



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

CÍCERO PESSOA DE MOURA

ESTUDO DE REMOÇÃO DO BENZENO, TOLUENO, *p*-XILENO E *o*-XILENO  
DISSOLVIDOS EM ÁGUA POR ADSORÇÃO EM ORGANOSÍLICA PERIÓDICA  
MESOPOROSA (PMO)

FORTALEZA

2012

**CÍCERO PESSOA DE MOURA**

**ESTUDO DE REMOÇÃO DO BENZENO, TOLUENO, *p*-XILENO E  
*o*-XILENO DISSOLVIDOS EM ÁGUA POR ADSORÇÃO EM  
ORGANOSÍLICA PERIÓDICA MESOPOROSA (PMO).**

Tese apresentada à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará em cumprimento ao trabalho de pesquisa para obtenção do título de doutor em Química.

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento  
Orientador

Prof. Dr. Luiz Constantino G. Vasconcellos  
Co-orientador:

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Aos meus Pais, Neta e Franço Moura<sup>†</sup>,  
a minha esposa Eulivana e  
a minha filha Amanda

## AGRADECIMENTOS

Na conclusão deste trabalho, devo agradecer ao Professor Francisco dos Santos Dias (Dias) que, concedeu-me as primeiras oportunidades na pesquisa científica, ainda quando iniciava o curso de Química.

Aos Professores Ronaldo e Luizão que têm sido os principais colaboradores para a realização desse trabalho de pesquisa, assim como conselheiros e amigos extra-acadêmicos.

Aos meus companheiros de laboratório, em especial ao meu amigo Adonay, que contribuiu, sobretudo, no entendimento e desenvolvimento de análises, apresentações e pesquisas bibliográficas, e que sempre esteve disponível.

Ao pessoal dos laboratórios da Bionorgânica (Marcos e Éder), Polímeros, Orgânica, Termogravimetria (Técnica Teresa), à Professora Dasdores do laboratório de Química Geral, que nunca nos deixa “na mão”.

Ao laboratório de Raios X, com o Professor José Marcos Sasaki, em especial, à Joseane, bolsista de Apoio Técnico do CNPq e ao pessoal Laboratório de Análises de Traços, liderados pelo colega Vagner, Gisele, Carla, Ari, André Gadelha e Allen.

Ao amigo Luelc, estudante de Mestrado da Universidade de Campinas – SP, do Laboratório de Desenvolvimento de Estratégia Terapêutico para Idoso, da Universidade Católica de Brasília (DF), pela dedicação e profissionalismo com que desenvolveu as análises de adsorção-dessorção de nitrogênio, microscopia de transmissão e as ressonâncias nuclear magnética de silício e carbono no estado sólido.

## RESUMO

Este estudo avalia a organosílica com mesoporos periódicos (PMO), sintetizada pela co-condensação de 1,4-bis(trietoxisilil)benzeno (BTEB) e feniltrietoxisilano (FTE), em frações molares variáveis, sob condições ácidas, usando o copolímero tribloco Pluronic P123 como agente direcionante na presença de sal inorgânico (KCl), na adsorção de compostos aromáticos presentes em solução aquosa sintética.

A composição molar das sínteses seguiu a equação de síntese  $x\text{FTE}:1,00\text{-}x\text{BTEB}:0,03\text{P123}:7,66\text{KCl}:1,28\text{HCl}:425,35\text{H}_2\text{O}$ , onde  $x$  variou de 0,0, 0,2 e 0,4., designando os sólidos obtidos como  $\text{PMO}_{1,0}$ ;  $\text{PMO}_{0,8}$ ; e  $\text{PMO}_{0,6}$ , cujos índices indicam a fração do BTEB na composição da mistura reacional.

Estruturalmente, observou-se que a incorporação do FTE ao processo gera PMOs com estabilidade térmica reduzida, com menores valores de área superficial e de volumes de poros além de menor caráter hidrofílico. As medidas de difração de raios X a baixo ângulo, a microscopia eletrônica de transmissão e a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio revelaram que os produtos estão hexagonalmente ordenado, possuem poros cilíndricos e de dimensões meso/macro complementares.

Os testes para remoção dos compostos aromáticos dissolvidos em água, o  $\text{PMO}_{1,0}$  e  $\text{PMO}_{0,6}$  exibiram eficientes capacidades de adsorção para benzeno, tolueno, p-xileno e o-xileno (BTXs). Nos ensaios de adsorção com  $\text{PMO}_{0,6}$ , em batelada, as capacidades de remoção do benzeno ( $0,84 \text{ mg.g}^{-1}$ ), tolueno ( $0,93 \text{ mg.g}^{-1}$ ), p-xileno ( $1,00 \text{ mg.g}^{-1}$ ) e o-xileno ( $0,86 \text{ mg.g}^{-1}$ ) foram menores que as obtidas nos testes de adsorção em coluna: benzeno ( $1,15 \text{ mg.g}^{-1}$ ), tolueno ( $1,26 \text{ mg.g}^{-1}$ ), p-xileno ( $1,25 \text{ mg.g}^{-1}$ ) e o-xileno ( $1,15 \text{ mg.g}^{-1}$ ). O mecanismo cinético de adsorção é, prioritariamente identificado como de pseud-segunda ordem e as isotermas podem ser representadas pelos modelos de Redlich-Peterson e Temkin.

Palavras – Chaves: Adsorção; BTXs; Síntese; PMO.

## ABSTRACT

This study evaluates the Periodic Mesopores Organosilicas (PMO) synthesized by co-condensation of 1,4-bis(trietoxysilil)benzene (BTEB) and feniltrietoxysilane (FTE) in different mole fractions, under acidic conditions using triblock copolymer Pluronic P123 as template and in the presence of inorganic salt (KCl), to adsorption of aromatic compounds in aqueous synthetic solution.

The molar composition of the synthesis followed the synthesis equation:  $x\text{FTE} : 29,58 - x\text{BTEB} : 1.0 \text{ P123} : 226.75 \text{ KCl} : 38\text{HCl} : 12583\text{H}_2\text{O}$ , where  $x$  ranged from 0 to 11.83, as designating the solids obtained as  $\text{PMO}_{1,0}$ ;  $\text{PMO}_{0,8}$ ; and  $\text{PMO}_{0,6}$ , whose index indicates the fraction of BTEB in the composition of the mixture.

Structurally, it was observed that incorporation of FTE to process generates PMOs with reduced thermal stability, with lower values of surface area and pore volume and lower hydrophilic character. The measures for small angle of X-ray diffraction, the transmission microscopy and the isotherm of nitrogen adsorption and desorption showed that the products are hexagonally ordered cylindrical pores and has dimensions of meso/macro complementary.

The tests for removal of aromatic compounds dissolved in water, the  $\text{PMO}_{1,0}$  and  $\text{PMO}_{0,6}$  exhibited efficient adsorption capacity of benzene, toluene, p-xylene and o-Xylene (BTXs). In the adsorption experiments with  $\text{PMO}_{0,6}$ , in batch study, the capacity of removing benzene ( $0,84 \text{ mg.g}^{-1}$ ), toluene ( $0,93 \text{ mg.g}^{-1}$ ), p-xilene ( $1,00 \text{ mg.g}^{-1}$ ) e o-xilene ( $0,86 \text{ mg.g}^{-1}$ ) were lower than those obtained in the tests adsorption column: benzene ( $1,15 \text{ mg.g}^{-1}$ ), toluene ( $1,26 \text{ mg.g}^{-1}$ ), p-xilene ( $1,25 \text{ mg.g}^{-1}$ ) e o-xilene ( $1,15 \text{ mg.g}^{-1}$ ). The kinetic mechanism of adsorption is primarily identified as pseud-second order and the isotherms can be represented by Redlich-Peterson and Temkin models.

Keywords: Adsorption; BTXs; Synthesis; PMO;

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de estruturas obtidas com a variação das condições experimentais. a) estrutura hexagonal. b) estrutura cúbica “buraco de minhoca”. c) estrutura lamelar.	12
Figura 2: Estrutura do Pluronic 123.....	13
Figura 3: Mecanismo de formação da MCM-41. ....	14
Figura 4: Estruturas moleculares dos BTXs .....	16
Figura 5: Representação proposta das etapas de adsorção .....	20
Figura 6: Desenvolvimento e interpretação da curva de ruptura.....	25
Figura 7: Fórmulas estruturais das fontes de sílicas: A) BTEB e B) FTE. ....	32
Figura 8: Difractogramas de raios X dos PMOs. ....	42
Figura 9: a) Identificação do parâmetro unitário do PMO hexagonalmente ordenado ( $a_0$ ) que definem o diâmetro de poro ( $d_p$ ) e a espessura da parede do poro ( $t$ ). b) Relação do $a_0$ com a dimensão do plano (100).....	43
Figura 10: Microscopia eletrônica de transmissão: A) e B) $PMO_{1,0}$ ; C) e D) $PMO_{0,6}$ . (plano 110). ....	44
Figura 11: Espectros de absorção no infravermelho: A) $PMO_{1,0}$ ; B) $PMO_{0,8}$ ; C) $PMO_{0,6}$ ; D) $PMO_{0,6}$ P123. ....	46
Figura 12: Tipos de grupos silanol e eterial presentes na superfície dos PMOs. ....	47
Figura 13: Espectros de absorção no infravermelho R1: 650 a 800 $cm^{-1}$ : A) $PMO_{1,0}$ ; B) $PMO_{0,8}$ ; C) $PMO_{0,6}$ ; e D) $PMO_{0,6}$ P123. ....	47
Figura 14: Curvas de TG do $PMO_{0,6}$ P123 (A) e do $PMO_{0,6}$ (B) .....	48
Figura 15: Curvas de DTG do $PMO_{0,6}$ P123 (A) e do $PMO_{0,6}$ (B).....	49
Figura 16: Curvas de TG e DTG do $PMO_{1,0}$ .....	50
Figura 17: Curvas de TG e DTG do $PMO_{0,8}$ .....	50
Figura 18: Curvas de TG e DTG do $PMO_{0,6}$ .....	51



Figura 19: Esquema idealizado da estrutura primária das organosílicas mesoporosas.....	52
Figura 20: Diferentes tipos de isotermas de adsorção. ....	53
Figura 21: Diferentes tipos de histereses das curvas de adsorção. ....	54
Figura 22: Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio a – 195,75 °C do (A) PMO <sub>1,0</sub> e (B) PMO <sub>0,6</sub> .....	55
Figura 23: Curvas de Distribuição do Diâmetro de Poros do (A) PMO <sub>1,0</sub> (B) PMO <sub>0,6</sub> . ...	56
Figura 24: Proposta de unidades tetraédricas do silício condensado nos PMOs identificável na RMN <sup>29</sup> Si no estado sólido.....	58
Figura 25: RMN <sup>29</sup> Si dos PMOs: A) PMO <sub>0,6</sub> e B) PMO <sub>1,0</sub> .....	59
Figura 26: RMN <sup>13</sup> C dos PMOs: A) PMO <sub>1,0</sub> e B) PMO <sub>0,6</sub> . ....	61
Figura 27: Cromatograma de uma solução multicomponente de BTXs obtido em um sistema CG-MS. ....	62
Figura 28: Eficiência de remoção dos BTXs pelos adsorventes PMOs em solução aquosa sintética de BTX em pH 4,5, concentração 3,0 mg.L <sup>-1</sup> , volume de 40 mL e fluxo de 1,0 mL.min <sup>-1</sup> .....	64
Figura 29: Adsorção em Batelada dos BTXs usando PMO <sub>1,0</sub> e PMO <sub>0,6</sub> para efeito comparativo. Azul: concentração controle (mg.L <sup>-1</sup> ); Vermelho: concentração final (mg.L <sup>-1</sup> ) no sistema com PMO <sub>1,0</sub> ; Verde: concentração final (mg.L <sup>-1</sup> ) no sistema com PMO <sub>0,6</sub> .....	65
Figura 30: Adsorção em Batelada dos BTXs usando diferentes massas (mg) do PMO <sub>0,6</sub> . Volume de solução 50 mL, concentração dos analitos de 5,0 mg.L <sup>-1</sup> e tempo de contado 24 h.....	66

Figura 31: Adsorção em batelada dos BTXs usando diferentes massas (mg) de PMO <sub>1,0</sub> . Volume de solução 50 mL, concentração dos analitos de 5,0 mg.L <sup>-1</sup> e tempo de contato de 24 h.....	67
Figura 32: Cinética de adsorção do BTX pelo PMO <sub>0,6</sub> . Massa do adsorvente de 200 mg; volume de solução 50 mL e concentração de 5,0 mg.L <sup>-1</sup> .....	74
Figura 33: Cinética de adsorção do BTX pelo PMO <sub>1,0</sub> . Massa do adsorvente de 200 mg; volume de solução 50 mL e concentração de 5,0 mg.L <sup>-1</sup> .....	75
Figura 34: Distribuição hexagonal dos poros e grupos funcionais presentes na superfície interna dos poros. ....	76
Figura 35: Estudo da linearidade da equação do modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) para a adsorção em batelada do PMO <sub>1,0</sub> . ....	78
Figura 36: Estudo da linearidade da equação do modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) para a adsorção em batelada do PMO <sub>0,6</sub> . ....	78
Figura 37: Isotermas de adsorção do PMO <sub>0,6</sub> comparando os resultados experimentais e os preditos pelos diferentes modelos de isotermas para BTXs.....	80
Figura 38: Isotermas de adsorção do PMO <sub>1,0</sub> comparando os resultados experimentais e os preditos pelos diferentes modelos de isotermas para BTXs.....	82
Figura 39: Curva de ruptura do PMO <sub>0,6</sub> para adsorção dos BTXs experimentais e preditas pelo modelo de Thomas. Condições: massa 200 mg, concentração inicial de 3,0 mg.L <sup>-1</sup> , volume coletado de 5,0 mL e fluxo de 1,0 mL.min <sup>-1</sup> .....	86
Figura 40: Curva de ruptura do PMO <sub>1,0</sub> para adsorção dos BTXs experimentais e preditas pelo modelo de Thomas. Condições: massa de 200 g, concentração inicial 3,0 mg.L <sup>-1</sup> , volume coletado 5,0 mL e fluxo de 1,0 mL.min <sup>-1</sup> .....	87
Figura 41: Mecanismo ilustrando uma possível interação de hidrogênio entre o tolueno e os PMOs.....	91

Figura 42: Curvas de rupturas linearizadas de adsorção de BTXs em coluna de PMO <sub>0,6</sub> . Concentração dos BTXs de 3,0 mg.L <sup>-1</sup> .....	92
Figura 43: Curvas de rupturas linearizadas de adsorção de BTXs em coluna de PMO <sub>1,0</sub> . Concentração dos BTXs de 3,0 mg.L <sup>-1</sup> .....	93
Figura 44: Estudo de recuperação do PMO <sub>1,0</sub> para reutilização na adsorção em coluna dos BTXs. Saturação com solução BTXs 3,0 mg.L <sup>-1</sup> e pH 4,5. Eluição com etanol P.A (alíquotas de 5,0 mL).....	94
Figura 45: Estudo de recuperação do PMO <sub>0,6</sub> para reutilização na adsorção em coluna dos BTXs. Saturação com solução BTXs 3,0 mg.L <sup>-1</sup> e pH 4,5. Eluição com etanol P.A (alíquotas de 5,0 mL).....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos BTXs.....	17
Tabela 2: Propriedades físicas e estruturais do surfactante P123. ....	32
Tabela 3: Dados para obtenção da fórmula geral da composição para mistura sintética da síntese dos PMOs. ....	33
Tabela 4: Bandas espectrais no infravermelho características das sílicas orgânicas ...	48
Tabela 5: Parâmetros dos picos derivados dos eventos térmicos dos termogramas....	51
Tabela 6: Parâmetros estruturais dos PMOs.....	56
Tabela 7: Parâmetros estruturais de materiais mesoporos .....	57
Tabela 8: Unidade de silício identificável em RMN <sup>29</sup> Si no estado sólido.....	58
Tabela 9: Parâmetros das curvas de calibração e parâmetros de validação .....	62
Tabela 10: Quantificação da adsorção por batelada no teste de massa. ....	67
Tabela 11: Valores da constante cinética ( $k_1$ ), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio obtidos do estudo de cinética de adsorção dos BTXs no PMO <sub>0,6</sub> .....	69
Tabela 12: Valores da constante cinética ( $k_1$ ), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio do estudo de adsorção dos BTXs no PMO <sub>1,0</sub> . ....	69
Tabela 13: Valores da constante cinética ( $k_2$ ), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio obtidos do estudo de cinética de adsorção dos BTXs no PMO <sub>0,6</sub> .....	70
Tabela 14: Valores da constante cinética ( $k_2$ ), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio obtidos do estudo de cinética de adsorção dos BTXs no PMO <sub>1,0</sub> .....	71
Tabela 15: Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda para adsorção de BTXs.....	72

Tabela 16: Valores da constante cinética ( $k_p$ ), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio experimental obtidos do estudo de cinética de adsorção dos BTXs no PMO <sub>0,6</sub> . .....	73
Tabela 17: Valores da constante cinética ( $k_p$ ), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio experimental obtidos do estudo de cinética de adsorção dos BTXs no PMO <sub>1,0</sub> . .....	76
Tabela 18: Parâmetros das isotermas de adsorção dos BTXs pelo PMO <sub>0,6</sub> . .....	81
Tabela 19: Parâmetros das isotermas de adsorção dos BTXs pelo PMO <sub>1,0</sub> . .....	83
Tabela 20: Adsorção de benzeno e tolueno por outras matrizes adsorventes. ....	84
Tabela 21: Parâmetros das curvas de rupturas de adsorção dos BTXs pelo PMO <sub>0,6</sub> . ..	88
Tabela 22: Parâmetros das curvas de rupturas de adsorção dos BTXs pelo PMO <sub>1,0</sub> . ..	88
Tabela 23: Valores da constante, $K_{th}$ (mL.min <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup> ), e da capacidade máxima de adsorção de Thomas, $q_{th}$ (mg.g <sup>-1</sup> ), e a média da capacidade de adsorção experimental, $Q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> ) em PMO <sub>0,6</sub> . .....	90
Tabela 24: Valores da constante, $K_{th}$ (mL.min <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup> ), e da capacidade máxima de adsorção de Thomas, $q_{th}$ (mg.g <sup>-1</sup> ), e a média da capacidade de adsorção experimental, $Q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> ) em PMO <sub>1,0</sub> . .....	90
Tabela 25: Valores da constante, $K_{th}$ (mL.min <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup> ), e da capacidade máxima de adsorção de Thomas, $q_{th}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) em PMO <sub>0,6</sub> determinados pelos métodos linear e não linear.....	92
Tabela 26: Valores da constante, $K_{th}$ (mL.min <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup> ), e da capacidade máxima de adsorção de Thomas, $q_{th}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) em PMO <sub>1,0</sub> determinados pelos métodos linear e não linear.....	93

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a	Constante de Redlich – Peterson ( $L.mg^{-1}$ )
$a_0$	Parâmetro unitário do PMO
b	Expoente de Redlich – Peterson de heterogeneidade superficial
B	Fator de Tenkim associada ao calor de adsorção (J)
BTEB	Bis(trietoxilil)benzeno
BTXs	Benzeno, Tolueno, para e orto Xileno
$C/C_0$	Razão concentração final pela concentração inicial
$C_e$	Concentração no equilíbrio ( $mg.L^{-1}$ )
$d_p$	Diâmetro de poro
$EF_c$	Eficiência da coluna
$EF_m$	Eficiência do processo
F	Capacidade fracional do adsorvente
$F_m$	Fluxo volumétrico ( $mL.min^{-1}$ )
FTE	Fenil trietoxilano
HPAs	Hidrocarbonetos poliaromáticos
$K_F$	Constante de Freudlich ( $(mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$ )
$K_L$	Constante de Langmuir ( $L.mg^{-1}$ )
$K_R$	Constante de Redlich-Peterson
$K_T$	Constante de Tenkim para equilíbrio de ligação ( $L.mg^{-1}$ )
$K_{th}$	Constante de Thomas ( $mL.min^{-1}.mg^{-1}$ )
$M_L$	Massa (g) total do leito da coluna
ms	massa do adsorvente (g)
N	Fator de heterogeneidade de Freudlich
PMO	Organosílica de mesoporos periódicos
P123	Surfactante Pluronic 123
PEO	Polioxietileno
PPO	Polioxipropileno
R	Constante universal dos gases ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )
$Q_e$	Capacidade máxima de adsorção ( $mg.g^{-1}$ )
$q_{th}$	Máxima concentração de soluto adsorvido ( $mg.g^{-1}$ )
t	Tempo na equação linearizada de Thomas

T	Temperatura em Kelvin
$t_{ad}$	Taxa de uso do adsorvente ( $g.L^{-1}$ )
$t_x$	Tempo de estabelecimento da ZAP (min)
$t_{\delta}$	Tempo para movimentar a ZAP ao longo da coluna (min)
V	Volume de solução no processo em batelada
$V_b$	Volume no ponto de ruptura da coluna (mL)
$V_e$	Volume efluente à coluna
$V_L$	Volume (mL) ocupado pela massa do leito na coluna
$V_x$	Volume do ponto de saturação da coluna (mL)
ZAP	Zona de Adsorção Primária
%S	Percentual de saturação da coluna
$\rho_E$	Densidade aparente

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>1.1 Materiais porosos e as organosílicas de mesoporos periódicos</b> .....	<b>12</b>
<b>1.2 Águas contaminadas</b> .....	<b>15</b>
<b>1.3 Compostos orgânicos BTXs</b> .....	<b>16</b>
<b>1.4 Adsorção</b> .....	<b>19</b>
<b>1.5 Isotermas de adsorção</b> .....	<b>20</b>
1.5.1 Isoterma de Langmuir .....	21
1.5.2 Isoterma de Freundlich.....	22
1.5.3 Isoterma de Redlich-Peterson.....	23
1.5.4 Isoterma de Temkin .....	23
<b>1.6 Adsorção em coluna de leito fixo</b> .....	<b>24</b>
<b>1.7 Parâmetros de colunas em leito fixo</b> .....	<b>25</b>
1.7.1 Densidade aparente ( $\rho_E$ ) .....	25
1.7.2 Tempo ( $t_x$ ) para o estabelecimento da Zona de Adsorção Primária (ZAP).....	26
1.7.3 Tempo necessário para mover a ZAP na coluna ( $t_\delta$ ).....	26
1.7.4 Capacidade fracional do adsorvente (F) .....	26
1.7.5 Percentual de saturação da coluna (%S) .....	27
1.7.6 Capacidade de adsorção da coluna ( $Q_e$ ) .....	27
1.7.7 Taxa de uso do adsorvente ( $t_{ad}$ ).....	27
1.7.8 Eficiência da coluna e do processo.....	28
<b>1.8 Modelos de adsorção</b> .....	<b>28</b>
1.8.1 Modelo de Thomas – previsão da curva de ruptura .....	28
<b>1.9 Justificativa do estudo</b> .....	<b>30</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>31</b>
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>31</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>31</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1 Síntese das organosílicas de mesoporos periódicos (PMO)</b> .....	<b>32</b>



<b>3.2 Análises de BTX .....</b>	<b>33</b>
<b>3.3 Parâmetros de validação .....</b>	<b>34</b>
3.3.1 Seletividade.....	34
3.3.2 Curvas de calibração.....	34
3.3.3 Limite de detecção (LD) .....	35
3.3.4 Limite de Quantificação (LQ).....	35
<b>3.4 Adsorção de BTXs por PMOs.....</b>	<b>36</b>
3.4.1 Adsorção em batelada .....	36
3.4.2 Estudo do efeito de dosagem.....	36
3.4.3 Cinética de adsorção.....	37
3.4.4 Isoterma de adsorção .....	37
3.4.5 Adsorção em leito fixo – coluna .....	37
3.4.6 Curvas de ruptura .....	38
3.4.7 Regeneração do adsorvente .....	38
3.4.8 Tratamento da solução residual do processo de adsorção .....	39
<b>3.5 Caracterização do material adsorvente.....</b>	<b>40</b>
3.5.1 Difração de raios-X .....	40
3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho .....	40
3.5.3 Análises termogravimétricas .....	41
3.5.4 RMN do <sup>29</sup> Si e <sup>13</sup> C no estado sólido .....	41
3.5.5 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	41
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>42</b>
<b>4.1 Caracterização das organosílicas mesoporosas .....</b>	<b>42</b>
4.1.1 Difração de Raios X .....	42
4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão .....	44
4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	45
4.1.4 Análises termogravimétricas .....	48
4.1.5 Adsorção e dessorção de nitrogênio.....	52
4.1.6 Ressonância magnética nuclear de silício .....	57
4.1.7 Ressonância magnética nuclear de carbono .....	60
<b>4.2 Adsorção de BTX por PMOs.....</b>	<b>61</b>
4.2.1 Avaliação dos parâmetros de validação.....	61

4.2.2 Estudo de adsorção em coluna dos BTXs – Seleção do material.....	63
4.2.3 Adsorção em batelada .....	64
4.2.4 Efeito de dosagem dos PMO <sub>1,0</sub> e PMO <sub>0,6</sub> .....	65
4.2.5 Estudo cinético de adsorção .....	68
<b>4.3 Isotermas de adsorção .....</b>	<b>79</b>
4.3.1 Adsorção em coluna – Curva de ruptura do PMO <sub>1,0</sub> e PMO <sub>0,6</sub> .....	85
4.3.2 Curvas de ruptura – modelo de Thomas .....	88
4.3.3 Adsorção em coluna – regeneração do adsorvente.....	94
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>96</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>98</b>
<b>6 ANEXO A – CROMATOGRAMA DOS COMPOSTOS .....</b>	<b>110</b>
<b>7 ANEXO B – REGRESSÃO CINÉTICAS DE WEBER – MORRIS (PMO<sub>0,6</sub>).....</b>	<b>111</b>
<b>8 ANEXO C – REGRESSÃO CINÉTICA DE PSEUDO 1ª ORDEM (PMO<sub>0,6</sub>).....</b>	<b>112</b>
<b>9 ANEXO D – REGRESSÃO CINÉTICA DE PSEUDO 2ª ORDEM (PMO<sub>0,6</sub>).....</b>	<b>113</b>
<b>10 ANEXO E – REGRESSÃO CINÉTICA DE WEBER - MORRIS (PMO<sub>1,0</sub>).....</b>	<b>114</b>
<b>11 ANEXO F – REGRESSÃO CINÉTICA DE PSEUDO 1ª ORDEM (PMO<sub>1,0</sub>) .....</b>	<b>115</b>
<b>12 ANEXO G – REGRESSÃO CINÉTICA DE PSEUDO 2ª ORDEM (PMO<sub>1,0</sub>).....</b>	<b>116</b>

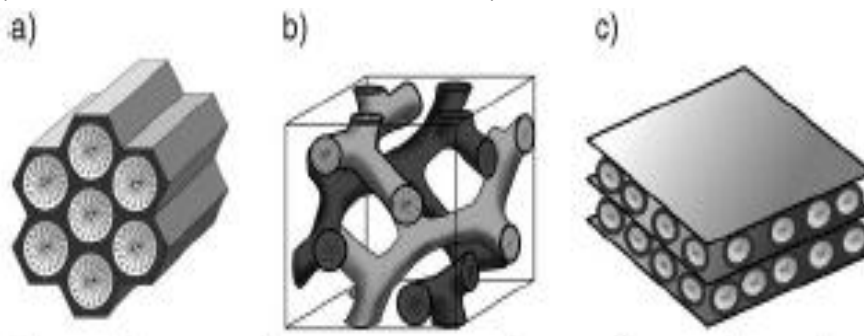
## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Materiais porosos e as organosílicas de mesoporos periódicos

Materiais porosos com grande área superficial específica são atualmente aplicados em diversas áreas. As peneiras moleculares de silicatos ou aluminosilicatos na faixa de mesoporosidade, contendo mesotubos ordenados com diâmetros internos da ordem de 20-500 Å, gerados por modelagem a partir de cristais líquidos, são conhecidas como M41S, e foram descobertas por pesquisadores da Mobil em 1992 [1].

Os tipos mais estudados da família de materiais M41S são: a) MCM-41, apresentando arranjo hexagonal dos mesoporos; b) MCM-48, com arranjo cúbico dos mesoporos; e c) MCM-50, apresentando uma estrutura lamelar. Esses ordenamentos estruturais são ilustrados na figura 1 [2, 3]

Figura 1: Tipos de estruturas obtidas com a variação das condições experimentais. a) estrutura hexagonal. b) estrutura cúbica “buraco de minhoca”. c) estrutura lamelar.



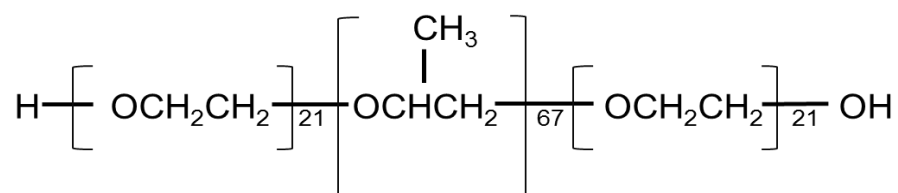
Nos últimos anos, as organosílicas de mesoporos periódicos (PMOs), que são materiais híbridos (inorgânico/orgânico) sintetizados pela condensação de uma sílica multifuncional, contendo grupamentos orgânicos, em micelas de surfactantes, têm se destacado nas ciências de materiais em função de uma distribuição homogênea dos mesoporos e das propriedades particulares que diferentes componentes orgânicos podem lhes proporcionar [4, 5].

Na síntese desses materiais mesoestruturados, dois mecanismos são envolvidos: No primeiro mecanismo, utiliza-se solução de um surfactante

concentrado de modo que a sua própria fase líquido-cristalina é formada sem exigir a presença de precursores. No segundo mecanismo, em baixa concentração de surfactante em solução, uma fase líquido-cristalina se forma através de um auto-agregamento do surfactante com precursores [2, 6-8].

A escolha da molécula do surfactante, a temperatura reacional adequada, o solvente utilizado para a síntese e a forma de purificação são de extrema importância para a formação de estruturas organizadas de cristais líquidos, pelo método “endotemplate”, no qual o agente direcionador da síntese, o surfactante, serve de molde. Um dos surfactantes utilizados nas sínteses das MCM-41 é o Pluronic P123, um copolímero tribloco sem carga. A sua estrutura consiste de um bloco central de polioxipropileno (PPO) e blocos laterais de polioxietileno (PEO) e de fórmula molecular  $\text{PEO}_{21}\text{PPO}_{67}\text{PEO}_{21}$ , como ilustrado na figura 2 [9, 10].

Figura 2: Estrutura do Pluronic 123.

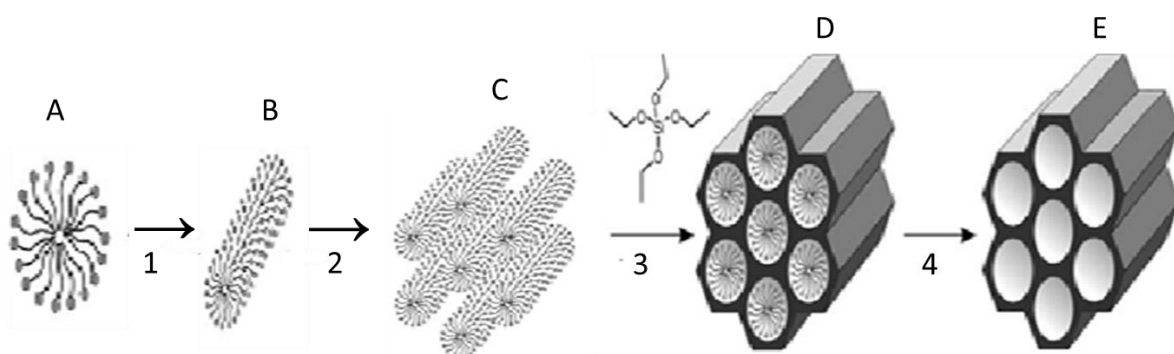


Estudos em meio aquoso mostram que o copolímero pluronic P123 forma micelas esféricas consistindo de uma parte hidrofílica de óxido de etileno (EO) voltada para o exterior das micelas e a unidade de óxido de propileno (PO), compondo a parte hidrofóbica, voltada para o interior da organização micelar [11, 12].

A concentração e temperatura micelar crítica, a solubilidade e o raio termodinâmico das micelas do surfactante P123 podem ser alterados pela adição de sais inorgânicos no meio. Os componentes desses sais, essencialmente, o ânion, faz aumentar a hidrofobicidade dos grupamentos PO e diminuir da hidrofiliidade dos grupos EO, efeito *salting-out* [13, 14]. Dessa forma, as propriedades estruturais dos PMOs, essencialmente, os tamanhos dos poros, por dependerem da distribuição micelar, podem variar dependendo das condições iônicas utilizadas na síntese [13, 15].

Como ilustrado nas figuras 3A a 3E, a produção de materiais mesoporosos de estrutura organizada, inicia-se com a formação da micela do surfactante (A e B) que se aglomeram hexagonalmente (C). Nesse tempo, (etapa 3), adiciona-se a fonte de sílica para formar os PMOs com surfactante definindo a estrutura física (D). Na etapa 4, que envolve o tempo de envelhecimento, temperatura de síntese e extração ou remoção do surfactante, obtém-se o material final, a sílica híbrida (E) [2].

Figura 3: Mecanismo de formação da MCM-41.



Um material mesoporoso de organosílica difere de um tetraetoxisilano na composição da parede do mesotubo. Nesse, a composição química se limita a unidades de silicatos de fórmula mínima  $\text{SiO}_2$ . Por outro lado, em um PMO, uma parte orgânica está ligada covalentemente, normalmente entre 2 átomos de silício, passando a ter fórmula mínima  $\text{O}_{1,5}\text{Si-R-SiO}_{1,5}$ , no qual “R” representa um fragmento orgânico como um benzil, um etil etc, que uma vez incorporado aos mesoporos, são úteis às diversas aplicações, principalmente em catálise, adsorção e cromatografia [16, 17].

Na funcionalização dessas organosílicas mesoporosas periódicas, dois caminhos podem ser utilizados: i) Funcionalização pós-síntese (processo *grafting*, traduzido como enxerto), promove-se reação dos grupos silanóis livres na superfície do PMO, normalmente do tipo  $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si-R-Si}(\text{OR}')_3$ , uma organosílica bissilanizada, com silanóis do tipo  $\text{R-Si}(\text{OR}')_3$ , monosilanizada. Nesse processo, observam-se a presença de grande quantidade de grupos “R” ativos e redução da porosidade do material. Como desvantagens do método, podem ser destacados: distribuição pouco homogênea do grupo funcional “R” e redução das dimensões dos mesoporos do material, o que pode acarretar prejuízo à difusão de moléculas por esses ambientes.

ii) Síntese direta, a reação é realizada a partir da co-condensação de uma organosílica, notadamente as do tipo  $(R'O)_3Si-RSi(OR')_3$ , com silanos do tipo  $R-Si(OR')_3$  e na presença de um surfactante. Nesse processo, observa-se uma diminuição considerável nos dimensionamentos dos mesoporos, mas melhora substancialmente a distribuição dos grupos funcionais “R” ao longo da superfície do material. Uma desvantagem dessa técnica de síntese é a possibilidade de alguns dos grupos funcionais “R” se posicionarem dentro da parede dos mesoporos [2, 18].

Esses novos materiais, quando aplicáveis em catálise, como as necessárias no refinamento de petróleo, na oxidação parcial e polimerização de moléculas orgânicas e nas reações catalisadas por enzimas e substâncias quirais dissolvidas em solução, são de maiores destaques, pois, atuando como catalisadores heterogêneos são facilmente recuperados do meio reacional por simples filtração ou centrifugação, e após rápido tratamento, serem reutilizados [16, 19].

## 1.2 Águas contaminadas

No momento, um dos desafios da humanidade é ter que reduzir o nível de contaminação dos sistemas aquáticos por resíduos industriais do setor petrolífero contendo diversos compostos químicos, com destaque para o clorofórmio, os compostos apolares constituintes da gasolina, notadamente o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno, os isômeros xilenos (BTEX), o percloroetano além dos aditivos polares de combustíveis como o metil ter-butil éter [20, 21].

Pelo uso extensivo do petróleo, decorrente da demanda de energia requerida pela nossa civilização, e, sobretudo, pela elevada participação dos derivados de petróleo na atual matriz energética, os sistemas aquíferos marinhos têm sua situação agravada de forma sistemática ou acidental quando grandes volumes de petróleo são derramados em suas águas durante o transportado assim como durante a extração nas unidades não continentais [22, 23].

Nos processos de extração do petróleo, em sistemas que operam com recuperação secundária, é comum a co-produção de parte da água empregada no processo. A consequência desse fato é a geração de grandes volumes de água

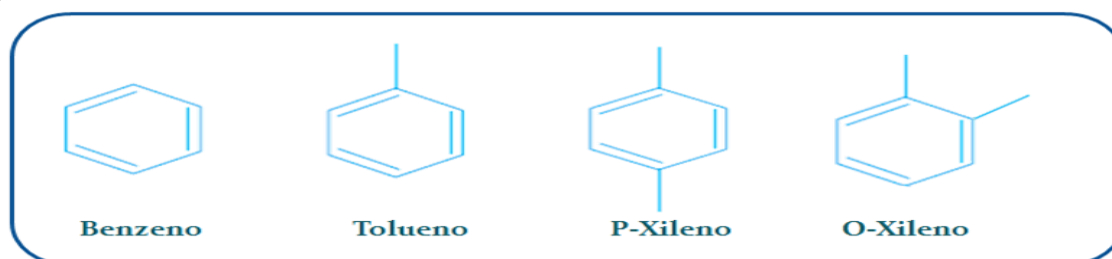
contendo resíduos contaminantes para serem descartados no mar [24, 25]. Esta água, denominada água produzida, contém altos teores de sais e uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, cuja composição varia durante a vida do campo [26]. Partes destes compostos dissolvidos são bastante refratários aos processos de tratamento convencionais e sua eliminação ou remoção exige processos alternativos [25, 27].

Nesse desafio, várias técnicas têm sido utilizadas para remover poluentes dessas águas residuais, especificamente benzeno, tolueno, para e orto xilenos. Dentre esses métodos estão incluídos a adsorção [28, 29], a decomposição com ozônio [30], a biooxidação [31], a biofiltração [32] e a biodegradação [33]. Comparado com outras técnicas de tratamento, a adsorção é, além de um método eficiente, economicamente viável para a eliminação de BTXs em água.

### 1.3 Compostos orgânicos BTXs

Os hidrocarbonetos benzeno, tolueno e xileno (BTXs) constituem um importante volume da produção de petróleo nas refinarias, presentes em derivados de importância econômica e social como a gasolina [34]. Na figura 4 é mostrado a estrutura molecular dos BTXs estudados nesse trabalho.

Figura 4: Estruturas moleculares dos BTXs



Estudos mostram que esses hidrocarbonetos são considerados tóxicos aos organismos vivos, sejam vertebrados ou invertebrados. Na espécie humana podem causar alguns tipos de câncer e provocar disfunções neurais se absorvido em concentrações moderadas [26, 35, 36]. Na tabela 1, apresentam-se algumas propriedades físicas desses compostos.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos BTXs.

<b>Composto</b>	<b>Massa molecular (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temperatura de ebulição (°C)</b>	<b>Solubilidade em água a 25 °C (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Momento dipolar</b>	<b>Coeficiente de partição Log K<sup>a</sup><sub>ow</sub></b>
Benzeno	78,11	80,1	1,85	0,00	2,13
Tolueno	92,14	110,6	0,47	0,36	2,69
p-Xileno	106,17	138,4	0,20	0,07	3,15
o-Xileno	106,17	144,4	0,20	0,13	3,15

Embora apresentem baixa solubilidade em águas, os BTXs podem interferir na qualidade das águas superficiais e subterrâneas, representando sério problema de saúde pública haja vista a importância desses sistemas armazenadores de água no abastecimento à população, principalmente às que residem nos centros urbanos. Nos últimos anos, as concentrações de BTXs têm aumentado em função de constantes vazamentos de tanques de estocagem para combustível e, particularmente, em detrimento das atividades nas refinarias de petróleo e seus derivados [37, 38].

Os BTXs contribuem com 10 a 59 % em massa da gasolina, enquanto que os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41 a 62 %. Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, em função da sua solubilidade em água ser da ordem de 3 a 5 vezes maior. Hidrocarbonetos aromáticos têm também maior mobilidade em sistemas solo-água, característica que pode ser atribuída significativamente ao coeficiente de partição entre octanol-água, tabela 1 [26, 36, 39].

A Agência Internacional de Pesquisa de Câncer, da Organização Mundial da Saúde (OMS), com sede em Lyon, França e a Agência Norte-Americana de Saúde e Segurança Ocupacional (NIOSH) incluem o benzeno em suas listas de produtos cancerígenos. Dentre os cânceres causados pelo, as leucemias são as mais frequentes e, dentre elas, as mais comuns são as agudas [40]. BTXs quando vaporizados e dispersos na atmosfera de centros urbanos, incluindo os normalmente liberados nos postos de abastecimentos e de veículos automotores, tornam-se mais mutagênicos pela combinação com óxidos de nitrogênio, ozônio, vapor d'água [41].



No Brasil, a ação cancerígena do benzeno foi também reconhecida oficialmente a partir de 1994, pela portaria da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho (SSST nº3), de 10 de março de 1994.

Em meio aquoso, as doses tóxicas de benzeno são de 10 a 90 mg.L<sup>-1</sup>. Este poluente influencia os sistemas endócrinos e enzimáticos, além de quando ingerido por organismos marinhos passam através da parede intestinal e se tornam parte da reserva lipídica e transferido a outros organismo, e eventualmente ao homem pela teia alimentar. A exposição prolongada a concentrações sub-letais do poluente pode tornar o organismo mais susceptível às doenças. Aparecimento de tumores, alterações genéticas e leucemias são algumas consequências clínicas da intoxicação por hidrocarbonetos [42].

Em função destes fatores, a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva. A agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA), por exemplo, estabelece os limites máximos para a concentração do benzeno em 5 µg/g em água potável. No Brasil, a portaria nº1469/2000 do Ministério da Saúde determina que os limites máximos permitidos para benzeno, tolueno e xilenos são de 5 µg/L; 170 µg/L e 300 µg/L, respectivamente, para que a água seja considerada potável [42].

O tolueno é um líquido claro, sem cor e com cheiro bastante característico. Ele é adicionado à gasolina, juntamente com benzeno e xilenos, para melhorar a octanagem do combustível. Produzido a partir do petróleo e como subproduto da síntese do estireno e utilizado nas indústrias de tintas, adesivos, borrachas e colas [43].

Os critérios e limites de exposição definidos pela NIOSH para o tolueno são 100 ppm no ar quando a exposição ocorrer por um período de 8 horas. Se a concentração for igual ou superior a 200 ppm, o período máximo de exposição é de 10 minutos. As principais vias de acesso ao organismo humano do tolueno, assim como o benzeno e os isômeros xilenos, são por inalação, ingestão oral e por contato com os olhos e a até mesmo a pele [43, 44].

Para um curto período de contato, uma superexposição ao tolueno provoca irritação dos olhos, do trato respiratório e da pele. Causam ainda, fadiga, tonturas, dores de cabeça, fraqueza e sonolência. Em condições de exposição a alta concentrações, leva a perda de consciência e até a morte [44].

Em virtude do que foram expostos sobre os gravames que os BTXs podem provocar às espécies vivas, vários métodos têm sido utilizados na remoção

desses compostos dissolvidos em meio aquoso. Destacando-se o método de adsorção.

#### 1.4 Adsorção

O fenômeno de adsorção é definido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial devido a um não balanceamento de forças. Os principais elementos da adsorção são o fluido, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os componentes retidos pela superfície. O adsorvente é o sólido no qual ocorrerá a adsorção, o fluido em contato com o adsorvente é chamado de adsorvato, que pode ser uma fase gasosa ou uma solução líquida e adsorbato a fase constituída pelos componentes retidos pelo adsorvente [45]. A figura 5A mostra, simplificadamente, os elementos participante de um sistema da adsorção solução-sólido conforme descrito.

A interação entre o adsorbato e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido. Conforme a natureza das forças de ligação envolvidas, a adsorção pode ser classificada em: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) [46, 47].

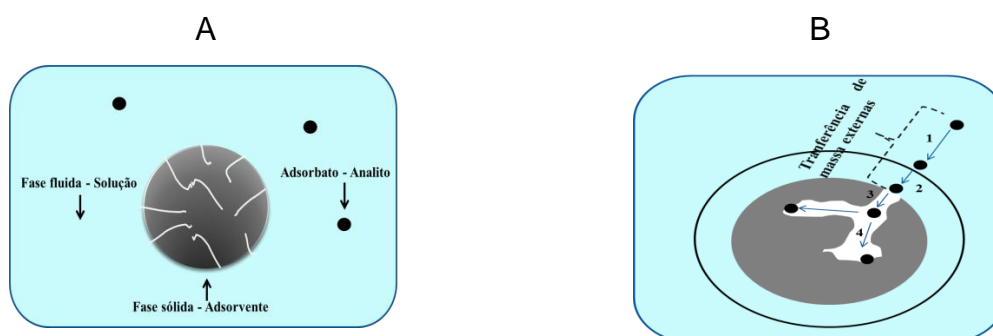
Na fisissorção, as forças atrativas que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são relativamente fracas, envolvendo, principalmente, interações de Van der Waals. Já na quimissorção, a interação entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente é muito mais intensa, quase tão forte quanto a de uma ligação química [47].

O processo de adsorção é convencionalmente descrito como ocorrendo em 4 (quatro) fases: na primeira fase, tem-se o transporte do analito do seio da solução à superfície limite, uma porção da fase fluida estagnada junto ao limite do adsorvente; a passagem por essa camada limite do fluido é a segunda fase do processo, figura 5B. Esses dois momentos da adsorção são referidos como transferência de massa externa, cuja resistência á mobilidade do analito é dada, quantitativamente, pelo coeficiente de transferência de massa ( $k_f$ ), em  $\text{mg.h}^{-1}$ , e calculado pela equação 1 [48].

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_f S_o (C - C_i) \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $\partial q / \partial t$ , representa a quantidade de soluto transferido no tempo ( $\text{mg.h}^{-1}$ ),  $S_o$  é a área superficial ( $\text{m}^2$ ) e  $(C - C_i)$ , o gradiente de concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) da solução ( $C$ ) e na superfície da partícula do adsorvente ( $C_i$ ).

Figura 5: Representação proposta das etapas de adsorção



As fases seguintes do mecanismo de adsorção são: transporte do soluto entre os poros da partícula do material adsorvente (fase 3); e a interação do analito com os sítios de adsorção do adsorvente (fase 4), figura 5B.

Experimentalmente, existem alguns métodos utilizados no estudo da adsorção de analitos dissolvidos em solução, notadamente, solução aquosa, em adsorvente sólido. Dentre esses, destacam-se o método em solução fixa (batelada) e o de leito fixo (adsorção em coluna), que serão detalhados posteriormente.

## 1.5 Isotermas de adsorção

Nos processos de adsorção em solução, a concentração do adsorbato em solução decresce com o tempo, até alcançar um valor constante. Nesse ponto, a quantidade do adsorbato que está sendo adsorvida, encontra-se em equilíbrio dinâmico com a quantidade dessorvida (desorbato). O tempo requerido para alcançar este estágio é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade do analito retido reflete a capacidade de adsorção ( $Q_e$ ) do adsorvente no equilíbrio, nas condições de operação estabelecidas.

A massa de adsorbado retido (mg) por unidade de massa de adsorvente (g) pode ser calculada por meio de um balanço de massa de acordo com a equação 2 [49].

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m_s} * V \quad \text{Equação 2}$$

Na qual  $C_o$  e  $C_e$  são as concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) no início e no equilíbrio, respectivamente,  $m_s$  representa a massa (g) do adsorvente e  $V$  o volume (L) da solução tratada.

A adsorção líquido-sólido se caracteriza pela transferência do soluto da solução ao sítio de adsorção no adsorvente e pelo estudo de equilíbrio. O deslocamento do soluto é constituído por etapas sucessivas, conforme apresentado anteriormente na figura 5. Formalizam-se pelo transporte pela solução, pela difusão intercarnada e por entre os poros das partículas adsorventes, além da etapa de ligação do adsorvato ao sítio de adsorção disponível no adsorvente, que são importantes na definição do mecanismo de cinética de adsorção[50].

Por outro lado, o estudo de equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade e a capacidade de adsorção do adsorvente, que se refere à quantidade de substância (adsorvato) que pode se acumular na sua superfície. O comportamento adsorvativo no estado de equilíbrio de um fluido, em uma fase sólida, pode ser representado pelas isotermas de adsorção [51].

As isotermas de adsorção são representações matemáticas usadas para descrever quantitativamente, a adsorção, a temperatura constante. Dentre os modelos usados para interpretar o estado de equilíbrio, destacam-se os modelos de Langmuir, Freudlich, Redlich-Peterson e Temkin [52-54].

### 1.5.1 Isoterma de Langmuir

O modelo teórico de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional. Além disso, o modelo propõe que o adsorvente tem capacidade de

adsorção finita para o adsorvato e que as moléculas adsorvidas não interferem na adsorção de sítios vizinhos. O modelo de Langmuir pode ser escrito na forma da Equação 3.

$$Q_e = \frac{q_{\text{máx}} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad \text{Equação 3}$$

Em que  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio. O parâmetro  $q_{\text{máx}}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  (constante de Langmuir) ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) é a razão entre a constante cinética de adsorção e constante cinética de dessorção.

Wibowo et al utilizaram a isoterma de Langmuir como modelo matemático para descrever o comportamento experimental de adsorção do benzeno e tolueno, dissolvidos em solução aquosa, por carbono ativado nas formas ácidas e calcinadas [55].

### 1.5.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é caracterizada por uma equação empírica, aplicável a sistemas caracterizados por heterogeneidade. O modelo sugere que não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito, ou seja, não prevê a saturação. A isoterma de Freundlich é apresentada pela Equação 4.

$$Q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad \text{Equação 4}$$

Onde,  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$ ) e  $1/n$  é o fator de heterogeneidade. A constante de Freundlich está relacionada à capacidade de adsorção do sólido e o fator  $n$  indica se o processo é ou não favorável. Valores de  $n$  compreendidos de 1 a 10 são indicativos de condições favoráveis ao processo de adsorção.

Em estudo de cinética e termodinâmica de adsorção de compostos aromáticos ionizáveis dissolvidos em solução aquosa por matrizes adsorventes a

base de nanotubos de carbono, Sheng et al 2010 demonstraram que o modelo de Freundlich correlaciona-se bem com os dados experimentais do trabalho [56].

### 1.5.3 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações e, devido a essa versatilidade, pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos. A equação 5 representa o modelo matemático de Redlich-Peterson:

$$Q_e = \frac{K_R * C_e}{1 + a * C_e^b} \quad \text{Equação 5}$$

Nessa equação,  $K_R$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ),  $a$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ) e o expoente  $b$  são as constantes de Redlich-Peterson. O parâmetro  $b$  varia de 0 a 1. Quanto mais próximo de zero, maior é o grau de heterogeneidade na superfície de adsorção. Sendo igual a unidade, o modelo é convertido ao de Langmuir.

### 1.5.4 Isoterma de Temkin

Temkin propôs um modelo (Equações 6 e 7) em que são considerados os efeitos das interações indiretas entre as moléculas do adsorvato. O modelo de Temkin assume que: (i) O calor de adsorção de todas as moléculas diminui linearmente com a cobertura, devido às interações adsorvato-adsorvente; e (ii) A adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação.

$$Q_e = B * \ln K_T + B * \ln C_e \quad \text{Equação 6}$$

$$B = \frac{RT}{b'} \quad \text{Equação 7}$$

$K_T$  é a constante de equilíbrio de ligação ( $L \cdot mg^{-1}$ ),  $b'$  é o calor de adsorção,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura (K) [57].

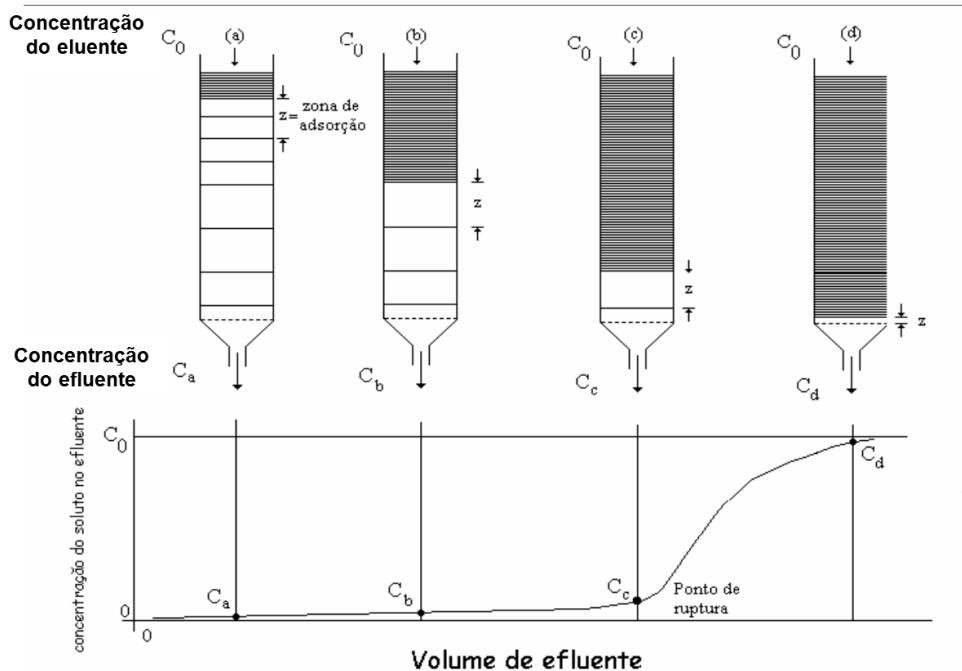
## 1.6 Adsorção em coluna de leito fixo

Sistemas de adsorção em leito fixo baseiam-se na circulação da solução em um leito composto por sólidos adsorventes. Nesse sistema, as concentrações do fluido e do adsorvente variam com o tempo ou com o volume percolado e permite construir uma curva, a curva de ruptura [58]. A razão entre as concentrações do efluente na saída e entrada da coluna pelo tempo pode ser interpretada como uma sequência de eventos como mostrada na figura 6.

Inicialmente, o efluente que entra em contato com o adsorvente livre do adsorbato é quase que totalmente retido, demonstrado pela alíquota coletada pós-coluna, que deverá está praticamente isenta do analito (s). Na condição idealizada, a adsorção ocorre inicialmente na parte superior do leito, que ao ficar saturada, forma a zona de adsorção primária.

Continuando a passagem de solução pela coluna, aumenta a zona de saturação. Com metade da coluna saturada (b), pode-se imaginar que a concentração na saída da coluna seja ainda praticamente nula. Em determinado momento, a concentração na amostra coletada muda rapidamente à medida que um volume maior passa pela coluna de adsorção. Quando ocorre a quase total saturação da zona de adsorção, dar-se início a ruptura (c). Na saturação total do leito (d), a concentração do soluto no volume coletado (C) se iguala a concentração inicial ( $C_0$ ) de modo que a razão  $C/C_0 = 1,0$  [58].

Figura 6: Desenvolvimento e interpretação da curva de ruptura [58].



## 1.7 Parâmetros de colunas em leito fixo

### 1.7.1 Densidade aparente ( $\rho_E$ )

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito e é determinada pelo método ASTM (America Society for Testing and Materials) D2854 usando a equação 8.

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad \text{Equação 8}$$

Onde  $M_L$  (g) é a massa total do leito de partículas dentro da coluna,  $V_L$  (mL) é o volume ocupado pela massa do leito na coluna.



### 1.7.2 Tempo ( $t_x$ ) para o estabelecimento da Zona de Adsorção Primária (ZAP)

A porção compreendida entre  $V_x$  (volume no ponto de saturação) e  $V_b$  (volume no ponto de ruptura) é conhecida como ZAP. O tempo total para o estabelecimento da ZAP é dado pela Equação 9 [58].

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad \text{Equação 9}$$

Na qual,  $t_x$  (min) é o tempo total para o estabelecimento da ZAP,  $F_m$  ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) o fluxo volumétrico e  $V_x$  (mL) o volume de exaustão.

### 1.7.3 Tempo necessário para mover a ZAP na coluna ( $t_\delta$ )

O tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna é dado pela Equação 10 [58].

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m} \quad \text{Equação 10}$$

Onde  $t_\delta$  é o tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min.),  $V_x$  o volume de exaustão (mL);  $V_b$  é o volume de ruptura (mL) e  $F_m$  o fluxo volumétrico ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

### 1.7.4 Capacidade fracional do adsorvente (F)

A capacidade fracional do adsorvente (F) se refere à capacidade em continuar removendo soluto, na zona de adsorção, depois do ponto de ruptura. Seu valor pode ser obtido a partir da Equação 11 [58].

$$F = \frac{\int_{V_o}^{V_x} (C_o - C) dv}{C_o(V_x - V_b)}$$

Equação 11

### 1.7.5 Percentual de saturação da coluna (%S)

O percentual de saturação da coluna (%S) é obtido pela Equação 12 [58].

$$\%S = \left[ 1 + \left( \frac{t_\delta(F - 1)}{t_x - t_\delta} \right) \right] * 100$$

Equação 12

### 1.7.6 Capacidade de adsorção da coluna ( $Q_e$ )

A capacidade máxima ( $Q_e$ ) de adsorção dos analitos na coluna é dada pela Equação 13.

$$Q_e = \frac{C_o * F_m}{1000 m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left( 1 - \frac{C}{C_o} \right) dt$$

Equação 13

Onde  $Q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) representa a capacidade máxima de adsorção na coluna,  $C_o$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) a concentração inicial da solução,  $C$  concentração do metal num determinado volume,  $m_s$  (g) a massa de adsorvente,  $F_m$  ( $\text{mL.min}^{-1}$ ) é o fluxo volumétrico e  $t$  (min) representa o tempo [58, 59].

### 1.7.7 Taxa de uso do adsorvente ( $t_{ad}$ )

A taxa de uso do adsorvente, que é descrito pela razão entre a massa do adsorvente na coluna e o volume de solução tratada no ponto de ruptura, pode ser calculado pela equação 14.

$$t_{ad} = \frac{M_L}{V_b} \quad \text{Equação 14}$$

Nessa expressão,  $M_L$  (g) significa a massa de material adsorvente dentro da coluna e  $V_b$  (L) é o volume de solução tratada no ponto de ruptura [52].

### 1.7.8 Eficiência da coluna e do processo

Um parâmetro muito importante no desenvolvimento de processos de adsorção em coluna são os valores de eficiência do adsorvente (coluna) e do método (processo). Esses índices podem ser calculados com base no percentual de remoção dos analitos na saturação e na ruptura, conforme equação 15 e 16.

$$EF_C = \left( \frac{(0,9 * t_x) - \int_0^{t_x} \frac{C}{C_o} dt}{0,9 * t_x} \right) * 100 \quad \text{Equação 15}$$

$$EF_m = \left( \frac{(0,1 * t_b) - \int_0^{t_b} \frac{C}{C_o} dt}{0,1 * t_b} \right) * 100 \quad \text{Equação 16}$$

Em que  $EF_C$  a eficiência da coluna,  $EF_m$  a eficiência do processo e  $t_x$  e  $t_b$  (min) os tempos de saturação e ruptura, respectivamente [60].

## 1.8 Modelos de adsorção

### 1.8.1 Modelo de Thomas – previsão da curva de ruptura

O modelo de Thomas é um dos mais constantemente usado para descrever teoricamente o desempenho de adsorção em sistema de leito fixo (coluna), que pode ser aplicado para condições de adsorção favoráveis e

desfavoráveis. Tradicionalmente, este modelo é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em sistemas contínuos [61]. O modelo de Thomas é expresso pela equação 17.

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{th}(q_{th} * m_s - C_o * V_e)}{F_m}\right]} \quad \text{Equação 17}$$

Em que C e C<sub>o</sub> (mg.L<sup>-1</sup>) são as concentrações final e inicial dos analitos no eluente, K<sub>th</sub> (mL.min<sup>-1</sup>.mg<sup>-1</sup>) representa a constante de Thomas, q<sub>th</sub> (mg.g<sup>-1</sup>) a máxima concentração do soluto adsorvido ou seja, a capacidade máxima de adsorção; m<sub>s</sub> (g) a massa de adsorvente e F<sub>m</sub> é o fluxo volumétrico em (mL.min<sup>-1</sup>) e V<sub>e</sub> (L) o volume efluente à coluna.

Pode-se obter a forma linearizada da equação de Thomas plotando os dados  $\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right)$  versus volume (V). A equação 17 assume o aspecto mostrado na equação 18 [62].

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{K_{th} * q_{th} * m_s}{F_m} - \frac{K_{th} * C_o * V}{F_m} \quad \text{Equação 18}$$

Cujos termos da equação 18 já foram definidos anteriormente. A capacidade de adsorção do leito q<sub>th</sub> e o coeficiente K<sub>th</sub> podem ser obtidos através do intercepto linear e do coeficiente angular, respectivamente, de uma curva  $\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right)$  versus volume (V) [37].

## 1.9 Justificativa do estudo

A água é um recurso essencial ao desenvolvimento econômico, energético e principalmente à vida. Prévios estudos têm demonstrado que esse recurso renovável está sendo constantemente contaminado por diferentes espécies de substâncias de elevado grau de toxicidade e letalidade, produzidas em ambientes domésticos e industriais. Em função do impacto causado pela poluição das águas por derivados de petróleo, em especial, os compostos aromáticos benzeno, tolueno, orto e para xilenos bem como das suas dificuldades e elevados custos para remediações, esse estudo enfatiza o tratamento de ambientes hídricos contendo elevados teores de BTXs, por adsorção em batelada e em coluna, utilizando matrizes adsorventes derivadas de sílica híbridas de sílica, mais precisamente, organosílica de mesoporos ordenados (PMOs) sintetizadas em laboratório.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver material a base de sílica orgânica de estrutura ordenada (PMO) e aplicá-los na adsorção dos compostos aromáticos Benzeno, Tolueno, para e orto Xileno (BTXs) dissolvidos em água.

### 2.2 Objetivos específicos

1. Realizar síntese dos PMOs usando o 1,4 – bis(trietoxilil)benzeno (BTEB) e o 1 – fenil trietoxilano (FTE) em diferentes proporções;
2. Caracterizar os materiais adsorventes por difração de raios X, infravermelho, adsorção/dessorção de nitrogênio e microscopia de transmissão com a finalidade de deduzir o ordenamento estrutural e dimensionamento dos poros;
3. Aplicar os materiais adsorventes obtidos em ensaios de adsorção de BTXs em processo batelada;
4. Realizar o estudo cinético dos adsorventes por processo em batelada;
5. Estudar isotermas de adsorção dos adsorventes por processo em batelada
6. Avaliar a adsorção em processo de leito fixo (coluna);
7. Estudar a regeneração dos adsorventes utilizando álcool etílico como eluente para os BTXs adsorvidos.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Síntese das organosílicas de mesoporos periódicos (PMO)

Os experimentos de síntese dos PMOs foram realizados no Laboratório de Materiais Inorgânicos e Catálises (LaFqMinC) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Os estudos de adsorção foram feitos no Laboratório de Análise de Traços (LAT) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química ambos da Universidade Federal do Ceará.

Nas sínteses foram utilizadas as fontes de sílicas 1,4 – bis(trietoxissilil)benzeno (BTEB) e 1 – fenil trietoxissililano (FTE) obtidas pela Sigma-Aldrich – Brasil, cujas estruturas moleculares são apresentadas na forma plana na figura 7. O surfactante Pluronic P123  $[(\text{PEO})_x(\text{PPO})_y(\text{PEO})_x]$ , da Sigma-Aldrich – Brasil, foi empregado como agente direcionador das sínteses dos PMOs. Na tabela 2, resumem-se as propriedades físicas do P123.

Figura 7: Fórmulas estruturais das fontes de sílicas: A) BTEB e B) FTE.

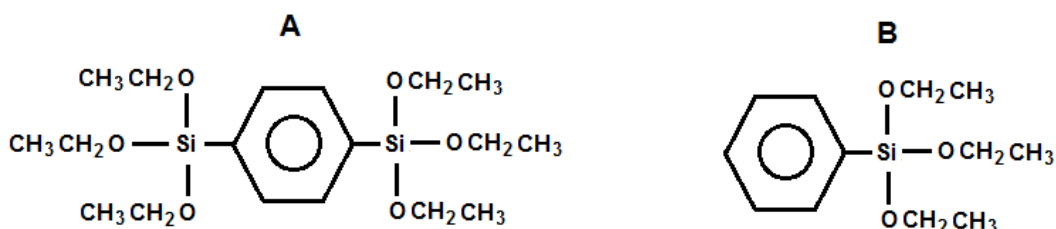


Tabela 2: Propriedades físicas e estruturais do surfactante P123.

Pluronic	Massa Molecular	*(PPO) <sub>y</sub>	** (PEO) <sub>x</sub>	Ponto de Fusão (°C)
P123	5750	70	20	90

\*PPO - polioxipropileno

\*\*PEO – polioxietileno

Em um frasco de 100 mL de polipropileno com tampa de plástico foram medidas as massas adequadas do surfactante P123, cloreto de potássio e a solução de ácido clorídrico  $0,167 \text{ mol.L}^{-1}$ , conforme definição de estudo, tabela 3. Em seguida,

o frasco foi mantido em banho a 40 °C durante 4 horas e repouso por uma noite a temperatura ambiente. Sob atmosfera inerte (gás argônio), a fonte de sílica (BTEB ou combinação de BTEB + FTE) foi adicionada à mistura reacional. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 hora em banho-maria a 45 °C. Após esse período, a mistura reacional foi transferida para um autoclave de teflon com reator de aço inoxidável e envelhecida a 100 °C por 24 horas.

A remoção do surfactante foi realizada por extração com etanol 95 % v/v e ácido clorídrico concentrado, obedecendo a razão de 100 mL ( 98 ml de etanol 95 % v/v e 2,0 mL de ácido concentrado) para 100 mg do material (PMO) sintetizados. O sistema foi mantido em banho-maria a 70 °C durante 8 horas. Depois desse período, foram realizadas sucessivas lavagens com etanol 95 % v/v (quatro replicatas) para conclusão da etapa de remoção do surfactante [63].

A composição molar para uma típica síntese da mistura sintética foi  $x\text{FTE}:1,00-x\text{BTEB}:0,03\text{P123}:7,66\text{KCl}:1,28\text{HCl}:425,35\text{H}_2\text{O}$ , onde x variou de 0, 0,2 e 0,4. As amostras assim sintetizadas foram designadas como  $\text{PMO}_{1,0}$ ;  $\text{PMO}_{0,8}$  e  $\text{PMO}_{0,6}$ , respectivamente, em que o índice representa a fração do BTEB na composição da mistura reacional. A tabela 3 resume o modo de obtenção da fórmula geral da composição da mistura sintética.

Tabela 3: Dados para obtenção da fórmula geral da composição para mistura sintética da síntese dos PMOs.

Água	BTEB	P123	KCl	HCl	Unidade
27,13	1,43	0,68	2,03	0,17	g
1510	3,55	0,12	27,21	4,56	mmol
425,35	1,00	0,03	7,66	1,28	-

### 3.2 Análises de BTX

As análises qualitativas e quantitativas dos BTXs foram realizadas por cromatografia gasosa com espectroscopia de massa (CG-MS), com um equipamento Shimadzu QP2010 PLUS (Japão) e coluna capilar RTX5MS 30 m x 25 mm D.I e espessura do filme de 25 µm.



Usou-se um fluxo de gás hélio total de  $14,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , sendo de  $0,97 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  o fluxo na coluna e sob pressão de  $45,6 \text{ kPa}$ . As injeções das amostras foram realizadas com  $1,0 \mu\text{L}$  de amostra, modo Split (1:10) e temperatura de  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ . A temperatura de programação foi como segue:  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  por  $1,0$  minuto, aquecimento ( $5,0 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) até  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , aumentando ( $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . No total, o tempo de corrida de  $15$  minutos.

### 3.3 Parâmetros de validação

#### 3.3.1 Seletividade

A seletividade do método cromatográfico foi avaliada utilizando um detector seletivo, o espectrômetro de massa, acoplado ao cromatógrafo gasoso. Este comparou o espectro de massa da amostra com o espectro de massa padrão do composto puro, ou seja, livre de interferentes que estejam presentes na amostra e o modo SIM (*selective ion monitoring*) de identificação dos compostos. Foram monitorados o íon principal do benzeno ( $m/z$  78), tolueno ( $m/z$  92) e os isômeros xilenos ( $m/z$  106) [64].

#### 3.3.2 Curvas de calibração

Nos experimentos de adsorção realizadas no laboratório (LAT) foram usados benzeno, tolueno, orto e para xilenos como padrões-analíticos obtidos da AccuStandart (USA) e água milli-Q e solução estoques dos padrões foram preparadas em meio metanol-água para uso posterior

Os BTXs foram quantificados pelo método de padronização externa usando soluções padrão de  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $10,0$  e  $20,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Curvas de calibração foram obtidas pela relação entre concentração padrão *versus* área do pico cromatográfico. As equações das retas, obtidas por regressão linear

dos pontos mencionados, foram avaliadas pelo coeficiente de correlação (R), onde se espera um valor ideal próximo de 1,0.

### 3.3.3 Limite de detecção (LD)

O limite de detecção expressa a menor concentração do analito que pode ser detectada em uma amostra sob as condições experimentais estabelecidas. O LD neste trabalho foi calculado baseado nos parâmetros da curva analítica. De acordo com Ribani et al., o limite de detecção de um método analítico é determinado a partir do quociente entre o desvio padrão da equação da linha de regressão e o coeficiente angular da curva analítica e este multiplicado por 3, de acordo com a Equação 19 [64].

$$LD = 3S/a \quad \text{Equação 19}$$

Onde,  $S$  é o desvio-padrão da curva de analítica de regressão e  $a$  é o coeficiente angular (inclinação) da curva analítica.

### 3.3.4 Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental. O LQ do método desenvolvido neste estudo foi calculado a partir do LD, sendo equivalente a 10 vezes o quociente entre o desvio padrão da equação da linha de regressão e o coeficiente angular da curva equação 20 [64].

$$LQ = 10S/a \quad \text{Equação 20}$$

Onde,  $S$  é o desvio-padrão da curva de analítica de regressão e  $a$  é o coeficiente angular (inclinação) da curva analítica.

### 3.4 Adsorção de BTXs por PMOs

#### 3.4.1 Adsorção em batelada

Nos ensaios em batelada foram usados recipientes selados (frascos anabólicos com tampas perfuráveis de 100 mL) para conter os sistemas (solução de BTXs-PMO). Sob temperatura ambiente ( $28 \pm 1$  °C), os sistemas foram mantidos em agitação orbital operando a 200 rpm por um período de tempo. Para determinar uma possível remoção dos BTXs (benzeno, tolueno, orto e para xileno) promovida pelas paredes do recipiente, utilizou-se um sistema controle, solução sem adsorvente (PMO<sub>1,0</sub>, PMO<sub>0,8</sub> e PMO<sub>0,6</sub>), e determinaram-se as concentrações antes e depois do processo de adsorção.

#### 3.4.2 Estudo do efeito de dosagem

Pelo método de batelada, foi verificado o efeito da concentração de adsorvente na remoção dos BTXs, mantendo-se o sistema em agitação mecânica por 24 horas e a temperatura ambiente. Em cinco recipientes contendo 50 mL de uma solução aquosa sintética dos BTXs a  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de concentração foram adicionados, separadamente, as massas (25, 50, 100, 150 e 200 mg) dos PMOs e mantendo o sistema sob agitação mecânica por 24 horas. A capacidade de adsorção,  $Q_e$  (mg de BTXs/g do adsorvente) foi determinada com base na diferença de concentração usando o balanço de massa de acordo com a equação 2.

### 3.4.3 Cinética de adsorção

Para determinação do tempo de contato e a cinética do processo, frascos (erlenmeyer de 25 mL) contendo 20 mg do adsorvente foram dispersos com 5,0 mL de solução multielementar BTXs numa concentração de  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 4,5 e sob agitação de 200 rpm. Em intervalos de tempo pré-determinados, foram retiradas alíquotas de (200  $\mu\text{L}$ ) e estas foram filtradas e suas concentrações residuais foram determinadas por CG-MS. As constantes de velocidade foram determinadas de acordo com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

### 3.4.4 Isoterma de adsorção

As construções das curvas de isotermas de adsorção dos BTXs foram preparadas em sistemas de erlenmeyers de 125 mL contendo massa do adsorvente (200 mg) e 50,0 mL de solução sintética multielementar de BTXs em concentração variando de 0,5 a  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 4,5 e sob agitação de 200 rpm à temperatura ambiente ( $\pm 27 \text{ }^\circ\text{C}$ ) durante 2 horas. Após esse período, alíquotas de 1,0  $\mu\text{L}$  dos sobrenadantes foram injetadas no sistema cromatográfico (CG-MS) para determinar as concentrações resultantes dos analitos. A capacidade de adsorção do adsorvente,  $Q_e$  (mg do BTXs/g do adsorvente) foi determinada com base na diferença de concentração dos BTXs usando o balanço de massa de acordo com a equação 2. O equilíbrio de adsorção foi investigado usando os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin.

### 3.4.5 Adsorção em leito fixo – coluna

No estudo de adsorção de BTXs em coluna de PMO, adicionou-se 200 mg de adsorvente em coluna de 6,0 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro. Com essas dimensões e a massa de adsorvente, a coluna apresentou altura de leito de 1,0 cm.

Durante o processo, percolaram-se 100 ml de uma solução  $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de concentração usando vazão de  $1,0 \text{ ml.min}^{-1}$  com auxílio de uma bomba peristáltica. Na coleta da solução eluente, fez-se necessário, usar banho de gelo para reduzir a perda por volatilização dos BTXs. Os resultados de concentração dos BTXs das soluções iniciais (soluções padrão) e nas alíquotas coletadas pós-coluna, foram determinadas a partir de medidas cromatográficas e usadas para calcular a capacidade de retenção do adsorvente em miligrama do adsorbato por grama do adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) aplicando a equação 13.

#### 3.4.6 Curvas de ruptura

As curvas de ruptura foram obtidas usando somente duas espécies de organosílicas ( $\text{PMO}_{1,0}$  e  $\text{PMO}_{0,6}$ ) como adsorvente. Nas colunas (6,0 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro) foram colocados 200 mg de adsorvente. Durante o experimento, fez-se passar pela coluna, com auxílio de uma bomba peristáltica um volume de 100 mL de solução aquosa sintética de BTX  $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$  (benzeno, tolueno, p-xileno e o-xileno) para se obter a saturação do adsorvente. Alíquotas volumétricas de 5,0 ml da solução pós-coluna foram coletadas e analisadas por CG-MS para determinação da concentração da solução final. A partir de medidas da relação de concentração ( $C_o/C_e$ ) dos BTXs *versus* volume percolado pela coluna (V), construíram-se as curvas de ruptura, tal como mostrado na Figura 6.

#### 3.4.7 Regeneração do adsorvente

O estudo de regeneração dos PMOs para avaliar a capacidade de reutilização dos adsorventes foi conduzido em coluna de 6,0 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro, contendo 200 mg de adsorvente saturado com BTXs. Foram analisados cinco ciclos de adsorção na mesma coluna. Em cada ciclo, o material adsorvente foi levado a saturação com 80 mL de solução multielementar de BTXs  $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ . Depois da secagem do adsorvente, a temperatura ambiente, efetuou-se a eluição do

BTXs adsorvidos com etanol P.A (com alíquotas de 5,0 mL). A capacidade de adsorção da coluna foi determinada para cada ciclo estudado.

#### 3.4.8 Tratamento da solução residual do processo de adsorção

Após cada ensaio experimental um determinado volume de solução BTXs residual foi armazenado em frascos de vidro. O resíduo líquido estocado foi devidamente rotulado e identificado para ser entregue a comissão de gerenciamento de resíduos sólidos do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC para posterior escolha de tratamento para recuperação ou aplicação.

### 3.5 Caracterização do material adsorvente

#### 3.5.1 Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X das amostras de PMOs foram realizadas no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Para as análises, empregou-se o método do capilar o qual consiste no uso de amostras dos materiais finalmente pulverizados e colocados dentro de um capilar. No equipamento, o capilar é disposto, sob constante movimento rotacional, em posição transversal ao feixe de difração obtido com tubo de cobalto. Na linha do feixe emergente, um detector em movimento a diferentes ângulos, registra as linhas de difração do material. Os padrões de difração foram registrados em um difratômetro da marca PAN-analytical provido de um espelho monocromador de Ge e radiação de cobalto com comprimento de onda (1,78896 Å) gerado à 40 kV e 30 mA, com variação de ângulo de 0,5 a 5 graus  $2\Theta$  e velocidade de varredura de 0,5 graus  $2\Theta \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### 3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro Shimadzu FTIR-8300 do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Nas medidas, o feixe da radiação, com velocidade de 20 varreduras por segundo (20 scans por amostra), resolução de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$  e na faixa de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , incide em uma pastilha transparente em KBr 99 %m/m (cristalino, grau espectroscópico, da International Crystal Laboratories), moído em almofariz com pistilo e contendo 1,0 mg amostra de PMO.

### 3.5.3 Análises termogravimétricas

Os Termogramas (TGs) das amostras dos PMOs foram determinadas usando equipamento TG-50A SHIMADZU do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Cada medida, utilizou-se 10 mg de amostra colocada em cadinhos de alumínio e aquecidas a 50 mL.min<sup>-1</sup> sob fluxo contínuo de nitrogênio, de 10 °C.min<sup>-1</sup> na faixa de temperatura de 35 a 1000 °C.

### 3.5.4 RMN do <sup>29</sup>Si e <sup>13</sup>C no estado sólido

Os espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup>Si (79.49 MHz) e <sup>13</sup>C (100.61 MHz) foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker 400 - Avancell com rotor de nitrato de silício do Laboratório de Termoquímica de Materiais (Instituto de Química) da Universidade Estadual do Campinas. O experimento com <sup>29</sup>Si foi realizado em um tempo de aquisição de 0,005 s, pulso de 84,4° com 156 repetições. Empregou-se ainda uma razão de rotação de 2300 e um tempo médio de 2h. O <sup>13</sup>C foi realizado usando tempo de aquisição de 0,0050 s, pulso de 28,4°, com 13300 repetições e razão de rotação de 6000 e um tempo médio de 15 h.

### 3.5.5 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos PMOs foram realizadas com 300 mg de amostras degasadas a 100 °C por 12 h antes da realização das análises, que ocorreram a -196 °C utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyser do Laboratório de Físico-química de Minerais e Catálise (LaFqMinc) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC. As áreas superficiais dos PMOs foram calculadas utilizando o método BET, com pressão relativa de 0,05-0,98. Os diâmetros de poros dos PMOs foram determinados usando o método Barret-Joyner-Halenda (BJH).



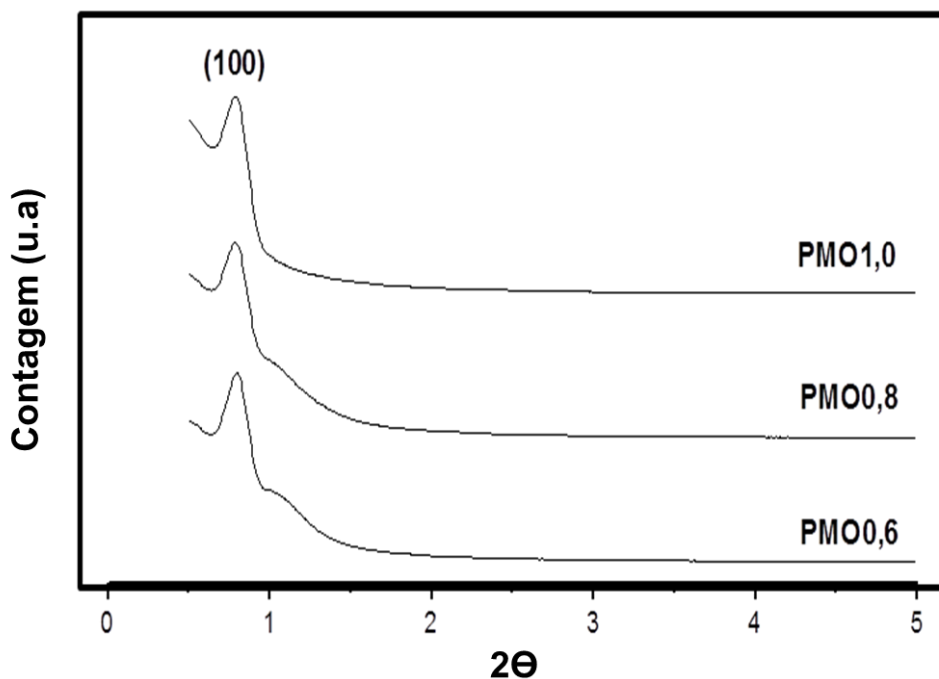
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização das organosílicas mesoporosas

#### 4.1.1 Difração de Raios X

Os resultados de difração de raios X (DRXs) das amostras de PMOs são mostrados na figura 8. Como pode ser observado, os materiais apresentam um pico de difração bem definido em  $2\theta$  igual a  $0,79^\circ$  referente ao plano (100). Para um material de simetria  $p6mm$ , hexagonal e ordenado bidimensionalmente, três importantes sinais nos difratogramas são normalmente identificados: o sinal referente ao plano (100) com ângulos de difração entre  $0,5$  e  $1,0$  graus  $2\theta$ , aos planos (110) e (200) identificados no intervalo de difração entre  $1,0$  a  $2,5$  graus  $2\theta$  [65].

Figura 8: Difratogramas de raios X dos PMOs.

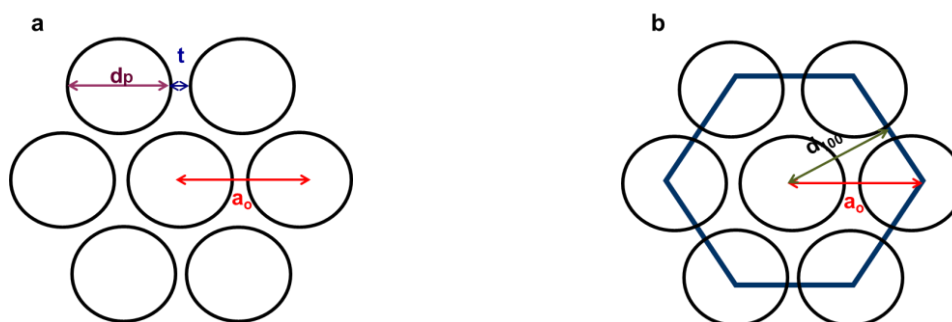


As medidas mostram que não foram detectados sinais típicos da simetria, pois, notadamente, somente o sinal do plano (100) pode ser observado. Contudo, estudos recentes qualificam que, nos PMOs, a presença única desse sinal é típica de materiais hexagonal cujo ordenamento bidimensionalmente dos mesoporos está restrito a pequenas distâncias, haja vista a não identificação das reflexões referentes aos planos (110) e (200) [66-68].

Nota-se também o desenvolvimento de um segundo pico ( $1,03^\circ$ ), somente com as amostras de  $\text{PMO}_{0,8}$  e  $\text{PMO}_{0,6}$ , aparentemente convolucionado como o primeiro, podendo ser resultante da formação de um segundo plano de difração de menores dimensões que o do primeiro plano formado, devido à incorporação da segunda fonte de sílica orgânica (FTE).

O parâmetro unitário do PMO hexagonalmente ordenado, definido pelo somatório dos valores de diâmetro e espessura da parede do poro, pode ser calculado a partir da posição do ângulo de difração do plano (100). As figuras 9a e 9b mostram o parâmetro unitário da célula e a relação entre a medida de difração e o parâmetro  $a_0$ , respectivamente.

Figura 9: a) Identificação do parâmetro unitário do PMO hexagonalmente ordenado ( $a_0$ ) que definem o diâmetro de poro ( $d_p$ ) e a espessura da parede do poro ( $t$ ). b) Relação do  $a_0$  com a dimensão do plano (100).



Como pode ser deduzido da figura 11b, o valor  $a_0$  guarda uma relação trigonométrica simples ( $a_0 = 2d_{100}\cos 30$ ) com a dimensão do plano (100), representado pelo  $d_{100}$ , cujo valor é calculado a partir da Lei de Bragg, equação 21.

$$n\lambda = 2d_{100}\sin\theta$$

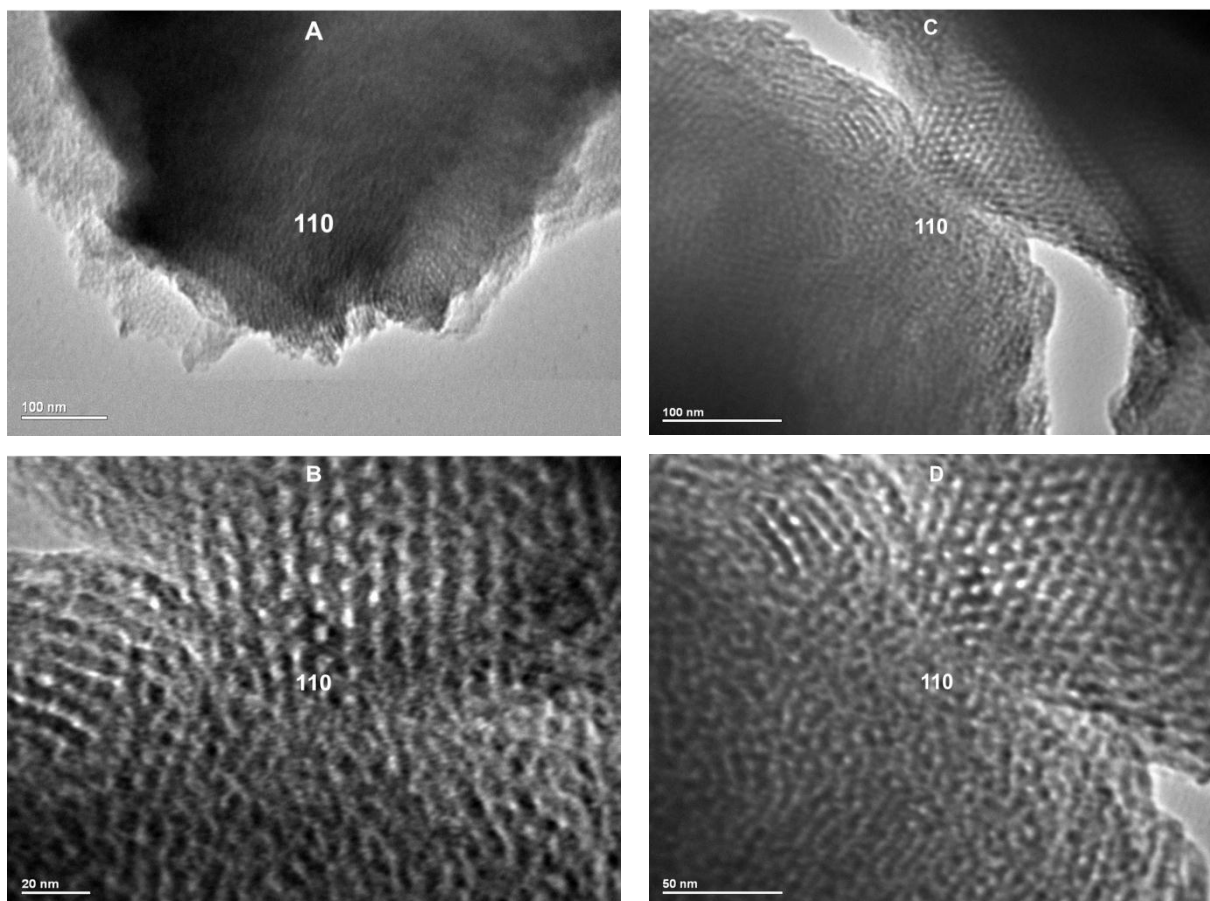
Equação 21

Na qual,  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação e  $\Theta$  o ângulo de difração. Os valores assim determinados são apresentados na tabela 6 mostrada na página 56.

#### 4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma importante ferramenta para avaliar a estrutura morfológica dos PMOs e confirmar a organização hexagonal e ordenada dos mesoporos. A figura 10 mostra as imagens obtidas por TEM dos  $\text{PMO}_{1,0}$  e  $\text{PMO}_{0,6}$  (vista frontal) referente ao plano (110). Conforme pode ser notado, os materiais produzidos apresentam distribuição hexagonal dos poros e complementam, qualitativamente, nas análises da difração de raios X.

Figura 10: Microscopia eletrônica de transmissão: A) e B)  $\text{PMO}_{1,0}$ ; C) e D)  $\text{PMO}_{0,6}$ . (plano 110).



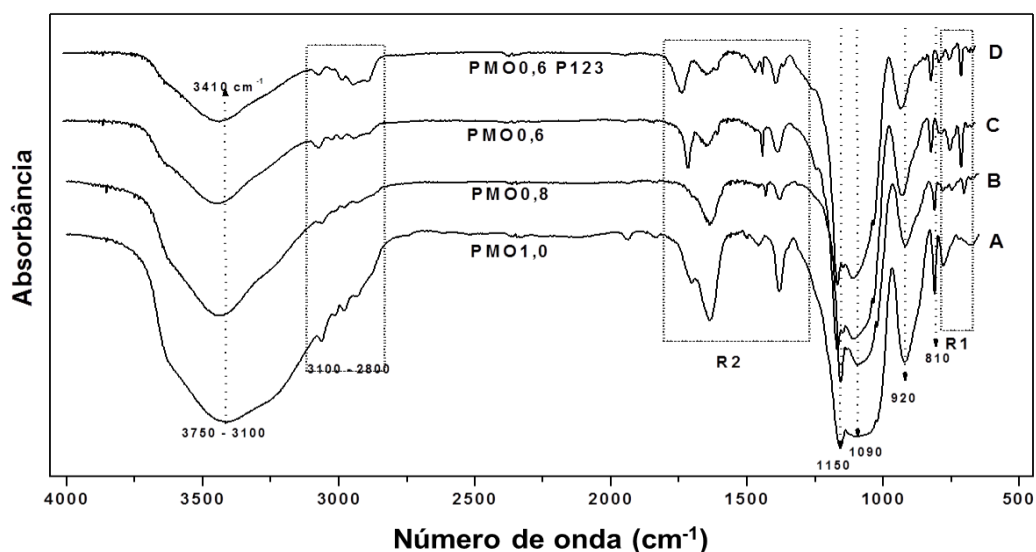
Percebe-se ainda, que não é observada a uniformidade nas dimensões desses poros em toda extensão da amostra. Essa falta de uniformidade pode ter sido provocada pelo método de preparação dos agregados de surfactante, possivelmente, a agitação. O grau de agitação superior a determinado limite provoca dispersão das micelas direcionadoras da síntese e contribui com a má formação hexagonal da estrutura dos PMOs. Essa imagem justifica a ausência dos picos dos planos (110) e (220) nos difratogramas de raios X [5, 69].

Ainda pelas imagens e as escalas dimensionais, é possível fazer uma estimativa das medidas relativas ao parâmetro unitário da célula do PMO, à parede e diâmetro de poros dos materiais. O valor (11,87 nm), para o parâmetro unitário, está em boa concordância com os valores calculados a partir dos DRXs, tabela 6 apresentada na página 56.

#### 4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho (figura 11) foram usados para caracterizar as sílicas híbridas e mesoporosas, visando detectar possíveis alterações estruturais provocados pela composição reacional das sínteses dos PMOs que leve ao surgimento de bandas de absorção. Essas medidas também serão úteis para detectar a presença do surfactante empregado na síntese e que se encontra agregado ao material final.

Figura 11: Espectros de absorção no infravermelho: A) PMO<sub>1,0</sub>; B) PMO<sub>0,8</sub>; C) PMO<sub>0,6</sub>; D) PMO<sub>0,6</sub> P123.



Como pode ser observado nos espectros e nos dados da tabela 4, os materiais exibem uma banda larga compreendida entre 3100 cm<sup>-1</sup> e 3750 cm<sup>-1</sup>, resultantes dos modos vibracionais de estiramentos dos grupos OH dos silanóis isolados, vicinais ou geminais, representados na figura 12, e situados nas superfícies externa e interna dos materiais. Estiramentos assimétricos dos grupos eterais (Si – O – Si) podem ser observados nas bandas em 1090 cm<sup>-1</sup> e 1150 cm<sup>-1</sup>, importantes sinais originados na condensação das sílicas reagentes [5, 70, 71].

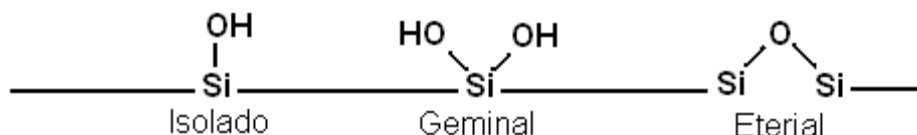
As bandas situadas entre 3100 cm<sup>-1</sup> e 2800 cm<sup>-1</sup>, referem-se aos estiramentos vibracionais dos grupos metilenos e das ligações carbono-hidrogênio pertencentes à cadeia carbônica do surfactante usado como agente direcionador da síntese e remanescente das extrações [72].

A existência dos grupos silanóis, determinados nessa medida, indica que no processo de síntese dos PMOs, alguns dos átomos de silício não apresentam condensação completa, podendo a sua hidroxila atuar como sítio de adsorção de moléculas capazes de efetuar interações por ligação de hidrogênio [73] e atribuir ao material sintetizado certo caráter hidrofílico.

Essa informação é de fundamental importância na aplicação desse material na adsorção de compostos orgânicos de baixa polaridade como os BTXs. Considerando a intensidade da banda uma função do caráter hidrofílico dos PMOs, pode-se imaginar que o material constituído por 60 % de BTEB e 40 de FTE, o

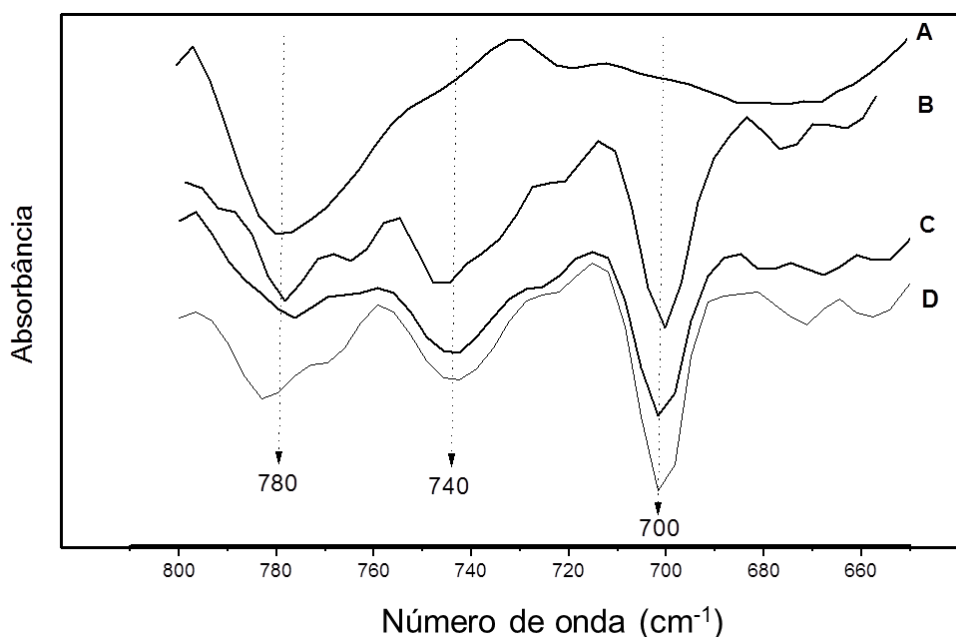
PMO<sub>0,6</sub>, seja o mais adequado a atuar como adsorvente de compostos orgânicos objeto do estudo. A persistência do surfactante no material mostra que as quatro replicatas de extrações com etanol em meio ácido não foram suficiente para removê-lo ou mesmo seja capaz de removê-lo integralmente.

Figura 12: Tipos de grupos silanol e eterial presentes na superfície dos PMOs [22].



A região do espectro entre 650 e 800  $\text{cm}^{-1}$  foi isolada e ampliada para melhorar a visibilidade das bandas de absorção conforme mostra a Figura 13.

Figura 13: Espectros de absorção no infravermelho R1: 650 a 800  $\text{cm}^{-1}$ : A) PMO<sub>1,0</sub>; B) PMO<sub>0,8</sub>; C) PMO<sub>0,6</sub>; e D) PMO<sub>0,6</sub> P123.



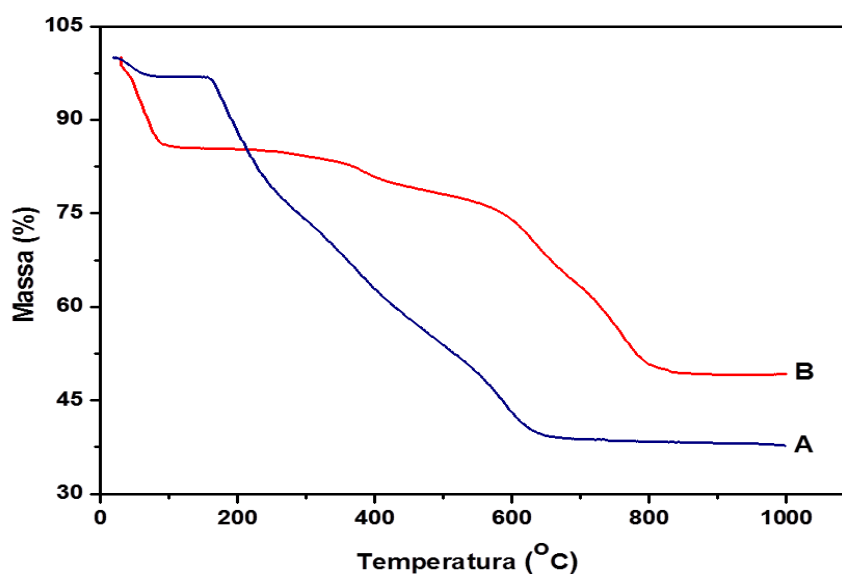
Nessa região, as bandas em 740 e 700  $\text{cm}^{-1}$  observadas nas amostras de PMO<sub>0,8</sub>, PMO<sub>0,6</sub> e PMO<sub>0,6</sub> P123 se deve à presença do grupo fenil monossustituído, que associada à banda em 1636  $\text{cm}^{-1}$  ratifica a participação do FTE, efetivamente incorporado à estrutura dos PMOs. Absorções típicas do grupo fenil dissustituído são observados em 1380  $\text{cm}^{-1}$  [70, 72].

Tabela 4: Bandas espectrais no infravermelho características das sílicas orgânicas

Grupo funcional	$\lambda_{\text{observado}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\lambda_{\text{esperado}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Referência
$\gamma$ OH	3410	3200 – 3800	[4,60,61]
$\gamma$ CH <sub>2</sub>	3100 -2800	3100 – 2800	[4,60,61]
$\gamma$ C = C (fenil mon)	1636	1636	[4,60,61]
$\gamma$ C = C (fenil dis)	1380	1381	[60, 62]
$\gamma$ Si – O – Si	1150	1050 – 1150	[60,62],[74]
$\delta$ Fenil – Si	740 e 700	740 e 700	[60, 62]

#### 4.1.4 Análises termogravimétricas

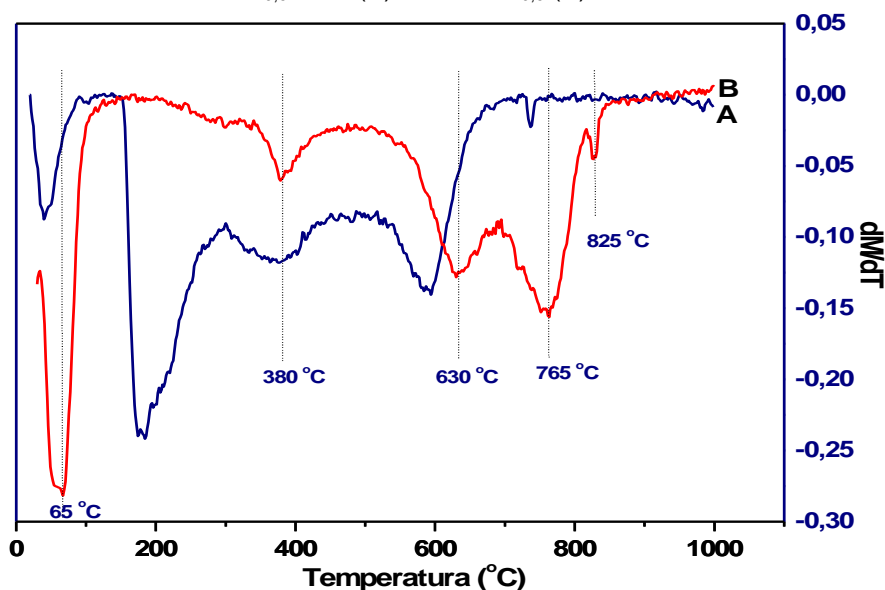
O processo de remoção do agente direcionador de estrutura (ADE), o surfactante P123, com auxílio de solução etanólica ácida e a estabilidade térmicas das organosílicas mesoporosas foram monitoradas por estudos termogravimétricos. A figura 16 mostra as curvas TGs das amostras do surfactante, das organosílicas mesoporosas antes (PMO<sub>0,6</sub>P123) e depois (PMO<sub>0,6</sub>) da extração do ADE.

Figura 14: Curvas de TG do PMO<sub>0,6</sub>P123 (A) e do PMO<sub>0,6</sub> (B)

Como pode ser observado, o material apresenta uma tendência em diminuir a massa sistematicamente com a temperatura. Antes da extração do

surfactante, a amostra revela-se instável de modo que aos 600 °C ocorre uma redução de 60 % da sua massa, parte da qual, conforme, podemos comparar pelas DTGs na figura 15, pertencente ao surfactante extraível por solução etanólica ácida, cuja queima ocorre entre as temperaturas de 160 °C e 400 °C, com pico endotérmico máximo em 180 °C.

Figura 15: Curvas de DTG do PMO<sub>0,6</sub>P123 (A) e do PMO<sub>0,6</sub> (B)



As figuras 16 a 18 mostram as curvas de TGs e suas respectivas DTGs das amostras de organosílicas mesoporosas (PMO<sub>s</sub>) depois do tratamento com solução etanólica ácida.

De forma comum, as perdas de massas das amostras ocorrem em quatro faixas de temperatura: 35–100 °C, 300–400 °C, 500–670 °C, 670–880 °C; as mudanças observadas nessas regiões podem ser atribuídas aos eventos da termodessorção de água, etanol e gases, degradação de resquícios do surfactante que não pode ser extraído via solução etanólica ácida, degradação dos grupamentos orgânicos (anel aromático) e desidroxilações dos grupamentos silanóis, respectivamente [5, 75].

A tabela 5 mostra a relação percentual de perda em massa dos picos associadas à degradação dos grupamentos orgânicos e desidroxilação dos silanóis. Como pode ser notado pelos dados da tabela 5 que a incorporação de FTE diminui o grau de desidroxilação e aumenta a perda em massa por degradação da função



orgânica, como resultado da ligação dos sítios Si – OH existentes na matriz estrutural desenvolvida pelo BTEB.

Figura 16: Curvas de TG e DTG do PMO<sub>1,0</sub>

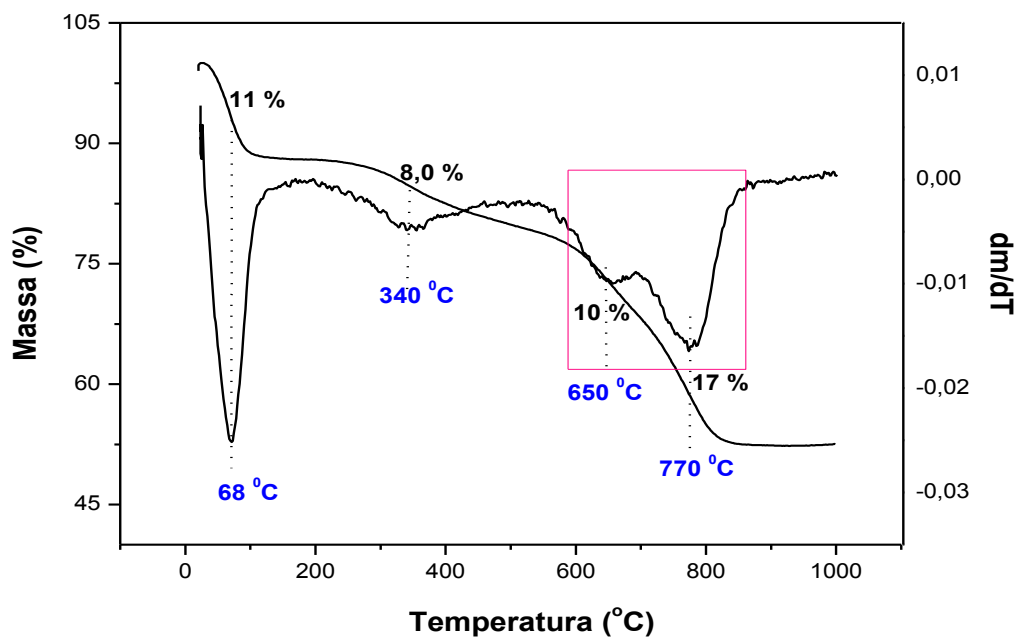
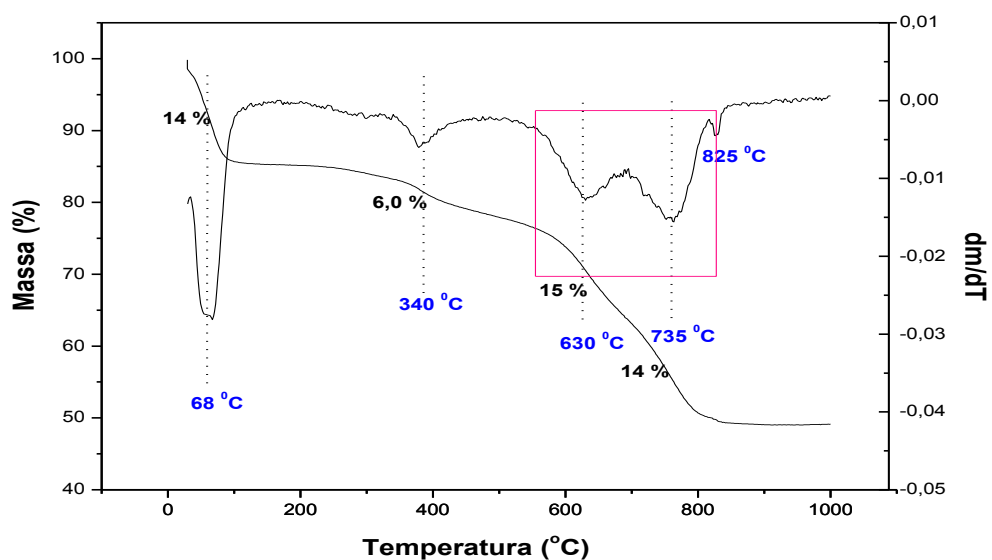


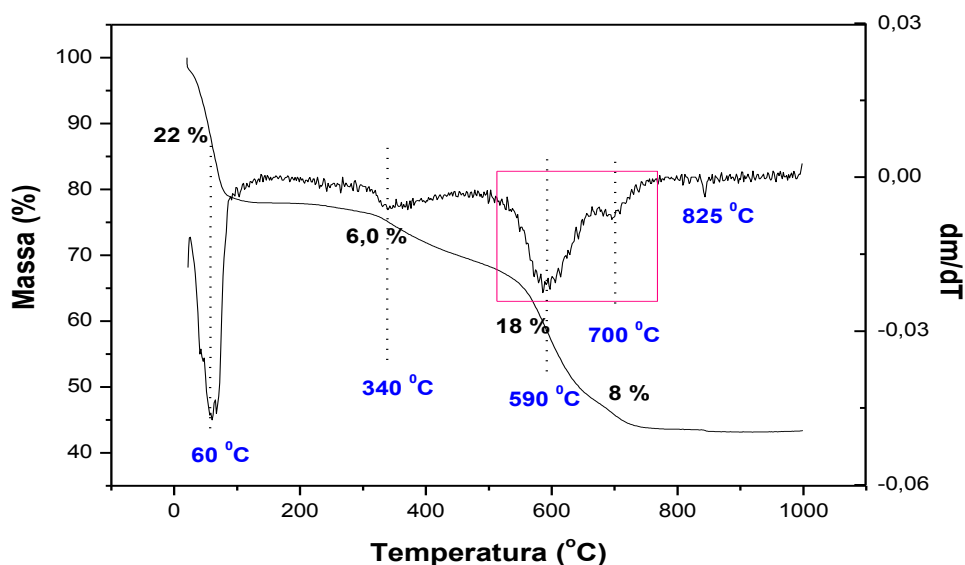
Figura 17: Curvas de TG e DTG do PMO<sub>0,8</sub>



A mudança na estabilidade do material sugere que, idealmente, a estrutura do PMO obtido, deve ser formada por sequências lineares de anéis

aromáticos interligados por grupamentos de silício/oxigênio. Essas cadeias lineares interagem entre si por “pontes” aromáticas a cada duas unidades de BTEB. A figura 19A mostra uma representação idealizada dessa estrutura formada por essas unidades mencionadas.

Figura 18: Curvas de TG e DTG do PMO<sub>0,6</sub>



A incorporação de FTE à mistura reacional, conseqüentemente à estrutura primária, pode ser realizada em sítios destituídos de BTEB em “pontes” quando a sua concentração não é superior a 20 %, mas necessariamente na região onde havia um BTEB em ponte quando a sua concentração se torna maior ou igual a 40 %, conforme pode ser observado nas figuras 19B e 19C.

Tabela 5: Parâmetros dos picos derivados dos eventos térmicos dos termogramas.

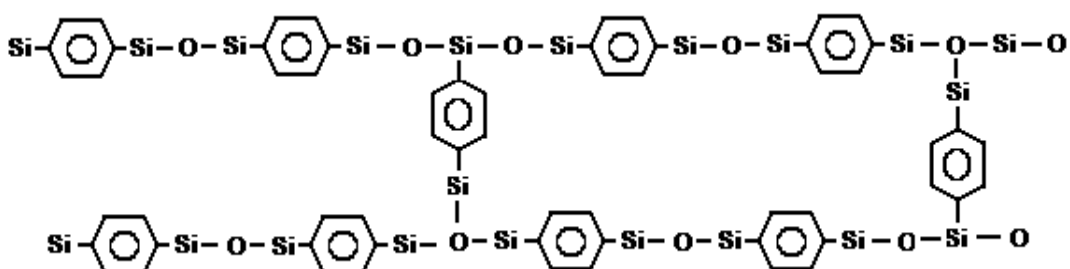
Amostra	TC	LG	%R
PMO <sub>1,0</sub>	650	132	53,2 %
	770	66	46,8 %
PMO <sub>0,8</sub>	630	119	55,5 %
	735	60	44,5 %
PMO <sub>0,6</sub>	590	92	87,6 %
	700	64	12,4 %

\* TC (temperatura no centro do pico); LG (largura do picos); AT (altura do pico) e %R (percentual relativo da área).

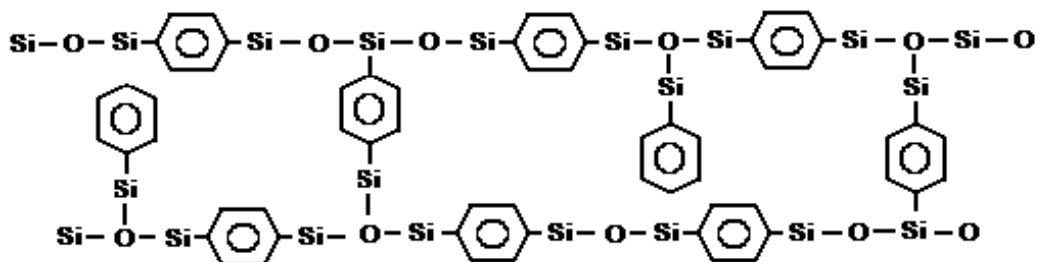
Por outro lado, a redução no sinal relativo à desidroxilação, já observado nas medidas de absorção na região do infravermelho, quando se incorpora mais da fonte de sílica monosubstituída (FTE), sugere aumento no grau de condensação das fontes de sílicas, melhorando a estabilidade térmica dos PMOs e, possivelmente a capacidade de adsorção de compostos orgânicos de baixa polaridade.

Figura 19: Esquema idealizado da estrutura primária das organosílicas mesoporosas.

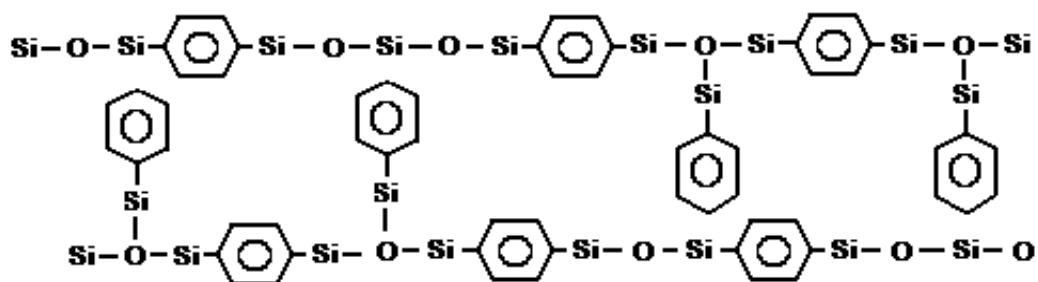
A – Estrutura Primária do  $\text{PMO}_{1,0}$  formado por 10 unidades de BTEB



B – Estrutura Primária do  $\text{PMO}_{0,8}$  formado por 10 unidades: 80% BTEB e 20 % FTE



C – Estrutura Primária do  $\text{PMO}_{0,6}$  formado por 10 unidades: 60% BTEB e 40 % FTE



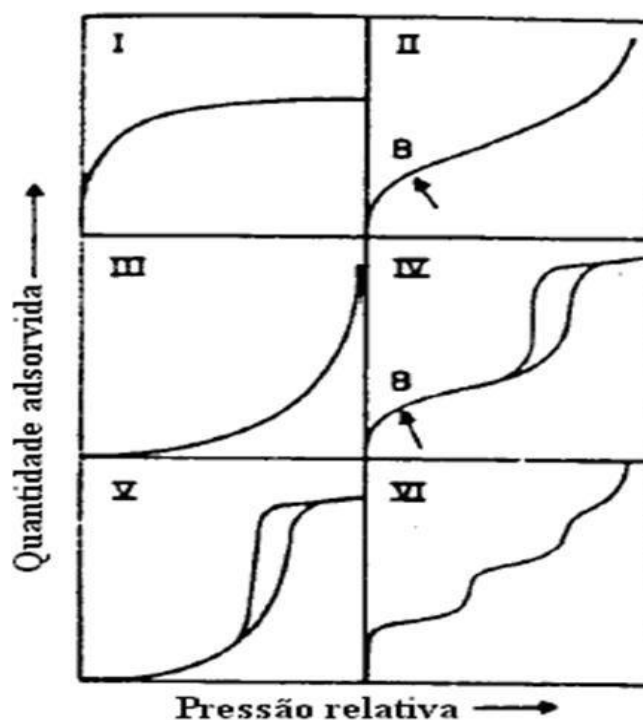
#### 4.1.5 Adsorção e dessorção de nitrogênio

Através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, analisam-se alterações na estrutura na superfície assim como nas conformações dos poros das

organosílicas. Parâmetros como área superficial, volume específico do poro, distribuição do tamanho e área do poro e tamanho de partículas são fundamentais para a caracterização física dos materiais preparados, visto a sua funcionalidade como precursores componentes de fases estacionárias de colunas cromatográficas.

A distribuição do tamanho dos poros é determinada pelo método BJH, descrito por Barrett, Joyner e Halenda (1951), em que se consideram as diferentes formas geométricas de poros e pode ser aplicado à dessorção de Nitrogênio a  $-196^{\circ}\text{C}$ . Em função dessa propriedade, classificam-se os sólidos porosos em microporosos, quando o tamanho dos seus poros é menos que 2,5 nm, em mesoporosos (tamanho entre 2,5 e 50 nm) e em macroporosos para diâmetros de poros superiores a 50 nm. A figura 20 ilustra os diferentes tipos de isotermas de sorção [76].

Figura 20: Diferentes tipos de isotermas de adsorção [76].



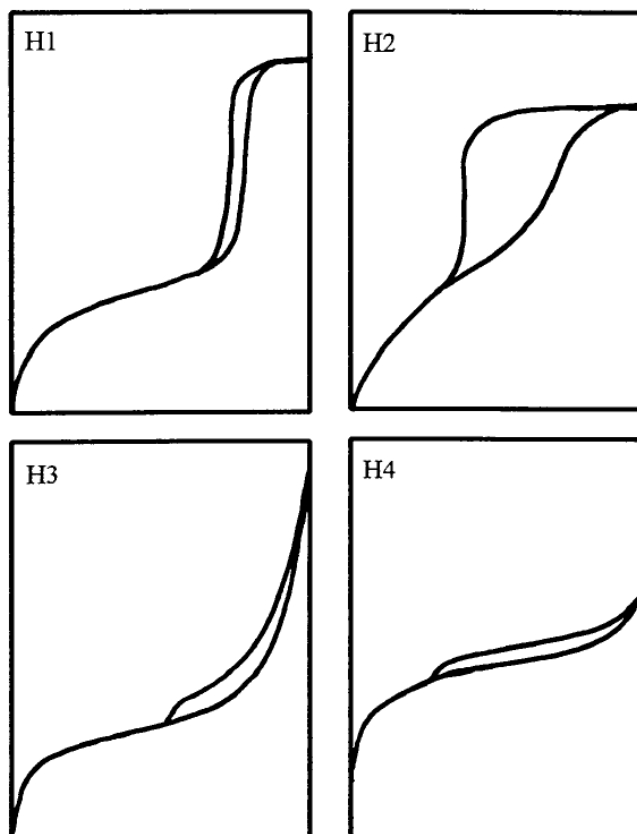
A isoterma do tipo I (reversível) se relaciona a sólidos microporosos que apresentam pequena área superficial. O tipo II relaciona-se a adsorventes não porosos ou macroporosos. O tipo III não é comum, entretanto, há vários sistemas (por exemplo, nitrogênio em polietileno) que dão isotermas com curvatura gradual com indistinto ponto B. O ponto B indica o início da linearidade e frequentemente

indica o estágio no qual a adsorção da monocamada está completa e a adsorção sobre multicamada se inicia.

O tipo IV caracteriza-se por apresentar uma curva de histerese que está associada à condensação por capilaridade. O tipo V também é incomum e está relacionado ao tipo III em que há interação adsorvente-adsorvente. Este tipo é obtido com certos adsorventes porosos. O tipo VI em que a agudez das etapas depende do sistema e da temperatura, geralmente representa a adsorção em multicamada sobre uma superfície não porosa. A área superficial específica foi obtida pela técnica de BET (Brunauer, Emmett e Teller) que elaboraram em 1938 um modelo para determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as isotermas de adsorção em quatro tipos, designadas de H1, H2, H3 e H4, baseando-se na histerese que essas curvas podem exibir, figura 21. As do tipo H1 e H4 são os extremos nessa categoria de histereses.

Figura 21: Diferentes tipos de histereses das curvas de adsorção [77].

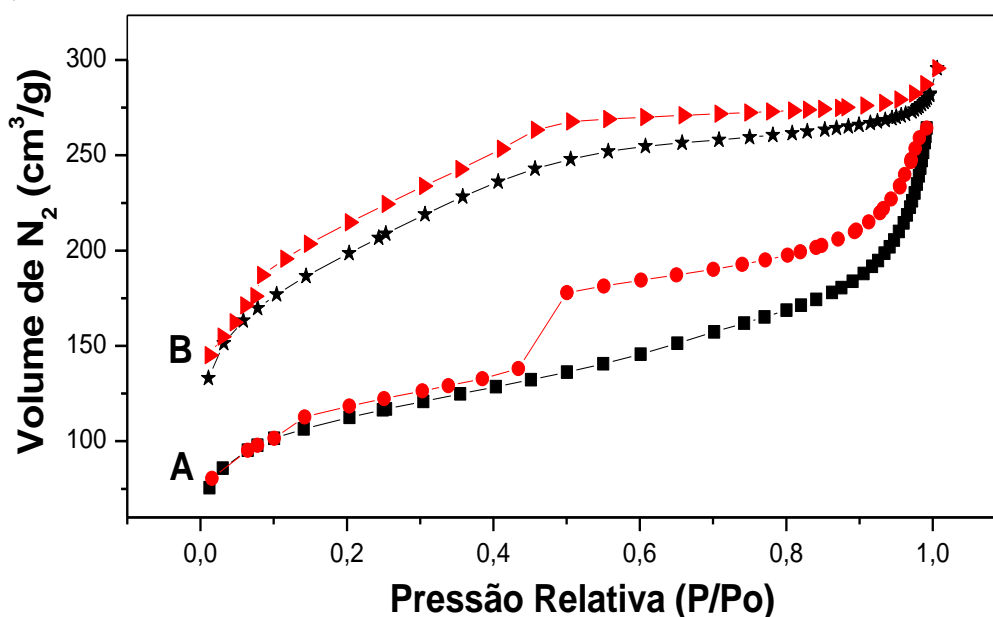


As linhas de adsorção e dessorção que delimitam a histerese do tipo H1 são quase verticais em uma apreciável faixa de adsorção de gás. As do tipo H4 são aproximadamente paralelas. Os tipos H2 e H3 são intermediárias entre esses dois extremos. Embora seja importante identificar o tipo de histerese, essa classificação não relaciona a forma da histerese aos parâmetros fundamentais da adsorção, tais como, tamanho de poro e interações molécula-molécula e molécula-superfície [77].

Nas figuras 22 A e 22 B são apresentadas as isotermas de adsorção (preta) e dessorção (vermelho) das amostras de  $\text{PMO}_{1,0}$  e  $\text{PMO}_{0,6}$ , respectivamente. De acordo com a classificação da IUPAC, a linha de adsorção do  $\text{PMO}_{1,0}$  se assemelha uma isoterma tipo IV. Em combinação com a medida de dessorção, forma uma histerese tipo H1 [76].

À pressão relativa maior que 0,8, forma-se uma segunda histerese que se ramifica de forma crescente até a pressão relativa próxima da unidade. Uma característica da existência de uma larga quantidade de poros cilíndricos bidimensionais e hexagonais de tamanhos complementares meso e macro [78], coerente, portanto com os dados de difração de raios X e da microscopia que previram uma distribuição hexagonal dos poros. A tabela 6 resume os parâmetros estruturais obtidos das medidas de raios X, adsorção e dessorção de nitrogênio.

Figura 22: Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a  $-195,75\text{ }^\circ\text{C}$  do (A)  $\text{PMO}_{1,0}$  e (B)  $\text{PMO}_{0,6}$ .



A complementariedade meso/macro da estrutura da organosílica sintetizada pode ser evidenciada pela curva de distribuição do tamanho de poros, figura 23, parâmetro importante no estudo de estruturas porosas e que está relacionado à área total do sólido e à homogeneidade do material obtido.

Figura 23: Curvas de Distribuição do Diâmetro de Poros do (A) PMO<sub>1,0</sub> (B) PMO<sub>0,6</sub>.

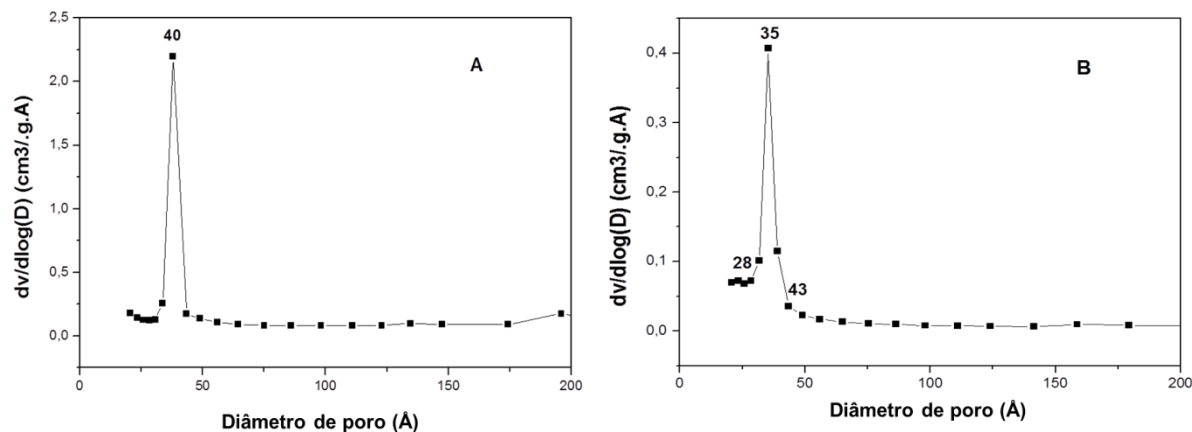


Tabela 6: Parâmetros estruturais dos PMOs

Amostra	$d_{100}$ (nm)	$a_o$ (nm)	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	$dp$ (nm)	$t$ (nm)	$V_t$ (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )
PMO <sub>1,0</sub>	12,98	14,87	484,03	7,49	7,38	0,342
PMO <sub>0,6</sub>	12,98	14,87	360,75	5,41	9,46	0,136

$A_{BET}$ : área superficial específica;  $a_o$ : parâmetro unitário de célula igual a  $2d_{100}/(3)^{1/2}$ ;  $V_t$ : volume total dos poros a pressão relativa 0,98;  $dp$ : diâmetro de poro calculado pelo curva de dessorção pelo método BJH;  $t$ : espessura da parede do poro calcula por  $t = a_o - dp$

Os valores de área superficial, diâmetros de poro, volume de poro e espessura da parede desses PMOs estão dentro daquilo que se espera de materiais mesoporos sintetizados. A tabela 7 apresenta dados comparativos de parâmetros físicos estruturais de materiais de mesoporosidade reportados na literatura.

Tabela 7: Parâmetros estruturais de materiais mesoporos

Material	$A_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	dp (nm)	t (nm)	Vt ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Referência
SBA – 15	766,50	8,49	2,24	0,94	[13]
20%FPMOs	565,50	4,00	-	0,39	[68]
PPh2–PMO(Et)-5	533,00	4,50	6,60	0,50	[69]
PPh2–PMO(Et)-15	341,00	6,40	6,30	0,54	[69]
MM1	276,00	4,30	-	0,23	[79]

A partir da curva de distribuição, obtida pelo método Barret, Joyner e Halenda [80], indicado para caracterização de sólidos microporosos e mesoporosos com diâmetro de poros de até 50 Å, observa-se que os poros são de dimensões meso e concentram em 40 e 35 Å para o PMO<sub>1,0</sub> e PMO<sub>0,6</sub>, nessa ordem.

#### 4.1.6 Ressonância magnética nuclear de silício

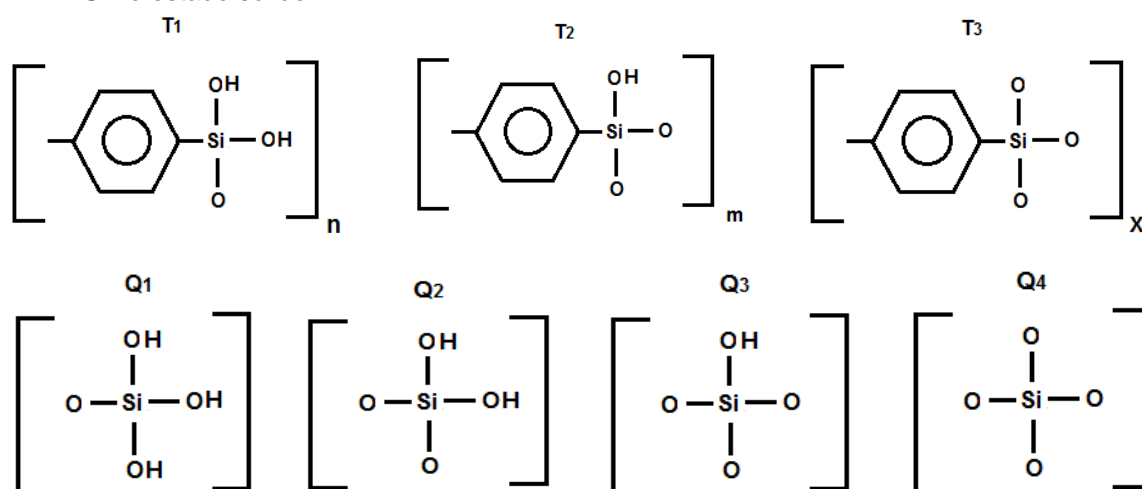
A espectroscopia de <sup>29</sup>Si RMN possui uma grande vantagem na elucidação de estruturas moleculares de materiais contendo silício, pois os deslocamentos químicos deste elemento cobrem uma grande faixa, e separam-se em classes distintas de acordo com o número de átomos de oxigênio ligados ao silício.

Usualmente, as unidades de silício em um dado material são classificadas de acordo com o número de oxigênio ligado a ele, como mostrado na tabela 8 [81]. Na figura 24, mostram-se diferentes formas de silício ligado a átomos de oxigênios. Tem-se a unidade formadora T, quando o silício está ligado simultaneamente a três oxigênios e a um átomo de carbono; a unidade formadora Q é representado para o silício ligado a quatro átomos de oxigênio.



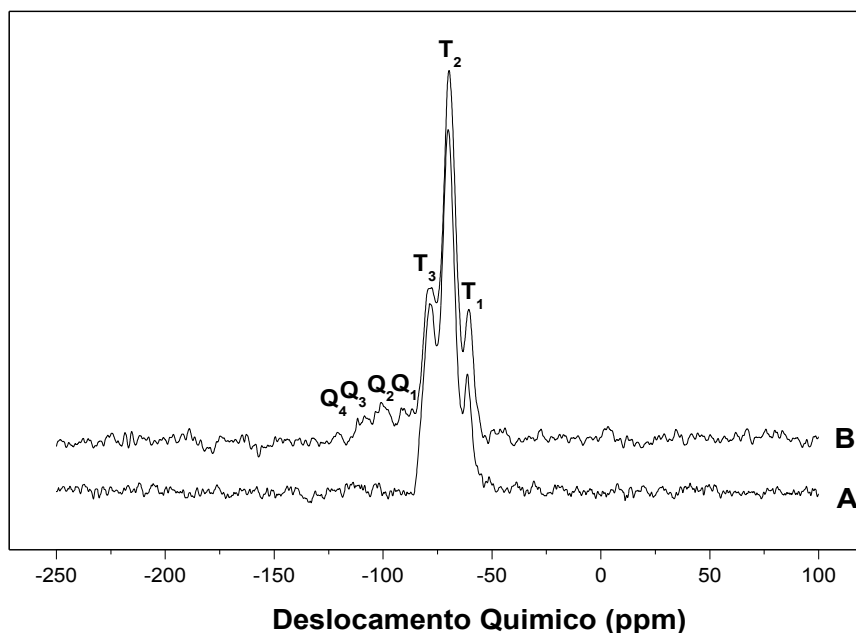
Tabela 8: Unidade de silício identificável em RMN  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido.

Unidade formadora	Número de átomos de oxigênio ligados ao silício
M	1
D	2
T	3
Q	4

Figura 24: Proposta de unidades tetraédricas do silício condensado nos PMOs identificável na RMN  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido.

A ressonância magnética nuclear (RMN), de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, pode ser utilizada para verificar a eficiência da condensação da sílica híbrida na formação dos PMOs. Na figura 25 são mostrados os espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  das amostras de  $\text{PMO}_{1,0}$  e  $\text{PMO}_{0,6}$ .

Figura 25: RMN  $^{29}\text{Si}$  dos PMOs: A)  $\text{PMO}_{0.6}$  e B)  $\text{PMO}_{1.0}$



As duas amostras de PMO analisadas mostram claramente três sinais intensos designados  $T_1[\text{C-Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})]$ ,  $T_2[\text{C-Si}(\text{OH})(\text{OSi})_2]$  e  $T_3[\text{C-Si}(\text{OSi})_3]$  com deslocamento químico em -60, -69 e -79 ppm relativo ao átomo de silício. Apresentam ainda outros sinais menos intensos em -90, -100 e -110 ppm que estão associados ao silício  $Q_2[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2]$ ,  $Q_3[\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3]$  e  $Q_4[\text{Si}(\text{OSi})_4]$ , respectivamente. Dada a magnitude das suas intensidades, podem ser considerados apenas ruídos da medida.

Nos PMOs, a unidade de sílica completamente condensada consiste de átomos de silício tetraedricamente coordenado ligados a três átomos de oxigênio e um átomo de carbono do fragmente orgânico do anel aromático. Essas espécies são identificadas pelo sinal  $T_3$ . Quando um dos átomos de oxigênio é substituído pelo grupo OH terminal, surgem os sinais  $T_2$ , que conforme observamos nos espectros (figura 25) são os grupos predominantes contendo silício no material.

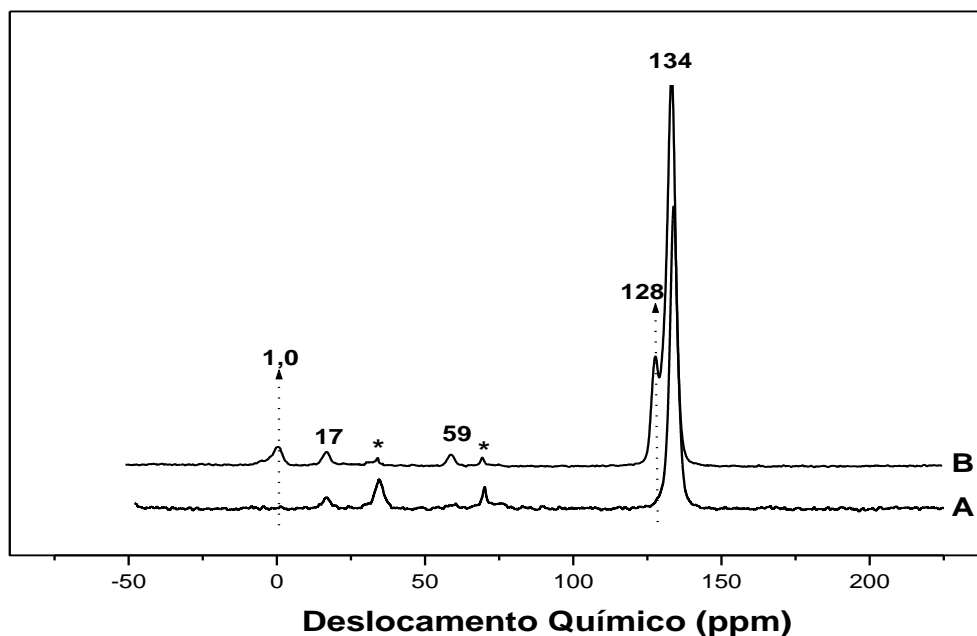
Se dois grupos OH estão presentes, tem-se o silanol geminal, identificado com  $T_1$ . Esses sinais, principalmente, o do átomo de silício  $T_3$ , indicam que o grupo orgânico aromático (anel Benzeno) ligado em ponte ao silício, encontra-se incorporado a estrutura formando a organosílica híbrida e definindo a composição da parede dos mesoporos dos materiais [5].

A existência dos sinais  $T_1$  e  $T_2$  representam frações da estrutura dos PMOs em que o átomo de silício não foi completamente hidrolisado e, portanto, apresenta sítios de condensação incompleta. Por outro lado, a presença dos sinais  $Q_n$ , cujos deslocamentos químicos variam de -90 a -120 ppm, indicam ter havido clivagem da ligação silício-carbono, possivelmente proporcionada pelas condições de síntese assim como impureza nos reagentes de sínteses. As espécies de silício do tipo  $Q_4$  devem-se à sílica amorfa formada na síntese [68, 82].

#### 4.1.7 Ressonância magnética nuclear de carbono

Os  $^{13}\text{C}$  RMNs no estado sólido das amostras de  $\text{PMO}_{1,0}$  e  $\text{PMO}_{0,6}$  são mostrados na figura 26. O deslocamento químico dos átomos de carbono do grupamento aril ligado diretamente ao silício aparece em 134 ppm com dois picos ressonantes, marcados com asteriscos, devido aos carbonos não substituídos do anel aromático [72]. Os picos ressonantes em 17 e 59 ppm são atribuídos aos grupos etoxil ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ ) resultantes tanto da incompleta condensação das fontes de sílica como do surfactante não extraído pelo tratamento com etanol em meio ácido [83]. A presença desse resquício de surfactante já havia sido detectada pela espectroscopia na região do infravermelho, assim como pelas análises térmicas efetuadas.

Figura 26: RMN  $^{13}\text{C}$  dos PMOs: A)  $\text{PMO}_{1,0}$  e B)  $\text{PMO}_{0,6}$ .



Ainda a partir do  $^{13}\text{C}$  RMN no estado sólido, amostra  $\text{PMO}_{0,6}$ , Figura 26(B), notam-se dois outros sinais em 1,0 e 128 ppm. Tais picos ressonantes devem está associados ao grupamento fenílico monosubstituído incorporado à parede do poro da organosílica híbrida. O pico dominante em 128 ppm, refere-se ao carbono ligado diretamente ao silício e em 1,0 ppm ao carbono oposto do grupamento p-fenilsilano [84]

## 4.2 Adsorção de BTX por PMOs

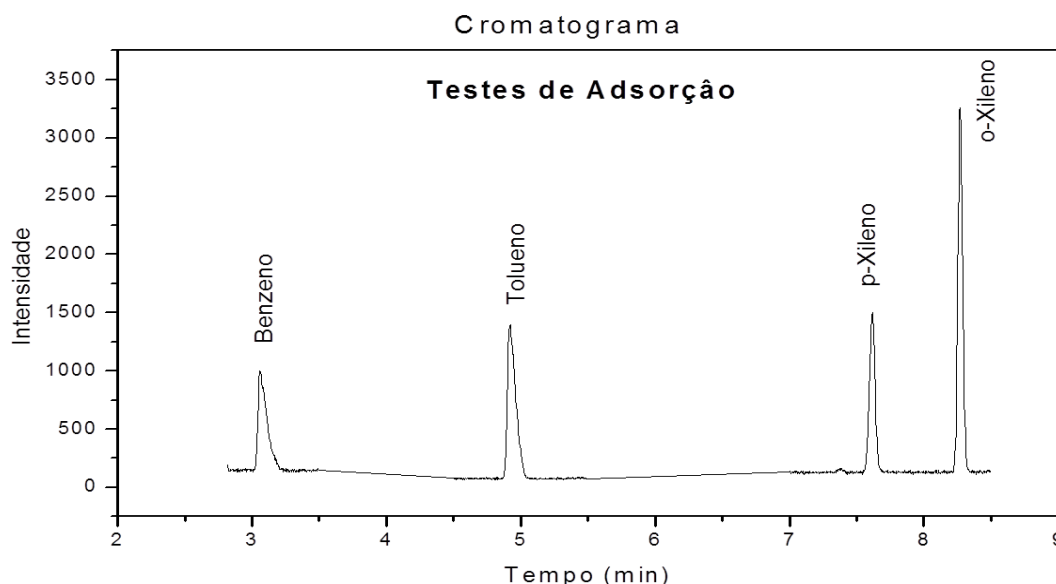
### 4.2.1 Avaliação dos parâmetros de validação

Como mencionado na parte experimental (item 3.3), as análises de concentração dos BTXs foram realizadas por cromatográfica gasosa com detector de massa (CG-MS), cujos parâmetros analíticos averiguados foram seletividade, linearidade das curvas de calibração, limites de detecção e quantificação.

Como apresentado na figura 27, o cromatograma da solução padrão multicomponente de BTXs mostra quatro picos bem definidos e sem coiluição do

benzeno, tolueno para e orto xileno cujos valores de áreas foram determinados por integração e correlacionados com as respectivas concentrações, para construção das curvas de calibração e obtenção das equações de reta por regressão linear.

Figura 27: Cromatograma de uma solução multicomponente de BTXs obtido em um sistema CG-MS.



A relação entre a concentração das soluções padrão e área dos picos, permitiu a construção das curvas de calibração. A tabela 9 disponibiliza os dados das curvas de calibração.

Tabela 9: Parâmetros das curvas de calibração e parâmetros de validação

Composto (BTXs)	Equação da reta $Y = bx + a$	CC (R)	S	LD (mg.L <sup>-1</sup> )	LQ (mg.L <sup>-1</sup> )	FL (mg.L <sup>-1</sup> )
Benzeno	12789x – 3282	0,996	411	0,096	0,321	0,5 – 20
Tolueno	15109x – 2311	0,994	565	0,112	0,374	0,5 – 20
p-Xileno	18759x – 1508	0,986	1121	0,179	0,598	0,5 – 20
o-Xileno	14389x – 1518	0,994	575	0,120	0,400	0,5 – 20

\*CC coeficiente de correlação; S desvio padrão; LD limite de detecção; LQ limite de quantificação e FL faixa linear de trabalho.

Conforme se observa na tabela 9, as equações das retas das curvas apresentam coeficientes de correlação (R) próximos a unidade, indicando boa

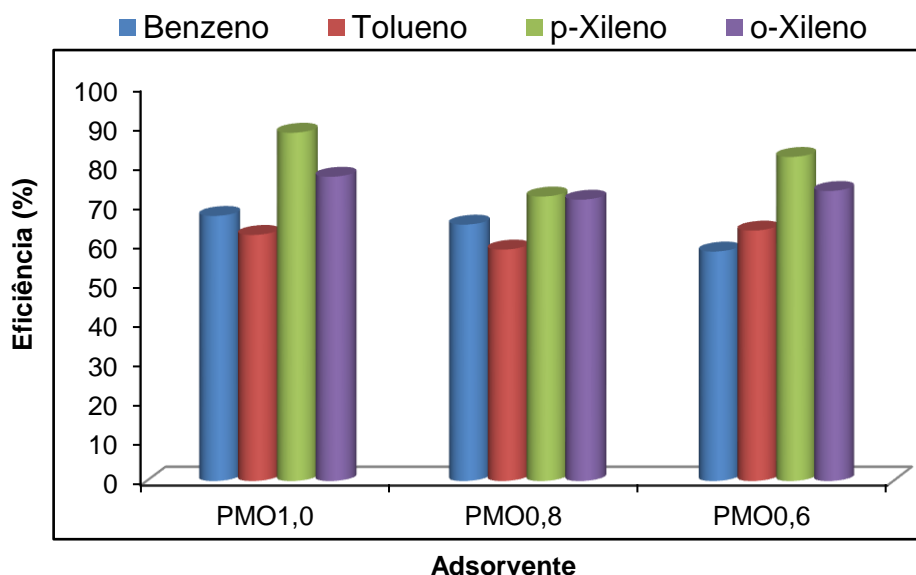
linearidade do método para quantificação dos BTXs. A tabela 9 mostra os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), calculados conforme descritos nos itens 3.3.3 e 3.3.4, respectivamente.

#### 4.2.2 Estudo de adsorção em coluna dos BTXs – Seleção do material

Os resultados mostrados na figura 28 permitiram determinar a eficiência na retenção dos BTXs pelos adsorventes, compará-los quanto ao potencial para adsorção dos compostos estudados e selecionar os materiais a serem utilizados nas etapas posteriores do estudo. Isso foi feito com o objetivo de reduzir desperdícios de experimentos e de sínteses de adsorventes.

Os resultados mostrados na figura 28 sugerem que a retenção dos BTXs pelos PMOs pode ser considerada independente da composição estrutural do adsorvente, pois os valores percentuais de remoção dos BTXs foram praticamente os mesmos. Constata-se, porém, que há uma tendência dos PMOs adsorverem com mais eficiência o p-Xileno, seguido do o-Xileno em solução aquosa. Por outro lado, tolueno e o benzeno são os menos adsorvidos. Essa diferença na eficiência de remoção deve está associado a diferenças de solubilidades que esses compostos apresentam. Sendo o tolueno e o benzeno mais solúveis em água, tendem a permanecer em solução, exibindo maior resistência ao processo de remoção por adsorção que os isômeros xilenos [Cooney].

Figura 28: Eficiência de remoção dos BTXs pelos adsorventes PMOs em solução aquosa sintética de BTX em pH 4,5, concentração  $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , volume de 40 mL e fluxo de  $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$ .

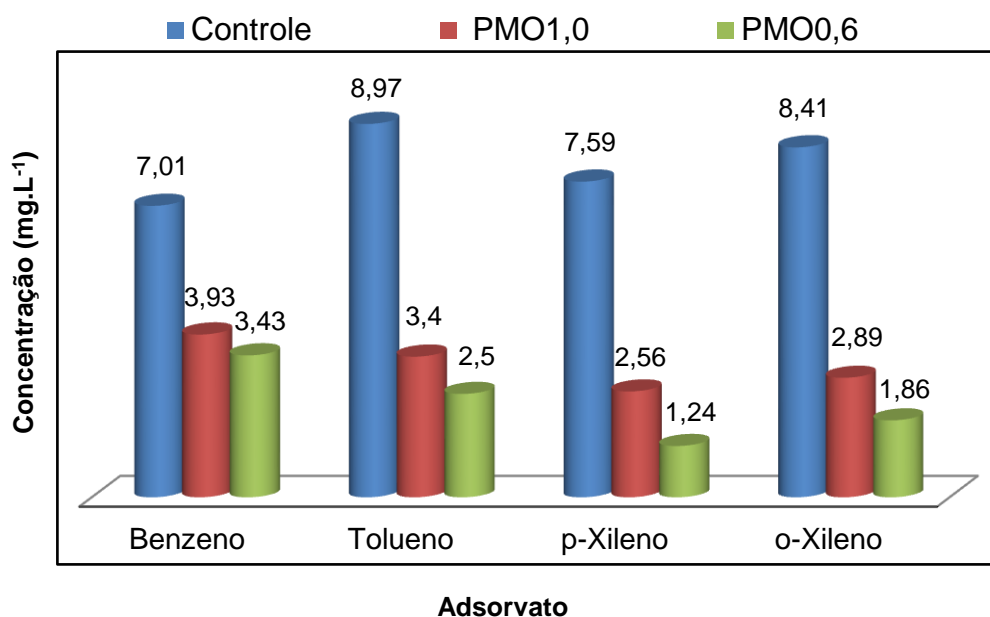


Com base nos resultados mostrados na figura 28, pode-se constatar que os materiais  $\text{PMO}_{1,0}$ ,  $\text{PMO}_{0,8}$  e  $\text{PMO}_{0,6}$  apresentaram resultados similares quanto à eficiência na remoção dos BTXs, de modo que os ensaios posteriores de isotermas e cinéticas de adsorção foram realizados empregando somente o  $\text{PMO}_{1,0}$  e o  $\text{PMO}_{0,6}$ . Isso porque esses materiais representam as maiores diferenças em composição na formação estrutural e custos, pois a incorporação do fenil trietoxilano (FTE) na síntese do  $\text{PMO}_{0,6}$ , reduz o custo de produção, uma vez que o valor de mercado desse reagente é muito inferior ao do 1,4 bis(trietoxilil)benzeno (BTEB), usado integralmente na síntese do  $\text{PMO}_{1,0}$ .

#### 4.2.3 Adsorção em batelada

Um ensaio de adsorção foi realizado seguindo o procedimento 3.4.1 para verificar a eficiência da aplicação do material nos ensaios de isoterma de adsorção por batelada. Os resultados de concentração final dos BTXs e da concentração inicial (pela solução controle) são apresentados na figura 29.

Figura 29: Adsorção em Batelada dos BTXs usando  $\text{PMO}_{1,0}$  e  $\text{PMO}_{0,6}$  para efeito comparativo. Azul: concentração controle ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); Vermelho: concentração final ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) no sistema com  $\text{PMO}_{1,0}$ ; Verde: concentração final ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) no sistema com  $\text{PMO}_{0,6}$ .



Conforme se observa, para o tempo de contato de 24 h, os PMOs removeram uma parte considerável dos BTXs presente na solução inicial (controle). Mesmo para o benzeno, cuja adsorção mostra-se menos eficaz, o índice de remoção superou os 50 %. Pode-se notar também que o  $\text{PMO}_{0,6}$  é mais efetivo, nesse teste, pois os valores finais de concentração dos BTXs no seu sistema são inferiores aos do  $\text{PMO}_{1,0}$ .

Esse teste mostra que as sílicas híbridas com mesoporos ordenados são capazes de atuar como adsorvente de BTXs em sistemas em batelada, o que representa um dado importante, pois possibilita um método alternativo de tratamento de efluente aquoso contaminado, quando a via em coluna não for possível.

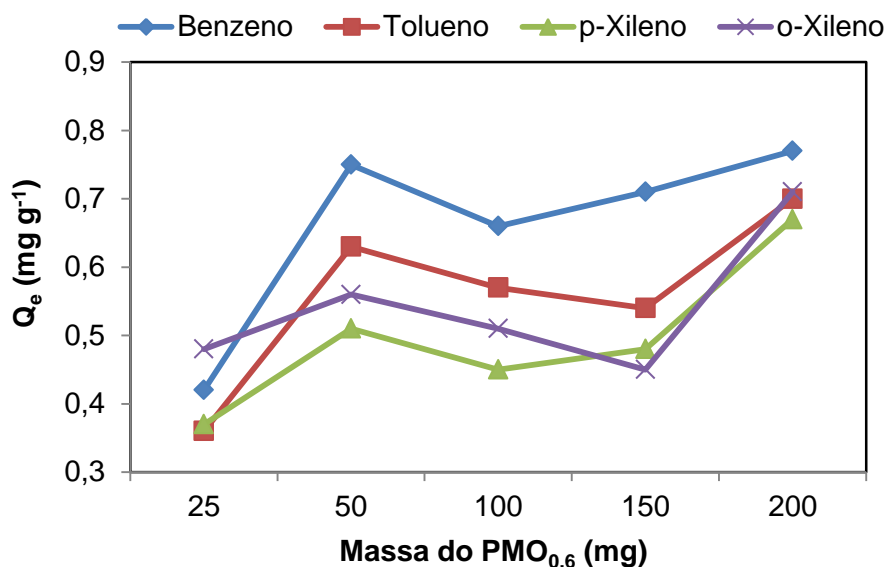
#### 4.2.4 Efeito de dosagem dos $\text{PMO}_{1,0}$ e $\text{PMO}_{0,6}$

As figuras 30 e 31 são resultantes dos estudos de dosagem do  $\text{PMO}_{0,6}$  e do  $\text{PMO}_{1,0}$  na remoção dos BTXs da solução aquosa, onde se relaciona a capacidades de adsorção ( $Q_e$ ,  $\text{mg.g}^{-1}$ ), dos adsorventes em função da massa, em sistemas de volume fixo (50 mL) e concentrações constantes ( $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ ).



Podemos observar que a capacidade de adsorção dos materiais é variável, ou seja, conforme a massa de adsorvente colocado no sistema, o desempenho do material oscila entre um valor mínimo, dependente do analito, a um valor ligeiramente maior quando disponibilizados 200 mg do adsorvente.

Figura 30: Adsorção em Batelada dos BTXs usando diferentes massas (mg) do PMO<sub>0,6</sub>. Volume de solução 50 mL, concentração dos analitos de 5,0 mg.L<sup>-1</sup> e tempo de contato 24 h.



Nas mesmas condições, percebe-se que a oscilação na capacidade de retenção é menos significativa quando se emprega o PMO<sub>1,0</sub>, conforme se estabelece na tabela 10, onde são apresentados os valores de massas retidas dos compostos, usando 200 mg dos PMOs, e seus respectivos valores de capacidade de adsorção. Comparativamente, conforme já previsto no ensaio geral em batelada, figura 29, os compostos aromáticos dissolvidos na solução aquosa utilizados no teste têm mais facilidade de interação com o PMO<sub>0,6</sub>.

Figura 31: Adsorção em batelada dos BTXs usando diferentes massas (mg) de PMO<sub>1,0</sub>. Volume de solução 50 mL, concentração dos analitos de 5,0 mg.L<sup>-1</sup> e tempo de contato de 24 h.

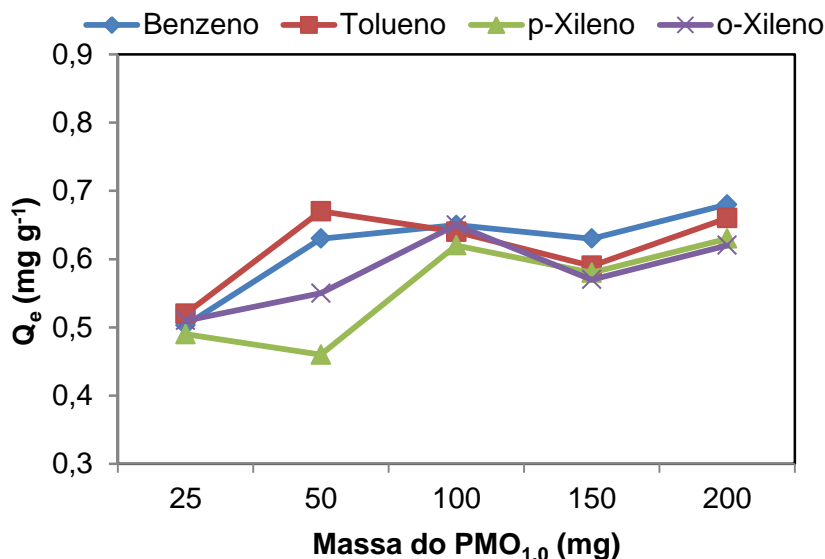


Tabela 10: Quantificação da adsorção por batelada no teste de massa.

Analito	PMO <sub>0,6</sub> (200 mg)			PMO <sub>1,0</sub> (200 mg)		
	*m <sub>o</sub> (mg)	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	m <sub>r</sub>	m <sub>o</sub> (mg)	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	m <sub>r</sub>
Benzeno	0,25	0,77	0,154	0,25	0,68	0,136
Tolueno	0,25	0,70	0,140	0,25	0,66	0,132
p-Xileno	0,25	0,67	0,134	0,25	0,63	0,136
o-Xileno	0,25	0,71	0,142	0,25	0,62	0,134

\*m<sub>o</sub> corresponde à massa inicial, Q<sub>e</sub>, capacidade de adsorção e m<sub>r</sub>, a massa retida no adsorvente.

Estruturalmente, apesar do PMO<sub>0,6</sub> possui menor área superficial, determinada no estudo de adsorção/dessorção de nitrogênio, o que poderia resultar em menor poder de adsorção, o estudo de caracterização com absorção no infravermelho e <sup>29</sup>Si RMN mostraram que o PMO<sub>0,6</sub> possui menos grupos hidroxílicos ligados ao silício, que devem atribuí maior caráter hidrofóbico nesse material e, dessa maneira, facilitar a sua interação com os compostos BTXs estudados.

Além disso, a composição desse material apresenta maior quantidade relativa do grupamento orgânico aromático que o PMO constituído essencialmente

de BTEB. Todavia, esse estudo mostra que as capacidades de adsorção do PMO<sub>0,6</sub> e PMO<sub>1,0</sub> são superiores aos valores determinados por outros autores estudando diatomáceas modificadas termicamente [18].

#### 4.2.5 Estudo cinético de adsorção

A cinética de adsorção expressa a velocidade de remoção dos analitos a qual é controlada pelas interações na interface sólido – solução e pode ser utilizada para investigar o mecanismo de adsorção. Para interpretação dos dados cinéticos experimentais, foram utilizados três modelos: i) o modelo de pseudo-primeira ordem (PPO); ii) o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO); e iii) modelo de Weber-Morris (WB).

A equação 22 é a forma linearizada do modelo de pseudo-primeira ordem derivada da expressão de Lagergren, que foi a primeira equação desenvolvida e usada para descrever a adsorção de sistemas líquido-sólido baseada na capacidade de adsorção [85].

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Equação 22}$$

Na qual,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem, calculada a partir do valor do coeficiente angular da curva  $\ln(Q_e - Q_t)$  versus  $t$  (tempo, min),  $Q_e$  representa a concentração de equilíbrio do adsorbato ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $Q_t$ , a concentração de adsorbato no tempo ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) [86].

Nos anexos C e F são apresentadas as curvas derivadas do modelo de pseudo-primeira ordem utilizadas para determinar os valores das constantes de velocidade de adsorção dos BTXs nos PMOs e a concentração de equilíbrio do adsorbato. Esses valores são mostrados nas tabelas 11 e 12.

Na matriz adsorvente do PMO<sub>0,6</sub>, tabela 11, o parâmetro  $k_1$  variou de  $0,0364 \text{ min}^{-1}$  (tolueno) a  $0,0410 \text{ min}^{-1}$  (o-xileno). A concentração de equilíbrio calculada ( $Q_{e,cal}$ ) variou de  $0,8647 \text{ mg.g}^{-1}$  (tolueno) a  $1,3123 \text{ mg.g}^{-1}$  (p-xileno).

Tabela 11: Valores da constante cinética ( $k_1$ ), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio obtidos do estudo de cinética de adsorção dos BTXs no PMO<sub>0,6</sub>.

<b>Modelo Pseudo-primeira ordem (PPO)</b>					
<b>Adsorbato</b>	<b><math>k_1</math> (min)<sup>-1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Q<sub>e</sub> (cal) (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>e</sub> (exp) (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Semelhança (%)</b>
Benzeno	0,0370	0,9876	0,9523	0,8157	83
Tolueno	0,0364	0,9351	0,8647	0,8896	97
p-Xileno	0,0408	0,9658	1,3123	0,9196	57
o-Xileno	0,0410	0,9726	1,2869	0,7796	35

\* O cálculo da semelhança foi realizado usando:  $\% = 100 - \frac{\text{módulo}(Q_e(\text{cal}) - Q_e(\text{exp}))}{Q_e(\text{cal})}$ .

Nos sistemas do PMO<sub>1,0</sub>, os dados da tabela 12 mostram que a constante de velocidade de adsorção  $k_1$  variou de 0,0318 min<sup>-1</sup> (p-xileno) a 0,0535 min<sup>-1</sup> (o-xileno). A concentração de equilíbrio calculada ( $Q_{e,\text{cal}}$ ) variou de 0,9666 mg.g<sup>-1</sup> (p-xileno) a 1,1971 mg.g<sup>-1</sup> (o-xileno).

Tabela 12: Valores da constante cinética ( $k_1$ ), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio do estudo de adsorção dos BTXs no PMO<sub>1,0</sub>.

<b>Modelo Pseudo-primeira ordem (PPO)</b>					
<b>Adsorbato</b>	<b><math>k_1</math> (min)<sup>-1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Q<sub>e</sub> (cal) (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>e</sub> (exp) (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>*Semelhança (%)</b>
Benzeno	0,0370	0,9707	0,9524	0,7382	77
Tolueno	0,0525	0,9810	0,9878	0,7756	73
p-Xileno	0,0318	0,9658	0,9666	0,5453	23
o-Xileno	0,0535	0,9708	1,1971	0,7720	45

\* O cálculo da semelhança foi realizado usando:  $\% = 100 - \frac{\text{módulo}(Q_e(\text{cal}) - Q_e(\text{exp}))}{Q_e(\text{cal})}$ .

Os dados de concentração de equilíbrio calculados,  $Q_{e,\text{cal}}$ , e experimentais ( $Q_{e,\text{exp}}$ ) foram comparados e determinados os percentuais de semelhanças entre esses valores, cujos índices são apresentados nas tabelas 11 e 12. Como podem ser observados, os valores de  $Q_{e,\text{cal}}$  e  $Q_{e,\text{exp}}$  divergem significativamente. Esses resultados sugerem que adsorção de BTXs em matriz de PMO não segue o modelo de pseudo-primeira ordem.

A adsorção também pode ser descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A expressão matemática obtida por integração e linearizada é representada pela equação 23.

$$\frac{t}{Q_t} = \left( \frac{1}{Q_e^2 k_2} \right) + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Equação 23}$$

Onde  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem,  $Q_e$  representa a concentração de equilíbrio do adsorbato ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $Q_t$ , a concentração de adsorbato no tempo ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) [18, 87].

A constante de velocidade e a quantidade máxima adsorvida ( $Q_e$ ) podem ser calculadas a partir da combinação dos valores obtidos dos coeficientes linear e angular da curva  $t/Q_t$  versus  $t$  definida pela equação 23.

Os anexos D e G mostram as curvas  $t/Q_t$  versus  $t$  dos dados experimentais de adsorção dos BTXs em  $\text{PMO}_{0,6}$  e  $\text{PMO}_{1,0}$  respectivamente. Os parâmetros determinados são apresentados nas tabelas 13 e 14.

Tabela 13: Valores da constante cinética ( $k_2$ ), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio obtidos do estudo de cinética de adsorção dos BTXs no  $\text{PMO}_{0,6}$ .

<b>Modelo Pseudo-segunda ordem (PSO)</b>					
<b>Adsorbato</b>	<b><math>K_2</math> (<math>\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>Q_e</math> (cal) (<math>\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>Q_e</math> (exp) (<math>\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Semelhança (%)</b>
Benzeno	0,0178	0,9851	0,8157	0,8355	97
Tolueno	0,0070	0,9100	0,8896	0,9264	96
p-Xileno	0,0034	0,8874	0,9196	0,9972	92
o-Xileno	0,0116	0,9245	0,7796	0,8553	96

\* O cálculo da semelhança foi realizado usando:  $\% = 100 - \frac{\text{módulo}(Q_e(\text{cal}) - Q_e(\text{exp}))}{Q_e(\text{cal})}$ .

Do mesmo modo, comparando-se os parâmetros experimentais  $Q_e$  (exp) e os calculados  $Q_e$  (cal) pelo referido modelo, conforme descrito anteriormente na discussão para o modelo de pseudo-primeira, ou seja, pela semelhança entre as concentrações de equilíbrio. Ver-se, que nesse caso, os valores percentuais de semelhança, tabelas 13 e 14, que os dados experimentais e calculados apresentam pequenas diferenças, pois o grau de semelhança supera os 90 %. Justifica-se,

portanto, que o modelo de pseudo-segunda ordem é mais adequado para descrever os dados experimentais de cinética de adsorção de BTXs pelo PMO<sub>0,6</sub> e PMO<sub>1,0</sub>.

Tabela 14: Valores da constante cinética ( $k_2$ ), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio obtidos do estudo de cinética de adsorção dos BTXs no PMO<sub>1,0</sub>.

<b>Modelo Pseudo-segunda ordem (PSO)</b>					
<b>Adsorbato</b>	<b><math>K_2</math> (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Q<sub>e</sub> (cal) (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>e</sub> (exp) (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Semelhança (%)</b>
Benzeno	0,0158	0,9905	0,7382	0,7727	95
Tolueno	0,0240	0,9737	0,7756	0,7173	93
p-Xileno	0,0064	0,9816	0,5453	0,5222	96
o-Xileno	0,0228	0,9532	0,7720	0,8021	96

\* O cálculo da semelhança foi realizado usando:  $\% = 100 - \frac{\text{módulo}(Q_e(\text{cal}) - Q_e(\text{exp}))}{Q_e(\text{cal})}$ .

Para o adsorvente PMO<sub>0,6</sub>, tabela 13, a constante de velocidade de adsorção,  $k_2$ , variou de 0,0034 g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> (p-xileno) a 0,0178 g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> (benzeno). A concentração de equilíbrio calculada ( $Q_{e,\text{cal}}$ ) variou de 0,7796 mg.g<sup>-1</sup> (o-xileno) a 0,9196 mg.g<sup>-1</sup> (p-xileno). Nos sistemas do PMO<sub>1,0</sub>, os dados da tabela 14 mostram que a constante de velocidade de adsorção  $k_2$  variou de 0,0064 g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> (p-xileno) a 0,0240 g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> (tolueno). A concentração de equilíbrio calculada ( $Q_{e,\text{cal}}$ ) variou de 0,5453 mg.g<sup>-1</sup> (p-xileno) a 0,7756 mg.g<sup>-1</sup> (tolueno).

A cinética de pseudo-segunda tem sido estudada para descrever o mecanismo de adsorção de BTEX em diferentes matrizes adsorventes. Costa et al. 2011[88], por exemplo, utilizando biomassa de turfa como adsorvente, obteve constante de velocidade de adsorção e concentração de equilíbrio ligeiramente inferiores aos obtidos neste estudo com PMOs, resultados mostrados na tabela 15.

Outros resultados de estudos de cinética de adsorção baseado no modelo de pseudo-segunda ordem recentemente reportados na literatura são apresentados na tabela 15. Pode-se observar que as concentrações de BTXs adsorvidos no PMO<sub>1,0</sub> são de 3 (três) a 4 (quatro) vezes inferiores aos calculados por Nourmoradi et al. 2012 utilizando montmorilonita modificada com surfactante como adsorvente [89]. No entanto, as constantes de velocidade de adsorção na matriz de montmorilonita são de 4 (quatro) a 9 (nove) vezes inferiores aos obtidos nesse

estudos com o PMO<sub>1,0</sub>, ou seja, o material de montmorilonita apresenta uma cinética de adsorção mais lenta.

Tabela 15: Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda para adsorção de BTXs.

Compostos	Parâmetros cinéticos do modelo de Pseudo-segunda ordem			Referência
	Q <sub>ecal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup> )	Adsorvente	
Benzeno	0,00714	0,021		
Tolueno	0,00900	0,029	Biomassa da	[90]
p-Xileno	0,00930	0,056	turva	
o-Xileno	0,00641	0,105		
Benzeno	0,05544	0,210	Diatomite	[18]
Tolueno	0,03046	0,230	modificado	
p-Xileno	0,01536	0,760	termicamente	
o-Xileno	0,08710	0,500		
Benzeno	3,584	0,0044	Montmorilonita	[89]
Tolueno	4,237	0,0040	modificada com	
Xileno	5,988	0,0025	surfactante	
Benzeno	0,7382	0,0158		Nesse estudo
Tolueno	0,7756	0,0240	PMO <sub>1,0</sub>	
p-Xileno	0,5453	0,0064		
o-Xileno	0,7720	0,0228		

Considerando que os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem não explicam o mecanismo de difusão, então o modelo de difusão intrapartícula ou modelo de Weber-Morris (WB) foi adotado para este fim. A difusão intrapartícula pode ser expressa pela equação 24 [85].

$$Q_t = k_p \times t^{\frac{1}{2}}$$

Equação 24

Na qual  $k_p$  (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1/2</sup>) é o parâmetro de velocidade de difusão intrapartícula,  $Q_t$  (mg.g<sup>-1</sup>) é a quantidade de BTXs adsorvida nos PMOs em diferentes intervalos de tempo,  $t$  (min).

Pela equação 24, constrói-se um o gráfico de  $Q_t$  versus  $t^{1/2}$  que dará origem a equação de reta com coeficiente angular conhecido ( $k_p$ ). Por outro lado, é sabido que, se o gráfico obtido passar pela origem, deve-se assumir que o mecanismo cinético envolve a difusão intrapartícula das espécies como etapa limitante do processo [85].

Conforme se observa nos anexos B e E, os dados deste modelo não sugerem linearidade em todo o intervalo das medidas. As curvas apresentam três porções distintas: a primeira, nos 36 minutos iniciais, pontos de maiores ascendência, estágio de adsorção rápida e essencialmente ocorrendo na superfície externa dos adsorventes. No segundo momento, entre 36 e 75 minutos, um estágio de adsorção gradual, em que a difusão intrapartícula controla a velocidade de adsorção.

O comportamento após 75 minutos pode ser atribuído ao estágio de equilíbrio, em que a difusão intrapartícula começa a diminuir em função da baixa concentração dos BTXs nesse intervalo. As tabelas 16 e 17 mostram os dados cinéticos de adsorção determinados pelo modelo de Weber-Morris

Tabela 16: Valores da constante cinética ( $k_p$ ), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio experimental obtidos do estudo de cinética de adsorção dos BTXs no  $PMO_{0,6}$ .

Adsorbato	Modelo Weber - Morris (WB)		
	$k_p$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$ )	$R^2$	$Q_e$ (exp) ( $mg \cdot g^{-1}$ )
Benzeno	0,0849	0,9782	0,8157
Tolueno	0,0941	0,9741	0,8896
p-Xileno	0,1011	0,9567	0,9196
o-Xileno	0,1004	0,9347	0,7796

As figuras 32 e 33 mostram as curvas de cinética de adsorção relacionando a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $Q_e$ ) versus tempo (t) de adsorção com dados experimentais e com base nos modelos usados para interpretação do mecanismo de adsorção.



Figura 32: Cinética de adsorção do BTX pelo  $\text{PMO}_{0,6}$ . Massa do adsorvente de 200 mg; volume de solução 50 mL e concentração de  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

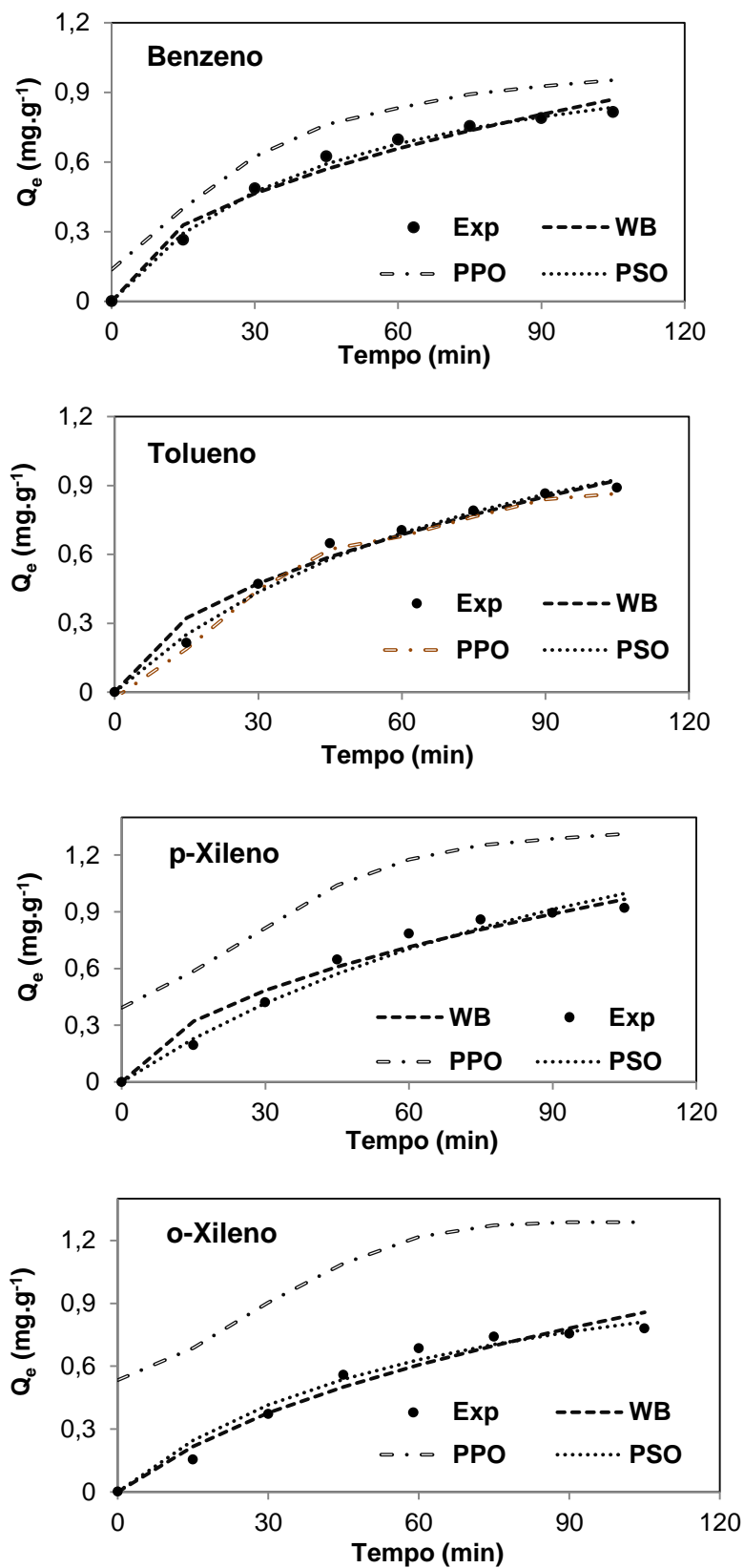


Figura 33: Cinética de adsorção do BTX pelo  $PMO_{1,0}$ . Massa do adsorvente de 200 mg; volume de solução 50 mL e concentração de  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

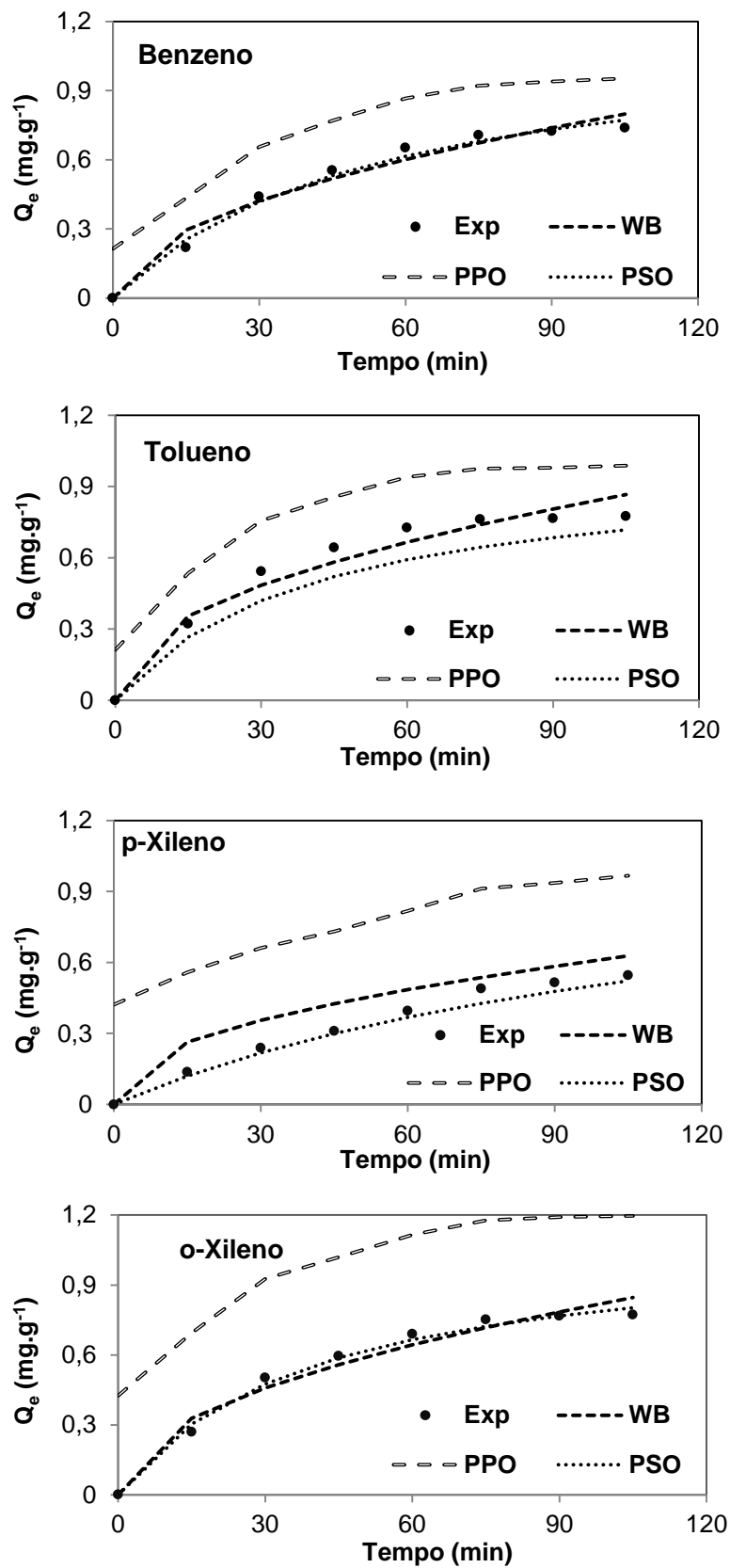


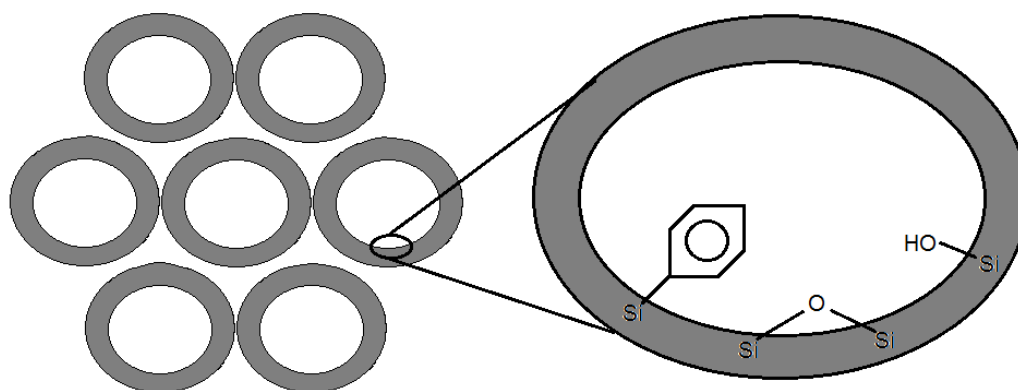
Tabela 17: Valores da constante cinética ( $k_p$ ), coeficientes de determinação e concentração de equilíbrio experimental obtidos do estudo de cinética de adsorção dos BTXs no PMO<sub>1,0</sub>.

<b>Modelo Weber - Morris (WB)</b>			
<b>Adsorbato</b>	<b><math>k_p</math> (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1/2</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Q<sub>e</sub> (exp) (mg.g<sup>-1</sup>)</b>
Benzeno	0,0788	0,9559	0,7382
Tolueno	0,0802	0,9366	0,7756
p-Xileno	0,0570	0,8145	0,5453
o-Xileno	0,0814	0,7819	0,7720

Pode-se observar que o estágio de equilíbrio na adsorção dos PMOs é alcançado nos primeiros 70 minutos de contato entre a matriz adsorvente e os compostos analisados. Constata-se ainda, menor correlação entre a curva teórica de pseudo-primeira ordem e os dados experimentais, confirmando que esse modelo não é apropriado para descrever o mecanismo de adsorção dos BTXs pelos PMOs. Sugerem também que os modelos de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartículas como mais adequados.

A estrutura física dos PMOs sintetizados é formada pela combinação das funções inorgânicas, essencialmente grupamentos silanóis, e orgânica representada pelos anéis aromáticos do benzeno distribuídos nas paredes dos poros. Quando funcionalizados com o fenil-trietoxissilano no PMO<sub>0,6</sub>, na região perpendicular à parede dentro do poro, formam filamentos de anéis de carbono, figura 34.

Figura 34: Distribuição hexagonal dos poros e grupos funcionais presentes na superfície interna dos poros.



Esses filamentos, por se estenderem para a região interna dos poros, devem aumentar a superfície ativa de adsorção, contribuindo, portanto, com o

aumento da capacidade de adsorção do material. Por estarem voltados para o interior dos poros, facilitam a transferência de massa da solução à superfície do sólido adsorvente. Como podem ser observados nas tabelas 13 e 14, os resultados do estudo em batelada mostram que o PMO<sub>0,6</sub> apresenta valores de capacidade de adsorção experimental,  $Q_e$  (exp), dos BTX de 10 % (benzeno) a 40 % (p-xileno) maiores que o PMO<sub>1,0</sub>.

Pelo estudo de heterogeneidade apresentado por Azizian, baseado no formato da curva obtida da equação linear de pseudo-segunda ordem, é possível observar, qualitativamente, que a funcionalização do PMO com o fenil trietoxilano altera a homogeneidade superficial de adsorção do sólido adsorvente, o PMO<sub>0,6</sub> [91]. No estudo de Azizian, materiais adsorventes possuindo diferentes sítios superficiais de adsorção e tendo o modelo de pseudo-segunda ordem como o mais apropriado para descrever o mecanismo cinético, apresentarão desvio de linearidade na curva ( $t/Q_t$ ) *versus*  $t$  definido pela equação do modelo. Como mostrado anteriormente, o gráfico é uma reta de coeficiente angular representado por  $(1/Q_e)$  e intercepto linear representado por  $(1/Q_e^2 k_2)$ .

As figuras 35 e 36 mostram as curvas ( $t/Q_t$ ) *versus*  $t$  dos PMO<sub>1,0</sub> e PMO<sub>0,6</sub>, respectivamente, de adsorção dos BTXs. Nota-se na figura 35 que a superfície do PMO<sub>1,0</sub> apresenta maior homogeneidade nos sítios de adsorção para os BTXs em relação ao PMO<sub>0,6</sub>, figura 36, pois as curvas do PMO<sub>1,0</sub> apresentam coeficientes angulares menos variáveis com o tempo, ou seja, com menor desvio entre pontos que definem a reta.

Na figura 35, percebe-se que o comportamento da curva para o Benzeno não é alterada significativamente pela funcionalização da superfície do PMO<sub>0,6</sub>. Isso indica que a adsorção desse analito deve ser mais específica e independente da modificação. Possivelmente, condicionada à matriz orgânica aromática presente em ambos os materiais e não sendo influenciada pela diminuição na densidade dos grupos funcionais inorgânicos, silanóis excepcionalmente, que a modificação com fenil trietoxilano provocou, conforme mostraram as análises de infravermelho.

Figura 35: Estudo da linearidade da equação do modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) para a adsorção em batelada do PMO<sub>1,0</sub>.

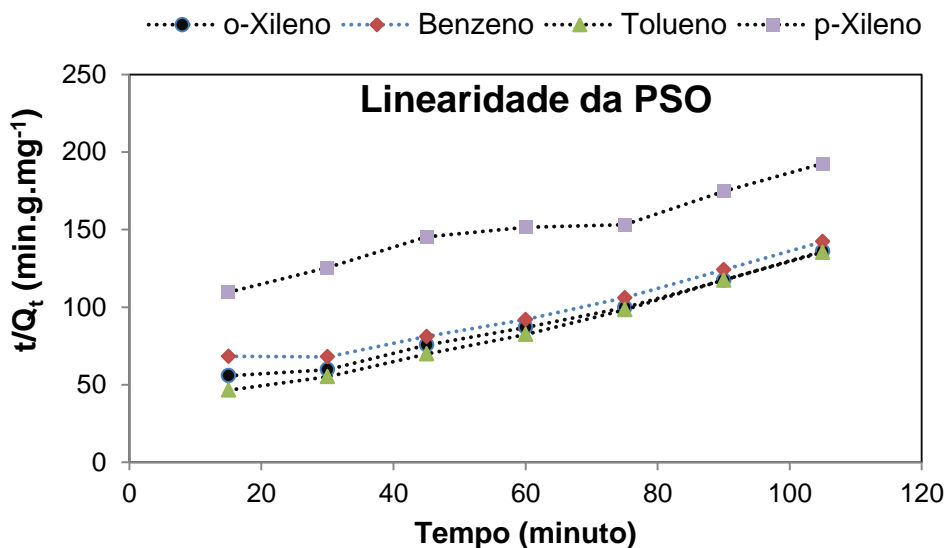
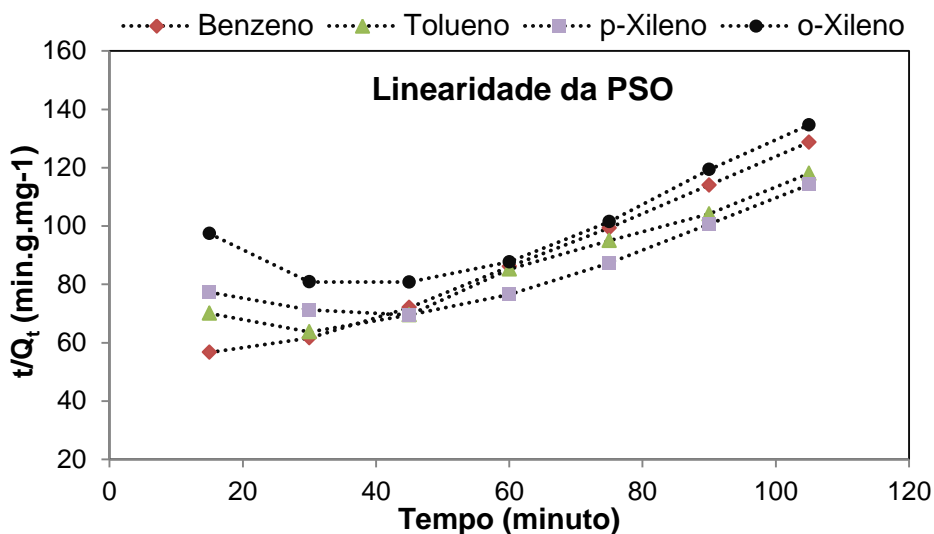


Figura 36: Estudo da linearidade da equação do modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) para a adsorção em batelada do PMO<sub>0,6</sub>.



Quando se compara as linhas do o-xileno nas figuras 35 e 36, nota-se que a adsorção foi significativamente perturbada com a modificação da superfície do adsorvente. Os pontos que definem a curva tornam-se bastante desalinhados. O comportamento desenvolvido para esse analito é típico da existência de dois tipos de sítios específicos de interação analito-adsorvente com capacidade e velocidade inicial de adsorção diferenciados.

### 4.3 Isotermas de adsorção

O estudo de isoterma de equilíbrio de adsorção é um importante passo na investigação do processo de adsorção, pois possibilita relacionar a quantidade de analito adsorvido em solução na superfície do adsorvente depois que o equilíbrio é alcançado [52].

Nesse trabalho, empregou-se o método de análise de regressão não linear para estimar os parâmetros dos modelos matemáticos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson para descrever o mecanismo de interação entre o material adsorvente (PMOs) e os adsorvatos orgânicos (BTX).

Função soma dos quadrados dos erros (SSE) foi examinada para todos os dados experimentais e os parâmetros dos modelos de isotermas foram determinados considerando o menor valor do erro (SSE). Em cada caso, o ajuste e otimização das funções matemáticas foram realizados com o aplicativo “solver” do software Microsoft Excel.

A função erro ESS é representada pela equação 25.

$$ESS = \sum_{i=1}^p (Q_{e, \text{cal}} - Q_{e, \text{exp}})^2 \quad \text{Equação 25}$$

A figura 37 mostra as isotermas de adsorção dos BTXs no PMO<sub>0,6</sub> obtidas experimentalmente e a sua correlação com os diferentes modelos. Os parâmetros calculados são apresentados na tabela 18.

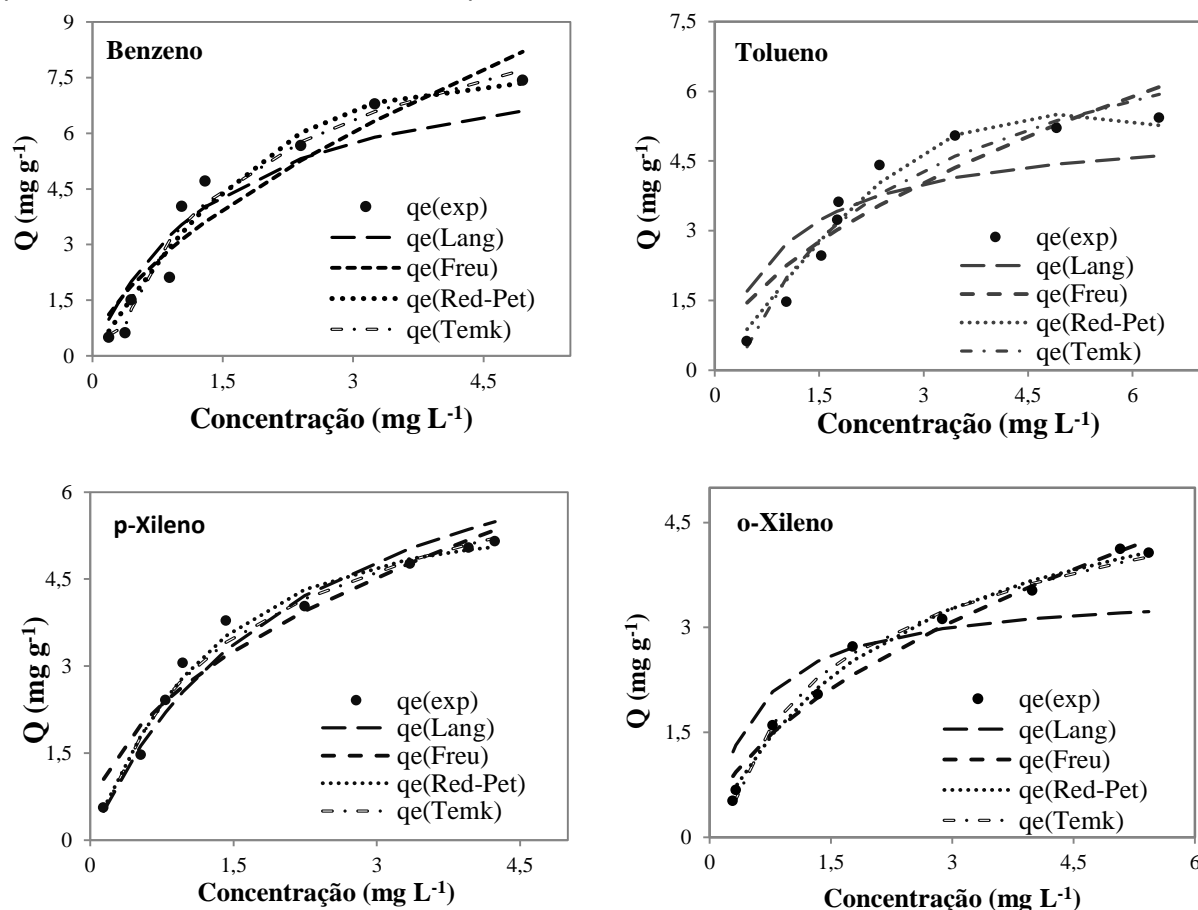
De um modo geral, os dados experimentais da adsorção dos BTXs no PMO<sub>0,6</sub>, considerando simultaneamente os menores valores de erro (ESS) e os maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), podem ser melhor correlacionados com os modelos matemáticos que definem as isotermas de Redlich-Peterson e Temkin.

O modelo de Temkin considera que o calor de adsorção diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente em função das interações indiretas entre as moléculas adsorvidas na superfície do sólido [92].

A teoria de Redlich-Peterson preconiza a heterogeneidade na superfície de adsorção. Conforme foi mostrado nos estudos cinéticos de adsorção dos BTXs, mais especificamente, na avaliação do desvio de linearidade da equação de pseudo-

segunda ordem, o  $\text{PMO}_{0,6}$  mostrou maior variabilidade superficial de sítios de interação com os analitos. Portanto, pelo estudo de isotermas de adsorção, a correlação entre o modelo de Redlich-Peterson com o comportamento adsorptivo do  $\text{PMO}_{0,6}$ , mostra-se apropriado.

Figura 37: Isotermas de adsorção do  $\text{PMO}_{0,6}$  comparando os resultados experimentais e os preditos pelos diferentes modelos de isotermas para BTXs.



No modelo de Temkin, a constante  $B$  está relacionada ao calor de adsorção ( $b$ ), conforme a relação  $B = \frac{RT}{b}$ . Os valores de  $B$  apresentados na tabela 18 para os compostos orgânicos estudados mostram que o calor de adsorção do benzeno é ligeiramente menor que o do tolueno seguido do para e orto xileno, ou seja, a interação dos isômeros orto e para xilenos são mais energeticamente favoráveis.

Considerando a constante universal dos gases ( $R$ ) igual a  $8,314 \text{ J.mol}^{-1}$  e a temperatura de  $301,15 \text{ K}$ , pode se obter valores de calor de adsorção equivalente  $1,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (benzeno),  $1,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (tolueno),  $1,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (p-xileno) e  $2,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (o-

xileno), indicando adsorção física ( $< 20$  kJ/mol). O valor de  $K_T$ , constante de Temkin, maiores que a unidade indica que, no equilíbrio, a associação de moléculas ligadas aos sítios de adsorção é favorecida em relação às moléculas em solução.

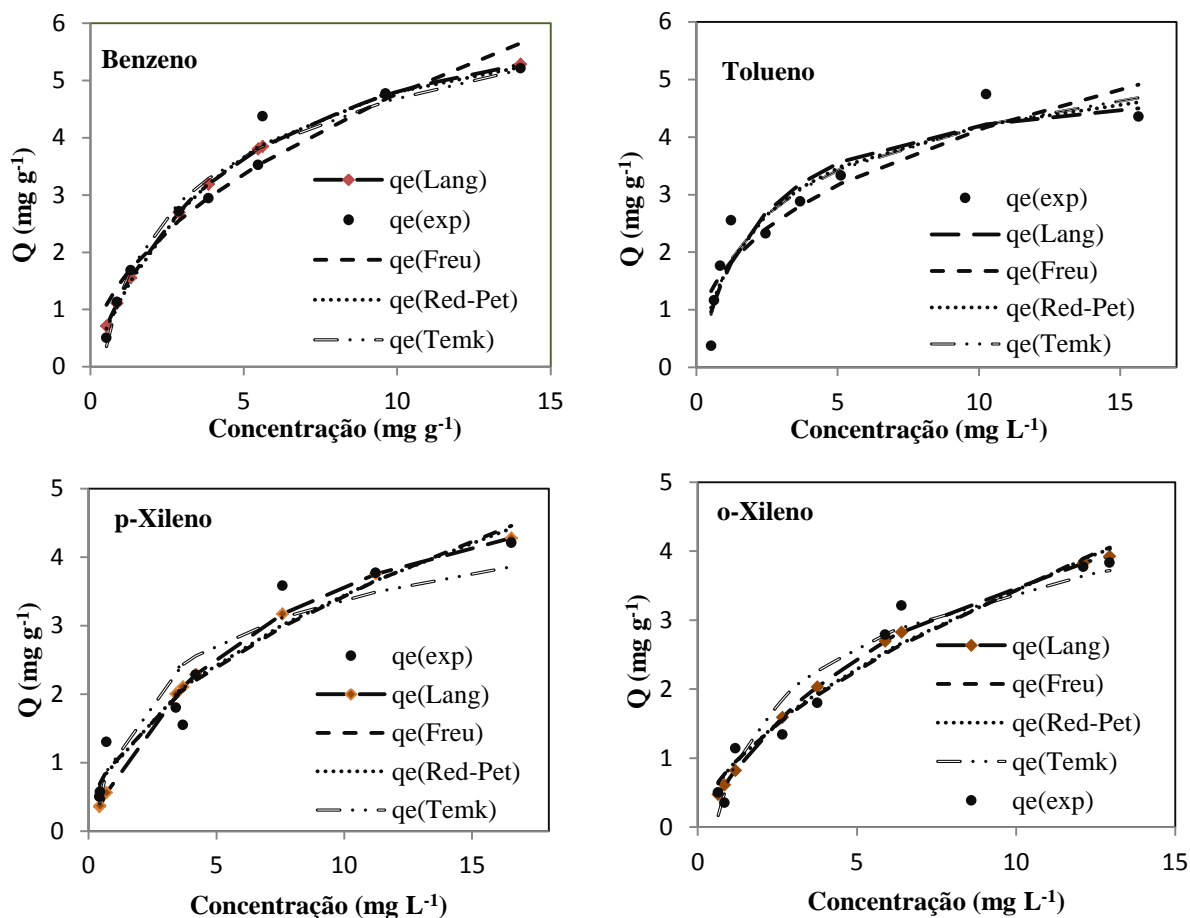
Tabela 18: Parâmetros das isotermas de adsorção dos BTXs pelo  $PMO_{0,6}$ .

Modelo	Parâmetros	Benzeno	Tolueno	p-Xileno	o-Xileno
<b>Langmuir</b>	$Q_{máx}$	8,493	5,322	8,315	3,555
	$K_L$	0,694	1,020	0,458	1,814
	$R^2$	0,975	0,758	0,999	0,822
	SSE	1,144	1,954	5,131	4,565
<b>Freudlich</b>	$K_F$	3,081	2,220	2,686	1,708
	$1/n$	0,612	0,545	0,477	0,538
	$R^2$	0,957	0,870	0,968	0,964
	SSE	5,225	3,464	1,105	0,415
<b>Redlich-Peterson</b>	$K_R$	3,527	2,369	4,029	2,572
	a	1,679	1,918	1,220	0,986
	b	0,094	0,016	0,408	0,458
	$R^2$	0,998	0,991	0,999	0,996
	SSE	2,310	0,849	0,339	0,134
<b>Temkin</b>	$K_T$	3,570	2,436	5,594	4,795
	B	2,685	2,163	1,644	1,229
	$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,999
	SSE	1,849	1,500	0,346	0,149

Os dados experimentais de adsorção dos BTXs no  $PMO_{1,0}$ , quando se considerou, simultaneamente, os valores altos de  $R^2$  e os menores valores de ESS, tabela 19, percebem-se que as isotermas de Langmuir e Redlich-Peterson melhor representam os dados experimentais. Entretanto, qualitativamente, conforme se observa na figura 38, os modelos teóricos ajustaram-se bem á curva experimental.



Figura 38: Isotermas de adsorção do  $\text{PMO}_{1,0}$  comparando os resultados experimentais e os preditos pelos diferentes modelos de isotermas para BTXs.



Assim sendo, considerando as bases teóricas dos modelos, detém-se que a adsorção dos BTXs no  $\text{PMO}_{1,0}$  ocorre de acordo com as condições assumidas por ambos os modelos, ou seja, que adsorção é um fenômeno de monocamada (modelo de Langmuir), mas com sítios de adsorção não idênticos (modelo de Redlich-Peterson) resultando em diferentes afinidades entre os solutos e o adsorvente.

Tabela 19: Parâmetros das isotermas de adsorção dos BTXs pelo PMO<sub>1,0</sub>.

Modelo	Parâmetros	Benzeno	Tolueno	p-Xileno	o-Xileno
<b>Langmuir</b>	Q <sub>máx</sub>	7,041	5,147	6,085	6,349
	K <sub>L</sub>	0,215	0,444	0,143	0,125
	R <sup>2</sup>	0,992	0,884	0,994	0,999
	SSE	0,477	1,602	1,128	0,454
<b>Freudlich</b>	K <sub>F</sub>	1,502	1,702	1,054	0,856
	1/n	0,502	0,385	0,514	0,607
	R <sup>2</sup>	0,914	0,644	0,985	0,989
	SSE	1,278	2,172	0,951	0,759
<b>Redlich-Peterson</b>	K <sub>R</sub>	1,384	2,748	5,389	4,015
	a	1,087	0,692	4,202	3,736
	b	0,153	0,905	0,541	0,452
	R <sup>2</sup>	0,995	0,849	0,993	0,996
	SSE	0,466	1,555	0,941	0,370
<b>Temkin</b>	K <sub>T</sub>	2,444	4,447	3,553	1,802
	B	1,469	1,104	0,947	1,181
	R <sup>2</sup>	0,997	0,902	0,997	0,971
	SSE	0,547	1,397	1,803	0,799

Conforme estudo simulado da adsorção de benzeno, realizado por Coasne et al [88], os sítios de adsorção em sílica mesoporosa definem que a primeira camada de moléculas de benzeno orientam-se perpendicularmente aos poros da sílica cujos diâmetros sejam inferiores a 4,7 nm. Essa orientação preferencial é motivada pelas interações eletrostáticas entre os átomos de carbono e hidrogênio das moléculas aromáticas e os átomos de hidrogênio e oxigênio da parede do poro. Além disso, posicionado dessa maneira, a molécula pode interagir mais efetivamente por seus orbitais moleculares  $\pi$  (pi) ligante e antiligante com outra adsorvida próxima. Assim sendo, acredita-se que os compostos BTX analisados que irão compor a primeira camada de adsorção, dadas as características estruturais dos organosílicas mesoporosas sintetizadas, possam ser atraídos para a superfície dos poros dos materiais PMO<sub>1,0</sub> tanto pelos grupos OH dos silanóis devido às interações intermoleculares entre os grupos de átomos citados quanto pelos grupamentos

aromáticos da função orgânica incorporada ao material, os orbitais moleculares  $\pi$  ( $\pi$ ) ligante e antiligante, gerando a heterogeneidade superficial de adsorção que justifique o ajuste do modelo de Redlich-Peterson aos dados experimentais.

Os valores de  $Q_{\text{máx}}$  do material  $\text{PMO}_{1,0}$  calculados aplicando-se o modelo de Langmuir pelo método da regressão não-linear mostram-se equivalentes aos determinados pelo  $\text{PMO}_{0,6}$  (tabela 18) embora, nesse caso, os dados experimentais, conforme discutido, sejam melhor representados pelos modelos de Temkin e Redlich-Peterson. Os valores de  $K_L$  revelam que o tolueno ( $K_L = 0,444$ ) tem adsorção preferencial em relação aos demais solutos na matriz de  $\text{PMO}_{1,0}$ .

Em outros estudos de adsorção de compostos aromáticos têm sido realizados usando diferentes matrizes adsorventes, conforme resumidos e apresentados na tabela 20. Nota-se que os valores de capacidade de adsorção máxima prevista pelo modelo de Langmuir são muito variáveis. Variam conforme a natureza do adsorvente e as condições dos sistemas utilizadas. De qualquer modo, o valor da capacidade de adsorção máxima de Langmuir dos PMOs está acima dos obtidos nos trabalhos.

Tabela 20: Adsorção de benzeno e tolueno por outras matrizes adsorventes.

Adsorvente	$Q_{\text{máx}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )				Condições*	Ref.
	**B	T	o-X	p-X		
PEG – Mt	3,468	4,178	6,002	6,002	T = 25; S/L = 0,5/100; C <sub>o</sub> = 10-200	[89]
DP 55	8,80	5,0	6,2	6,2	T = 25; S/L = 0,05/50; C <sub>o</sub> = 10	[93]
ALS 55	1,30	5,0	7,4	7,4	T = 25; S/L = 0,1/13; C <sub>o</sub> = 0,1	[90]
Biomassa (peat)	0,003	0,005	0,006	0,006	T = 25; S/L = 0,2/50; C <sub>o</sub> = 5,0	Nesse estudo
$\text{PMO}_{1,0}$	7,041	5,147	6,085	6,349		
$\text{PMO}_{0,6}$	8,493	5,322	8,315	3,555		

\* T = temperatura (°C); S/L= sólido/líquido (g.L<sup>-1</sup>); C<sub>o</sub> = concentração inicial (mg.L<sup>-1</sup>). \*\*B=benzeno; T = tolueno; o-X = orto xileno; p-X= para xileno.

#### 4.3.1 Adsorção em coluna – Curva de ruptura do PMO<sub>1,0</sub> e PMO<sub>0,6</sub>

O comportamento da curva de ruptura é muito importante para a determinação do funcionamento e da resposta dinâmica de uma coluna de adsorção. Nas figuras 39 e 40 são mostradas as curvas de rupturas experimentais da adsorção dos BTXs no PMO<sub>0,6</sub> e PMO<sub>1,0</sub>, respectivamente, construídas pela determinação da concentração dos compostos em solução-mistura ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) em função do volume coletado pós-coluna, conforme procedimento 3.4.6.

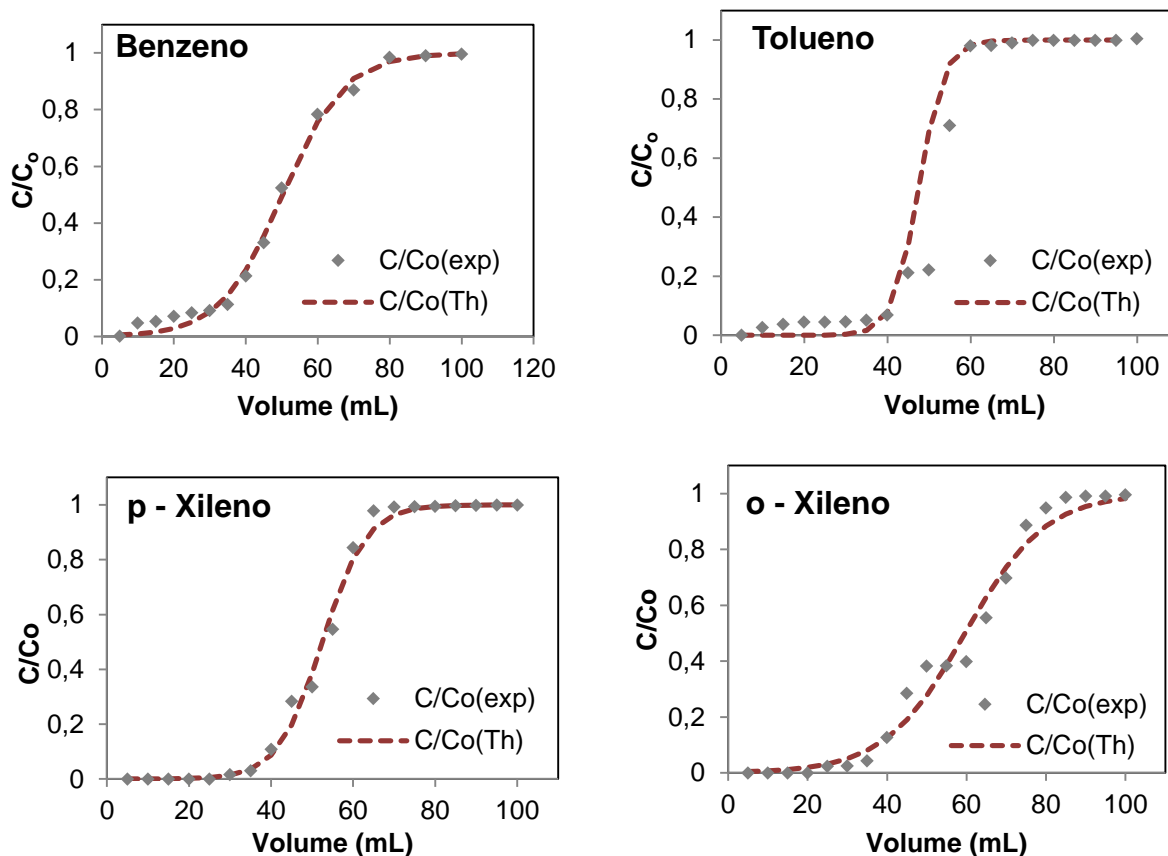
As medidas foram realizadas usando fluxo de  $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Sabendo que a coluna constitui-se de diâmetro e altura de leito igual a  $1,0 \text{ cm}$ , o tempo de detenção hidráulica da coluna (TDH) é aproximadamente de  $3,0 \text{ (min)}$ . Dado a massa de adsorvente ( $0,20 \text{ g}$ ), a sua densidade aparente é  $0,064 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Os resultados obtidos serviram para determinar o ponto de ruptura e de exaustão da coluna. A ruptura sendo equivalente ao volume de solução coletado pós-coluna em que a concentração do analito remanescente é igual a  $10 \%$  da concentração inicial. O ponto de exaustão, quando a concentração dos BTXs é no máximo  $90 \%$  da concentração inicial.

Nesse estudo, percebe-se que os BTXs podem ser completamente removidos pelos PMO<sub>s</sub>, pois, nos volumes iniciais analisados, a concentração remanescente dos adsorbatos é aproximadamente zero. Porém, em certo momento, a concentração dos BTXs aumenta gradualmente, até o ponto de ruptura, equilíbrio e saturação da coluna.

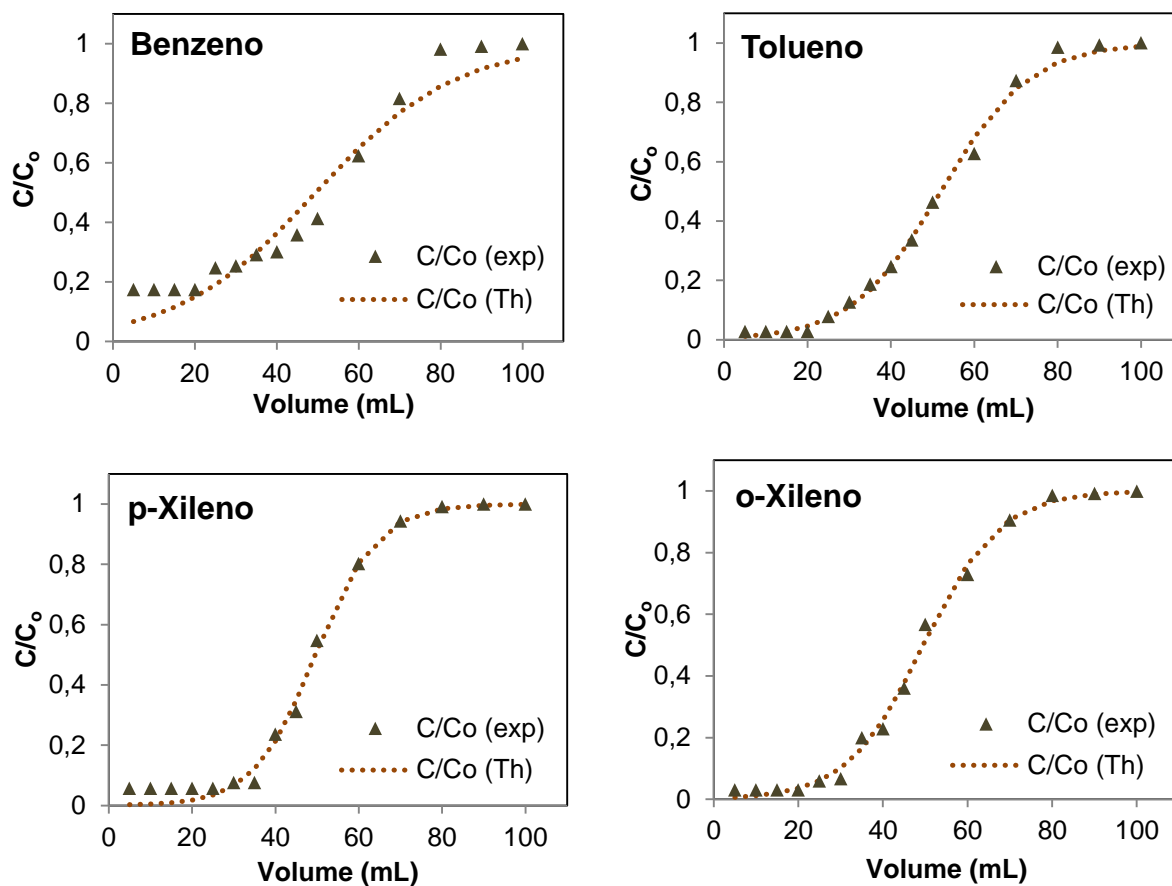
No sistema de adsorção contendo o PMO<sub>0,6</sub> como adsorvente, figura 39, o volume de saturação ( $V_x$ ) assim como o volume de ruptura ( $V_b$ ) da coluna variou conforme a natureza do soluto. A saturação ficou entre  $75$  e  $55 \text{ mL}$  e a ruptura variou entre  $41$  e  $35 \text{ mL}$ . Dessa maneira, como foi definido que a ruptura seria representada pelo volume equivalente à solução eluente contendo  $10 \%$  da concentração inicial do BTX, tem-se que  $200 \text{ mg}$  de PMO<sub>0,6</sub> podem controlar  $90 \%$  dos BTXs dissolvidos em  $40 \text{ mL}$  (média) de solução aquosa.

Figura 39: Curva de ruptura do  $\text{PMO}_{0,6}$  para adsorção dos BTXs experimentais e preditas pelo modelo de Thomas. Condições: massa 200 mg, concentração inicial de  $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , volume coletado de 5,0 mL e fluxo de  $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$ .



A figura 40 mostra as curvas da adsorção do BTXs em coluna usando o  $\text{PMO}_{1,0}$ . O comportamento da adsorção observado é muito semelhante ao obtido com o  $\text{PMO}_{0,6}$ . Nesse sistema, a saturação da coluna variou entre 75 e 65 mL de eluente. Já a ruptura mostrou valores definidos em 15 mL para benzeno e 30 mL com os demais BTXs. As tabelas 21 e 22 mostram outros parâmetros desse estudo em coluna, como as capacidades de adsorção desses materiais que estão entre os valores de  $1,0$  a  $1,2 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Figura 40: Curva de ruptura do PMO<sub>1,0</sub> para adsorção dos BTXs experimentais e preditas pelo modelo de Thomas. Condições: massa de 200 g, concentração inicial 3,0 mg.L<sup>-1</sup>, volume coletado 5,0 mL e fluxo de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>.



Nos últimos anos, estudos realizados com matrizes de nanotubo de carbono funcionalizados mostram uma ordem semelhante na remoção desses compostos, mas com tempo necessário para equilíbrio de saturação superior aos obtidos nesse trabalho, indicando que o processo de transferência de massa seja mais efetivo nas matrizes de PMO [18, 94].

As formas das curvas, principalmente a extensão do leito delineado pelos volumes de ruptura e de saturação, podem ser usadas para qualificar a eficiência da coluna na adsorção, pois está relacionada à Zona de Transferência de Massa (ZTM). No caso ideal, essa curva precisa ser longa e com uma maior inclinação possível, pois, dessa forma, o volume de ruptura seria máximo e a diferença para o volume de saturação seria mínima, indicando que o processo de transferência de massa da solução à fase sólida acontece de forma mais rápida e seletiva [60].

Tabela 21: Parâmetros das curvas de rupturas de adsorção dos BTXs pelo PMO<sub>0,6</sub>.

<b>Compostos</b>	<b>*V<sub>b</sub> (ml)</b>	<b>V<sub>x</sub> (ml)</b>	<b>F</b>	<b>EF<sub>c</sub> (%)</b>	<b>EF<sub>m</sub> (%)</b>	<b>Q<sub>e</sub> ± IC</b>
Benzeno	40	70	0,95	96	93	1,15 ± 0,09
Tolueno	41	55	0,34	96	93	1,26 ± 0,06
p-Xileno	35	60	0,19	95	98	1,25 ± 0,05
o-Xileno	38	75	0,81	95	98	1,15 ± 0,07

\*V<sub>b</sub> volume de ruptura; V<sub>x</sub> volume de saturação; F capacidade fracional do adsorvente em continuar removendo após ruptura; EF<sub>c</sub> eficiência da coluna; EF<sub>m</sub> eficiência do método coluna; Q<sub>e</sub> capacidade de adsorção; IC intervalo de confiança.

Tabela 22: Parâmetros das curvas de rupturas de adsorção dos BTXs pelo PMO<sub>1,0</sub>.

<b>Compostos</b>	<b>*V<sub>b</sub> (ml)</b>	<b>V<sub>x</sub> (ml)</b>	<b>F</b>	<b>EF<sub>c</sub> (%)</b>	<b>EF<sub>m</sub> (%)</b>	<b>Q<sub>e</sub> ± IC</b>
Benzeno	15	75	0,94	93	55	1,04 ± 0,07
Tolueno	30	75	0,69	95	82	1,08 ± 0,08
p-Xileno	30	65	0,54	96	82	1,14 ± 0,09
o-Xileno	30	70	0,62	94	82	1,07 ± 0,08

\*V<sub>b</sub> volume de ruptura; V<sub>x</sub> volume de saturação; F capacidade fracional do adsorvente em continuar removendo após ruptura; EF<sub>c</sub> eficiência da coluna; EF<sub>m</sub> eficiência do método coluna; Q<sub>e</sub> capacidade de adsorção; IC intervalo de confiança.

Pode se observar que no estudo de coluna do PMO<sub>0,6</sub>, figura 39 e tabela 21, que a curvas de adsorção do tolueno e do p-xileno se aproximam da idealidade. Os números confirmam isso, pois, em suas análises, são determinadas as menores diferenças entre os volumes de saturação e ruptura.

A linha tracejada, nos gráficos das figuras 39 e 40, representa a curva teórica do modelo cinético de adsorção em coluna de Thomas a ser discutido posteriormente.

#### 4.3.2 Curvas de ruptura – modelo de Thomas

O modelo de Thomas é adequado para os processos de adsorção, quando a difusão intrapartícula e a resistência à transferência de massa da solução à superfície da partícula são mínimas ou desprezíveis e cuja cinética é descrita pela

função de pseudo-segunda ordem. As figuras 39 e 40 mostram as curvas experimentais e teóricas previstas pelo modelo de Thomas.

Os dados de adsorção em coluna foram ajustados ao modelo de Thomas que permite determinar a constante de velocidade de Thomas ( $K_{th}$ ) e a capacidade de adsorção de equilíbrio ( $q_{th}$ ). Para o cálculo dessas constantes, foi utilizado o método não linear, e considerando o menor erro da soma dos quadrados entre os dados experimentais e os valores teóricos do modelo (ERRSQ), equação 26. Em cada caso, o ajuste e otimização das funções matemáticas foram realizados com o “solver” do software Microsoft Excel.

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^p (Q_{e, cal} - Q_{e, exp})^2 \quad \text{Equação 26}$$

A relevância do modelo de Thomas em descrever o comportamento da curva experimental foi avaliada a partir dos valores das concentrações relativas dos BTXs da solução pós-coluna e concentração inicial ( $C/C_0$ ) em toda curva. Os valores de  $C/C_0$  do modelo foram realizados com uso da equação 13. Esses valores estão resumidos nas tabelas 23 e 24.

Com as medidas das variâncias das relações  $C/C_0$  calculados com modelo matemático de Thomas ( $S_{(C/C_0)th}^2$ ) e experimentais ( $S_{(C/C_0)exp}^2$ ), aplicou-se o teste F, equação 27, para verificar se existem diferenças significativas entre esses dados que justifiquem a não aplicação do modelo matemático de Thomas [95].

$$F = \frac{S_{(C/C_0)th}^2}{S_{(C/C_0)exp}^2} \quad \text{Equação 27}$$

Como pode ser observado nos dados da tabela 23, os valores das constantes de Thomas, que está relacionada com a velocidade de transferência de massa, são maiores para o tolueno e o p-xileno, em relação aos do benzeno e o-xileno. Isso indica que aqueles compostos devem apresentar maior facilidade de se transferir da solução aos sítios de adsorção na estrutura do adsorvente  $PMO_{0,6}$ .

De igual modo, observa o mesmo padrão de adsorção na matriz de  $PMO_{1,0}$ , pois os valores das constantes de velocidade de transferência do tolueno e do p-xileno continuam sendo maiores que os do benzeno e o-xileno, tabela 24.



Tabela 23: Valores da constante,  $K_{th}$  ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ ), e da capacidade máxima de adsorção de Thomas,  $q_{th}$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), e a média da capacidade de adsorção experimental,  $Q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) em  $\text{PMO}_{0,6}$ .

<b>Composto</b>	<b><math>K_{th}</math></b>	<b><math>q_{th}</math></b>	<b><math>S_{(C/Co)th}^2</math></b>	<b><math>S_{(C/Co)exp}^2</math></b>	<b>F</b>
Benzeno	38,29	0,77	0,167	0,161	0,96
Tolueno	45,93	0,82	0,178	0,175	0,99
p-Xileno	60,87	0,80	0,196	0,199	1,02
o-Xileno	32,57	0,91	0,144	0,152	1,06

Tabela 24: Valores da constante,  $K_{th}$  ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ ), e da capacidade máxima de adsorção de Thomas,  $q_{th}$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), e a média da capacidade de adsorção experimental,  $Q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) em  $\text{PMO}_{1,0}$ .

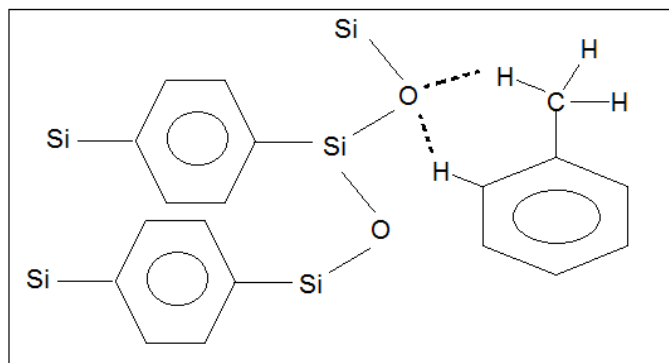
<b>Compostos</b>	<b><math>K_{th}</math></b>	<b><math>q_{th}</math></b>	<b><math>S_{(C/Co)th}^2</math></b>	<b><math>S_{(C/Co)exp}^2</math></b>	<b>F</b>
Benzeno	19,36	0,75	0,100	0,106	1,05
Tolueno	36,96	0,79	0,148	0,153	1,03
p-Xileno	44,62	0,76	0,179	0,170	0,95
o-Xileno	31,07	0,75	0,164	0,162	1,00

Coasne et al (2007) realizaram um estudo simulado da adsorção de benzeno em sílica mesoporosa e demonstraram que as moléculas da primeira camada de benzeno adsorvido se dispõem perpendicularmente à superfície do poro e que há formação de ligação hidrogênio envolvendo o oxigênio dos grupos silanol e eterial com o hidrogênio do anel aromático [88].

Dessa forma, considerando que essas mesmas interações estejam influenciando a adsorção desses compostos nos PMOs, os dados parecem indicar, embora não sejam conclusivos, que os grupamentos metílicos dos adsorvatos devam facilitar ainda mais a formação das interações hidrogênio com as matrizes adsorventes, melhorando a velocidade de transferência de massa.

A figura 41 procura mostrar como essas interações poderiam estar ocorrendo. Para o orto xileno, um possível impedimento estérico do segundo radical metila dificulta a aproximação desse composto à superfície adsorvente, o que justificaria os seus menores valores de constante de Thomas calculados. Exceção no caso do  $\text{PMO}_{1,0}$ , onde se observa que o benzeno apresentou menor valor de  $K_{TH}$ .

Figura 41: Mecanismo ilustrando uma possível interação de hidrogênio entre o tolueno e os PMOs.



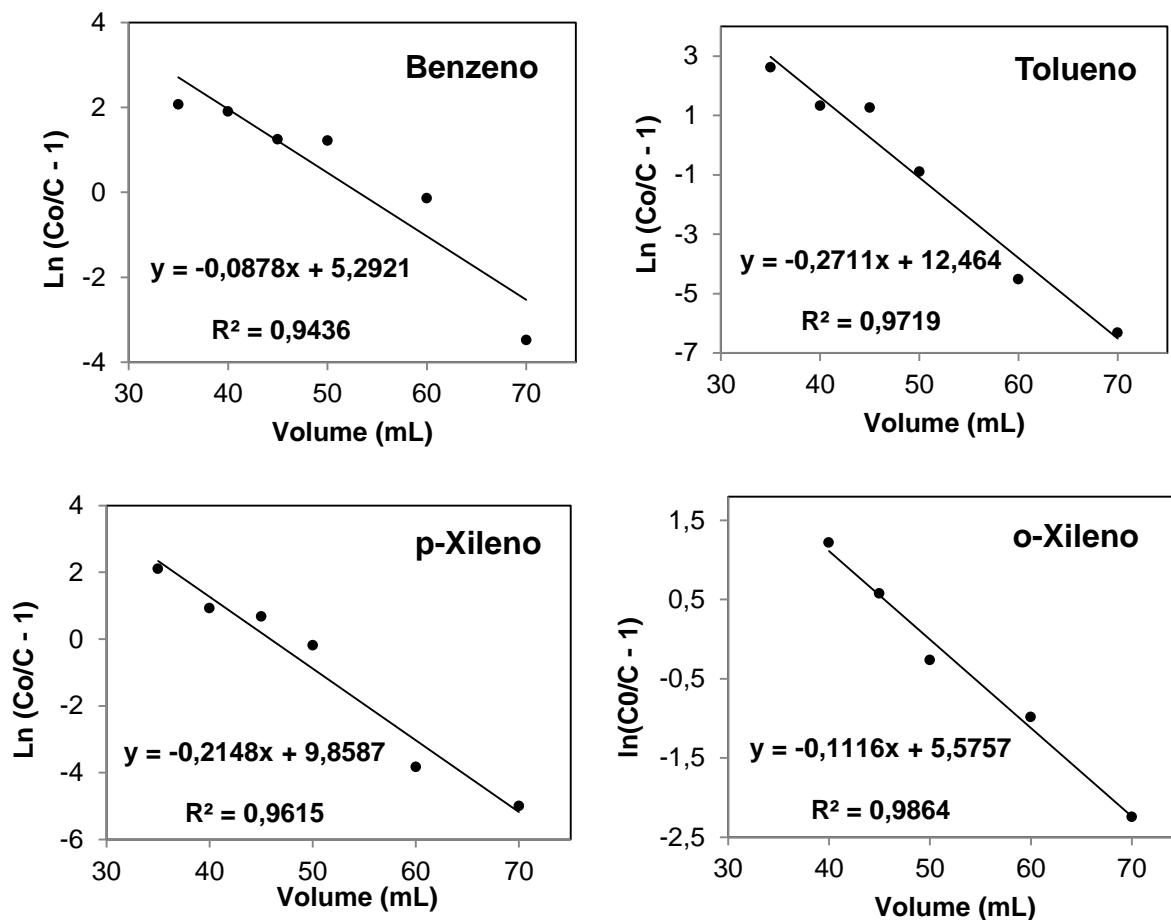
Os valores apresentados na tabela 24, para a coluna do PMO<sub>1,0</sub> mostram uma ordem semelhante para a constante de velocidade, reforçando a descrição apresentada anteriormente. Percebe-se ainda que os valores das constantes do modelo, nessa matriz de adsorção, são menores que o do PMO<sub>0,6</sub>, indicando que a funcionalização com fenil trietoxilano melhora os parâmetros de velocidade e de capacidade de adsorção no material.

Para que a equação teórica de Thomas seja usada para definir o comportamento de adsorção em coluna dos PMOs, foi realizado o teste F nos valores da relação entre concentração final e inicial dos BTXs experimental e comparados aos previstos pelo modelo. Em um nível de confiança de 95,0 %, o valor de F tabelado para uma média definida com 14 graus de liberdade apresenta  $F_{\text{crit}}$  de 2,48 [95].

Os valores de F calculados e apresentados nas tabelas 23 e 24 são menos que o  $F_{\text{crit}}$  e, portanto, indicando que não há diferença significativa entre as variâncias das relações  $C/C_0$  teórica e experimental. Desse modo, o modelo matemático de Thomas pode ser considerado apropriado para descrever o comportamento das curvas de ruptura dos PMOs.

Pelo método linear, as curvas de regressão linear do modelo de Thomas obtidas com a equação 18, foram utilizadas para obter os parâmetros do modelo (constante de Thomas e capacidade de adsorção) calculados pelo coeficiente angular e linear, respectivamente, das equações das retas dadas nas figuras 42 e 43.

Figura 42: Curvas de rupturas linearizadas de adsorção de BTXs em coluna de PMO<sub>0,6</sub>. Concentração dos BTXs de 3,0 mg.L<sup>-1</sup>.



A comparação entre esses dados e os valores determinados pelo método não linear foi realizada. As constantes determinadas pelos métodos são apresentadas nas tabelas 25 e 26.

Tabela 25: Valores da constante,  $K_{th}$  (mL.min<sup>-1</sup>.mg<sup>-1</sup>), e da capacidade máxima de adsorção de Thomas,  $q_{th}$  (mg.g<sup>-1</sup>) em PMO<sub>0,6</sub> determinados pelos métodos linear e não linear.

Composto	Método Linear			Método não-Linear	
	$K_{th}$	$q_{th}$	$R^2$	$K_{th}$	$q_{th}$
Benzeno	43,90	0,90	0,9436	38,29	0,77
Tolueno	135,55	0,69	0,9719	45,93	0,82
p-Xileno	107,40	0,69	0,9615	60,87	0,80
o-Xileno	59,55	0,82	0,9864	32,57	0,91

Figura 43: Curvas de rupturas linearizadas de adsorção de BTXs em coluna de PMO<sub>1,0</sub>. Concentração dos BTXs de 3,0 mg.L<sup>-1</sup>.

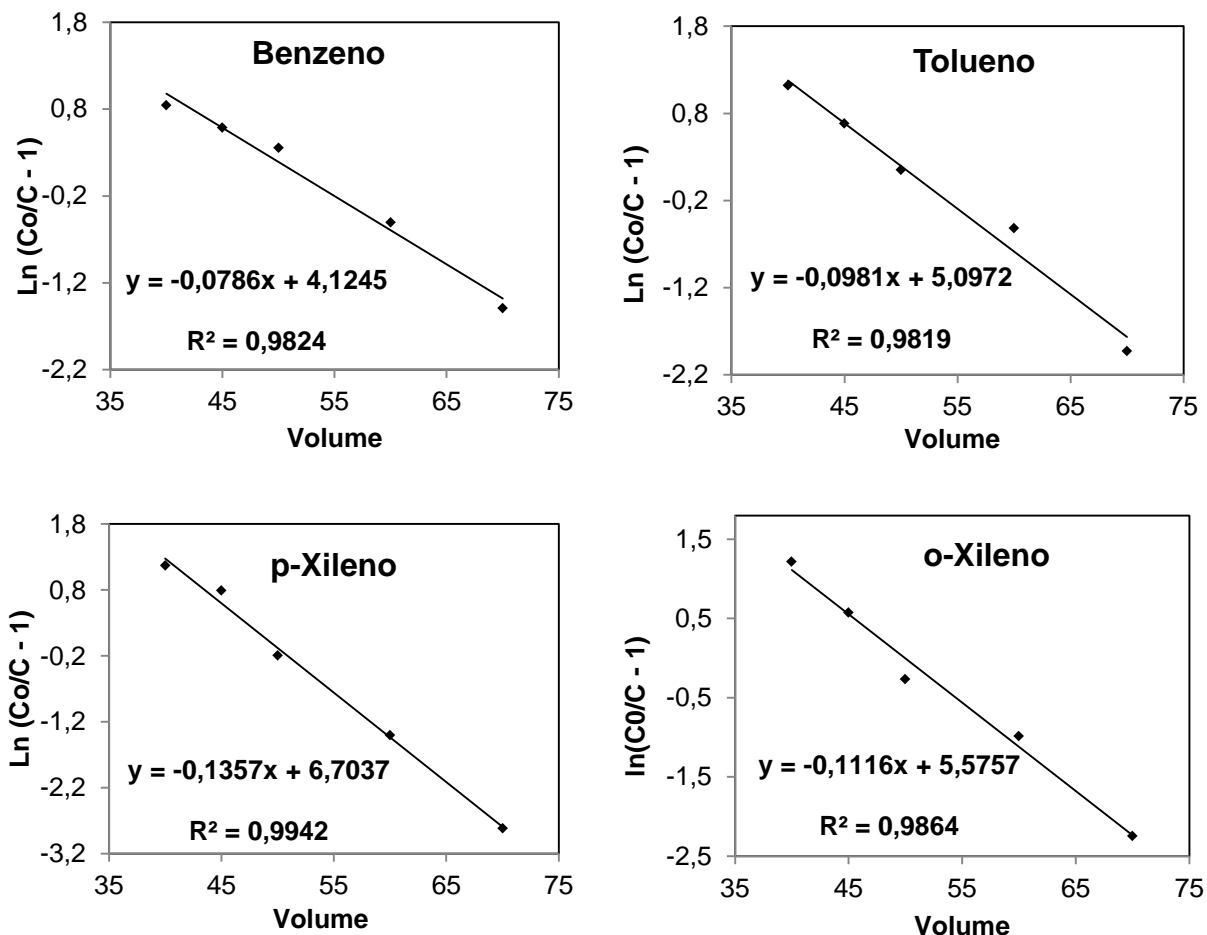


Tabela 26: Valores da constante,  $K_{th}$  (mL.min<sup>-1</sup>.mg<sup>-1</sup>), e da capacidade máxima de adsorção de Thomas,  $q_{th}$  (mg.g<sup>-1</sup>) em PMO<sub>1,0</sub> determinados pelos métodos linear e não linear.

Composto	Método Linear			Método não-Linear	
	$K_{th}$	$q_{th}$	$R^2$	$K_{th}$	$q_{th}$
Benzeno	39,30	0,78	0,9824	19,36	0,75
Tolueno	49,05	0,78	0,9819	36,96	0,79
p-Xileno	67,85	0,74	0,9942	44,62	0,76
o-Xileno	55,80	0,75	0,9864	31,07	0,75

Conforme se observa nas tabelas 25 e 26, aplicando a equação linear para obtenção da capacidade máxima teórica de adsorção de BTXs nas colunas, percebe-se que os valores não diferem significativamente daqueles determinados pelo método não linear, justificando com isso, que a capacidade real de adsorção

desses materiais deve estar próxima dos valores calculados. Por outro lado, a constante de velocidade de adsorção na coluna do  $\text{PMO}_{0,6}$  é alterada substancialmente.

#### 4.3.3 Adsorção em coluna – regeneração do adsorvente

O estudo de recuperação da organosílica foi realizado objetivando avaliar a capacidade de reutilização dos PMOs na adsorção de BTXs em coluna. Os resultados desse estudo são apresentados nas figuras 44 e 45.

Figura 44: Estudo de recuperação do  $\text{PMO}_{1,0}$  para reutilização na adsorção em coluna dos BTXs. Saturação com solução BTXs  $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH 4,5. Eluição com etanol P.A (alíquotas de 5,0 mL).

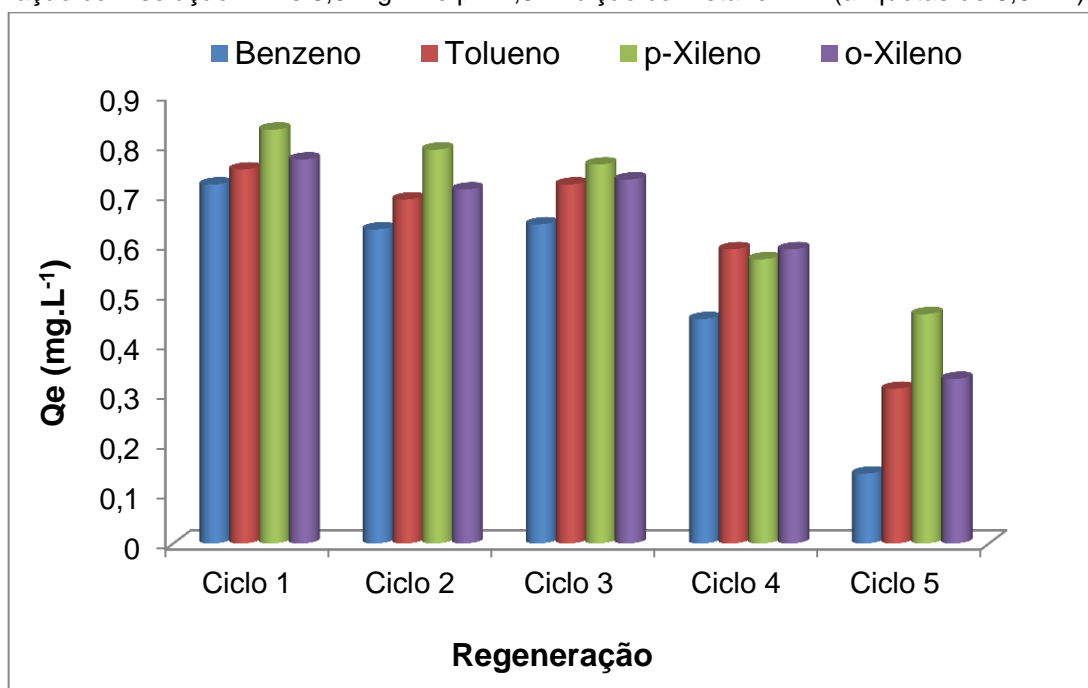
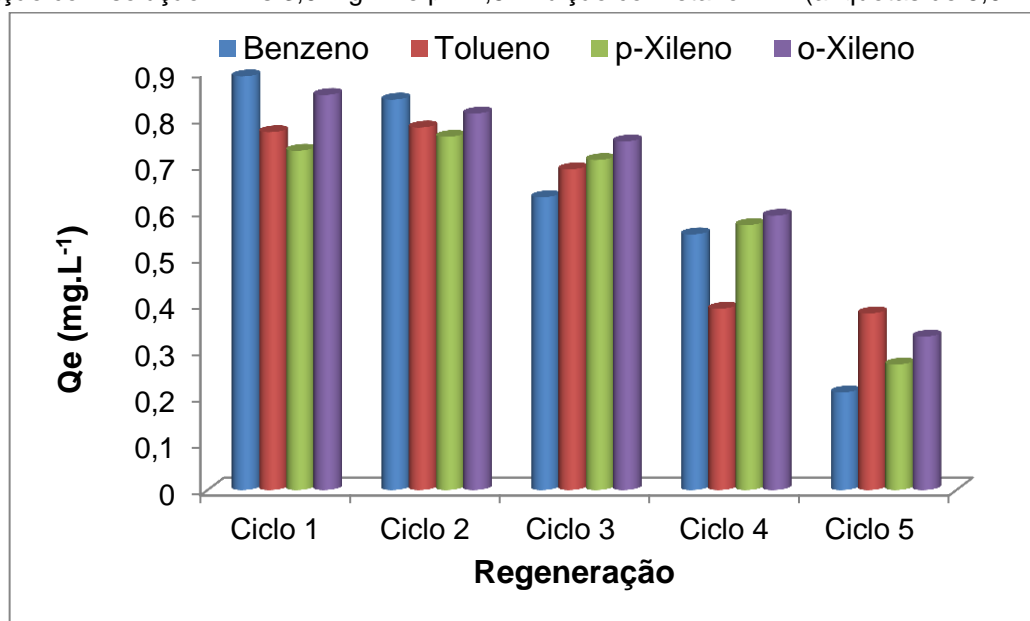


Figura 45: Estudo de recuperação do  $\text{PMO}_{0,6}$  para reutilização na adsorção em coluna dos BTXs. Saturação com solução BTXs  $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH 4,5. Eluição com etanol P.A (alíquotas de  $5,0 \text{ mL}$ ).



Os dados mostram que a adsorção de BTX pelos  $\text{PMO}_s$  pode ser realizada, sem redução significativa na eficiência (avaliada pela capacidade de remoção), durante três ou, no máximo, quatro ciclos. Na quinta reutilização o material já se apresenta bastante saturado, principalmente para o benzeno, cujo valor não supera os 20 % das condições iniciais.

Evidentemente, um estudo de eluição com solventes de diferentes polaridades poderá resultar em melhores rendimentos na recuperação do material, possibilitando maior número de aplicações.

## 5 CONCLUSÕES

A obtenção de organosílicas de mesoporos periódicos por condensação do 1,4-bis(trietoxisilil)benzeno (BTEB) e por co-condensação do BTEB com o fenil trietoxilano (FTE) foi realizada em meio aquoso, sob condições controladas de força iônica, acidez, temperatura e na presença do surfactante P123. Os materiais produzidos foram caracterizados e utilizados na adsorção de benzeno, tolueno, para e orto xileno (BTXs) dissolvidos em água

Na caracterização, os padrões de difração de raios-X mostraram um pico muito intenso em aproximadamente 0,78 graus ( $2\theta$ ) e com 12,98 nm de dimensão, referente ao plano (100), característico de materiais mesoestruturados com distribuição bidimensional e hexagonal dos mesoporos.

A estabilidade térmica dos PMOs, avaliada pela termogravimetria, mostrou-se influenciada pela presença do surfactante P123 usado como agente direcionante na síntese, assim como pela modificação na composição das fontes de sílicas (BTEB e FTE). A partir das medidas termogravimétricas, pode-se idealizar a estrutura primária do PMOs como sendo constituída de cadeias lineares de BTEB que se conectam entre si através de pontes formada por unidades de BTEB.

A presença do FTE na cadeia estrutural do PMO funcionalizado ( $\text{PMO}_{0,8}$ , e  $\text{PMO}_{0,6}$ ) foi demonstrada pelas bandas de absorção na região do infravermelho em 700 e 740  $\text{cm}^{-1}$ , dentre outras, que são típicas de aromáticos monosubstituídos. As Medidas de Adsorção e dessorção de nitrogênio mostraram que o  $\text{PMO}_{1,0}$  e  $\text{PMO}_{0,6}$  são dotados de valores área superficial específica de 484  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  e 361  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , respectivamente, determinada pelo método do BET; possuem volume de poro de 0,34  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  e 0,14  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ , na ordem, devido a uma combinação de meso e macroporos, como diâmetro médio de poro em 40 Å nm, obtidos pelo método BJH da curva de dessorção.

Os sinais observados nas análises de RMN de  $^{29}\text{Si}$  identificou um intenso sinal ( $T_2$ ) característico de átomos de silício tetraedricamente coordenado e ligado á dois átomos de oxigênio, um grupo hidroxil e um átomo de carbono do fragmente orgânico pertencente ao anel aromático, unidade fundamental para uma organosílica com mesoporos periódicos. Pela RMN de  $^{13}\text{C}$ , o sinal de deslocamento químico em 134 ppm, característico de átomos de carbono do grupamento aril ligado ao silício e

com dois outros picos ressonantes, devido aos carbonos não substituídos do anel aromático, colaborou com a elucidação da estrutura híbrida do material.

As medidas de adsorção realizadas com os PMOs, seja em leito fixo (coluna) ou em volumes e massas fixos (batelada), notificaram que as organosílicas de mesoporos periódicos são materiais capazes de adsorver quantitativamente os compostos benzeno, tolueno, orto e para xilenos dissolvidos em água, potencializando-os ao uso na remediação de recursos hídricos contaminados.

Mostrou-se ainda que os materiais adsorventes, saturados com BTXs, podem ser reutilizados, pois, nos testes de reuso, foi comprovado que os BTXs incorporados aos sítios de adsorção são dessorvidos com etanol P.A.



## REFERÊNCIAS

1. Degnan, T. F., W. J. Roth e J. C. Vartuli. **Mesoporous Materials (M41S): From Discovery to Application**. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2004.
2. Hoffmann, F., M. Cornelius, J. Morell e M. Fröba. **Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials**. *Angewandte Chemie*, 2006: p. 3216 – 3250.
3. Kresge, C. T.. **Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Cristal Templat Mechanism**. *Nature*, 1992. 359: p. 710 – 712.
4. Li, J., Junning Li, Tao Qi, Lina Wang, Ying Zhou, Changhou Liu e Yi Zhang. **Synthesis and characterization of rod-like periodic mesoporous organosilica with the 1,4-diureylenebenzene moieties**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007. 103: p. 184 – 189.
5. Na Hao, Y. Yunxia, H. Wang, Paul A. Webley e D. Zhao., **Synthesis of large-pore phenyl-bridged mesoporous organosilica with thick walls by evaporation-induced self-assembly for efficient benzene adsorption**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010. 346(2): p. 429 – 435.
6. Gao, X. T.. **Structural and Reactivity Properties of Nb-MCM-41: Comparison With That of Highly Dispersed Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts**. *Journal of Catalysis*, 2001. 203(1): p. 18 – 24.
7. Ying, J. Y., C. P. Mehnert e M. S. Wong. **Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials**. *Angewandte Chemie*, 1999. 38(1-2): p. 56-77.
8. Beck, J. S.. **Molecular or supramolecular templating: Defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves**. *Chemical Materials*, 1994. 6: p. 1816 – 1821.

9. Liu, C. J. **Ruthenium Porphyrin Encapsulated in Modified Mesoporous Molecular Sieve MVM-41 for Alkene Oxidation.** Chem. Commun, 1997: p. 65 – 66.
10. Grudzien, R.M., B.E. Grabicka e M. Jaroniec. **Effect of organosilane/polymer ratio on adsorption properties of periodic mesoporous ethane-silica.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007. 300: p. 235 – 244.
11. Nakanishi, T., S. Fukushima, K. Okamoto, M. Suzuki, Y. Matsumura, M.Yokoyama, T. Okano, Y. Sakurai e K. Kataoka. **Development of the polymer micelle carrier system for doxorubicin.** Journal of Control Release, 2001. 74: p. 295 – 302.
12. Parmar, A., K. Singh, A. Bahadur, G. Marangoni e P. Bahadur. **Interaction and solubilization of some phenolic antioxidants in Pluronic® micelles.** Colloids Surface B Biointerfaces, 2011. 86: p. 319 – 326.
13. Zhang, W.-H., L. Zhang, J. Xiu, Z. Shen, Y. Li, P. Ying e C. Li. **Pore size design of ordered mesoporous silicas by controlling micellar properties of triblock copolymer EO20PO70EO20.** Microporous and Mesoporous Materials, 2006. 89: p. 179 –185.
14. Chiappetta, D. A. e A. Sosnik. **Poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide) block copolymer micelles as drug delivery agents: Improved hydrosolubility, stability and bioavailability of drugs.** European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2007. 66: p. 303 – 317.
15. Silva, D. S. da, S. A. Quintela, N. M. P. S. Ricardo e A. S. Araújo. **Caracterização de Materiais Nanoestruturados Modificados Com os Copolímeros P123/F127.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. 17: p. 5479 – 5488.
16. Biz, S. e M. L. Ocelli. **Syntesis and characterization of mesostrucured materials.** Catalysis Reviews, Science and Engineering, 1998. 40: p. 329 – 407.

17. Zhai, S.-R., I. Kim e C.-S. Ha. **Synthesis and characterization of periodic mesoporous organosilicas from bridged organosilanes in the presence of mixed salts**. Journal of Solid State Chemistry 2008. 181: p. 67 – 74.
18. Aivalioti, M., L. Vamvasakis e E. Gidarakos. **BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite**. Journal of Hazardous Materials, 2010. 178(1-3): p. 136 – 143.
19. Raynor, S. A., **A One-Step, Enantioselective Reduction of Ethyl Nicotinate to Ethyl Nipecotinate Using a Constrained, Chiral, Heterogeneous Catalyst**. Chemistry Community, 2000: p. 1925 – 1926.
20. Aeppli, C., M. Berg, T. B. Hofstetter, R. Kipfer e R. P. Schwarzenbach. **Simultaneous quantification of polar and non-polar volatile organic compounds in water samples by direct aqueous injection-gas chromatography/mass spectrometry**. Journal of Chromatography A, 2008. 1181(1-2): p. 116 – 124.
21. Schwarzenbach, R.P., B. I. Escher, K. Fenner, T. B. Hofstetter, C. A. Johnson, U. von Gunte e B. Wehrli. **The challenge of micropollutants in aquatic systems**. Science, 2006. 313: p. 1072 – 1077.
22. Parida, S.K., S. Dash, S. Patel e B.K. Mishra. **Adsorption of organic molecules on silica surface**. Advances in Colloid and Interface Science 2006. 121: p. 77 – 110.
23. Vazamento de petróleo desafia a tecnologia no Golfo do México. 2010 [citado em 18/12/2011]; Disponível em <http://g1.globo.com/mundo/noticia/2010/05/vazamento-de-petroleo-desafia-tecnologia-no-golfo-do-mexico.html>.
24. Dórea, H.S., J. R. L. Bispo, K. A.S. Aragão, B. B. Cunha, S. Navickiene, J. P.H. Alves, L. P.C. Romão e C. A.B. Garcia. **Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil**. Microchemical Journal, 2006. 85: p. 234 – 238.

25. Lima, R. M. G. de., G. R. da S. Wildhagen e J. W. S. D. da Cunha. **Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita.** Química Nova, 2008. 31(05): p. 1237 – 1242.
26. Altare, C. R., R. S. Bowman, L. E. Katz, K. A. Kinney e E. J. Sullivan. **Regeneration and long-term stability of surfactant-modified zeolite for removal of volatile organic compounds from produced water.** Microporous and Mesoporous Materials, 2007. 105(3): p. 305 – 316.
27. Mater, L., R.M. Sperb, L.A.S. Madureira, A.P. Rosin, A.X.R. Correa e C.M. Radetski. **Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil.** Journal of Hazardous Materials B, 2006. 136: p. 967 - 971.
28. Ren, X., C. Chen, M. Nagatsu e X. Wang. **Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review.** Chemical Engineering Journal, 2011. 170(2-3): p. 395-410.
29. Yu, F. J. Ma, and Y. Wu. **Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions.** Journal of Hazardous Materials, 2011. 192(3): p. 1370-1379.
30. Franco, I. Chairez, T. Poznyak e A. Poznyak. **BTEX decomposition by ozone in gaseous phase.** Journal of Environmental Management, 2011(0).
31. Aranda, E., E. Marco-Urrea, G. Caminal, M. E. Arias, I. García-Romera e F. Guillén. **Advanced oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX) by Trametes versicolor.** Journal of Hazardous Materials, 2010. 181(1 - 3): p. 181 - 186.
32. García-Peña, I., I. Ortiz, S. Hernández e S. Revah. **Biofiltration of BTEX by the fungus Paecilomyces variotii.** International Biodeterioration & Biodegradation, 2008. 62(4): p. 442 - 447.

33. Mazzeo, D. E. C., C. E. Levy, D. de F. de Angelis e M. A. Marin-Morales. **BTEX biodegradation by bacteria from effluents of petroleum refinery.** Science of The Total Environment, 2010. 408(20): p. 4334 - 4340.
34. Cunha, C. D. da e S. G. F. Leito. **Gasoline Biodegradation in different soil microcosms.** Brazilian Journal of Microbiology, 2000. 31: p. 45-49.
35. Sanemasa, M. Araki, T. Deguchi e J. Nagai. **Solubility measurements of benzene and the alkylbenzenes in water by making solute vapor.** Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1982. 53(1054 - 1062).
36. Finizio, A. e A. D. Guardo. **Estimating temperature dependence of solubility and octanol-water partition coefficient for organic compounds using RP - HPLC.** Chemosphere, 2001. 45: p. 1063 - 1070.
37. Mohammed, R. I. Allayla e G. F. Nakhla. **Modeling Transport and Biodegradation of BTX Compounds in Saturated Sandy Soil.** Journal of Hazardous Materials, 1997. 54: p. 155 - 174.
38. Costura, R. K. e P. J. J. Alvarez. **Expression and longevity of toluene dioxygenase in Pseudomonas putida F1 induced at different dissolved oxygen concentrations.** Water Research 2000. 34(11): p. 3014 - 3018.
39. Tiburtius, E. R. L., e P. Peralta-Zamora. **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados.** Química Nova, 2004. 27(03): p. 441 - 446.
40. NIOSH. **Criteria for a Recommended Standard: Occupational Exposure to Benzene.** U. S. A Department of Health and Education and Welfare, Editors. 1974, Public Health Service.
41. Shepson, P. B., T. E. Kleindienst, E. O. Edney, G. R. Namie, J. H. Pittman, L. T. Cupitt, e L. D. Claxton. **The mutagenic activity of irradiated toluene/NO<sub>x</sub>/H<sub>2</sub>O/Air mixtures.** Environment Science and Technology 1985. 19: p. 249.

42. FUNASA. **Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade**. Ministério da Saúde, Editor. 2001. Vigilância Ambiental em Saúde.
43. NIOSH. **Toxicological profile for tolueno**. U. S. A Department of Health and Human Services. 2000.
44. NIOSH. **Occupation health guidelines for tolueno**. U. S. A Department of Health and Human Services. 1978.
45. Gomes, P. S., M. Minceva e A. E. Rodrigues. **Simulated moving bed technology: old and new**. Adsorption, 2006. 12: p. 375 - 392.
46. Atkins, P. W. **Físico - Química**, LTC, Editor. 1997: Rio de Janeiro. p. 106.
47. Lee, S. H. e J. W. Yang. **Removal of Copper in Aqueous Solution by Apple Wastes**. Separation Science Technology, 1997. 32(8).
48. Fulazzaky, M. A. **Determining the resistance of mass transfer for adsorption of the surfactants onto granular activated carbons from hydrodynamic column**. Chemical Engineering Journal, 2011. 166: p. 832 – 840.
49. Dotto, G. L., Vieira, M. L. G., J. O. Gonçalves e L. A. de A. Pinto. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica**. Química Nova, 2011(00). p. 1 - 7.
50. Carpiné, D., **Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna**. Tecnologia de Alimentos. 2011. Universidade Federal do Paraná. p. 115.
51. Yang, X. e B. Al-Duri. **Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon**. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. 287: p. 25 - 34.

52. Cooney, D.O., **Adsorption design for wastewater treatment** Lewis Publishers, 1999. London: England.
53. Febrianto, J., A. N. Kosasig, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati e S. Ismadji. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies.** Journal of Hazardous Materials, 2009. 162: p. 616 – 645.
54. Redlich, O. e D. L. Peterson. **A useful adsorption isotherm.** Journal Chemistry and Physics, 1959. 63: p.1024 – 1024.
55. Wibowo, N., L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan e S. Ismadji. **Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption.** Journal of Hazardous Materials, 2007. 146: p. 237 – 242.
56. Sheng, G. D., D. D. Shao, X. M. Ren, X. Q. Wang, J. X. Li, Y. X. Chen e X. K. Wang. **Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes.** Journal of Hazardous Materials, 2010. 178(1-3): p. 505 – 516.
57. Monier, M., D. M. Ayad, Y. Wey e A. A. Sarhan. **Adsorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin.** Journal of Hazardous Materials, 2010. 177: p. 962 – 970.
58. Sousa, F.W., A. G. Oliveira, J. P. Ribeiro, M. F. Rosa, D. Keukeleire e R. F. do Nascimento. **Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology.** Journal of Environmental Management, 2010: p. 1 – 7.
59. Bu, J., G. Loh, C. G. Gwie, S. Dewiyanti, M. Tasrif e A. Borgna. **Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons.** Chemical Engineering Journal, 2011. 166: p. 207 – 217.

60. Moraes, C.C., M. A. Mazutti, M. I. Rodrigues, F. M. Filho e S. J. Kalil. **Mathematical modeling and simulation of inulinase adsorption in expanded bed column.** Journal of Chromatography A, 2009. 1216: p. 4395 – 4401.
61. Zhang, W., H. Yana, H. Li, Z. Jiang, L. Dong, X. Kan, H. Yang, A. Li e R. Cheng. **Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies.** Chemical Engineering Journal, 2011. 168: p. 1120 – 1127.
62. Jesus, A. M. D., L. P. C. Romão, B. R. Araújo, A. S. Costa e J. J. Marques. **Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes.** Desalination, 2011. 274: p. 13 – 21.
63. Qiao, S. Z., C. Z. Yu, Q. H. Hu, Y. G. Jin, X. F. Zhou, X. S. Zhao e G. Q. Lu. **Control of ordered structure and morphology of large-pore periodic mesoporous organosilicas by inorganic salt.** Microporous and Mesoporous Materials, 2006. 91: p. 59 – 69.
64. Sousa, F. W. de. **Estimativa da exposição e risco de câncer a compostos carbonílicos e BTEX em postos de gasolina na cidade de Fortaleza – Ce.** Departamento de Engenharia Civil e Saneamento Ambiental. 2011, Universidade Federal do Ceará: Fortaleza. p. 212.
65. Serra, E., E. Díez, I. Díaz e R. M. Blanco. **A comparative study of periodic mesoporous organosilica and different hydrophobic mesoporous silicas for lipase immobilization.** Microporous and Mesoporous Materials, 2010. 132(3): p. 487 – 493.
66. Coutinho, D., C. Xiong e K. J. B. Junior. **Mesoporous benzene silica functionalized with various amine groups.** Microporous and Mesoporous Materials 2008. 108: p. 86 – 94.
67. Zhai, S.-R., S. S. Park, M. Park, M. H. Ullah, and C.-S. Ha. **Role of inorganic salts in the formation of ordered periodic mesoporous organosilicas (PMOs) without extra acids.** Microporous and Mesoporous Materials 2007: p. 1 – 8.



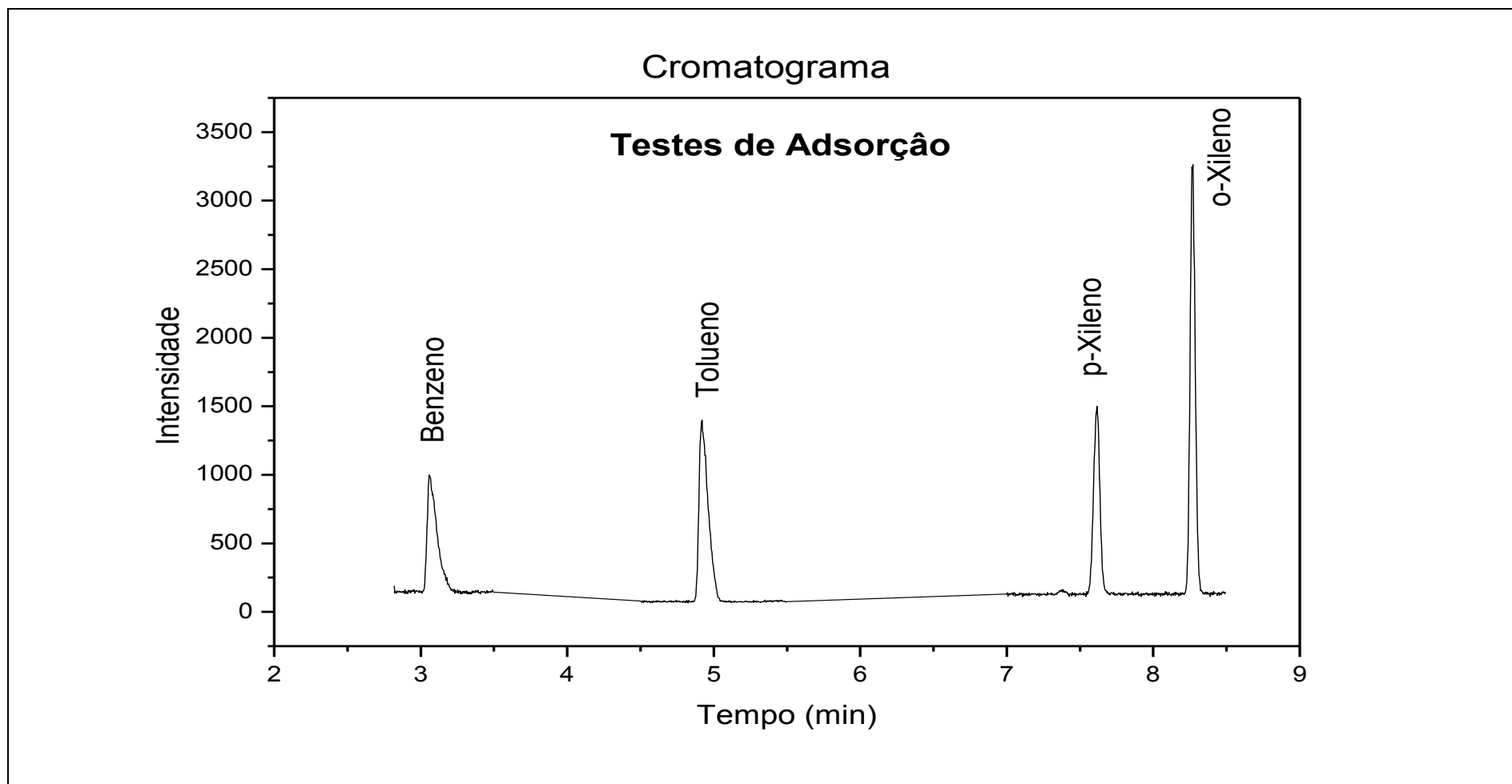
68. Na, W., Q. Wei, J.-N. Lan, Z.-R. Nie, H. Sun, and Q.-Y. Li. **Effective immobilization of enzyme in glycidoxypropyl-functionalized periodic mesoporous organosilicas (PMOs)**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010. 134(1-3): p. 72 – 78.
69. Kang, C., J. Huang, W. He, and F. Zhang. **Periodic mesoporous silica-immobilized palladium(II) complex as an effective and reusable catalyst for water-medium carbon-carbon coupling reactions**. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2010. 695(1): p. 120 – 127.
70. Wang, X.-m., X.-z. Du, C.-l. Li, and X. Cao. **Direct synthesis and characterization of phenyl-functionalized SBA-15**. *Applied Surface Science* 2008. 254 p. 3753 – 3757.
71. Bermudez, V. M. **Effect of Humidity on the Interaction of Dimethyl Methylphosphonate (DMMP) Vapor with SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surfaces, Studied Using Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy**. *Langmuir Article*, 2010. 26(23): p. 18144 – 18154.
72. Park, M., S. S. Park, M. Selvaraj, D. Zhao e C.-S. Ha. **Hydrophobic mesoporous materials for immobilization of enzymes**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. 124(1-3): p. 76 – 83.
73. Garrone, E. e P. Uglierigo. **Silanol as a Model for the Free Hydroxyl of Amorphous Silica: Non-Empirical Calculations of the Vibrational Features of H<sub>3</sub>SiOH**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1989(48): p 405 – 413.
74. Patel, D.B., S. Singh, e R. Bandyopadhyaya. **Enrichment of benzene from benzene–water mixture by adsorption in silylated mesoporous silica**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. 137: p. 49 – 55.
75. Wu, H.-Y., C.-H. Liao, Y.-C. Pan, C.-L. Yeh e H.-M. Kao. **Synthesis and characterization of cubic thiol-functionalized periodic mesoporous organosilicas as effective mercury ion adsorbents**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. 119(1-3): p. 109 – 116.

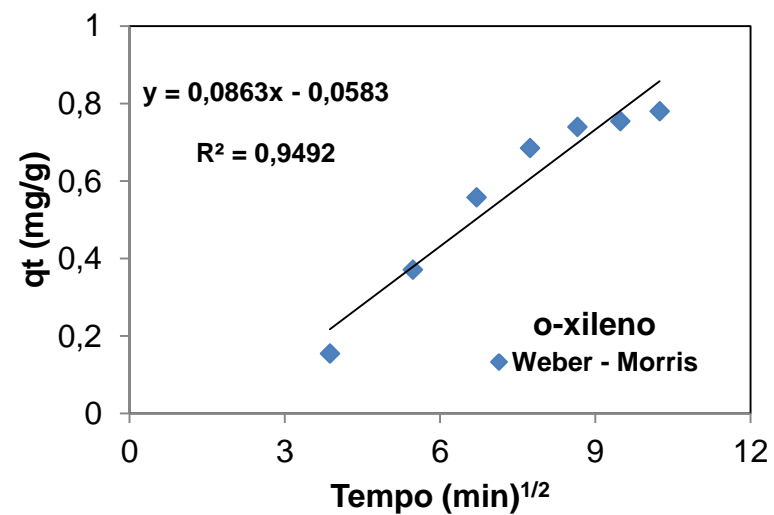
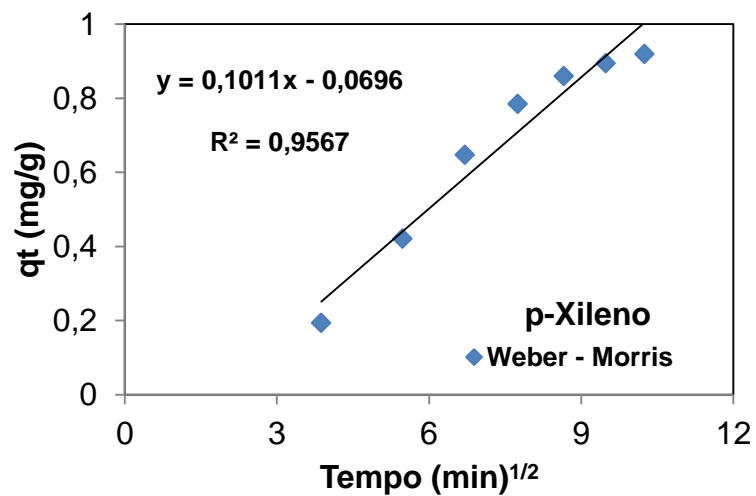
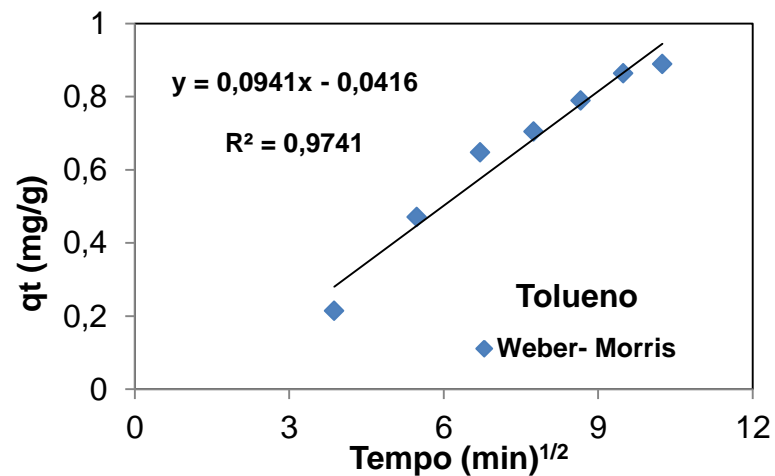
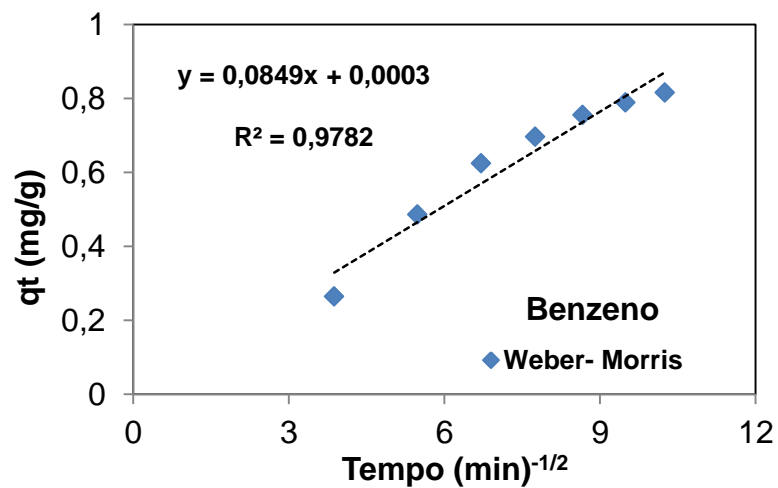
76. Donohue, M. D. and G. L. Aranovich. **Adsorption hysteresis in porous solids**. Journal of colloid and interface science, 1998(205): p. 121–130
77. Paim, L. L. **Preparação, Caracterização e Aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel**. Departamento de Física e Química. 2007, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira: Ilha Solteira. p. 116.
78. Melde, B. J., B. J. Johnson, M. A. Dinderman e J. R. Deschamps. **Macroporous periodic mesoporous organosilicas with diethylbenzene bridging groups**. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. 130(1-3): p. 180 – 188.
79. Johnson, B. J., B. J. Melde, P. T. Charles, M. A. Dinderman, A. P. Malanoski, I. A. Leska e S. B. Qadri. **Macroporous silica for concentration of nitroenergetic targets**. Talanta, 2010. 81(4-5): p. 1454 – 1460.
80. Barret, E. P., L. Joyner e P. P. Halenda. **The determination of pore volume and area distributions in porous substances**. Computations from nitrogen isotherms. American Chemical Society, 1951. 73(1): p. 373 – 380.
81. Marsmann, H.. **<sup>29</sup>Si NMR spectroscopy results: Basic principle and progress**. 1981, New York: Springer-Verlag. 65 – 235.
82. Martinez, U. e G. Pacchioni. **Interaction of CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> with mesoporous organosilica: Periodic DFT calculations with dispersion corrections**. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. 129(1-2): p. 62 – 67.
83. Cho, E.-B. e D. Kim. **Multifunctional periodic mesoporous organosilicas prepared with block copolymer: Composition effect on morphology**. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. 113(13): p. 530 – 537.
84. Baccile, N. e F. Babonneau. **Organo-modified mesoporous silicas for organic pollutant removal in water: Solid-state NMR study of the organic/silica interactions**. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. 110: p. 534 – 542.

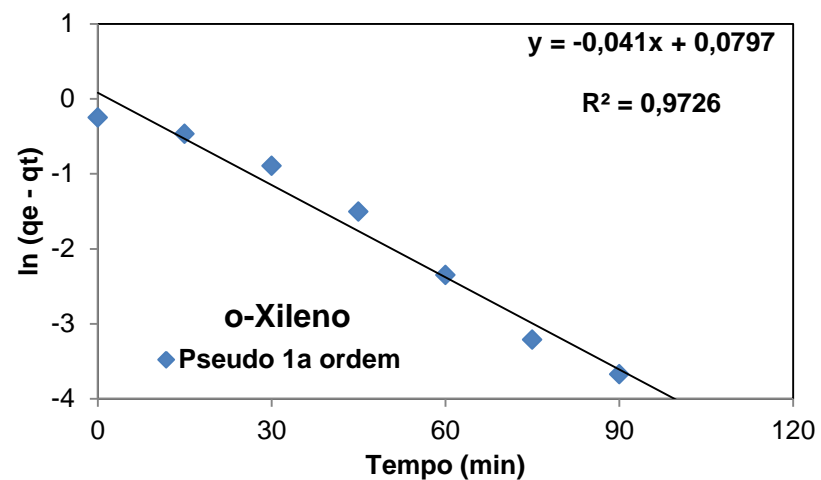
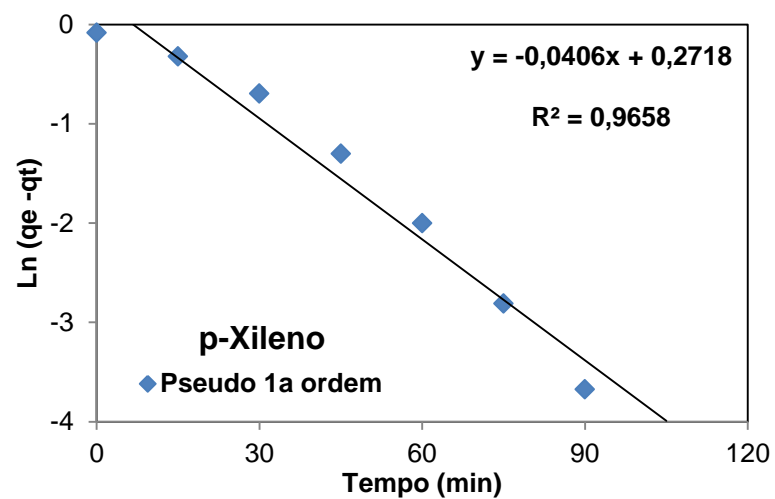
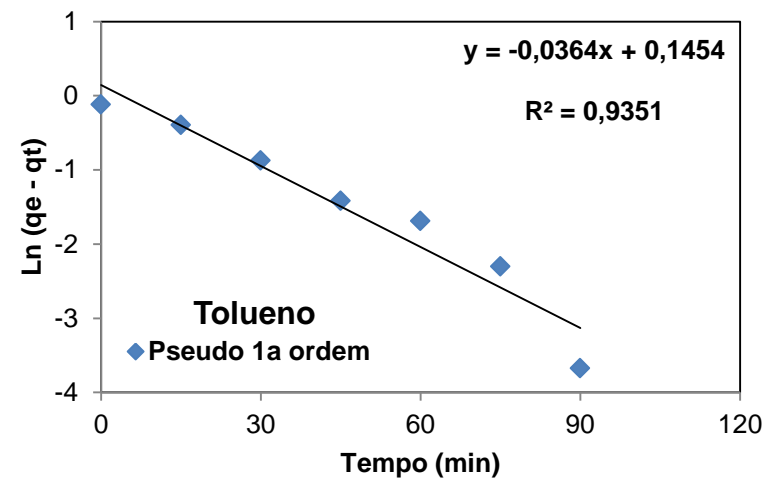
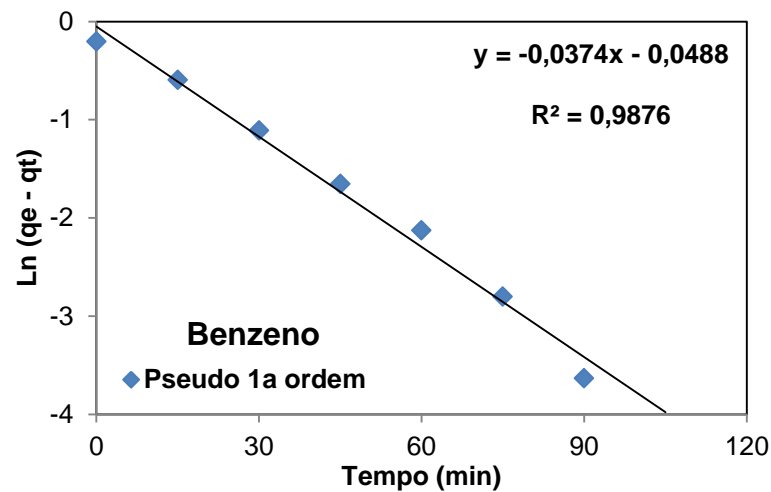
85. Antonio, P., K. Lha e M. E. V. Suárez-Iha. **Kinetic modeling of adsorption of di-2-pyridylketone salicyloylhydrazone on silica gel**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. 307(1): p. 24 – 28.
86. Aivalioti, M., L. Vamvasaki, e E. Gidarakos. **BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite**. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 178(1-3): p. 136 – 143.
87. Han, R., J. Zhang, P. Han, Y. Wang, Z. Zhao e M. Tang. **Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite**. *Chemical Engineering Journal*, 2009. 145(3): p. 496 – 504.
88. Coasne, B., C. Alba-Simionesco, F. Audonnet, G. Dosseh e K. E. Gubbins. **Molecular simulation of the adsorption and structure of benzene confined in mesoporous silicas**. *Adsorption*, 2007: p. 1 – 6.
89. Nourmoradi, H., Nikaeen, M. e M. Khiadani. **Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study**. *Chemical Engineering Journal*, 2012. 191(0): p. 341 – 348.
90. Costa, A. S., L. P. C. Romão, B. R. Araújo, S. C. O. Lucas, S. T. A. Maciel, A. Wisniewski Jr e M. R. Alexandre. **Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass**. *Bioresource Technology*, 2011(0).
91. Azizian, S.. **A novel and simple method for finding the heterogeneity of adsorbents on the basis of adsorption kinetic data**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006. 302(1): p. 76 – 81.
92. Kumar, P. S., S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi e S. Sivanesan. **Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions**. *Desalination*, 2010. 261: p. 52 – 60.

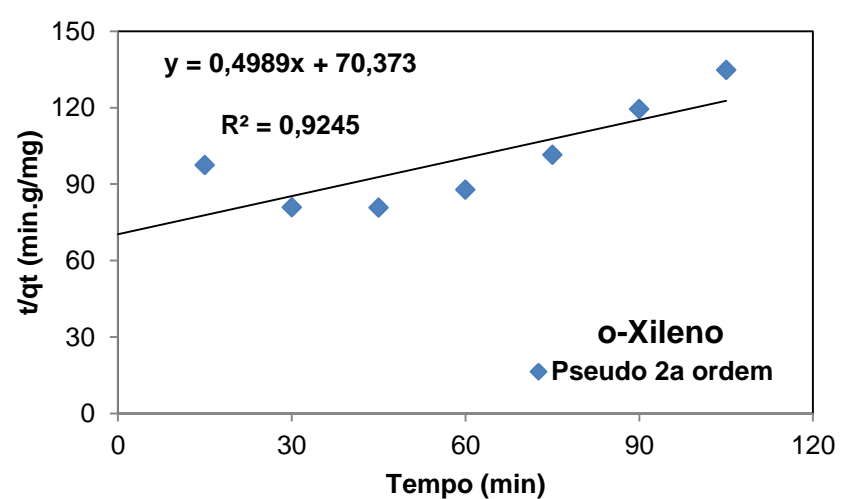
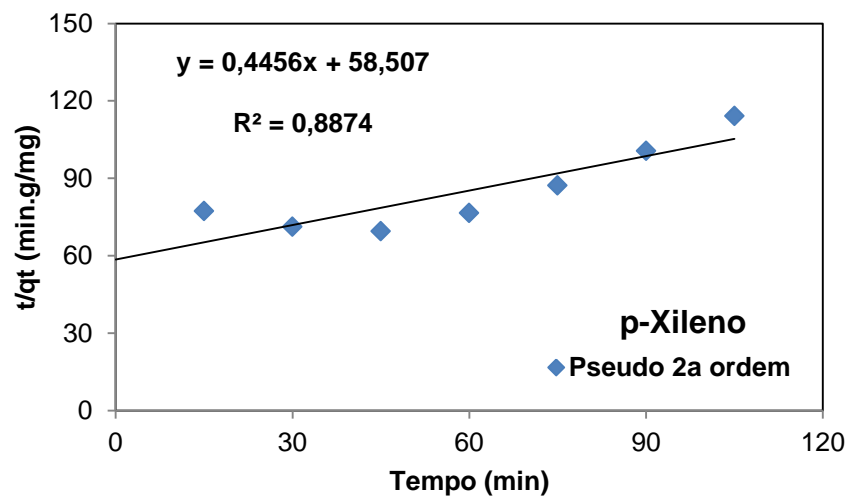
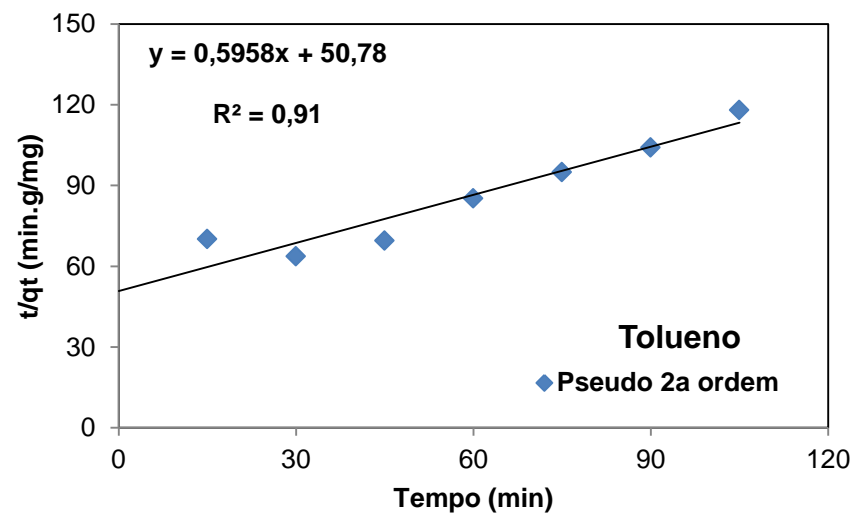
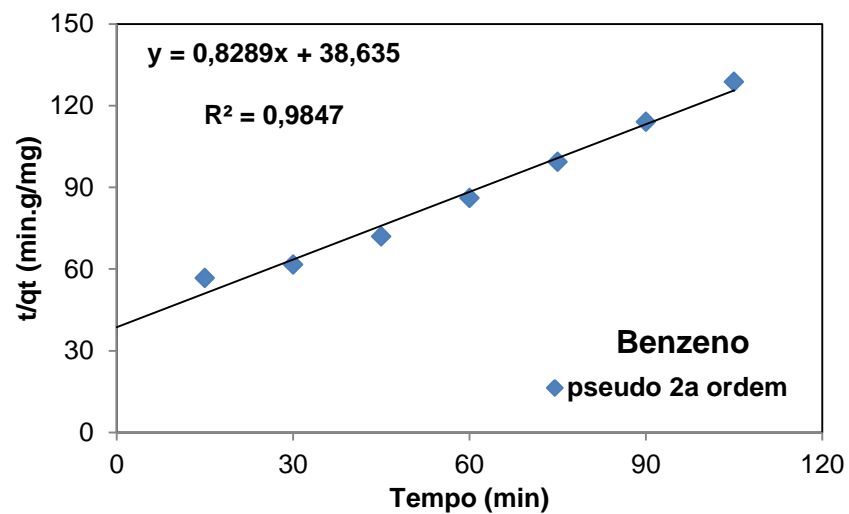
93. Daifullah, A. A. M., B. S. Girgis. **Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. **214**(1 - 3): p. 181-193
94. Su, F., C. Lu e S. Hu. **Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. 353(1): p. 83 – 91.
95. Skoog, West, Holler e Crouch. **Fundamentos de Química Analítica**. 8a ed: Editora Thomson. 136.

## 1 6 ANEXO A – CROMATOGRAMA DOS COMPOSTOS

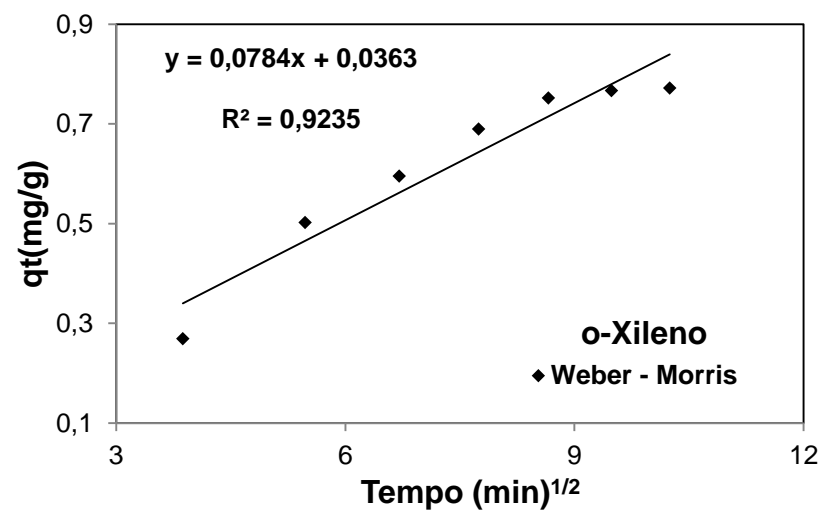
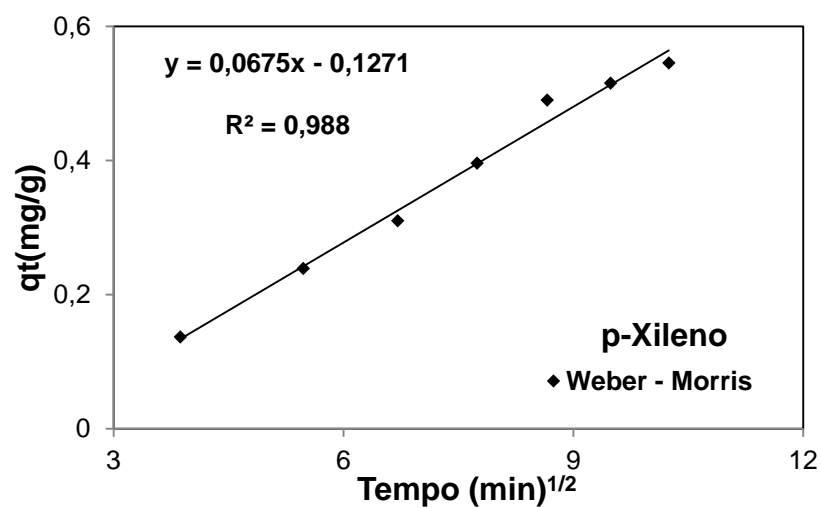
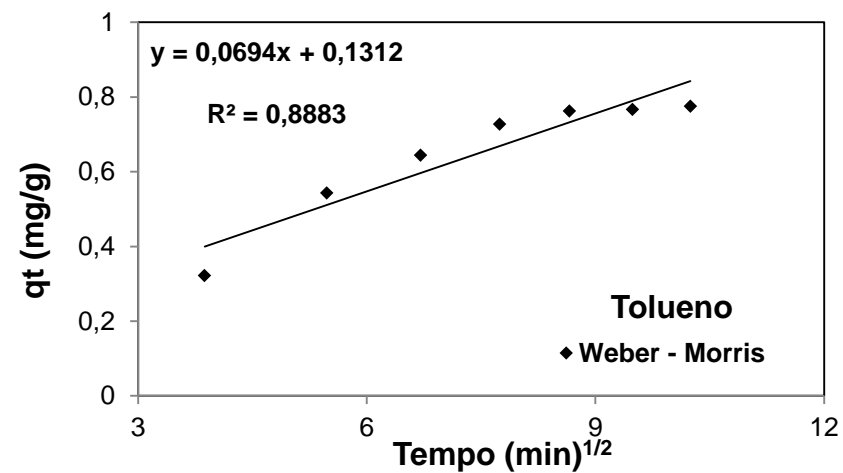
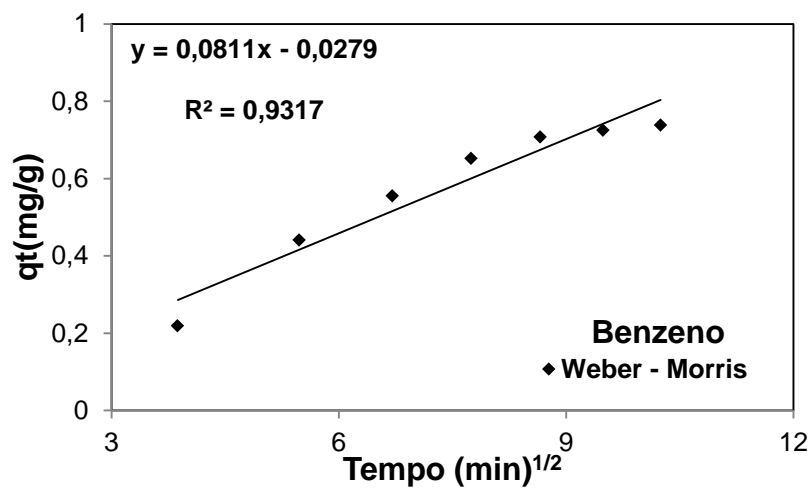


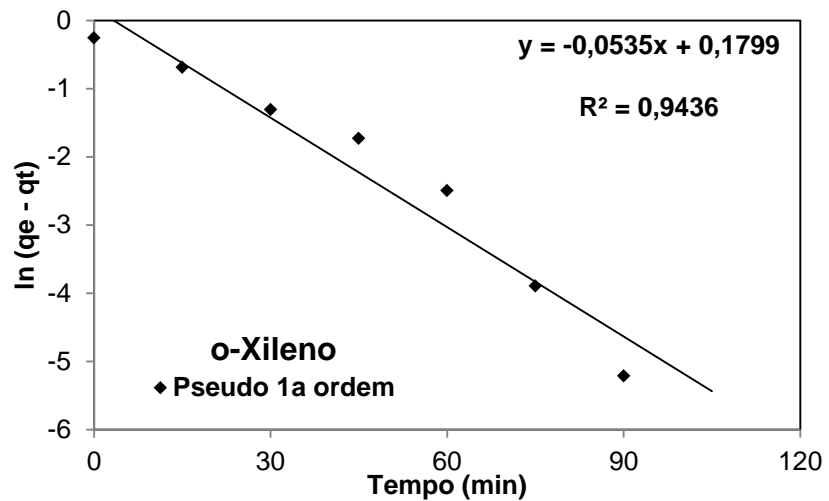
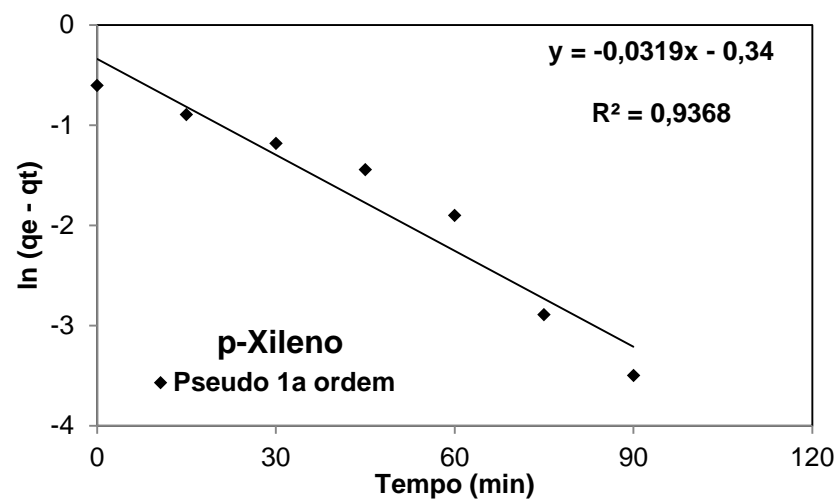
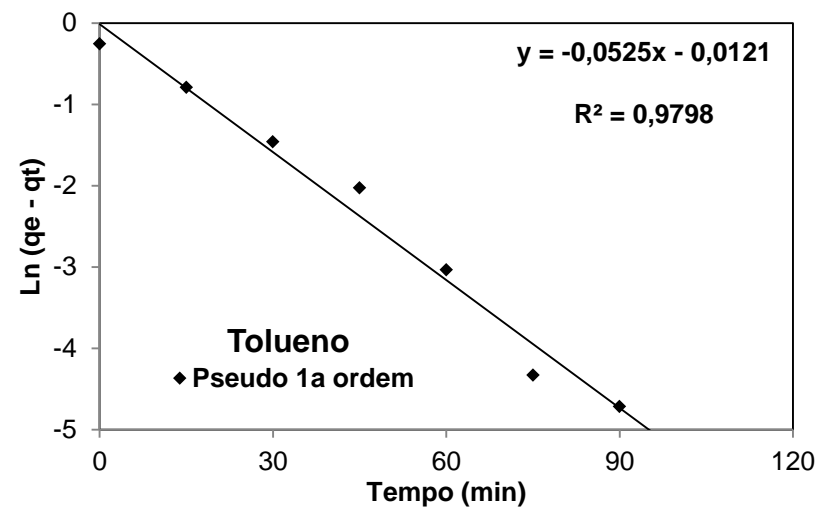
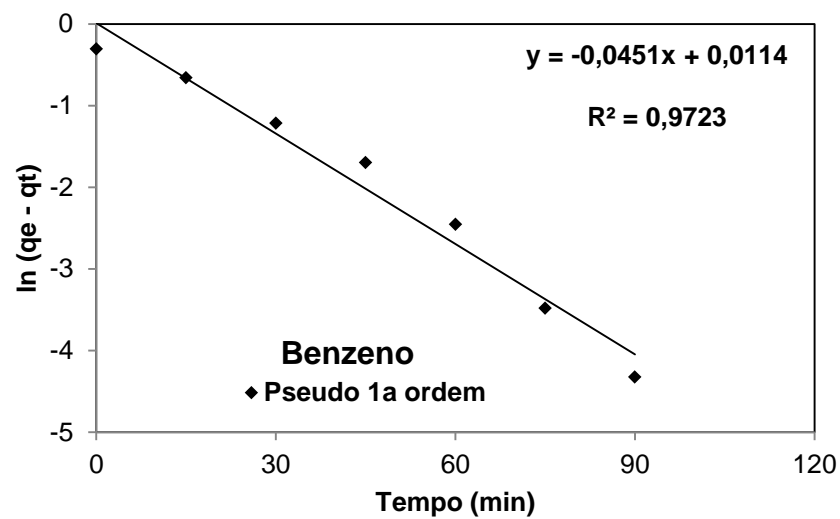
1 7 ANEXO B – REGRESSÃO CINÉTICAS DE WEBER – MORRIS (PMO<sub>0.6</sub>)

1 8 ANEXO C – REGRESSÃO CINÉTICA DE PSEUDO 1ª ORDEM (PMO<sub>0,6</sub>)

1 9 ANEXO D – REGRESSÃO CINÉTICA DE PSEUDO 2ª ORDEM (PMO<sub>0,6</sub>)



1 10 ANEXO E – REGRESSÃO CINÉTICA DE WEBER - MORRIS (PMO<sub>1.0</sub>)

1 11 ANEXO F – REGRESSÃO CINÉTICA DE PSEUDO 1ª ORDEM (PMO<sub>1.0</sub>)

1 12 ANEXO G – REGRESSÃO CINÉTICA DE PSEUDO 2ª ORDEM (PMO<sub>1.0</sub>)