 41). Além disso, o presente trabalho buscou analisar as características da Diatomito, que possui arquitetura microestrutural, sendo um material da família dos macroporosos, para comparar com os resultados apresentados pelo SBA-15 e MCM-41. Todos os materiais foram tratados termicamente em diferentes temperaturas, o qual também foi um parâmetro de comparação. Os materiais foram analisados pela espectroscopia infravermelha (FTIR) e pela eficiência na adsorção do HPA Benzo[a]pireno em meio aquoso, para obtenção de tais resultados os materiais foram submetidos a análises de quantificação (espectroscopia de fluorescência sincronizada). Os resultados mostraram que houve uma redução das quantidades de grupos silanóis nas superfícies das sílicas em função das temperaturas de calcinação. Os testes de adsorção em meio aquoso indicaram que há um limite de adsorção em função do tempo conforme as temperaturas de calcinação, influenciando as eficiências das adsorções. Os resultados de SBA-15 e MCM-41 apresentaram uma eficiência de adsorção superior aos resultados apresentados pelo Diatomito, deixando claro a relação entre a adsorção de HPA e a presença de grupos silanóis superficiais em materiais nanoestruturados. Todas as análises evidenciaram a influência da temperatura na eficiência dos materiais, o Diatomito apresentou pouca variação em sua estrutura, assim há necessidade de estudos mais aprofundado para tais comparações uma vez que o material possui poros maiores em relação ao SBA-15 e MCM-41.



### Abstract

Nanostructured materials have received attention in recent years regarding applications at the construction of technological devices as well as environmental applications. In this scenario, Ordered Mesoporous Silica (SMO) stands out. In this work, SMOs were synthesized using the sol-gel method and addition of structure-directing agents to an inorganic network architecture. Thus, two types of SMO were used: the SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous number 15) and the MCM-41 (Mobil Composition of Matter number 41). In addition, the present work sought to analyze the characteristics of Diatomite, which has a microstructural architecture, being a material from the macroporous family, to compare with the results presented by SBA-15 and MCM-41. All materials were heat treated at different temperatures, which was also a benchmark. The materials were analyzed by infrared spectroscopy (FTIR) and by the HPA Benzo[a]pyrene adsorption efficiency in aqueous medium, to obtain such results the materials were submitted to quantification analysis (synchronized fluorescence spectroscopy). The results showed that there was a reduction in the amounts of silanol groups on the silica surfaces as a function of calcining temperatures. The adsorption tests in aqueous media indicated that there is an adsorption limit as a function of time according to the calcining temperatures, influencing the adsorption efficiencies. The results of SBA-15 and MCM-41 have shown an adsorption efficiency superior to the results presented by Diatomite, making clear the relationship between the adsorption of HPA and the presence of surface silanol groups in nanostructured materials. All analyzes showed the influence of temperature on the efficiency of materials, Diatomite showed little variation in its structure, so there is a need for further studies for such comparisons since the material has larger pores in relation to SBA-15 and MCM-41.





## Sumário

|  |    |
|--|----|
| 1. Introdução .....  | 18 |
| 2. Revisão da literatura .....   | 20 |
| 2.1 Hidrocarbonetos Policíclico Aromáticos – HPA .....                                   | 20 |
| 2.2 Sílicas Mesoporosas Ordenadas – SMO .....  | 22 |
| 2.3 MCM-41 .....   | 24 |
| 2.4 SBA-15 .....   | 26 |
| 3. Processo sol-gel .....  | 27 |
| 4. Diatomito .....   | 29 |
| 5. Processo de adsorção .....  | 31 |
| 5.1 Cinética de Adsorção .....   | 35 |
| 5.1.1 Modelo de Pseudoprimeira Ordem .....   | 36 |
| 5.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem .....   | 36 |
| 6. Materiais mesoporosos como filtros para remoção de impurezas .....                    | 37 |
| 7 Materiais e métodos .....  | 38 |
| 7.1 Preparação das amostras .....  | 38 |
| 7.1.1 SBA-15 .....   | 38 |
| 7.1.2 MCM-41 .....   | 40 |
| 7.1.3 Preparação do diatomito .....  | 41 |
| 7.2 Caracterizações dos materiais .....  | 41 |
| 7.2.1 Absorção na região do infravermelho médio: utilizando um espectrômetro FT-IR. .... | 42 |
| 7.3 Avaliação da adsorção de B[a]p pela SMO e Diatomito .....                            | 43 |
| 7.3.1 Procedimento dos experimentos em batelada .....                                    | 43 |
| 8 Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada (EFS) .....                               | 45 |



|   |    |
|---|----|
| 8.1 Curva de Calibração, linearidade, limite de detecção e quantificação .....  | 45 |
| 9. Resultados e Discussões .....  | 46 |
| 9.1 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR .....  | 46 |
| 9.2 Ensaios de Adsorção do Benzo[a]pireno .....   | 56 |
| 9.2.1 Curvas de calibração e limites de detecção/quantificação .....  | 56 |
| 9.2.2 Avaliação da Eficiência de remoção(extração) de B[a]P em meio aquoso em<br>função da temperatura de calcinação..... | 58 |
| 9.2.3 Cinética de Adsorção .....  | 61 |
| 10. Considerações Finais .....  | 67 |
| Referencias .....   | 69 |



## 1. Introdução

O meio ambiente muda a todo momento devido às inúmeras transformações naturais e antropogênicas. O mundo passou por um período de turbulência com as inúmeras guerras do século XX, assim foram criados mecanismos a fim de proteger a humanidade e o meio ambiente que sofreram grandes efeitos com os conflitos [1].

No entanto o homem não parou de deteriorar o meio ambiente, com a revolução industrial os problemas ambientais se tornaram ainda mais evidentes, pois houve aumento da poluição no ambiente de um modo geral, em rios e mar com o acúmulo de resíduos provenientes de indústrias, catástrofes provenientes das usinas nucleares, acidentes com os superpetroleiros, dentre outros [1].

Nos últimos anos o aumento da população mundial aliado com o forte desenvolvimento industrial trouxe um grande aumento na geração de efluentes sólidos, líquidos e gasosos. Na maioria das vezes a falta de conscientização da população faz com que esses materiais sejam descartados de maneira inadequada no meio ambiente, o que leva a consequências sérias para fauna e flora, além da poluição do ar e solo [2].

É sabido que a água é um bem primordial para a sobrevivência humana e tem papel fundamental no desenvolvimento de qualquer nação. Hoje 70% do planeta é coberto por água, no entanto apenas 3% são consideradas como sendo água doce superficial. A sobrevivência humana depende desse bem, assim é necessário a preservação dos meios híbridos para que a água esteja disponível com qualidade e quantidade adequadas no ambiente tanto para consumo, plantio como abastecimento industrial [3].

O modo com que esse bem não é conservado pode trazer a poluição de rios, lagos e mar, já as atividades humanas e industriais produzem grande quantidade de efluentes que são depositados sem nenhum tratamento nesses ambientes [3].

Atualmente o mundo tem olhado com mais preocupação para as questões ambientais uma vez que os impactos no meio ambiente estão se tornando cada vez mais evidentes. Pouco se tem reportado, mas a contaminação do ambiente já provoca a contaminação de alimentos, como é o caso de alimentos que apresentam vestígios de compostos químicos como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) [4].

Os HPA são compostos orgânicos, presentes na natureza e têm origem na combustão incompleta de matéria orgânica. Mais de cem compostos orgânicos de HPA



já foram identificados e têm ganhado estudo principalmente pelo alto potencial mutagênico e carcinogênico [4, 5]. Esses materiais, que possuem em sua estrutura dois ou mais anéis aromáticos, também possuem baixa solubilidade em água, além de apresentarem uma estrutura química considerada complexa. Os HPA são materiais com grande tendência de sorção a fase sólida do solo como também podem ficar por longos períodos em contato com o ambiente o que facilita o contato com humanos, plantas e animais [4].

Nesse sentido há uma grande necessidade de pesquisa e desenvolvimento de materiais com capacidade de remover esses poluentes do meio, principalmente em meio aquoso, já existe uma facilidade devido ao processo de adsorção, sendo este um dos métodos mais estudados e empregados nas últimas décadas [3]. Alguns materiais vêm sendo amplamente estudado nos últimos anos para remoção de poluentes em meio aquoso, dentre eles se destacam os materiais nanoestruturados como as sílicas mesoporosas ordenadas (SMO) [6].

Dentre as SMO destaca-se o SBA-15 (*Santa Barbara Amorfo*) e MCM-41 (Mobil Composition of Matter No.41) (da família de materiais chamada M41S, criada pelo grupo da Mobil Oil Co), esses materiais apresentam tamanho de poros maiores comparados com outros materiais mesoporosos, além de possuírem paredes mais espessas ocasionando uma maior resistência térmica, mecânica e química o que permite a entrada de moléculas consideradas grandes. Esses materiais possuem boa estabilidade térmica e hidrotérmica, além de apresentarem funcionalização com grupos orgânicos, o que permite a criação de uma reatividade adicional ao material resultante [6, 7, 8]. Além disso, existem outros materiais naturais com propriedades similares aos SMO, como é o caso do Diatomito.

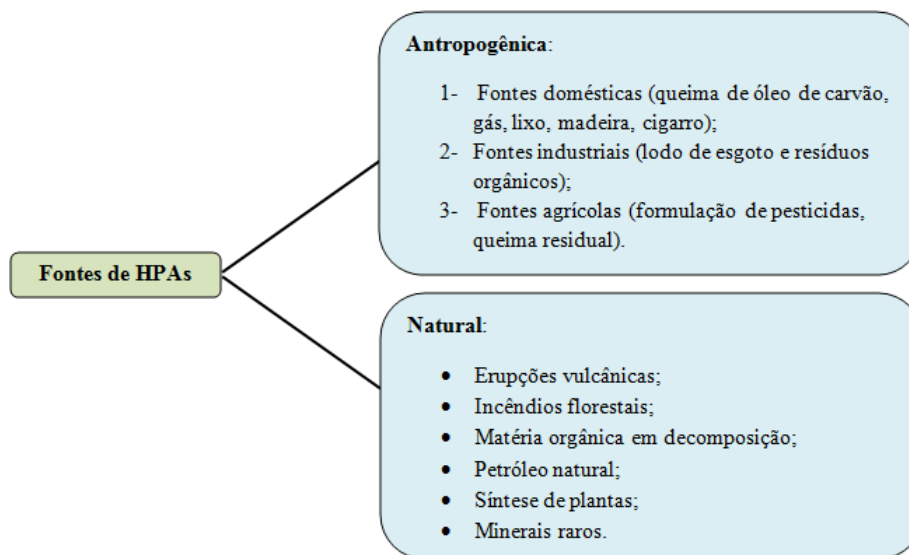
Nessa perspectiva o objetivo do presente trabalho foi preparar, caracterizar materiais com capacidades de adsorção em meio aquoso e avaliar seu potencial de adsorção de HPA. Para tal objetivo foi realizado a síntese de sílicas mesoporosas (MCM-41 e SBA-15) pela rota sol-gel, além da caracterização óptica dos materiais bem como do Diatomito para verificação dos grupos silanóis com relação a eficiência de adsorção, bem como a influência do tratamento térmico na quantidade (ou estimativa) dos grupos silanóis dos materiais.

## 2. Revisão da literatura

### 2.1 Hidrocarbonetos Policíclico Aromáticos – HPA

Os HPA têm causado grandes preocupações quanto a sua distribuição no meio ambiente pois ocasionam sérios riscos para a saúde humana e animal. Esses poluentes em sua maioria são resultados de águas residuais provenientes de processos de indústrias que trabalham com materiais com alto teor de toxicidade, sendo estes altamente perigosos para a saúde [9, 10]. Dessa forma tem se verificado o crescimento da quantidade de compostos orgânicos, como os HPA, no meio ambiente, principalmente no meio aquoso. Os HPA são poluentes orgânicos com mais de 400 tipos identificados e são altamente perigosos para a saúde [11]. Tanto atividades urbanas quanto atividades antropogênicas dão origem aos HPA (Fig. 1). As atividades antropológicas estão associadas a urbanização e a industrialização que teve um crescimento abundante nas últimas décadas, principalmente com a revolução industrial [10, 11, 12].

**Figura 1:** Fontes de HPA.



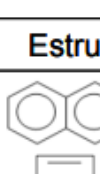
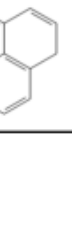
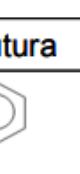

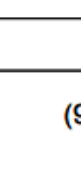

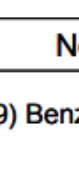

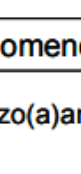

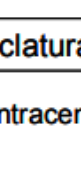

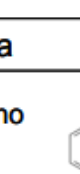

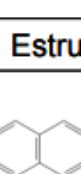
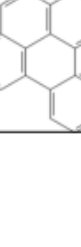
**Fonte:** Adaptado de [11]

A maioria dos HPA são sólidos podendo ser amarelo-claro, brancos ou incolores, além de possuírem características hidrofílicas e lipofílicas dificultando a biodegradação. Esses poluentes são agentes cancerígenos dos mais fortes encontrado no meio ambiente,

os mesmos possuem baixa solubilidade em água, são compostos orgânicos semivoláteis além de apresentarem baixa pressão de vapor saturado [9, 10, 13].

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), com bases nesse potencial de risco dos HPA, classificaram 16 HPA que possuem de 02 a 06 anéis aromáticos fundidos (Fig.2) considerados os mais perigosos ao ambiente [9, 12, 13].

**Figura 2:** Classificação dos 16 HPA considerados mais perigosos na natureza segundo a USEPA.

| Nomenclatura     | Estrutura   | Nomenclatura                | Estrutura   |
|------------------|---|-----------------------------|---|
| (1) Naftaleno    |    | (9) Benzo(a)antraceno       |    |
| (2) Acenaftileno |    | (10) Criseno                |    |
| (3) Acenafteno   |    | (11) Benzo(b)fluoranteno    |    |
| (4) Fluoreno     |    | (12) Benzo(k)fluoranteno    |    |
| (5) Fenantreno   |    | (13) Benzo(a)pireno         |    |
| (6) Antraceno    |   | (14) Indeno(1,2,3-cd)pireno |   |
| (7) Fluoranteno  |  | (15) Dibenzo(a,h)antraceno  |  |
| (8) Pireno       |  | (16) Benzo(g,h,i)perileno   |  |

Fonte: Adaptado de [28]

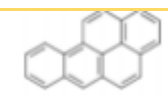
As propriedades físico-químicas dos HPA são afetadas pela quantidade de anéis aromáticos, posições substituídas e átomos de halogênio. Essas propriedades também influenciam no transporte e direcionamento desses poluentes [9, 13, 14]. HPA com 2-3 anéis aromáticos se apresentam no meio ambiente na forma gasosa como o naftaleno por exemplo, já os de 4 anéis aromáticos, conhecidos como HPA de anel intermediário, como

é o caso do Criseno e Fluoranteno, que se apresentam em sua maioria na forma gasosa e uma pequena parte se apresenta na forma de partículas. Os HPA com 5-6 anéis aromáticos, como o Benzo(a)Pireno (BaP), aparecem em sua maioria na forma particulada, assim esses materiais não têm facilidade de migrarem para longas distâncias [9,10, 13,14].

A estrutura química dos HPA também influencia diretamente no seu grau de toxicidade. Quanto maior for o peso molecular dos HPA mais tóxicos serão [9, 10, 11, 14]. Além disso, os HPA, em contato com o meio ambiente, podem sofrer degradações ambientais através de processo físico-químicos. Geralmente isso acontece quando há oxidação ou ação biológica proveniente de fungos, bactérias entre outros.

Dos HPA listados pela USEPA o Benzo[a]pireno (B[a]P) é considerado o mais tóxico. O B[a]P é produzido pela combustão incompleta de substratos orgânicos em temperaturas entre 300 °C e 600 °C e tem como principais características seu peso molecular que é considerado alto. Outras características do B[a]P estão dispostas na tabela 1 [10, 11, 12]

**Tabela 1:** Propriedades do benzo[a]pireno (B[a]P).

| Abrev. | Fórmula Molecular               | Estrutura Química   | Peso Molecular (g/mol) | Ponto de Ebulição (°C) | TEF (fator de equivalência tóxica) |
|--------|---------------------------------|---|------------------------|------------------------|------------------------------------|
| B[a]P  | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> |  | 252,31                 | 496                    | 1                                  |

Fonte: Adaptado de [11]

Tendo em vista esse de grande acúmulo no ambiente e toxicidade dos HPA é necessário buscar técnicas e materiais que visam a remoção desses poluentes, como as sílicas mesoporosas ordenadas (SMO), que serão tratadas a seguir.

## 2.2 Sílicas Mesoporosas Ordenadas – SMO

Com a crescente necessidade de materiais para remoção de poluentes, principalmente em meio aquoso, os materiais mesoporosos têm ganhado destaque. Materiais mesoporosos possuem áreas superficiais elevadas (cerca de 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), tamanhos de poros bem definidos com longo alcance e ordenação com entre 2,0 e 50,0



nm e grande capacidade de interação com íons, moléculas de nanopartículas e átomos. Tal interação pode ocorrer tanto na superfície quanto no interior dos poros dos materiais mesoporosos [15-17, 24].

Os materiais mesoporosos têm se destacado em aplicações importantes principalmente em atividades industriais como catalisadores, sistemas de separação, semicondutores, fotossensores, suportes catalíticos, adsorventes entre outras aplicações [15, 16, 24].

O método mais utilizado para preparação desses materiais mesoporosos é o método sol-gel, que pode ser preparado com agentes direcionadores de estrutura que são responsáveis pela arquitetura da rede inorgânica, podendo ser aniônicos, catiônicos ou neutros. No início dos anos 90 pesquisadores da Mobil Oil Corporation apresentaram uma nova família de materiais mesoporos desenvolvidos por eles. Essa nova família de materiais mesoporosos foi chamada de M41S e eram compostos de aluminossilicatos e silicatos com diferentes arranjos de poros constituindo três tipos de materiais mesoestruturados com fase hexagonal (MCM-41), fase cúbica (MCM-48), fase lamelar (MCM-50), como podemos ver na (Fig.3) [15, 16, 17, 24].

**Figura 3:** Família M41S de materiais mesoporosos.



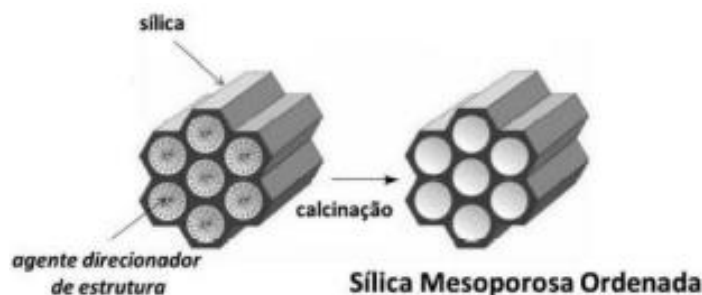
Fonte: [25]

Com os avanços nas pesquisas sobre materiais mesoporosos e suas aplicações, outros materiais foram desenvolvidos como a família SBA (Santa Barbara Amorphous), compreendida pelas matrizes SBA-11, SBA-12, SBA-13, SBA-14, SBA-15 e SBA-16, esses materiais têm diâmetro de poro variando de 2 a 30 nm [15, 16, 17, 18, 24]. Dentre esses, os materiais SBA o SBA-15 e SBA-16 são os que mais se destacam, sendo que a estrutura do SBA-15 é a que mais desperta interesse. O SBA-15 apresenta alta estabilidade hidrotérmica principalmente por possuir paredes de sílica (3,1–6,4 nm) e



poros maiores (4,6–30,0 nm) [15, 16, 17, 24]. O SBA-15 tem propriedades parecidas com o MCM-41 (Fig.4) que apresenta estrutura organizada que proporciona a formação de um arranjo hexagonal.

**Figura 4:** Formação de uma sílica mesoporosa ordenada com arranjo hexagonal



Fonte: [24]

Com as possibilidades de modificações na superfície e no interior dos poros, os materiais mesoporosos são utilizados em diferentes aplicações principalmente o MCM-41 e SBA-15 [15, 16, 17, 24].

### 2.3 MCM-41

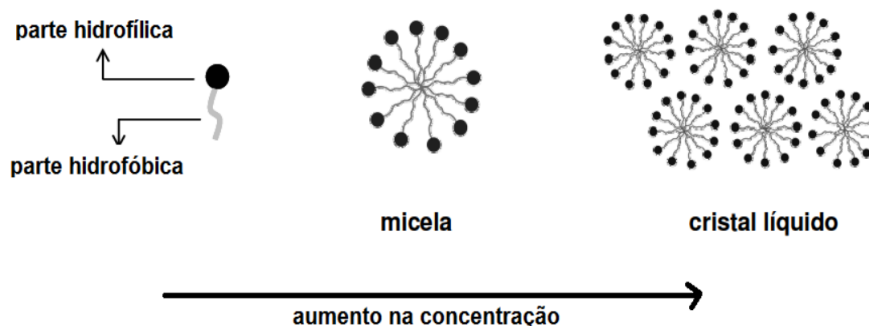
Em 1922 cientistas da Mobil Oil Company foram pioneiros na síntese de materiais mesoporosos com uma estrutura hexagonal [19]. Essa síntese é preparada com agentes direcionadores de estrutura que podem ser surfactantes iônicos. Essa rede de formação de estrutura com a presença de um direcionador de estrutura é formada por moléculas orgânicas, anfífilas e de grande dimensão, assim possuindo uma estrutura com formação de um ou mais domínios hidrofílicos e um ou mais domínios hidrofóbicos [19, 20].

As moléculas de surfactantes não interagem em soluções aquosas de baixa concentração. Quando há um aumento dessa concentração as moléculas possuem tendências de estabilidade, onde há um equilíbrio entre as forças intermoleculares repulsivas e atrativas, assim há uma auto-organização em agregados ou uma variedade de estruturas moleculares, sendo assim formando uma estrutura micelar [16, 19, 20, 21, 24].

Quando a concentração do surfactante atinge um certo valor conhecido como concentração micelar crítica (CMC) há então a formação das micelas. Essa formação também tem dependência da temperatura. Nas micelas os domínios hidrofóbicos (cauda

apolar) têm características de se associarem formando uma região sem solvente enquanto os domínios hidrofílicos (cabeça polar) têm características de permanência na superfície criando uma interação com as moléculas do solvente (Fig.5) [16, 19, 20, 21, 24].

**Figura 5.** Modelo de formação das micelas de cristal líquido pelo aumento da concentração do surfactante.

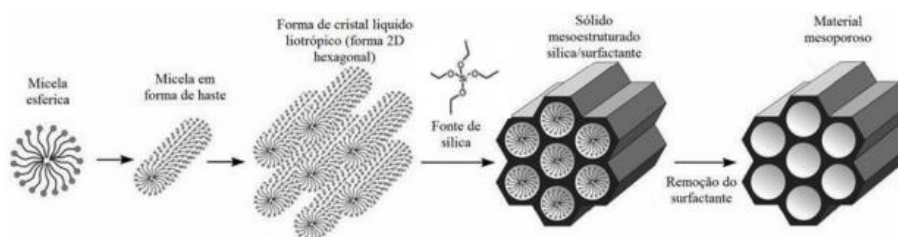


Fonte: [24]

Com o aumento da concentração do surfactante ocorre uma diminuição entre a repulsão das micelas, assim uma aproximação das espécies forma arranjos regulares, que são conhecidos como cristais líquidos. A estrutura das mesofases podem se ordenar de forma lamelar, cilíndrica ou esférica, além de poder ser uma estrutura desordenada, a formação da estrutura depende de condições de concentração, pH e temperatura [19, 20, 21].

O precursor da sílica é inserido na matriz após a obtenção da organização hexagonal das micelas que formam a estrutura. Esse percurso é inserido para que haja etapas de hidrólise e condensação da sílica, assim em etapas subsequentes a uma remoção do surfactante, obtendo-se assim a sílica mesoporosa (Fig.6) [19, 20, 21].

**Figura 6.** Obtenção da sílica mesoporosa



Fonte: [24]



O surfactante pode ser removido tanto por calcinação quanto por solvente. Ao realizar o processo de calcinação espera-se três perdas características de massas, uma perda de 3% a 7% relacionada a água que é fisicamente adsorvida, uma segunda perda de 30% que se dá pela remoção do surfactante e algum residual de água que ainda pode estar presente no material, e uma terceira perda de 5% relacionada pela condensação de grupos silanóis em grupos siloxanos [19, 20, 21].

#### 2.4 SBA-15

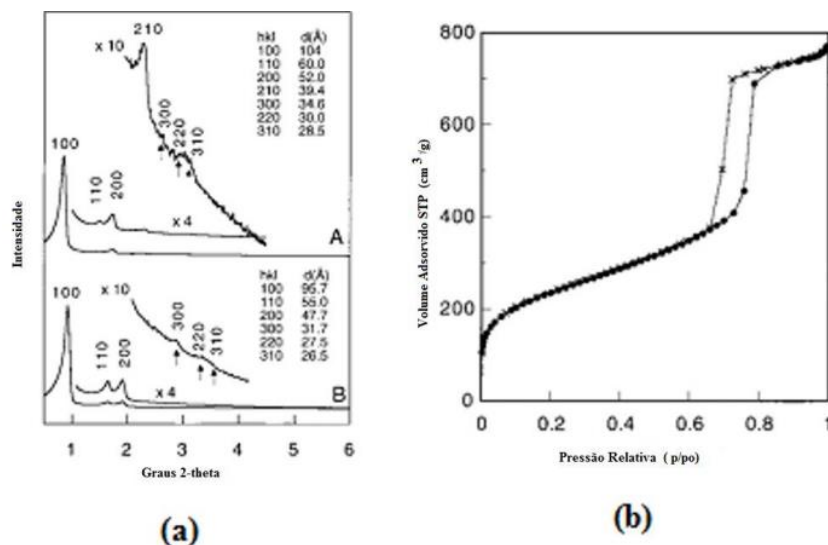
A sílica mesoporosa ordenada SBA-15 foi sintetizada pela primeira vez por Zhao em 1998 [17]. A síntese desse material tem despertado cada vez mais o interesse de pesquisadores já que ele possui grande tamanho de poro, alta área de superfície específica além de ter morfologia controlável. Zhao sintetizou o material pela primeira vez sob condições ácidas, utilizando direcionadores de estrutura que diferenciavam as sínteses de outros materiais mesoporosos [18, 22].

Para realização da síntese do SBA-15 utilizamos copolímeros tribloco de poli (óxido de etileno) -poli (óxido de propileno) -poli (óxido de etileno) (tipo Pluronic) As propriedades do material podem ser melhoradas ou modificadas com a incorporação de heteroátomos em sua estrutura mesoporosa, tanto característica textural como um ganho na estabilidade hidrotérmica original [16, 18, 22, 24].

O SBA-15 tem sua etapa de calcinação característica em 600°C onde é removido o direcionador de estrutura, as perdas de massas podem ser observadas pelo estudo de análise térmica, sendo que essas perdas são semelhantes às do MCM-41. A espectroscopia de infravermelho pode evidenciar a presença dos grupos característicos desse material [16, 18, 22, 24].

Algumas características proporcionam diversas aplicações para o SBA-15, como mesoestrutura hexagonal, paredes uniformes (3,1 nm a 6,4 nm), poros ordenados (4,6 nm a 30,0 nm). A síntese do SBA-15 com a presença de surfactantes catiônicos permite que o material tenha paredes mais finas do que as do MCM-41, além de apresentarem maior estabilidade hidrotérmica. O SBA-15 tem propriedade de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> com a presença de um loop de histerese o que evidencia a característica cilíndrica de poros (Fig. 7) [16, 18, 22, 24].

**Figura 7** : (a) Representação do Difratoograma de raios X e (b) Representação da adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para o SBA-15.



Fonte: [22, 24]

Tanto o SBA-15 e MCM-41 podem ser utilizados em diversas aplicações e suas características são apresentadas na tabela 2 [16, 18, 22, 24].

**Tabela 2:** Principais diferenças entre as sílicas SBA-15 e MCM-41

| Material      | Direcionador de estrutura   | Diâmetro Dos poros (nm) | Área Superficial l (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Paredes dos poros (nm) | Temperatura de síntese (°C) | Volume dos poros (ml.g <sup>-1</sup> cm) |
|---------------|-----------------------------|-------------------------|--|------------------------|-----------------------------|--|
| <b>MCM-41</b> | Iônico                      | 1,5-8,0                 | 100-1200   | 0,6-1,2                | 50-100                      | ~1,3                                     |
| <b>SBA-15</b> | Neutro Copolímero tri bloco | 4,6-30                  | 600-1000   | 3,1-6,4                | 35-40                       | 0,5-1,3                                  |

Fonte: [16, 17, 24]

### 3. Processo sol-gel

O método sol-gel envolve reações de condensação e hidrólise de reagentes precursores por meio de uma solução coloidal que passa por uma transição sol-gel, onde

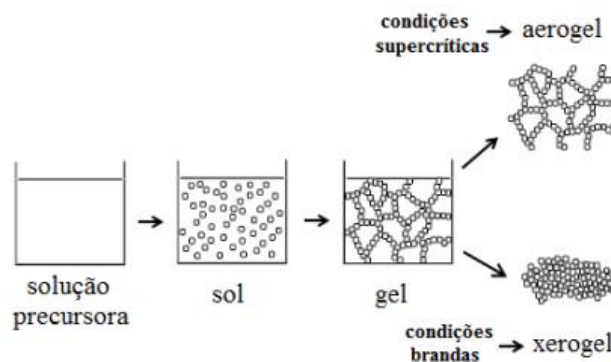
uma solução (ou sol) evolui gradualmente formando uma rede que se assemelha a um gel que contém uma fase sólida e uma fase líquida [23, 24].

O processo de síntese das SMO a base de sílica pode ser considerado como sol-gel, já que ocorre através da formação de grupos silanóis (Si-OH) que se dá com a hidrólise de uma solução de um alcóxido de silício em um solvente orgânico. Posteriormente a esse processo há uma polimerização por meio da condensação dos grupos silanóis em siloxanos (Si-O-Si), formando assim um sol [23, 24, 25]. Esse processo forma uma estrutura rígida porosa. O sol apresenta uma dispersão de partículas coloidais (dimensões entre 1 nm a 1000 nm) em um líquido. Os poros possuem dimensões sub micrométricas além de apresentarem cadeia polimérica. O processo de condensação leva a formação de um gel. O gel formado no processo de condensação apresenta uma rede tridimensional interconectada, além de conter solvente retido nos poros [23, 24, 25].

O gel formado passa por um processo de envelhecimento, que ocorre por conta das reações químicas que causam a gelificação, essas reações continuam ocorrendo no material. O processo de envelhecimento é muito importante, pois nessa etapa ocorrem mudanças físico-químicas como a polimerização (reações de condensação provocam um aumento da conectividade) e a sinérese (após o envelhecimento à uma expulsão dos líquidos dos poros) [23, 24, 26].

Após esse processo obtém-se um xerogel que se dá a partir da secagem do gel pelo processo de evaporação do solvente. A formação do xerogel ocorre em condições brandas, assim através desse processo pode-se obter um xerogel na forma de filmes, pós, fibras ou monólitos. Caso a secagem ocorra em condições supercríticas de pressão e temperatura, obtém-se a formação de um aerogel, pois essas condições fazem com que tenha a realização de uma autoclave. A (Fig. 8) traz as transformações que ocorrem em um processo de transição sol-gel [23, 24, 25, 26].

**Figura 8:** Representação da transição Sol-Gel



Fonte: [6]

Os xerogéis apresentam microporos com áreas específicas menores por conta do encolhimento da estrutura original, já os aerogéis possuem altas áreas específicas pois mantêm a sua estrutura original, além de apresentarem grande quantidade de microporos e macroporos [23, 24, 25,26].

Na preparação de materiais pela rota sol-gel vários precursores podem ser utilizados, sendo que esses precursores utilizados na síntese influenciam nas características de gelificação, propriedades físico-químicas, além da rota de preparação desses materiais [23, 24, 26, 27].

Uma solução só é dita precursora quando o material utilizado é solúvel no meio reacional, esses materiais devem ser reativos o suficiente participando assim das reações de formação do gel, como sais orgânicos e inorgânicos. Os materiais preparados através dessa técnica apresentam características como homogeneidade, pureza que são obtidos através da capacidade de controlar parâmetros como pH, quantidade de água, reagentes utilizados, densificação, tipo de secagem, forma de envelhecimento além de poder controlar a síntese do gel [23, 24, 26, 27].

Esse método é bastante eficaz para a obtenção de novos produtos como as nanocápsulas, os materiais sensores, os xerogéis de sílica dopados, as partículas de sílica como carreadora de fármacos e os diversos tipos de vidros, destacando assim dos métodos tradicionais [23, 24, 26, 27].

#### 4. Diatomito

O diatomito, rochas diatomáceas, ou terra diatomáceas tem forma estrutural  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  é um mineral de características sedimentares e origem biogênica, apresenta características de um material pozolânico [28, 29, 30, 31].





Materiais pozolânicos são materiais muito utilizados, são materiais silicosos ou silicoaluminosos que tem como características possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, no entanto ao ser divididos e interagidos com água esses materiais reagem com hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, assim formam compostos com altas propriedades cimentícias. Quando olhamos para argilas calcinadas em temperaturas que variam de 500°C e 900°C, esses materiais adquirem a propriedade de reagir com o hidróxido de cálcio [28, 29, 30, 31].

O diatomito é um material encontrado na natureza extraído principalmente em pedreiras, formado por restos fósseis de diatomáceas que são plantas aquáticas unicelulares com paredes celulares de sílicas, apresenta-se como uma rocha porosa, branca ou creme, além de ser quebradiça [28, 29, 30, 31].

O diatomito tem como predominância os silicatos, mas pode ter concentrações de carbonatos, argila, feldspato e quartzo. O diatomito é encontrado com alta pureza ou com porcentagens de impurezas como areia, silte, argila, calcário, marna e tufo. Apresenta uma estrutura altamente porosa com alta concentração de sílica amorfa natural, tem inúmeras características que a diferem de outros materiais como o seu peso leve, alta capacidade de adsorção, alta pureza, rigidez e inércia, além de ser economicamente viável e apresentar propriedades de isolamento. [28, 29, 31, 32].

O estudo do diatomito vem ganhando destaque nas aplicações industriais devido suas propriedades adsorptivas, além de suas propriedades físicas e químicas, como durabilidade, baixa densidade, grande porosidade sendo um material macroporoso (com poros que podem variar de 20  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ ), apresenta boa permeabilidade, além de alta área superficial, alta abrasividade, quimicamente estável e ter baixo custo [28, 33, 34].

A rocha de diatomito pode ser utilizada em diversos setores da indústria para aplicações em filtros especiais, isolantes térmicos, material filtrante, isolantes de altas temperaturas, fabricação de tijolos estruturais, carga funcional, podendo ser até utilizado para investigação na remoção de radionuclídeos da água (urânio) [28, 33, 34].

A principal característica do diatomito é a de adsorção, sendo usada para filtração em diversos processos o material apresenta melhores taxa de filtração após a calcinação. O diatomito tratado é utilizado na filtração de cerveja, uísque, em adsorção de óleos e microrganismos, xarope de açúcar, solventes para limpeza a seco, resíduos industriais, produtos químicos, vernizes, refino de águas residuais, produtos farmacêuticos [30, 34].



Com tantas características interessantes, o diatomito pode ser utilizado na remoção de contaminantes presentes em meio aquoso como óleos e microrganismos, principalmente utilizado como material adsorvente na determinação de compostos HPA em águas estuarinas. [28, 30, 33]

## 5. Processo de adsorção

No decorrer dos últimos anos o uso da técnica de adsorção tem sido amplamente aplicada para a remoção de contaminantes de água, principalmente águas residuais. Esse método consiste em uma técnica de transferência de massa onde a capacidade de concentração superficiais nos sólidos que faz determinadas substâncias se concentrarem em sua superfície quando presente em fluidos [16, 24, 36].

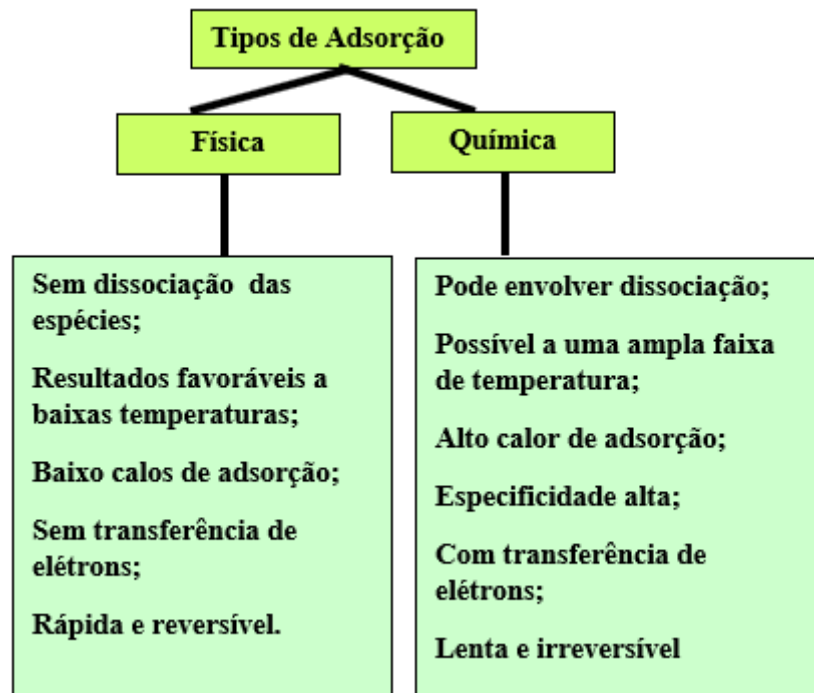
O processo de adsorção envolve um material sólido, o adsorvente, e o material que é adsorvido, conhecido como adsorbato ou adsorvato. Essa técnica tem suas principais vantagens quando comparada a outras técnicas pois é uma técnica que não envolve uso de energia ou materiais adicionais [16, 24, 36, 37].

O processo de adsorção pode ocorrer por até três mecanismos: (I) mecanismo cinético que está relacionado aos poros adsorvente, assim baseando-se em difusividades várias das diversas espécies desses poros; (II) mecanismo de equilíbrio, nesse mecanismo os sólidos apresentam uma capacidade de acumular algumas espécies de adsorbato com mais facilidade em comparação com outros; (III) mecanismos estérico, esse mecanismo relaciona o tamanho dos poros do adsorvente, o que permite a entrada das moléculas do adsorbato [16, 24, 36, 38].

A adsorção pode ser química (quimissorção), quando sucede por ligações químicas onde há troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente ocasionando em uma reação química, ou física (fisissorção), quando há interação fraca entre as moléculas dos adsorbato e o adsorvente por meio da Força de Van der Waals. Esses tipos de adsorção são destacados por SILVA, 2019 (Fig. 9), onde são apontadas as principais diferenças entre os dois processos de adsorção [16, 24, 36, 37, 38].

**Figura 9:** Representação dos tipos de adsorção e suas características.





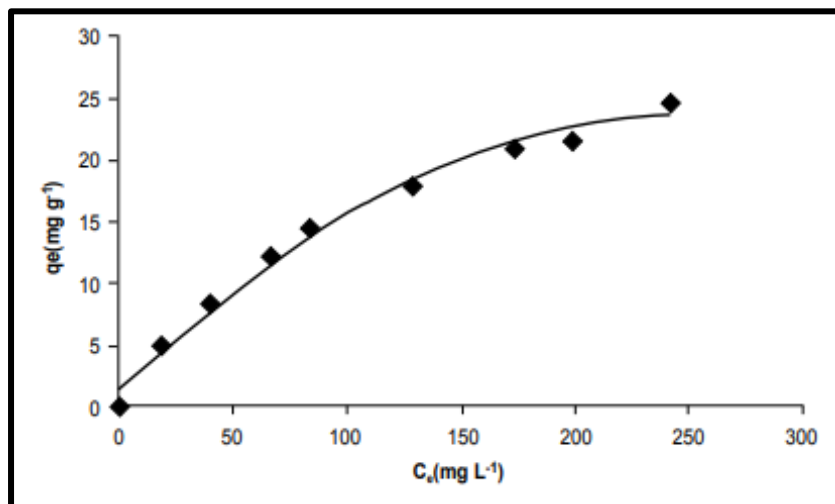
Fonte: [2]

Para realização do processo de adsorção é importante observar algumas condições operacionais que são de suma importância pois podem afetar na adsorção. Essas características vão desde os cuidados com a temperatura de contato entre adsorvente e o adsorbato, passando pelo PH até a natureza do solvente do adsorvente. Para determinação da qualidade do material na adsorção outros pontos devem ser analisados, como o tamanho de poros, grupos funcionais na superfície, hidrofobicidade, além da área superficial. A influência do adsorbato no processo de adsorção tem algumas peculiaridades, pois depende de características como tamanho da molécula, acidez ou basicidade, solubilidade e polaridade [36, 37, 38].

Outro ponto importante que deve ser levado em consideração ao realizar o processo de adsorção é o “equilíbrio de adsorção”. O equilíbrio de adsorção ocorre quando o adsorvente em uma determinada quantidade é posto em contato a uma determinada quantidade de adsorbato em uma determinada concentração. Nesse processo os íons ou moléculas irão para a superfície do adsorvente, de modo que a concentração do soluto na fase líquida ( $C_e$ ) fique constante, essa etapa faz com que seja atingido o estado de equilíbrio, assim é possível determinar a capacidade de adsorção do material (q) [36, 37, 38].

Ao utilizar concentrações iniciais de adsorbato aliado a uma massa de adsorvente é possível obter um gráfico que representa a capacidade de adsorção  $q$  versus  $C_e$ . Segundo [37], esse gráfico nos dá uma isoterma de adsorção Fig. 10.

**Figura 10:** Representação da isoterma de adsorção elaborada por [37].



Fonte: [37]

Podemos achar valores de  $q$  com um balanço de massa onde a quantidade de adsorbato adsorvido no adsorvente tem que ser igual à quantidade de adsorbato removido da solução. Através da equação 1 podemos achar o valor de  $q$  [37].

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

Onde:

$q$ : capacidade de adsorção;

$C_0$ : concentração inicial do adsorbato;

$C_e$ : concentração do adsorbato no equilíbrio;

$V$ : volume da solução;

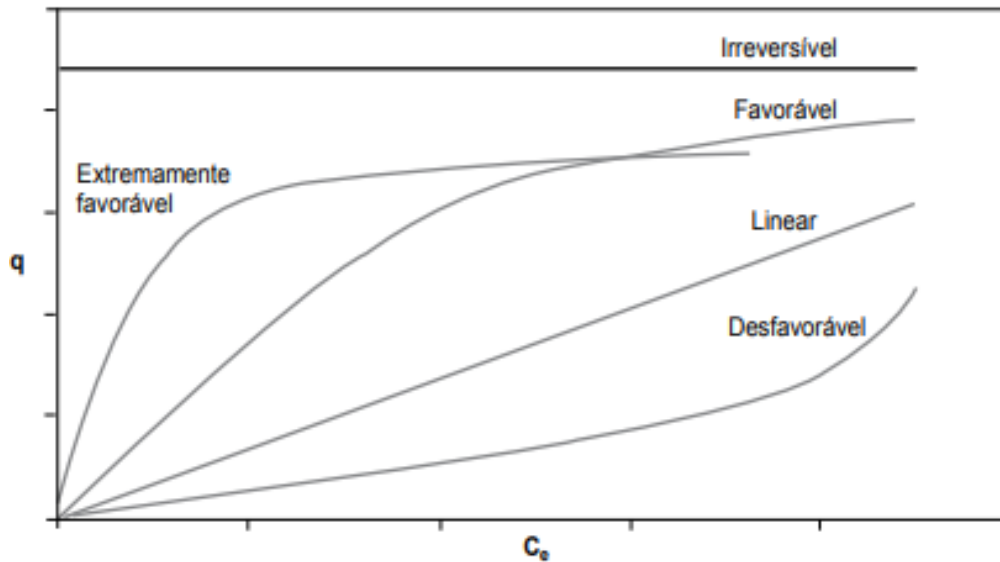
$m$ : massa do adsorvente.

As isotermas representam ensaios realizados em temperatura constante, sendo assim sob condições isotérmicas. Assim é possível realizar os procedimentos experimentais com diferentes temperaturas constantes, e por consequência construir outro conjunto de dados de  $q$  versus  $C_e$  para cada temperatura [38, 39]

Dessa forma é possível realizar um estudo baseado na influência da temperatura no processo de adsorção. Esses gráficos apresentados na Fig. 11 são de suma importância

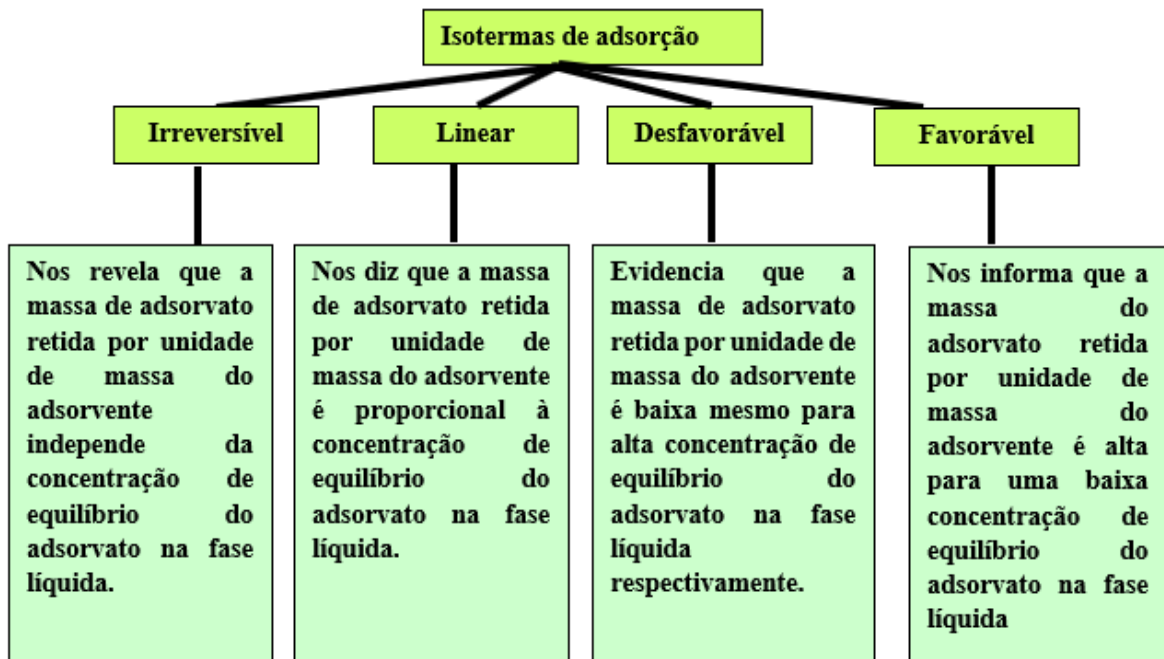
pois fornecem diversas informações sobre o mecanismo de adsorção, como esquematizado na Fig. 12.

**Figura 11** – Formas possíveis das isotermas de adsorção



Fonte: [39]

**Figura 12:** Características de cada Isoterma de adsorção.



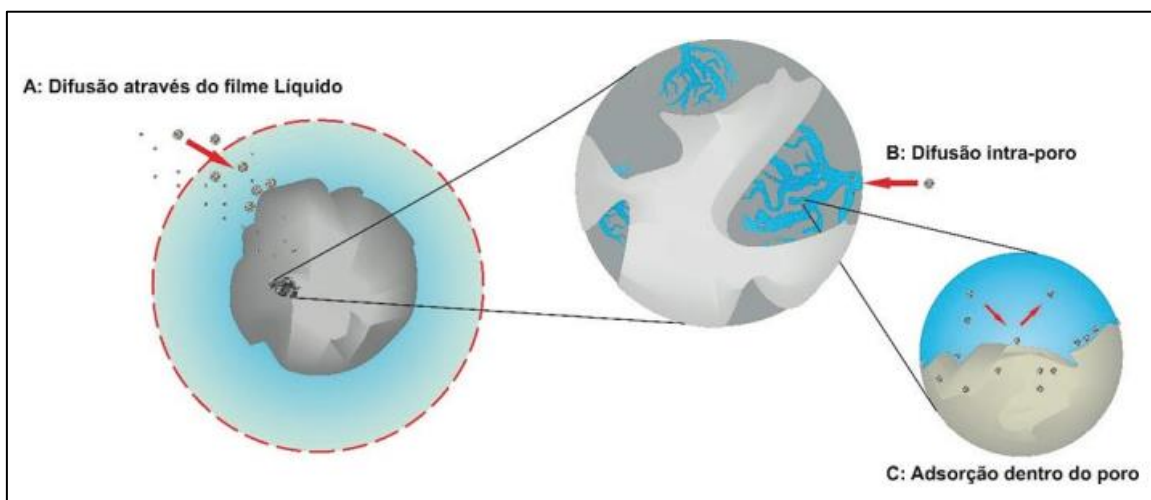
Fonte: [39]

## 5.1 Cinética de Adsorção

O processo de cinética de adsorção pode ser expresso como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. Nesse processo há transferência de massa, que envolve um ou mais componentes, sendo estes contidos em uma massa líquida, externa para o interior da partícula do adsorvente. A migração ocorre através dos macroporos até as regiões mais interiores dessa partícula. A cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos, representadas na Fig. 13 [40]:

- Transferência de massa externa: a qual corresponde a transferências de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula;
- Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros;
- Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

**Figura 13:** Representação das etapas da cinética de adsorção.



Fonte: [40]

Fatores como a agitação e a concentração do adsorvato podem afetar na primeira etapa de adsorção. Nesse caso, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a sua difusão da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é de fundamental importância, pois é considerada a etapa determinante, principalmente em casos de adsorventes microporosos. Vários fatores podem influenciar na velocidade de adsorção,

como a agitação, tamanho das partículas, temperatura, força iônica, distribuição do tamanho dos poros, pH e concentração inicial do adsorvato [40].

Para analisar o mecanismo controlador do processo de adsorção alguns modelos cinéticos lineares são geralmente utilizados, como controle da difusão, reação química e transferência de massa. No entanto, os modelos mais utilizados são os de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem. Esses modelos podem ser descritos através dos formalismos matemáticos tais que é possível analisar o mecanismo que predomina no processo de adsorção [40].

### 5.1.1 Modelo de Pseudoprimeira Ordem

Expresso pela equação de Lagergren o modelo de pseudoprimeira ordem baseia-se na capacidade de adsorção dos sólidos por interações reversíveis. Assim é considerado que a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao número de sítios de adsorção livres [40].

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

Sendo:

$k_1$  constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) [40].

Podemos realizar a integração na Eq.2 e posteriormente aplicar as condições de contorno:  $t=0$  e  $q_t=0$ ; quando  $q_t=q_t$ ,  $t = t$  assim vamos obter [40].

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

Assim o valor de  $k_1$  pode ser determinado pelo gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$  [40].

### 5.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo matemático do pseudossegunda ordem considera que a taxa de adsorção tem uma relação direta com o quadrado do número de sítios livres, assim [40].

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

Sendo que  $k_2$  representa a constante da taxa de pseudossegunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) [40].

Realizando os mesmos passos feitos na equação 2 vamos obter:



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

Ao realizar a linearização da equação 5, vamos obter:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{equação 6})$$

Para obter os valores de  $q_e$  e  $k_2$  é necessário olhar para gráfico  $(t/q_t)$  versus  $t$ , onde esses valores são obtidos pelo intercepto e a inclinação da curva. Caso esse modelo seja aplicável, a plotagem de  $(t/q_t)$  versus  $t$  pode apresentar uma relação linear [40].

## 6. Materiais mesoporosos como filtros para remoção de impurezas

Como visto HPA têm alta capacidade de causar danos à saúde humana, ao meio ambiente e à saúde animal. Assim pesquisadores no decorrer dos últimos anos têm buscado materiais com capacidade de remover esses poluentes do meio. Para tal processo é necessário buscar materiais com alta capacidade de adsorção aliados a altas taxas de remoção de HPA.

Dos materiais estudados para tal propósito os mais utilizados são as sílicas mesoporosas ordenadas-SMO, com destaque para as sílicas SBA-15 e MCM-41. Outro material que vem ganhando espaço no estudo da remoção de poluentes do meio aquoso é o Diatomito (mineral de características sedimentares e origem biogênica, apresenta características de um material pozolânico).

Em um estudo realizado o diatomito foi utilizado como material adsorvente para determinação e remoção de HPA nos estuários de Santos e São Vicente -SP. Os resultados do trabalho desse trabalho se mostraram positivos para uma nova aplicação de diatomito, que até então havia sido pouco explorado para esse propósito [28, 41].

Os autores da referência [42] usaram o SBA-15 para extração e determinação de HPA em fibras por meio da microextração. O SBA-15 mostrou inúmeras vantagens ao ser funcionalizado em fibras, as mesmas apresentaram alta capacidade de adsorção, rigidez elevada, longa vida útil, determinação de HPA, além de serem de fácil preparo, colocando o material com excelente custo-benefício o material teve boa seletividade, faixa linear largo [42].

Já o MCM-41 foi utilizado por pelos autores da referência [43] com o objetivo de avaliar a adsorção do HPA em solução orgânica. Nesses trabalhos, o MCM-41 foi



sintetizado e posteriormente dopado com alumínio pelo método sol-gel. A quantidade de Al influenciou na capacidade de adsorção, bem como houve um aumento da capacidade de adsorção de acordo com o número de anéis aromáticos.

Tanto o SBA-15 quanto o MCM-41 podem ser utilizados para captura de CO<sub>2</sub> e ancoragem de íons metálicos [44, 45]. Outros usos do diatomito podem ser encontrados como na adsorção de corante com razão custo/benefício [46]. Materiais mesoporos, no geral, podem ser usados após funcionalizações e modificações superficiais, garantindo maiores eficiências nas suas funções, assim como foi relatado pelas referências [47 e 48]

Todos os mecanismos no processo de adsorção é fundamental para compreender e analisar a eficiência dos materiais no processo, assim esses mecanismos foram fundamentais para analisar a eficiência do SBA-15, MCM-41 e Diatomito no processo de adsorção de HPA [16].

## **7 Materiais e métodos**

### **7.1 Preparação das amostras**

As SMO MCM-41 e SBA-15 foram sintetizadas pelo processo sol-gel de acordo com a literatura [17, 19, 50, 51]. Todas as amostras foram preparadas no grupo de pesquisa, e foram utilizados os seguintes materiais:

- Tetraetoxissilano (TEOS), da marca Aldrich, pureza 98 %.
- Etanol, pureza 97%;
- Surfactante Copolímero tribloco - Pluronic 123 (P123), da marca Sigma-Aldrich, pureza 99 %;
- Hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), 28%;
- Água destilada;
- Surfactante Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB), marca Sigma-Aldrich, pureza 99 %;
- Ácido Clorídrico P.A (HCl), pureza 98 %; da marca Sigma-Aldrich, pureza 98 %.

#### **7.1.1 SBA-15**





Para realização da síntese de SBA-15 foram utilizados os materiais nas seguintes proporções:

- 4 g Pluronic (P123);
- 120 ml de H<sub>2</sub>O (6,67 mol);
- 7,3 ml de HCl (0,24 mol);
- 9,0 ml de TEOS (0,041 mol ).

As amostras foram preparadas em uma capela com temperatura controlada entre 30°C a 40°C. Em um becker de 250 ml foi misturado por 5 minutos H<sub>2</sub>O e HCl, resultando em uma solução levemente ácida. Na sequência foi adicionado o surfactante copolímero tribloco (P123). A solução foi mantida em agitação por 4 horas até o P123 se dissolver por completo. Após as 4 horas foi adicionado lentamente o precursor da sílica (TEOS), onde ficou em agitação por 24 horas em banho de óleo com temperatura (30°C - 40°C) e agitação controlada.

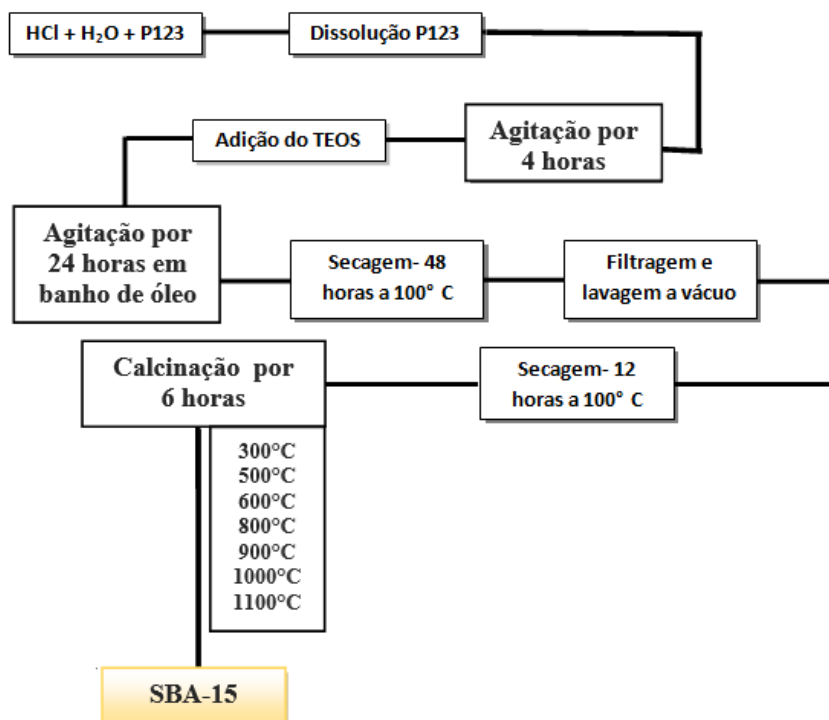
Após as 24 horas a solução foi levada para uma estufa onde permaneceu por 48 horas a 100°C para secagem e evaporação dos subprodutos originados na síntese. Com o material seco foi realizado o processo de lavagem, para tal foi utilizado um processo de filtração e lavagem a vácuo com água destilada, posteriormente levado à estufa por mais 48 horas a 100°C.

Com as amostras preparadas foi possível realizar o processo de calcinação de acordo com a proposta do trabalho. Neste trabalho foi realizado um estudo da influência da temperatura na síntese das amostras de SMO assim as amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas (300°, 500°, 600°, 800°, 900°, 1000° e 1100°C) por 6 horas.

A fig. 14 exemplifica a rota utilizada para síntese das amostras de SBA-15

**Figura 14:** Esquema da rota de Síntese do SBA-15.





Fonte: Autoria Própria

### 7.1.2 MCM-41

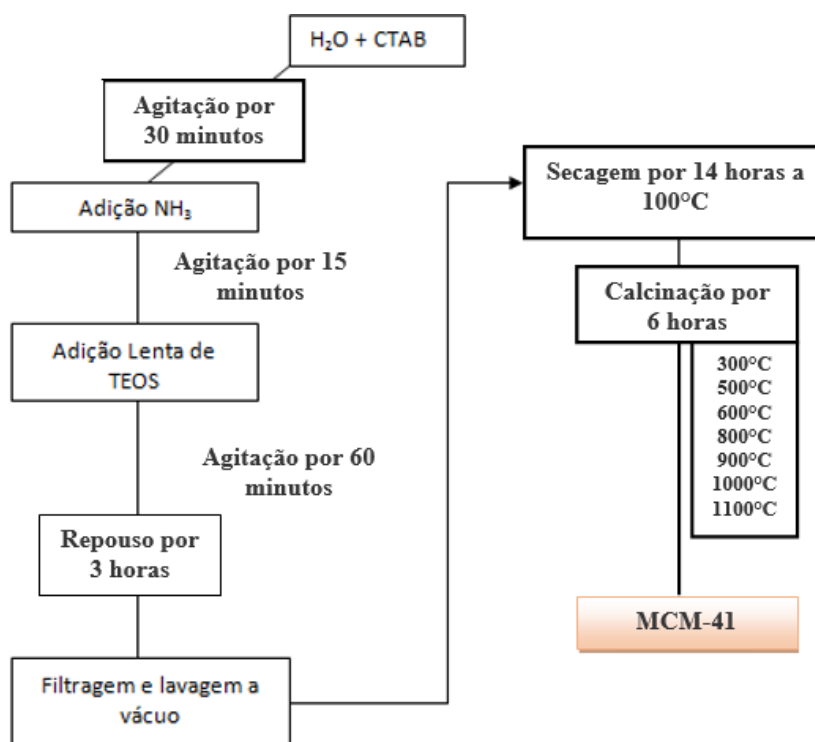
Para realização da síntese do MCM-41 foram utilizados os materiais nas seguintes proporções:

- 120 ml de H<sub>2</sub>O;
- 2,40 g de CTAB;
- 9,0 ml NH<sub>4</sub>OH (28%);
- 9,0 ml de TEOS (0,041 mol ).

O H<sub>2</sub>O foi colocado em agitação com o CTAB por 30 minutos, esse tempo foi suficiente para a dissolução completa do CTAB. Posteriormente foi adicionado 9,0 ml de solução de solução de NH<sub>4</sub>OH (28%), onde permaneceu por 15 minutos em agitação. A seguir foi adicionado lentamente o TEOS, assim permaneceu em agitação por 60 minutos. Após 3 horas de repouso a solução foi lavada com água destilada com auxílio de uma bomba de vácuo. O material ficou por 14 horas a 100°C em uma estufa para secagem, posteriormente foi realizado o processo de calcinação das amostras por 6 horas em

diferentes temperaturas (300, 500, 600, 800, 900, 1000 e 1100°C). A fig. 15 exemplifica o esquema de rota de síntese do MCM-41.

**Figura 15:** Esquema da rota de Síntese do MCM-41 .



Fonte: Autoria Própria

### 7.1.3 Preparação do diatomito

O Diatomito foi obtido através da empresa Bianquímica Comercial LTDA. o produto foi obtido em seu estado Natural com 80,7 de SiO<sub>2</sub>, Umidade entre 10 e 15% e densidade aparente entre 120 - 250 gr/lit. Para utilização do material como Adsorvente foi realizado o processo de calcinação nas respectivas temperaturas de estudo.

## 7.2 Caracterizações dos materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram caracterizados por técnicas que são capazes de revelar detalhes importantes sobre os mesmos, como as características de estrutura do material, seu comportamento quando submetido ao tratamento térmico. Para



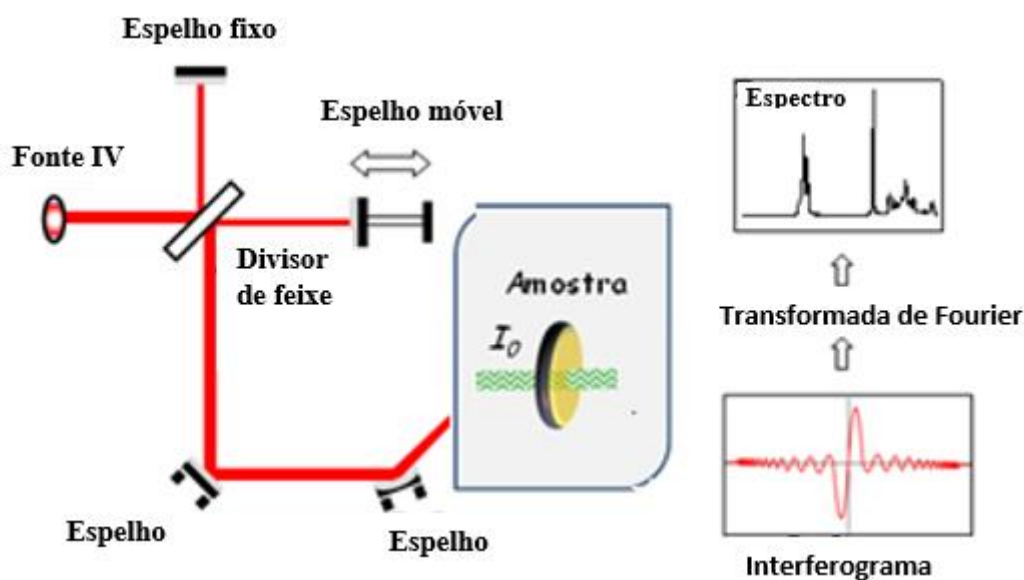
obter tais resultados as amostras foram submetidas a caracterização de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de fluorescência sincronizada, além da análise da cinética de adsorção.

### **7.2.1 Absorção na região do infravermelho médio: utilizando um espectrômetro FT-IR.**

Para a caracterização estrutural das amostras foi utilizado um espectrômetro FT-IR Jasco 4100. O método de experimental envolve absorção na região do infravermelho médio, entre 400nm e 40000nm. A absorbância pode ser correlacionada com as vibrações dos grupos funcionais de diversos materiais, sejam eles, líquidos, sólidos, pós ou géis. Varias vantagens podem ser adquiridas ao usar essa técnica como, uma rápida aquisição dos espectros, alta energia luminosa na amostra, uma melhora sistemática da relação sinal-ruído, determinação exata do comprimento de onda, alta resolução espectral e ser um método não destrutivo [52].

A técnica consiste em uso de uma fonte de radiação no infra-vermelho médio, que é constituída de uma cerâmica ou óxido metálico, onde tem um aquecimento a uma temperatura próxima a 1500K, um interferômetro de Michelson, o mesmo é formado por dois espelhos, um móvel e outro fixo além de um divisor de feixe que é composto de um cristal de KBr. Toda a radiação obtida na fonte infravermelha é dividida pelo espelho semi-prateado (divisor de feixe), essa radiação percorre dois caminhos distintos e perpendiculares entre si, um dos feixes é refletido e viaja até o espelho móvel, o outro é transmitido e viaja até o espelho fixo. Através de interferências construtivas e destrutivas após esse processo os dois feixes retornam ao divisor de feixe e se recombinam assim tem um direcionamento do feixe a amostra. Uma determinada frequência é obtida a partir de uma interferência construtiva, que é definida de acordo com a posição do espelho móvel, nesse processo todas as frequências com números de onda entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  vão assumir o máximo da interferência ao menos uma vez, num intervalo de espaço percorrido pelo espelho [52]. O sinal luminoso é capturado quando o feixe transpassa a amostra, o mesmo é direcionado ao detector fotossensível e transformado em um interferograma, o interferograma é convertido em um espectro de absorção óptica no infravermelho [52]. Todo esse processo está sintetizado na fig. 16.

**Figura 16:** Esquema do funcionamento deste espectrofotômetro FTIR.



Fonte: [52]

### 7.3 Avaliação da adsorção de B[a]p pela SMO e Diatomito

A avaliação da adsorção de B[a]p pelas amostras preparadas foi realizada através do processo de bateladas, de tal modo que foi possível realizar a construção da isoterma de adsorção.

#### 7.3.1 Procedimento dos experimentos em batelada

Neste trabalho o estudo de adsorção foi realizado em triplicatas. Para realização desse procedimento utilizou-se 25 mg de cada uma das amostras de SBA-15, MCM-41 e Diatomito. Foi utilizado uma solução padrão de B[a]p com concentração de 508 mg/l e foram preparadas soluções com concentrações de HPA de 5,0 ng/ml. Para a solução ter PH entre 4 e 5 foram adicionados gotas de ácido clorídrico.

Após todas essas etapas foram separados os 25 mg de cada um dos materiais sintetizados e colocados em um fraco âmbar com 10 ml da solução com B[a]p. As amostras foram colocadas em uma mesa agitadora. A cada temperatura de calcinação do SBA-15 e MCM-41 foram realizadas 6 rodadas de agitação em um determinado tempo

de contato entre o adsorvente e o adsorbato, todas a temperatura ambiente. Já para o diatomito foi usado 4 temperaturas de calcinação bem como realizadas 4 rodas de agitação, conforme ilustrado na tabela 3.

**Tabela 3:** Tempo de agitação SBA-15, MCM-41 e Diatomito com solução de B[a]p

| <b>Tempo de agitação SBA-15 e MCM-41 com solução de B[a]p</b> | <b>Tempo de agitação Diatomito com solução de B[a]p</b> |
|---|---|
| <b>15 minutos</b>   | -   |
| <b>30 minutos</b>   | 30 minutos  |
| <b>60 minutos</b>   | 60 minutos  |
| <b>300 minutos</b>  | 300 minutos   |
| <b>600 minutos</b>  | -   |
| <b>1440 minutos</b>   | 1440 minutos  |

Fonte: Autoria própria

Após cada período de tempo determinado as amostras retiradas da mesa agitadora foram centrifugadas por 10 minutos a 2600 RPM. Assim que as amostras foram retiradas da centrífuga, o líquido foi reservado no frasco âmbar, o pó foi colocado em uma estufa onde permaneceu por 24 horas a 60°C para secagem análises posteriores, o frasco âmbar com a solução foi colocado na geladeira.

O líquido reservado foi, então, utilizado para realização do processo de extração líquido-líquido (LL) adaptada do trabalho da referência [53-55]. A solução foi colocada em um béquer com 10 ml de hexano e permaneceu sob agitação por 10 minutos em temperatura ambiente. Após 10 minutos a solução foi posta em um funil de separação. O hexano foi retirado do funil de separação e colocado novamente em um frasco âmbar, o líquido restante foi submetido ao mesmo processo por mais 10 minutos. As amostras resultantes das lavagens foram levadas ao rota-evaporador a 40°C, rotação de 55 rpm. A rotaevaporação foi realizada com 20 ml de metanol. Após o processo metanoica as amostras foram levadas para aquisição do espectro de emissão de fluorescência.



## 8 Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada (EFS)

As concentrações de B[a]p foram quantificadas através da técnica de Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada (EFS). Essa técnica é uma variação da técnica de fluorescência convencional, sendo um método seletivo e simples para determinação simultânea de amostras multicomponentes. Esse método tem como característica manter a sensibilidade fluorimétrica, sendo esta uma característica muito importante para uma ferramenta analítica [53, 54, 55].

O movimento coordenado dos monocromadores de excitação e emissão proporcionam a obtenção do espectro sincronizado, nesse processo pode haver variação ou não dos comprimentos de onda de emissão e excitação. Há uma diferença constante no comprimento de onda entre os comprimentos de onda de emissão e excitação, essa diferença é denominada delta lambda ( $\Delta\lambda$ ), sendo que esse  $\Delta\lambda$  deve ser regulado de acordo com o material que se deseja analisar. Esse ajuste se deve pelo fato que os processos de emissão e excitação de luz combinados, têm como característica carregar as identidades de cada substância a nível molecular o que é de suma importância para os estudos. O nosso estudo se baseia no B[a]p que possui  $\Delta\lambda = 40,0$  nm [53, 54, 55, 56].

Assim para realização do presente trabalho foi utilizado um espectrofluorímetro Cary Eclipse (Varian) disponível no Grupo de Ótica Aplicada UFGD.

### 8.1 Curva de Calibração, linearidade, limite de detecção e quantificação

Cada composto tem uma concentração conhecida, assim a curva de calibração tem como objetivo representar a relação existente entre a resposta do instrumento com a concentração conhecida do composto que se deseja medir [57]. Para realização da curva de calibração foram utilizadas as concentrações de B[a]P no intervalo de  $0,075$   $\text{mgL}^{-1}$  a  $5,0$   $\text{mgL}^{-1}$ .

Dessa forma é possível obter a linearidade em função desta curva de calibração, onde o sinal apresentado na leitura do analito é verificado, sendo este diretamente proporcional à concentração nas amostras em uma determinada. Com essas análises conseguimos obter uma equação da curva, onde as análises do coeficiente de correlação linear ( $r$ ) permite a determinação da linearidade [57, 58].

O limite de detecção tem como característica o valor de menor quantidade do analito presente na amostra e que pode ser detectado pelo equipamento, no entanto não necessariamente quantificado. Já o limite de quantificação pode ser determinado a partir

da menor quantidade do analito presente em uma amostra que se pode medir com determinada precisão. Esses limites de detecção podem ser obtidos através da equação 7 e 8 [57, 58].

$$LD = \frac{DP_a \times 3}{IC} \quad (\text{equação 7})$$

$$LQ = \frac{DP_a \times 10}{IC} \quad (\text{equação 8})$$

Sendo:

- $DP_a$  o desvio padrão obtido a partir da curva de calibração proveniente da análise de um número apropriado de amostras do branco (10 amostras);
- IC o valor resultante da inclinação da curva de calibração.

## 9. Resultados e Discussões

### 9.1 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

As amostras foram submetidas às análises de FTIR antes e depois do processo de calcinação. Para tais medidas, as amostras foram preparadas com KBr (1%) de massa. Todas as amostras foram partilhadas para que fosse possível a realização das medidas de adsorção. A análise de FTIR permite, entre outras, identificar a presença do direcionador orgânico de estrutura (P123) para o SBA-15 e CTAB para o MCM-41. As bandas vibracionais na rede de sílica são apresentadas na tabela 4.

**Tabela 4:** Bandas vibracionais na rede de sílica.

| SBA-15/MCM-41/Diatomito            |  |
|------------------------------------|--|
| Bandas observadas $\text{cm}^{-1}$ | Atribuição                                       |
| 3100-3750                          | $\nu_{(s)} \text{H-O-H}; \nu_{(s)} \text{SiO-H}$ |
| ~2900                              | $\nu \text{C-H}$                                 |
| ~1640                              | $\delta \text{H-O-H}$                            |
| 1080-1160                          | $\nu_{(ass)} \text{Si-O-Si}$                     |
| ~960                               | $\nu \text{Si-OH}$                               |
| ~810                               | $\nu_{(s)} \text{Si-O-Si}$                       |
| ~529                               | $\text{Si-O}$                                    |
| ~460                               | $\delta \text{Si-O-Si}$                          |

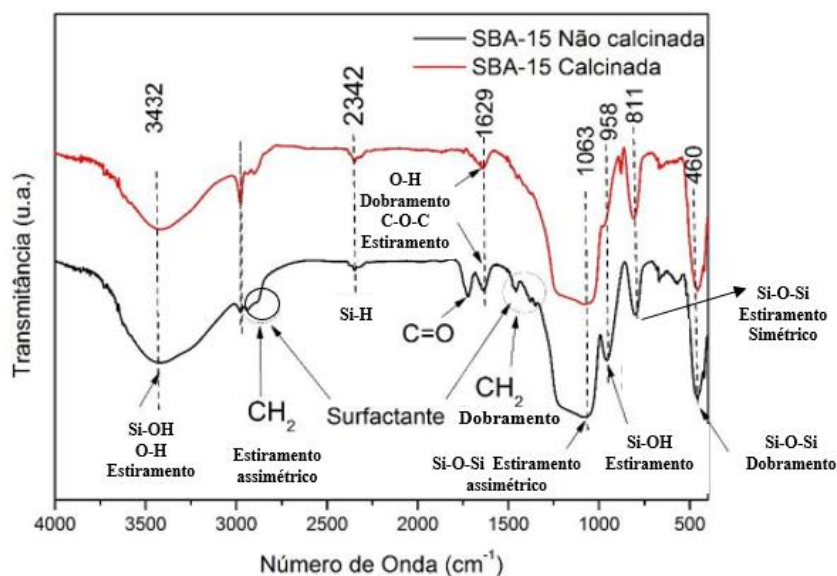
Fonte: [6, 16,23, 24, 44]



A tabela 4 apresenta bandas vibracionais que estão presentes nos espectros de FT-IR dos materiais estudados, essas bandas vibracionais são de grande importância para identificar os picos característicos do material, além de revelar informações da rede dos materiais.

A fig. 17 traz os espectros de FTIR para o SBA-15 não calcinado e calcinado a 600°C. As bandas de absorção características desse material (460, 811, 958, 1063, 2342 e 3432  $\text{cm}^{-1}$ ), sendo essas bandas fundamentais da rede da sílica, foram identificadas no espectro. Além disso, os espectros trazem picos característicos da sílica que representam as ligações de C-O e O-H, uma grande faixa de ligações Si-O-C, C-O-C e Si-C sobrepostas e ligações de Si-OH, Si-H, Si-O-Si devido a vibrações de estiramento antissimétricas [6, 16,23, 24, 44].

**Figura 17:** Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier das amostras de SBA-15 antes e após a calcinação a 600°C .



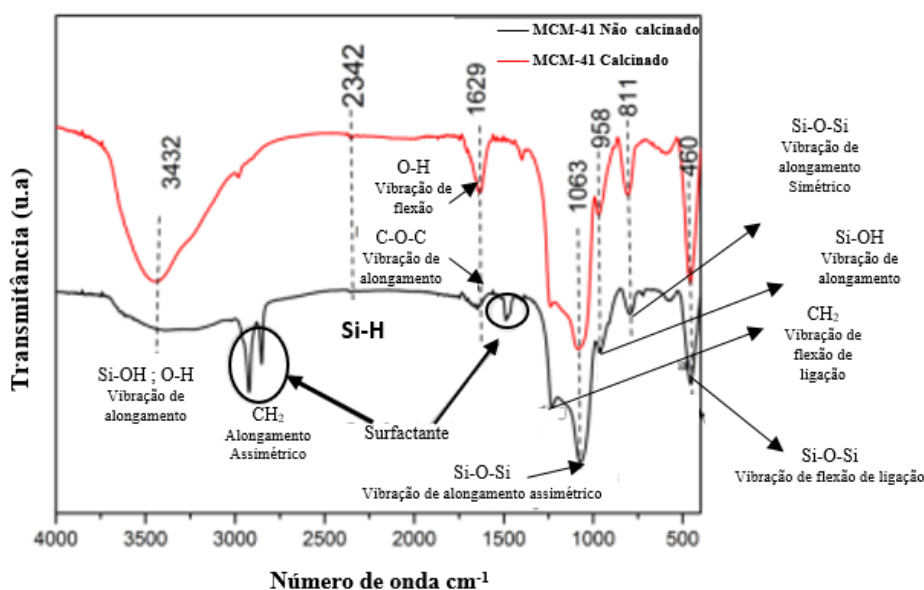
Fonte: A autoria própria

O surfactante P123 tem picos característicos entre 2800 e 3050  $\text{cm}^{-1}$ , como apresentado para a amostra não calcinada. Esses picos são característicos ao estiramento simétrico de C-H em  $\text{CH}_2$  em 2856  $\text{cm}^{-1}$  bem como estiramento assimétrico de C-H em 2927  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras de SBA-15 não calcinadas apresentam bandas devido às deformações angulares dos grupos metila, sendo estes apresentados entre 1300 e 1500

$\text{cm}^{-1}$ . A existência dessas apenas nas amostras não calcinadas deixam claro a extração do direcionador de estrutura pelo processo de calcinação [16, 17, 20, 59].

Da mesma forma foram feitas análises das amostras de MCM-41 calcinadas a  $600^\circ\text{C}$  e não calcinadas (fig. 18). O espectro do MCM-41 não calcinado apresenta picos entre  $2930\text{ cm}^{-1}$  e  $2860\text{ cm}^{-1}$ , que são estiramentos assimétricos dos grupos  $-\text{CH}_2$  alifáticos presentes nas cadeias orgânicas do surfactante. É possível observar que após a calcinação esses picos sumiram, o que evidencia a remoção do surfactante como já visto no caso anterior [16, 17, 20, 59].

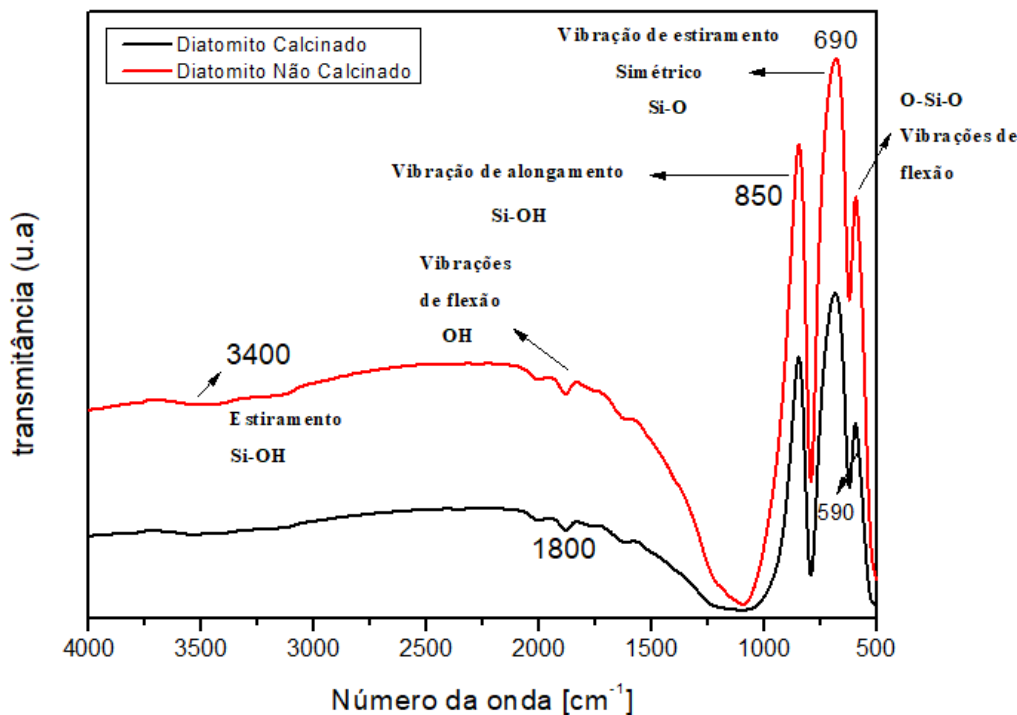
**Figura 18:** Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier das amostras de MCM-41 antes e após a calcinação a  $600^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autoria própria

As amostras de Diatomito também foram caracterizadas pelo FT-IR antes e após a calcinação a  $600^\circ\text{C}$ , assim apresentados os picos caraterísticos do material de acordo com [6, 16,23, 24, 44] (fig. 19).

**Figura 19:** Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier para Diatomito antes e após a calcinação a  $600^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autoria própria

As bandas de absorção observados na faixa e 400 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  nos gráficos anteriores são geralmente bandas de absorção de silicatos e podem ser observadas nos espectros das amostras. As bandas largas e fortes do Diatomito são dadas pela absorção em 1100, sendo assimétrico pela ocorrência de um ombro entre 841 e 970  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 1645 e 3535  $\text{cm}^{-1}$  estão quase ausentes nas amostras, o que pode indicar que as mesmas se tornam menos higroscópicas após o tratamento térmico [16, 17, 20, 59].

Todas as amostras desse trabalho foram tratadas em diferentes temperaturas de calcinação sendo elas 300°C, 500°C, 600°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C. Tal variação da temperatura possibilitou analisar a concentração de grupos silanóis em função da temperatura. A tabela 5 mostra as bandas de absorbância para cada um dos grupos silanóis, porém vários trabalhos mostram variação nessas bandas.

O Diatomito não apresentou grandes variações entre as amostras calcinadas e não calcinadas, sugerindo-se assim que a calcinação não influencia na quantidade de grupos silanóis no material, fato esse devido as inúmeras características do material como a resistência do diatomito a altas temperaturas.

Ao analisar o Diatomito observa-se que o material tem grande resistência a temperatura, sendo assim a calcinação não modificou sua estrutura igual o SBA-15 e MCM-41, assim o Diatomito não apresentou grandes variações em relação a quantidade de grupos silanois, principalmente por conta da resistência da temperatura.

**Tabela 5:** banda de absorvância para cada um dos grupos silanoís em diferentes trabalhos.

| <b>Grupos</b>                         | <b>banda de absorvância</b>           | <b>Autores<br/>(referência)</b> |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| <b>Grupos vicinais</b>                | (3720, 3680 e 3550 ) $\text{cm}^{-1}$ | [66]                            |
|                                       | (3200 a 3600) $\text{cm}^{-1}$        | [50]                            |
| <b>grupos<br/>germinais</b>           | (3600–3000 ) $\text{cm}^{-1}$         | [67]                            |
|                                       | (2700 a 3700) $\text{cm}^{-1}$        | [64], [65]                      |
| <b>silanoís livres<br/>(isolados)</b> | (3738) $\text{cm}^{-1}$               | [50]                            |
|                                       | (3745) $\text{cm}^{-1}$               | [66]                            |
|                                       | (3747) $\text{cm}^{-1}$               | [64], [65]                      |

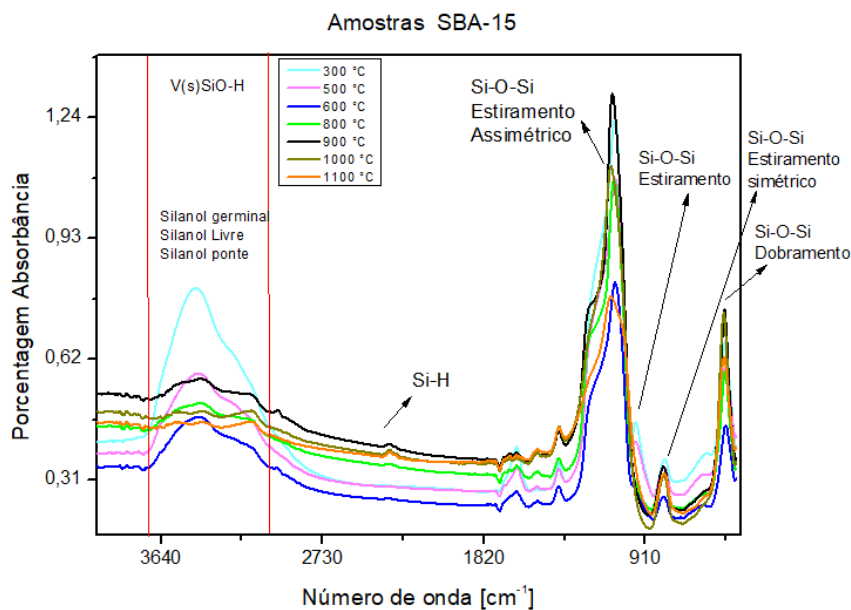
Fonte: [6, 16,23, 24, 44]

A tabela 5 apresenta as bandas de absorvância para cada um dos grupos silanoís em diferentes trabalhos assim como apresentados nos gráficos de espectroscopia de FT-IR das amostras de SBA-15, MCM-41 e Diatomito, essas bandas apresentam vibrações que revelam os grupos silanoís presentes nos materiais.

Vários autores utilizam uma análise da estimativa da quantidade de grupos ativos, através do estudo da integração do pico referente às bandas das ligações. Assim utiliza-se a integração das áreas referentes aos picos das bandas dos grupos germinais, sendo em pontes ou livres (isolados) dos grupos silanoís [63]. No presente trabalho realizou-se o estudo através dos picos característicos dos grupos obtidos por FTIR [50, 64, 65].

Nesse sentido foi realizados medidas de absorvância no infravermelho correspondente à faixa de  $400 \text{ cm}^{-1}$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . As fig. 20, 21 e 22 mostram os espectros de absorvância das amostras . A faixa entre  $3000$  e  $3750 \text{ cm}^{-1}$  como indicado na figura foi utilizada no cálculo de integração da área do pico como estimativa da quantidade dos grupos silanoís, bem como as respectivas bandas características das ligações típicas da sílica mesoporosa presentes nesses espectros.

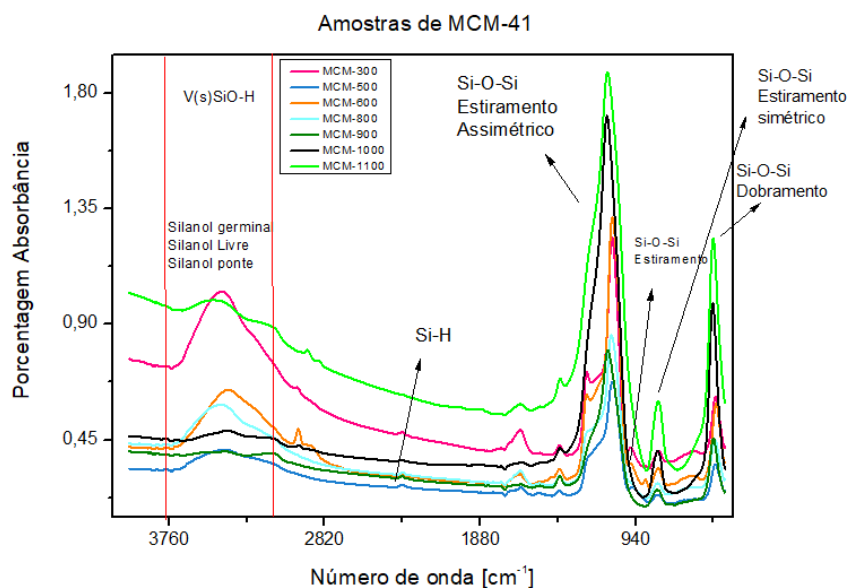
**Figura 20:** Identificação dos grupos silanóis e siloxano pelo espectro de FTIR das amostras de SBA-15.



Fonte: Autoria própria

Na faixa entre  $2300\text{ cm}^{-1}$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$  temos o pico Si-H referente a condensação dos grupos silanóis em silanos. O cálculo de integração de área é importante para realizar uma estimativa da quantidade de grupos silanóis presentes nos materiais. Na figura 20 é possível identificar que o SBA-15 apresenta uma grande quantidade de grupos silanóis como confirmado através da tabela 6.

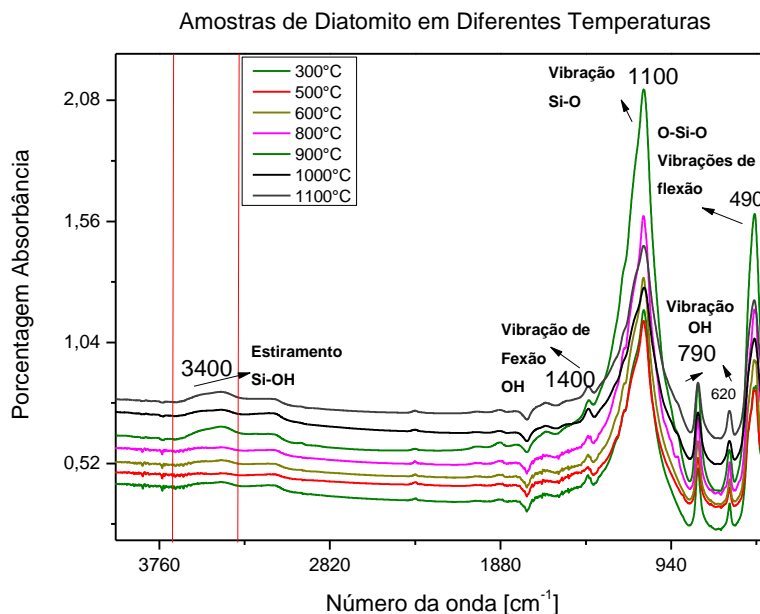
**Figura 21:** Identificação dos grupos silanóis e siloxano pelo espectro de FTIR das amostras de MCM-41.



Fonte: Autoria própria

O MCM-41 apresentou picos característicos do material como apresentado no gráfico 21. A integração de área revelou que o MCM-41 apresenta grande quantidade de grupos silanóis. A partir da tabela 6 é possível identificar os resultados de integração de área para cada uma das amostras de MCM-41.

**Figura 22:** Identificação dos grupos silanóis e siloxano pelo espectro de FTIR das amostras de diatomito.



O gráfico 22 apresenta os espectros das amostras de Diatomito, é possível identificar picos característicos do material como apresentado na tabela 4. É possível observar que os picos referentes a integração de área não apresentam grande intensidades como os do SBA-15 e MCM-41, os resultados de integração de área conforme apresentados pela tabela 6 evidenciam uma pequena área na região de integração, assim o material não apresenta grandes quantidades de grupos silanóis o que influencia na taxa de adsorção do material.

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos pela integração da área das amostras de SBA-15, MCM-41 e Diatomito, calcinadas em diferentes temperaturas.

**Tabela 6:** valores de áreas dos picos referentes aos grupos silanóis para diferentes temperaturas de calcinação das amostras de SBA-15, MCM-41 e Diatomito.

| Amostra     | Área (u.a) | Amostra | Área (u.a) | Amostra | Área (u.a) |
|-------------|------------|---------|------------|---------|------------|
| <b>S300</b> | 220,9±9,7  | M300    | 102,4±8,7  | D300    | 29,1±4,5   |
| <b>S500</b> | 130,2±7,3  | M500    | 95,2±6,9   | D500    | 30,2±5,8   |
| <b>S600</b> | 70,5±4,6   | M600    | 90,7±4,5   | D600    | 32,8±3,4   |
| <b>S800</b> | 58,5±3,6   | M800    | 74,4±4,9   | D800    | 34,4±3,9   |
| <b>S900</b> | 52,2±4,8   | M900    | 38,9±3,2   | D900    | 50,9±4,4   |





|              |          |       |          |       |          |
|--------------|----------|-------|----------|-------|----------|
| <b>S1000</b> | 47,9±3,1 | M1000 | 33,7±3,4 | D1000 | 53,7±5,7 |
| <b>S1100</b> | 42,6±4,3 | M1100 | 29,2±4,3 | D1100 | 55,8±3,8 |

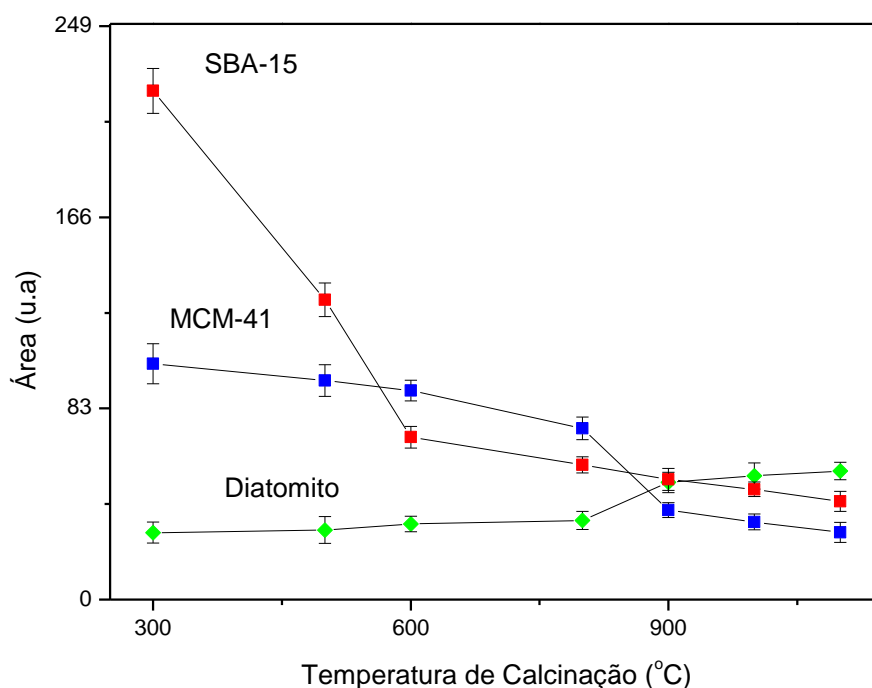
Fonte: Autoria própria

A partir dos dados é possível observar que as amostras de SBA-15 apresentaram áreas maiores comparadas ao MCM-41 e Diatomito. O diatomito foi o que apresentou menores áreas. Assim, as amostras de SBA-15 apresentam uma maior quantidade estimada de grupos silanóis, por sua vez o Diatomito apresenta menos grupos silanóis estimados.

Podemos analisar o tamanho da área em função da temperatura de calcinação para cada grupo de amostras como apresentado na fig. 23. Fica evidenciado um decréscimo relativamente grande para as amostras de SBA-15 até 600°C, sendo está a faixa de temperatura onde se perde maior quantidade de silanol. O MCM-41 apresentou uma maior queda na faixa de 600 a 900°C, já o Diatomito apresentou uma variação pequena na área de uma amostra para outra, o que leva a conclusão do material não apresentar tantos grupos silanóis em relação ao SBA-15 e MCM-41.

É possível analisar os dados da integração de área em função da temperatura de calcinação, assim é podemos verificar como a temperatura de calcinação influencia na área relacionada aos grupos silanóis, bem como na eficiência de adsorção.

**Figura 23:** Área em função da Temperatura de calcinação para MCM-41, SBA-15 e Diatomito.



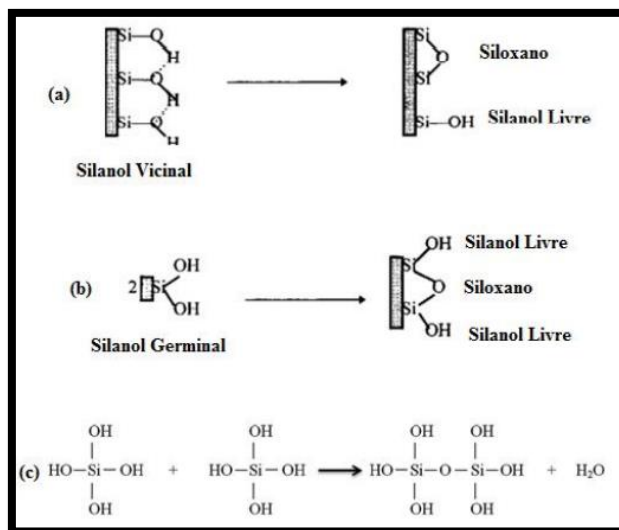
Fonte: Autoria própria

Através da figura 23 é possível identificar que a temperatura influenciou diretamente na área relacionada a estimativa de grupos silanóis. O Diatomito teve uma pequena variação, ao aumentar a temperatura houve um pequeno aumento da área. Esse aumento de área em temperaturas mais elevadas pode estar relacionado ao fato de o material possuir grande resistência a temperatura, assim temperaturas baixas não teve grande influência na estrutura do material, com o aumento da temperatura o material apresentou pequena variação.

A perda de grupos silanóis ocorre pelo processo de condensação, quando se tem dois germinais adjacentes formando um siloxano e dois silanol livre, ou quando dois grupos silanóis vicinais formam um siloxano e um silanol livre. Essas condensações são apresentadas na figura 24. Essas mudanças na condensação podem ser observadas nos espectros de FTIR, onde os picos da área de interação sofrem uma queda à medida que aumenta a temperatura, essa diminuição pode ser entendida como a diminuição dos

grupos silanóis. Em  $1100-1240\text{ cm}^{-1}$  ocorre um alargamento e um aumento em de intensidade, sendo relacionado às ligações dos grupos siloxanos [68, 69].

**Figura 24:** Representação do processo de condensação dos grupos silanóis .



Fonte: [6, 16,23, 24, 44].

A temperatura influencia diretamente na quantidade dos grupos de silanol, um aumento de temperatura faz com que diferentes tipos de grupos OH sejam removidos por meio da condensação em grupos siloxanos. Essa redução dos grupos silanóis ficaram evidentes tanto para o SBA-15 quanto para o MCM-41. O Diatomito não apresentou grandes variações em relação ao SBA-15 e MCM-41, fato esse associado às suas peculiaridades como sua capacidade de alta capacidade de resistência a altas temperaturas, assim sua estrutura não sofre grandes alterações conforme apresentado no gráfico 22 [17, 24, 68, 69]. O SBA-15 tem em sua parte inorgânico uma grande parcela de siloxanos, sendo parte principal da formação da rede. Nesse sentido a transformação de silanol em siloxano acontece pois acompanha um aumento da espessura da parede do material, tanto nos mesoporos, quanto nos microporos [17, 24, 68, 69].

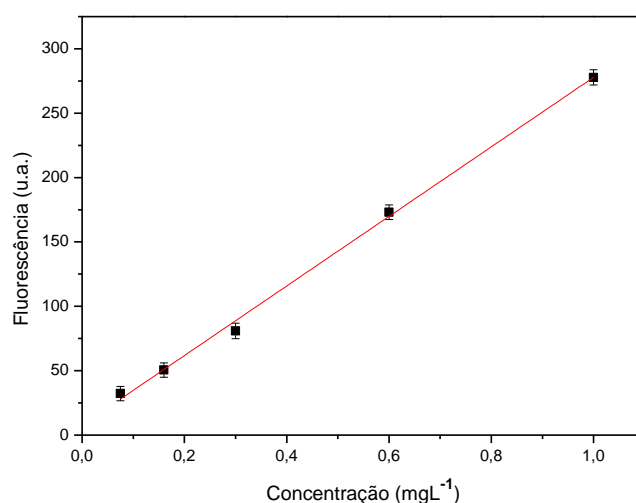
## 9.2 Ensaio de Adsorção do Benzo[a]pireno

### 9.2.1 Curvas de calibração e limites de detecção/quantificação

Foi construída duas curvas de calibração para as medidas de intensidade de fluorescência do B[a]P nas soluções usadas nos testes de batelada. As curvas foram

obtidas através de 10 concentrações conhecidas (variando de 0,075 a 5,0 mgL<sup>-1</sup>.) onde mediu-se a intensidade do sinal de fluorescência em função dessas concentrações. A primeira curva foi obtida para concentrações de B[a]P entre 0,075 a 1,0 mgL<sup>-1</sup>, sendo a equação geral da reta  $y = 270,15x + 7,76$  com um alto valor de correlação  $R^2 = 0,9972$  e LD 0,0795 mgL<sup>-1</sup> e LQ = 0,2650 mgL<sup>-1</sup>, conforme mostram a fig. 25.

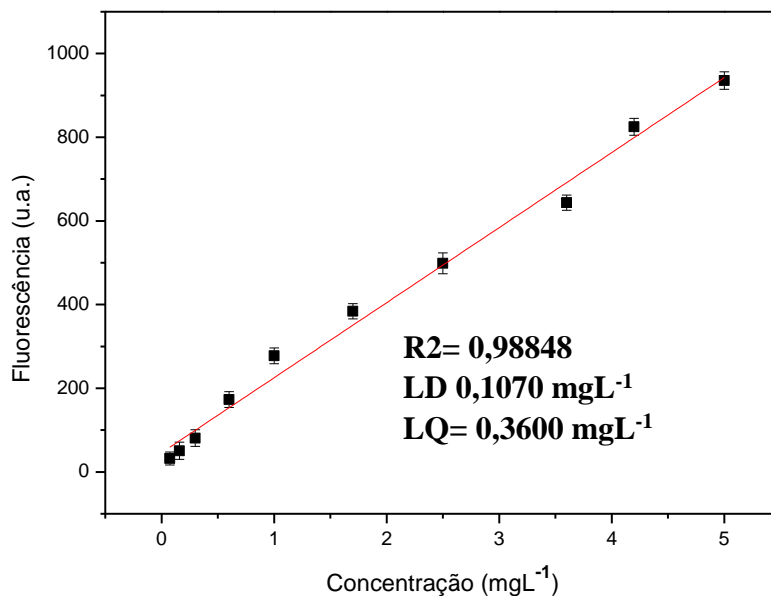
**Figura 25:** Obtenção da Curva de calibração para concentrações de B[a]p entre 0,075 mgL<sup>-1</sup> a 1,0 mgL<sup>-1</sup>.



**Fonte:** Autoria própria

A segunda curva de calibração, construída com um intervalo maior de concentração de B[a]P de 1,0 mgL<sup>-1</sup> a 5,0 mgL<sup>-1</sup>, sendo a equação geral da reta  $y = 270,15x + 45,75$  com um valor de correlação  $R^2 = 0,98848$  e LD 0,1070 mgL<sup>-1</sup> e LQ = 0,3600 mgL<sup>-1</sup>, conforme mostram a figura 26.

**Figura 26:** Obtenção da Curva de calibração para concentrações de B[a]p entre 1,0 mgL<sup>-1</sup> a 5,0 mgL<sup>-1</sup>.



Fonte: Autoria própria

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

A eficiência de remoção do HPA da solução aquosa para todas as amostras foram obtidas pelas curvas de espectroscopia de fluorescência sincronizada das soluções com HPA. A relação entre a intensidade de fluorescência e a concentração foi retirada da curva de calibração. Assim, podemos obter a eficiência de remoção a partir de:

$$Rem (\%) = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \times 100 \quad \text{Eq.(9)}$$

Onde:

- $C_0$  é a concentração inicial de HPA que nesse trabalho que foi a mesma para todos os ensaios ( $5,0 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$ ).
- $C_f$  a concentração final de HPA obtido pela medida de fluorescência em  $\text{mg l}^{-1}$ .

É possível analisar uma dependência da  $C_f$  e  $Rem(\%)$  para a variação de temperatura de calcinação das amostras.

Os valores apresentados nas Tabela 7, 8 e 9 são referentes aos estudos da remoção do SBA-15, MCM-41 e diatomito respectivamente.

**Tabela 7:** Quantidade adsorvida e percentual de remoção em função da temperatura de calcinação para as amostras de SBA-15.

| Amostras Em °C | C <sub>f</sub> ± DPa | Rem ± DPa(%) |
|----------------|----------------------|--------------|
| 300            | 0,15 ± 0,01          | 97,0 ± 0,1   |
| 500            | 0,18 ± 0,01          | 96,4 ± 0,1   |
| 600            | 0,21 ± 0,02          | 95,8 ± 0,3   |
| 800            | 0,34 ± 0,02          | 93,2 ± 0,3   |
| 900            | 0,50 ± 0,03          | 90,0 ± 0,5   |
| 1000           | 1,15 ± 0,05          | 77,0 ± 1,2   |
| 1100           | 1,70 ± 0,08          | 66,0 ± 1,7   |

Fonte: Autoria própria

As amostras de calcinação de 300°C a 900°C apresentaram uma grande eficiência de remoção, bem como apresentaram uma maior quantidade adsorvida. Esses resultados mostram que houve modificações nas quantidades de grupos silanóis em sua superfície após o tratamento térmico como mostram os trabalhos. Esses resultados mostram grande eficiência dos materiais para remoção desses poluentes [24, 37, 39].

**Tabela 8:** Quantidade adsorvida e percentual de remoção em função da temperatura de calcinação para as amostras de MCM-41.

| Amostras Em °C | C <sub>f</sub> ± DPa | Rem ± DPa(%) |
|----------------|----------------------|--------------|
| 300            | 0,31 ± 0,02          | 94,0 ± 0,2   |
| 500            | 0,39 ± 0,03          | 92,2 ± 0,3   |
| 600            | 0,51 ± 0,03          | 89,8 ± 0,4   |
| 800            | 1,1 ± 0,08           | 78,0 ± 0,5   |
| 900            | 1,5 ± 0,05           | 70,0 ± 0,4   |



|             |            |            |
|-------------|------------|------------|
| <b>1000</b> | 1,9 ± 0,07 | 62,0 ± 1,1 |
| <b>1100</b> | 2,4 ± 0,1  | 52,0 ± 1,2 |

Fonte: Autoria própria

O MCM-41 apresentou uma eficiência entre 89% e 94% para as três primeiras amostras. Conforme o aumento de temperatura de calcinação houve uma queda na eficiência de remoção, sendo que a quantidade de grupos silanóis é fator relevante para tais quedas. O MCM-41 tem como característica paredes entre os poros que são menores em comparação ao SBA-15 e ao diatomito, assim a elevação da temperatura de calcinação pode ocasionar algumas mudanças na estabilidade térmica e porosidade, assim essa redução significativa da eficiência de remoção [24, 37, 39].

**Tabela 9:** Quantidade adsorvida e percentual de remoção em função da temperatura de calcinação para as amostras de diatomito.

| <b>Amostras Em °C</b> | <b>C<sub>f</sub> ± DPa</b> | <b>Rem ± DPa(%)</b> |
|-----------------------|----------------------------|---------------------|
| <b>300</b>            | 1,25 ± 0,04                | 75,0 ± 0,3          |
| <b>500</b>            | 1,3 ± 0,04                 | 74,00 ± 0,3         |
| <b>600</b>            | 1,2 ± 0,03                 | 76,0 ± 0,5          |
| <b>800</b>            | 1,4 ± 0,03                 | 72,0 ± 0,5          |
| <b>900</b>            | 1,51 ± 0,05                | 69,8 ± 0,6          |
| <b>1000</b>           | 1,8 ± 0,1                  | 66,0 ± 1,0          |
| <b>1100</b>           | 2,2 ± 0,1                  | 56,0 ± 1,1          |

Fonte: Autoria própria

O diatomito apresentou uma eficiência que variou entre 56,0% e 76,0%, sendo que as amostras calcinadas a 300°C a 800°C apresentaram os melhores resultados. O Material apresentou uma eficiência abaixo das apresentadas pelo SBA-15 e MCM-41, esses resultados já era esperados sendo que os poros do material são maiores comparados com os outros [24, 37, 39].



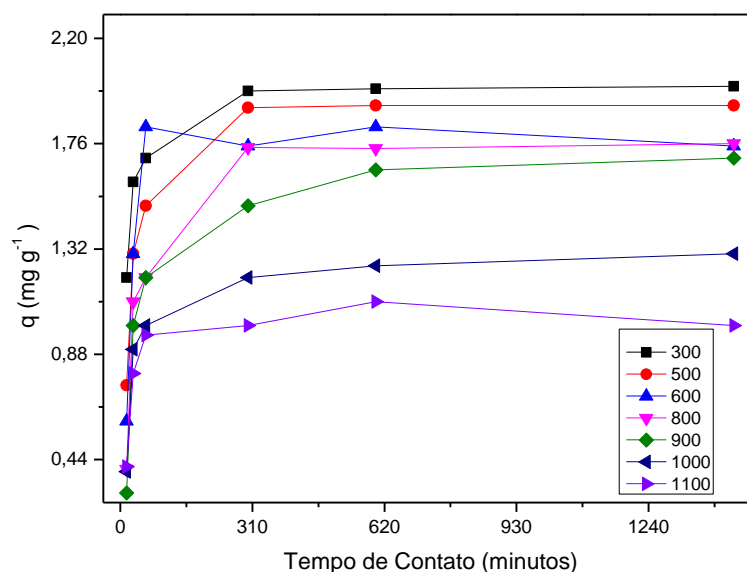
### 9.2.3 Cinética de Adsorção

Para uma melhor compreensão do mecanismo de adsorção são necessárias as análises da cinética e das isotermas para cada amostra. As curvas de capacidade de adsorção em função do tempo de contato são fundamentais para que se possa realizar uma análise da cinética de adsorção dos ensaios. Todos os dados foram obtidos experimentalmente, sendo que foram realizados os ajustes teóricos de pseudoprimeira ordem e pseudo segunda ordem [24, 37, 39].

Esses parâmetros estudados pelos modelos de pseudoprimeira e pseudo segunda ordem contribuem para as avaliações necessárias do mecanismo de adsorção, pois através das constantes  $k_1$  e  $k_2$  é possível investigar a velocidade de reação, sendo que um valor alto determina o tempo de adsorção [24, 37, 39].

A fig. 27 mostra as curvas da cinética de adsorção para as amostras de SBA-15. É possível observar que o equilíbrio é atingido a partir dos 300 min de contato entre a amostra e a solução de HPA. Sendo que as amostras SBA-300 e SBA-500 foram as que apresentaram os melhores percentuais de remoção como apresentado na tabela 7 e maior valor para a capacidade de adsorção.

**Figura 27:** Cinética de Adsorção para o SBA-15: Capacidade de adsorção em função do tempo de contato entre a solução e amostra.

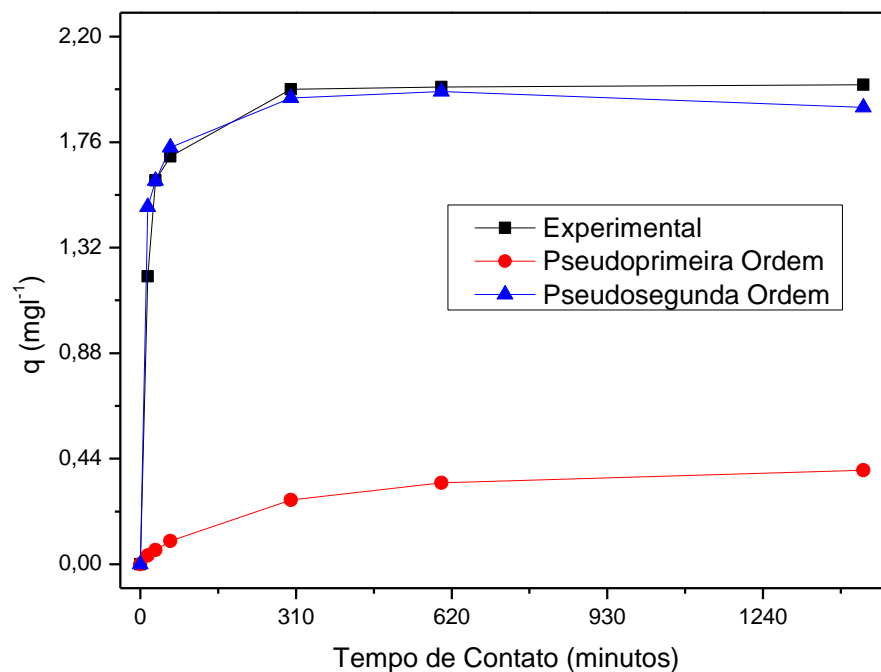


Fonte: Autoria própria

É possível construir gráficos que possibilitam analisar comportamento das curvas cinética ajustadas aos modelos teóricos para as amostras de SBA-15. Assim foi construído um gráfico a partir da amostra de 300°C que apresentou os melhores resultados de adsorção.

Com essas análises é possível avaliar e validar os dados experimentais com os dados teóricos.

**Figura 28:** Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem para o SBA-15.



Fonte: Autoria própria

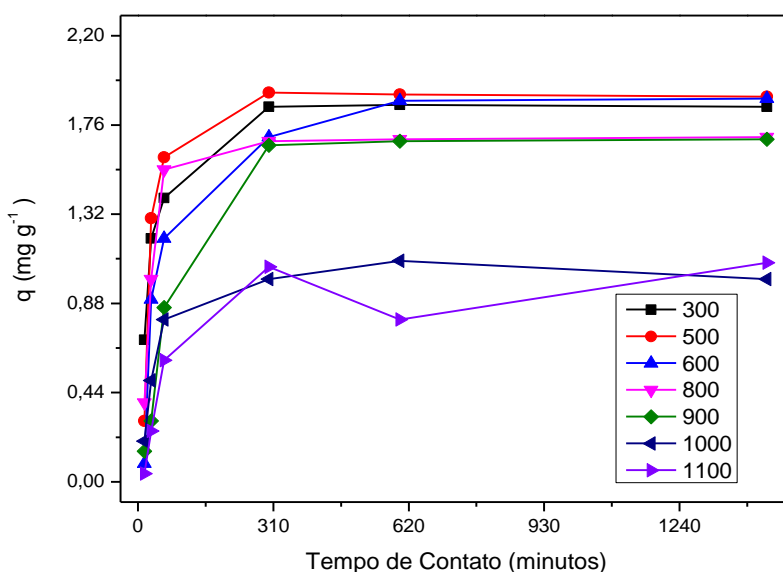
Os resultados do SBA-15 mostram que a curva que melhor se ajustou para os dados apresentados foi a curva de pseudosegunda ordem, a mesma apresentou um valor

de  $r^2$  superior ao de pseudoprimeira ordem, além do valor de  $q$  (teórico) estar próximo do valor de  $q$  (experimental).

O ajuste da curva ao pseudosegunda ordem se ajustam muito bem ao SBA-15 sendo que o material apresenta boas taxas de adsorção de adsorção de B[a]P, essa eficiência se dá pela quantidade de locais na superfície e nos poros do SBA-15 que possibilita tais locais de adsorção.

Para o MCM-41 os dados experimentais da capacidade de adsorção e o tempo de contato mostram um certo equilíbrio a partir de 300 min de contato. Sendo que as amostras de 300°, 500°C e 600°C apresentaram bons resultados para capacidade de adsorção e percentual de remoção como apresentados fig. 29.

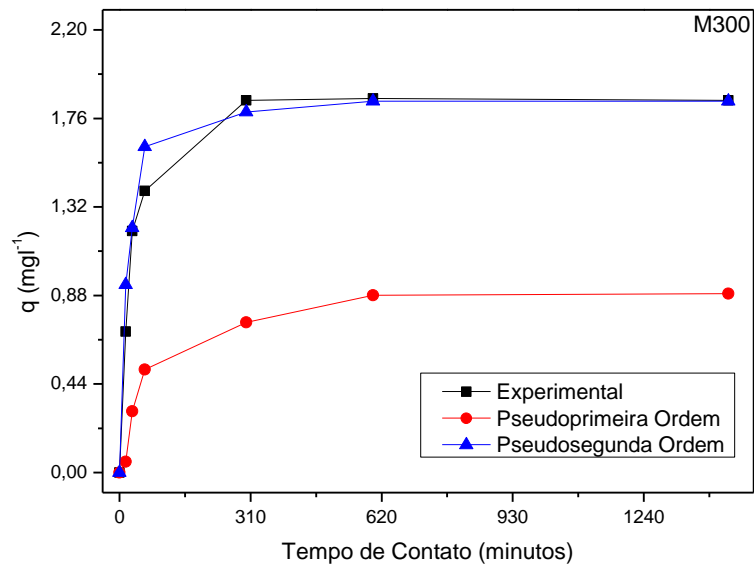
**Figura 29:** Cinética de Adsorção para o MCM-41: Capacidade de adsorção em função do tempo de Contato.



Fonte: Autoria própria

Assim como para o SBA-15 a amostra de 300°C do MCM-41 foi analisado a partir dos modelos teóricos Pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem.

**Figura 30:** Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem para o MCM-41.

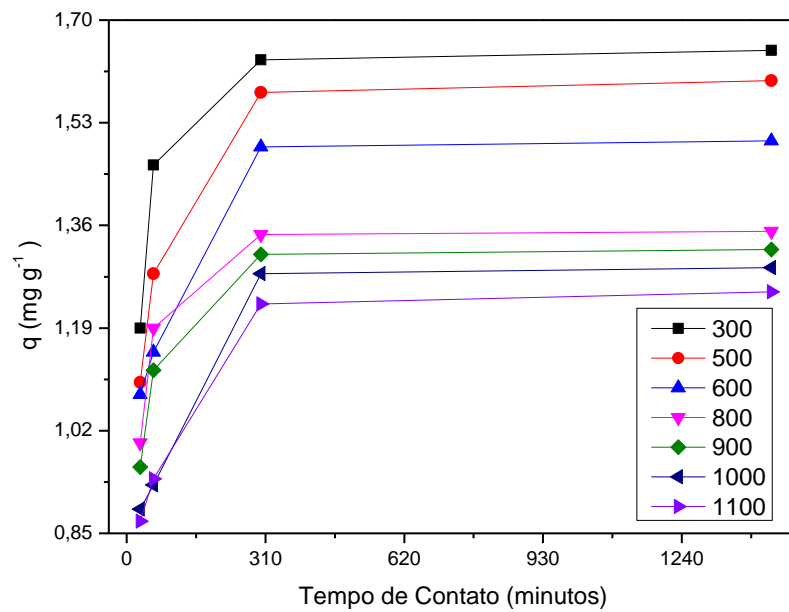


Fonte: Autoria própria

É possível observar que há dois grupos de amostras com comportamentos semelhantes entre si. De 300°C a 900°C e de 1000°C a 1100°C, o primeiro grupo com capacidade de adsorção no equilíbrio em torno de 1,6 a 2,0 mgg<sup>-1</sup>, já a segunda com capacidade de adsorção no equilíbrio em torno de 0,7 a 1,1 mgg<sup>-1</sup>.

Por fim, a fig. 29 mostra as curvas da cinética de adsorção para as amostras de diatomito.

**Figura 31:** Cinética de Adsorção para o Diatomito: Capacidade de adsorção em função do tempo de Contato.

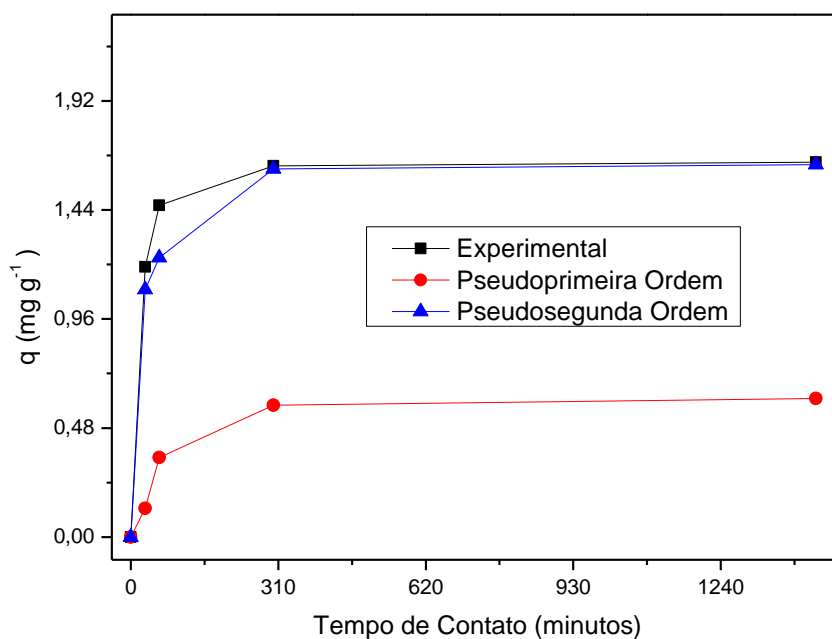


Fonte: Autoria própria

Assim como para o MCM-41 é possível observar dois grupos de amostras com comportamentos semelhantes entre si. De 300°C a 600°C e de 800°C a 1100°C, o primeiro grupo com capacidade de adsorção no equilíbrio em torno de 1,4 a 1,8  $\text{mg g}^{-1}$ , já a segunda com capacidade de adsorção no equilíbrio em torno de 1,1 a 1,3  $\text{mg g}^{-1}$ .

A figura 32 apresenta o ajuste do Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem para o Diatomito que apresentou um comportamento semelhante ao do SBA-15 e MCM-41, com um alto fator de  $r^2$  bem superior ao de pseudoprimeira ordem, bem como um valor de  $q$  (teórico) estar próximo do valor de  $q$  (experimental).

**Figura 32:** Ajustes das curvas cinéticas nos seguintes modelos: Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem para o Diatomito.



Fonte: Autoria própria

Através dos dados apresentados nos gráficos anteriores é possível identificar que todos os materiais se ajustaram para o Pseudosegunda ordem, com altos valores de correlação. O SBA-15 e MCM-41 apresentaram os melhores resultados. O Diatomito carece de análises futuras para validar tais propriedades de adsorção.



## 10. Considerações Finais

Com o objetivo de obter materiais com capacidade para remoção de poluentes em meios aquosos, em especial o B[a]P, foi realizado o estudo do SBA-15, MCM-41 Diatomito. O SBA-15 e MCM-41 foram sintetizados pelo método Sol-Gel, o Diatomito foi obtido em sua origem natural. Os materiais foram calcinados em diferentes temperaturas com objetivo de avaliar a influência das temperaturas nas quantidades de grupos silanóis e eficiência dos mesmos.

O SBA-15 Apresenta fases de redução da quantidade de grupos silanol sendo em elas de 300 e 600°C, 600 e 800°C e 900 e 1100°C, com uma estabilidade na cinética de transformação. O MCM-41 apresentou redução mais acentuada na faixa de 600 a 900°C, que foi similar ao do Diatomito.

Os ensaios de adsorção de HPA em meios aquosos apresentaram resultados bastante satisfatórios, principalmente os do SBA-15 e MCM-41. Os ensaios de adsorção mostraram que houve um equilíbrio a cinética de adsorção ocorre após 5 horas de contato entre o adsorvente e o adsorbato. O SBA-15 apresentou as melhores eficiência para as amostras de 300°C a 900°C com eficiência de remoção que variou entre 90% a 97%. O MCM-41 apresentou as melhores eficiência para as amostras de 300°C a 600°C com eficiência de remoção que variou entre 89% e 94% . Já o Diatomito apresentou as melhores eficiência para as amostras de 300°C a 800°C com eficiência de remoção que variou entre 72% e 75%.

Todos os resultados apresentaram evidenciaram que em temperaturas menores houve melhores percentuais de remoção, assim uma melhor eficiência para adsorção de B[a]P. O Diatomito não apresentou grandes variações em sua estrutura quando comparado ao material bruto e calcinado, sendo que o material tem características de resistência a grandes temperaturas.

Há necessidade de estudos mais aprofundado do Diatomito, por ser um material de baixo custo e com poros muito maiores que o do SBA-15 e do MCM-41 os resultados de eficiência de adsorção para o B[a]P se mostraram promissores, sendo que o Diatomito pode ser encontrado em sua forma natural além de sua abundância na natureza.





Com os resultados apresentados, conclui-se que há uma relação clara entre o número de grupos silanóis e os valores da eficiência da adsorção do HPA em meio aquoso. Os resultados mostraram que os materiais podem ser utilizados com sucesso para remoção de meio aquoso. Ressalta a importância de um estudo mais aprofundado do Diatomito para maiores considerações e avaliações.

Assim, em trabalhos futuros espera-se um estudo mais aprofundado do Diatomito, como um tratamento térmico em temperaturas mais elevadas, assim confirmar a influência da temperatura em sua estrutura. O Diatomito pode ser utilizado como base de materiais compósitos assim dando uma melhor eficiência para tais aplicações, além de melhorar suas propriedades uma vez que o material possui poros muito maiores quando comparado a outros materiais com aplicações em adsorção.



### Referencias

- [1] MAZZUOLI, V. O; TEIXEIRA, G. F. M. **O direito internacional do meio ambiente e o greening da Convenção Americana sobre Direitos Humanos.** Anuário Mexicano de Derecho Internacional, vol. 13, p. 145–203, jan. 2013, DOI: 10.1016/S1870-4654(13)71.
- [2] SILVA, R.P.T.; BOTTREL, S.C.; SANTOS, A.S.P.; et al. **Avaliação do processo Fenton utilizando um resíduo como fonte alternativa de ferro para remoção de azul de metileno em meio aquoso.** revista Matéria, v.26, n.3, 2021, DOI:10.1590/S1517-707620210003.13014.
- [3] SILVA, J. P. S; et al. **Carvão ativado oriundo do mesocarpo do fruto da castanha de caju (*Anacardium occidentale*) na remoção de corante em meio aquoso.** Research, Society and Development, v. 10, n. 3, 21710313221, 2021(CC BY 4.0) | ISSN 2525-3409 |DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i3.13221>.
- [4] NÓBREGA, J. A.; et al. **Efeitos da interação entre hidrocarbonetos policíclicos aromáticos contaminantes e o sistema fotossintético da alface (*lactuca sativa*, L).** Brazilian Journal of Animal and Environmental Research, Curitiba, v.4, n.2, p. 1582-1593 abr./jun. 2021.
- [5] BRANCO, T. M. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) em grãos de milho submetidos à secagem com queimador de cavaco.** Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura. Cascavel Paraná – Brasil, Fevereiro – 2021.
- [6] GRANDO, S.R. **Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e nano estruturados à base de sílica contendo grupo orgânicos com propriedades específicas.** Universidade Federal Do Rio Grande do Sul Instituto de química programa de pós-graduação em química, Porto Alegre, 2014.
- [7] SANTOS, A. P. B. **Síntese, caracterização e estudo cinético da degradação de quitosana impregnada em SBA-15,** mar. 2012.
- [8] SANTOS, S. M. L et al. **The effect of structure modifying agents in the SBA-15 for its application in the biomolecules adsorption,** *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 232, p. 53–64, set. 2016.



- [9] SUN, K et al. **A review of human and animals exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Health risk and adverse effects, photo-induced toxicity and regulating effect of microplastics.** Science of The Total Environment Volume 773, 15 June 2021,145403.
- [10] GAURAV, G. K et al. **Review on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) migration from wastewater.** Journal of Contaminant Hydrology. Volume 236, January 2021, 103715.
- [11] MOJIRI, A et al. **Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments.** Science of The Total Environment. Volume 696, 15 December 2019, 133971.
- [12] POGORZELEC, M; KATARZYNA, P. **Application of semipermeable membrane devices for long-term monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons at various stages of drinking water treatment.** Science of The Total Environment. Volumes 631–632, 1 August 2018, Pages 1431-1439.
- [13] SUN, C et al. **Advances in analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in various matrices.** TrAC Trends in Analytical Chemistry. Volume 127, June 2020, 115878.
- [14] XIE, J et al. **Environmental profile, distributions and potential sources of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons.** Journal of Hazardous Materials. Available online 21 May 2021, 126164.
- [15] COSTA, J. A. S et al. **Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review.** Journal of Environmental Chemical Engineering 9 (2021) 105259.
- [16] BECK, J. S et al. **A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with.** American Chemical Society, v. 114, n. 27, 1992.
- [17] ZHAO, D et al. **Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores.** SCIENCE, January 1998.
- [18] SCHWANKE, A. J. PERGHER, S. B. C. **Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41. Uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica.** Perspectiva, Erechim. v.36, n.135, p.113-125, setembro/2012.
- [19] GRUN, M et al. **Caminhos novos para a preparação de MCM41 mesoporoso Materiais: controle de porosidade e morfologia.** Materiais microporosos e mesoporosos 27 (1999) 207216.



- [20] GRU'N, M. **Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology.** *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999) 207–216.
- [21] ZERPA, J. C et al. **Preparation of SBA-15 and Zr-SBA-15 materials by direct-synthesis and pH-adjustment . methods.** *Materials Letters* Volume 301, 15 October 2021, 130326.
- [22] HUO, Q. et al. **Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials.** *Nature*, n. 368, p. 317–321 , 1994.
- [23] GRANDO, S. R. **Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas.** Tese de Doutorado. FURGS. , 2014.
- [24] CHAGAS, E. **Correlação entre a adsorção e a concentração de grupos silanóis em Sílicas Mesoporosas Ordenadas.** Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Federal da Grande Dourados Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologias, Outubro/2020.
- [25] NAIR, P.A.K et al. **A review on applications of sol-gel science in cement. Construction and Building Materials.** Volume 291, 12 July 2021, 123065.
- [26] CHOI, G et al. **A review: Recent advances in sol-gel-derived hydroxyapatite nanocoatings for clinical applications.** *J Am Ceram Soc*, v. 103, p. 5442-5453, 2020.
- [27] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.** San Diego: Academic Press, 1990.
- [28] POLAKIEWICZ, L. **Estudos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente-SP utilizando diatomito como material adsorvente.** Instituto de pesquisas energéticas e nucleares-IPEN, São Paulo, 2008.
- [29] XU, B., Li, Z . **Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage.** *Applied Energy*, vol. 105, p. 229–237, 2013.
- [30] YILMAZ, B .; Ediz, N. **The use of raw and calcined diatomite in cement production.** *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, no 3, p. 202–211, mar. 2008.
- [31] KARAMAN, S et al. **Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no 7, p. 1647–1653, jul. 2011.



- [32] KASTIS, D et al. **Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite.** Cement and Concrete Research-Elsevier. Volume 36, Issue 10, Pages 1821-1826, October. 2006.
- [33] ZHENG. R et al. **Effects of calcination on silica phase transition in diatomite.** Journal of Alloys and Compounds. Elsevier, 2018.
- [34] LUZ, A.B.; Lins, F.A.F. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações.** Centro de Tecnologia Mineral: Ministério da Ciência e Tecnologia- CETEM-MCT. Pág. 399-410, Rio de Janeiro, 2005.
- [35] COSTA, J. A .C et al. **Microstructural design and thermal characterization of composite diatomite-vermiculite paraffin-based form-stable PCM for cementitious mortars.** Elsevier, 2020.
- [36] PARK, Y.H. et al. **Direct removal of harmful cyanobacterial species by adsorption process and their potential use as a lipid source.** Chemical Engineering Journal. Volume 427, 1 January 2022, 131727. Available online 12 August 2021.
- [37] NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção-Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais.** 2<sup>a</sup>. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.
- [38] SILVA, V. V. **SISTEMAS NANOESTRUTURADOS BIOFUNCIONAIS: ESTRATÉGIAS DE.** Revista Acadêmica, 2019
- [39] MELO, D. Q. L. et al. **Equilíbrio de adsorção.** In: NASCIMENTO, R. F., et al. Adsorção - aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Imprensa Universitária, 2020.
- [40] VIDAL, C. B. et al. **CINÉTICA DE ADSORÇÃO.** In: NASCIMENTO, R. F. D., et al. ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2<sup>a</sup>. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.
- [41] MOURA CP, V. C. et al. **Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica.** Journal of Colloid and Interface Science, november 2011. 626-634
- [42] SHAMSIPUR, ET AL. **Preparation and Evaluation of a Novel Solid-Phase Microextraction Fiber Based on Functionalized Nanoporous Silica Coating for Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Water Samples Followed by GC-MS Detection.** Chromatographia. 78. 10.1007/s10337-015-2896-9, 2015.
- [43] ARAÚJO, R. S. et al. **Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity.** Microporous and Mesoporous Materials. p. 2013-222, 2008
- [44] RIBEIRO, J. D. O. N. et al. **Role of the type of grafting solvent and its removal process on APTES functionalization onto SBA-15 silica for CO<sub>2</sub> adsorption.** Journal of Porous Materials. 2019. 1-11.
- [45] SINGH, S. et al. **Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review.** Applied Catalysis A, General, 2018. 57-74.



- [46] SOSA, G L; ZALTS ANITA. **Adsorción de colorantes sobre tierra de diatomeas. Un trabajo de laboratorio con enfoque ambiental**Dye adsorption onto diatomaceous earth. An environmentally oriented experiment. *Educación Química*. Volume 23, Issue 4, October 2012, Pages 492-497.
- [47] YUAN, P. et al. **Tailored Design of Differently Modified Mesoporous Materials To Deeply Understand the Adsorption Mechanism for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. *Langmuir*, 2018.
- [48] BALATI, A. et al. **Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic–inorganic nanohybrid material**. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2015.
- [49] NCUBE, S. et al. **Recent advances in the adsorbents for isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental sample solutions**. *Trends in Analytical Chemistry*, 2018. 101-116.
- [50] ZHAO, X. S. et al. **Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA**. *J. Phys. Chem*, p. 6525-6531, 1997.
- [51] GRÜN, M. et al. **Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999.
- [52] FIGUEIREDO, M.S. **Estudo das Propriedades Ópticas e Termo-Ópticas do Biodiesel e suas Misturas**. Pós-Graduação em Física Aplicada CCET-UFMS. Universidade Federal De Mato Grosso do Sul Centro de Ciências Exatas e Tecnologia Departamento de Física, 2009.
- [53] PATRA, D.; MISHRA, A. K. **Investigation on simultaneous analysis of multicomponent polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in water samples: a simple synchronous fluorimetric method**. *Talanta*, 2001.
- [54] NÓGREGA, J. A. E. et al. **Quantification of chrysene and benzo(a)pyrene in surface water samples by fluorescence measurement / quantificação de cristão e benzo (a) pireno em amostras de água de superfície por medição de fluorescência**. *Braz. J. of Develop*, Curitiba, v. 6, p. 3092-3104, janeiro 2020.
- [55] RODRIGUES, J. M. et al. **A espectroscopia de fluorescência sincronizada aplicada na análise qualitativa e quantitativa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras d'água**. *Ciência e Natura*, Santa Maria, p. 782-788, 2014.
- [56] HE, L.-F.; LIN, D.-L.; LI, Y.-Q. **Micelle-Sensitized Constant-Energy Synchronous Fluorescence Spectrometry for the Simultaneous Determination of Pyrene, Benzo[a]pyrene and Perylene**. *Analytical Sciences*, 2005.
- [57] SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 8ª. ed. Belmont-USA. T. Learning., 2006.





- [58] INMETRO, I. N. D. M. N. E. Q. I. D.-0. **Orientações Sobre Validação de Métodos Analíticos**. [S.l.]: Revisão 04 – JUL/2011, 2011.
- [59] MAAZ, S.; ROSE, M.; PALKOVITS, R. **Systematic investigation of the pore structure and surface properties**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016. 183-187.
- [60] Zheng, R et al. **Effects of calcination on silica phase transition in diatomite**. *Journal of Alloys and Compounds* 757 (2018) 364e371.
- [61] R. Saidi, A. Tlili, A. Fourati, N. Ammar, A. Ounis, F. Jamoussi, **Granulometric distribution of natural and flux calcined chert from Ypresian phosphatic series of Gafsa-Metlaoui basin compared to diatomite filter aid, in: IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng**, 2012, p. 12027.
- [62] D.C. Palmer, **Stuffed derivatives of the silica polymorphs, Silica Phys. Behav. Geochem. Mater. Appl.** (1994) 83e122.
- [63] AL-RIYAMI, S.; OHMAGARI, S.; TSUYOSHI, Y. **Fourier transform infrared spectroscopic study of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition**. *Diamond and Related Materials*, v. 20, n. 7, p. 1072-1075, July 2011.
- [64] OJEDA-LOPES, R. et al. **SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio**. *Adsorption*, 21 (8), 14 Nov. 2015. 659-669.
- [65] OJEDA-LÓPEZ, R. et al. **Efecto de la temperatura de calcinación sobre la concentración de grupos silanoles en superficies de SiO<sub>2</sub> (SBA-15)**. *Avances en Química*, v. 9, n. 1, p. 21-28, 2014.
- [66] MAJDA, D. et al. **Water thermoporosimetry as a tool of characterization of the textural parameters of mesoporous materials**. *J Therm Anal Calorim*, v. 127, p. 207-220, 2017.
- [67] MAJDA, D. et al. **Thermoporosimetry of n-alkanes for characterization of mesoporous SBA-15 silicas e Towards deeper understanding the effect of the probe liquid nature**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016. 25-33.
- [68] OJEDA-LOPES, R. et al. **SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio**. *Adsorption*, 21 (8), 14 Nov. 2015. 659-669.