

Universidade Federal De Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Samara Ben Berg Bomjardim Bahia

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE ESTRATÉGIAS DE REMOÇÃO  
DE ORGANOFOSFORADOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO  
SÍLICAS POROSAS E POLICLORETO DE VINILA**

**Belo Horizonte  
2020**

**UFMG/ICEX/DQ. 1419**

**T. 650**

**Samara Ben Berg Bomjardim Bahia**

**Estudo e desenvolvimento de estratégias de remoção de organofosforados  
de soluções aquosas utilizando sílicas porosas e policloreto de vinila**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Orientador: Tiago Antônio da Silva Brandão

Coorientador: Maria Helena Araujo

**Belo Horizonte**

**2020**

Ficha Catalográfica

B151e Bahia, Samara Ben Berg Bomjardim  
2020 Estudo e desenvolvimento de estratégias de remoção  
T de organofosforados de soluções aquosas utilizando  
sílicas porosas e policloreto de vinila [manuscrito] /  
Samara Ben Berg Bomjardim Bahia. 2020.  
188 f. : il.

Orientador: Tiago Antônio da Silva Brandão.  
Coorientadora: Maria Helena Araujo.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Inovação Tecnológica e Biofarmacêutica.  
Inclui bibliografia.

1. Compostos organofosforados - Teses. 2. Hidrólise  
- Teses. 3. Adsorção - Teses. 4. Sílica - Teses. 5.  
Cloreto de vinila - Teses. 6. Silicatos - Teses. 7.  
Plásticos - Teses. 8. Águas residuais - Purificação -  
Remoção de fosfato - Teses. I. Brandão, Tiago Antônio  
da Silva, Orientador. II. Araujo, Maria Helena,  
Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



**"Estudo e Desenvolvimento de Estratégias de Remoção de Organofosforados de Soluções Aquosas Utilizando Sílicas Porosas e Policloreto de Vinila"**

**Samara Ben Berg Bomjardim Bahia**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Tiago Antônio da Silva Brandão - Orientador  
UFMG

Profa. Maria Helena de Araujo - Coorientadora  
UFMG

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos  
UFMG

Prof. Rodrigo Lassarote Lavall  
UFMG

Profa. Célia Machado Ronconi  
UFF

Prof. Elisa Souza Orth  
UFPR

Belo Horizonte, 11 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Nicolau dos Santos, Professor do Magistério Superior**, em 11/11/2020, às 19:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tiago Antonio da Silva Brandao, Professor do Magistério Superior**, em 11/11/2020, às 21:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elisa Souza Orth, Usuário Externo**, em 12/11/2020, às 13:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Helena de Araujo, Membro de comissão**, em 12/11/2020, às 19:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Célia Machado Ronconi, Usuário Externo**, em 13/11/2020, às 01:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Lassarote Lavall, Professor do Magistério Superior**, em 13/11/2020, às 09:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0354388** e o código CRC **AE2FC8F5**.

## *Agradecimentos*

Desde já é necessário informar que tenho MUITAS pessoas para agradecer; ao leitor, peço paciência.

Inicialmente, gostaria de agradecer à minha família, a meus pais Arlene e Rosemberg por valorizarem a educação, ao meu irmão Adriel e minha tia Tamara por todo apoio. E principalmente por perdoarem a minha ausência constante nos últimos 11 anos.

Gostaria de agradecer aos professores que influenciaram a minha escolha à academia: Suzimone de Jesus Correia, Valfredo L. Azevedo, Rosane Moura Aguiar e Djalma Menezes, por serem excelentes profissionais e exemplos de que representatividade importa.

Aos meus amigos e colegas de UFMG, Isabel, Lucas, Gabrielli, Geane, Stefanya, Italo, Nayara, Wallace, Rafael, Breno, Igor, Matheus, Milena e Paulo Henrique.

Aos meus amigos e colegas do Grutam, em especial, Vitor, Iza, Tatiana, Deise, Luisa, Natália, Rubens, Ully, Marcelo, Rayane, Vivian e Clayton.

Aos meus companheiros e amigos de laboratório MacroMol que sempre me apoiaram em meus altos e baixos, Thaís, Diego, Mozart, Verônica, Yan, Brunno. À Júlia pela amizade e importante ajuda na obtenção dos dados da seção 2 dos resultados e discussão. Em especial, gostaria de agradecer aos meus amigos: Phillipe, a quem gosto de imaginar como “filho” acadêmico; Aline pelo companheirismo e por nossas conversas a floradas sobre a *psique* humana; e Raquel por todas nossas conversas sobre a vida, e por nossos brindes.

Aos meus professores e amigos de laboratório: Adolfo H. Moraes, Tiago Brandão, Denize Favaro e Amanda Miranda por nossas conversas complexas e divertidas entre muitas xícaras de café.

Aos meus amigos Sara Silveira e Alexandre Bertolli, pela amizade e confiança; terei sempre o prazer de dizer que conheço e sou amiga destes profissionais incríveis e competentes.

As minhas amigas Francielly (UFSC) e Mayara (UFAL), que mesmo distantes, estiveram sempre dispostas a ouvir, compartilhar e dividir comigo suas experiências do doutorado.

Aos amigos que primeiro conheci na UFMG, dos quais sou a última a se despedir daqui, fico feliz em finalmente encerrar este ciclo, Ane Francielly, Wilgner, Mariana, Gilvan, Angel, Isabel, Gama, Roberta, Gesiane e Gabriel.

À Carlos A. Amaya pela companhia, paciência e amor nesses últimos anos.

À minha amiga-irmã Ana Araújo, agradeço a amizade e alegria. Não conheço ninguém que pudesse ser uma companheira melhor nessa jornada de graduação, mestrado e doutorado. Te amo.

A todos funcionários do departamento de química, em especial Mirra, Vladimir e Anderson.

Às funcionárias da limpeza pela paciência e compressão com o eventual caos do lab 276.

Aos funcionários da portaria, em especial o Sr. Luís, pelo cuidado e atenção, especialmente, nos domingos no DQ.

Aos professores do departamento de química, em especial Clésia, Ana Paula, Rose, Rossi e William.

A Mari, professora, orientadora e amiga, por ser sensata e a pessoa mais inteligente emocionalmente que conheço.

Ao professor e orientador Tiago A. S. Brandão, por sempre estar disposto a ensinar, pela paciência e especialmente por ser um profissional ético.

As agências de fomento: CNPq pela bolsa concedida, à CAPES, e a Fapemig.

À UFMG.

*“Presentemente eu posso me considerar um sujeito de sorte  
Porque apesar de muito moço, me sinto são e salvo e forte  
E tenho comigo pensado, Deus é brasileiro e anda do meu lado  
E assim já não posso sofrer no ano passado  
Tenho sangrado demais, tenho chorado pra cachorro  
Ano passado eu morri, mas esse ano eu não morro”*  
Belchior

*“Andá com fé eu vou  
Que a fé não costuma faiá”*  
Gilberto Gil



## Resumo

Este trabalho aborda o uso de silicatos e plásticos na remoção de organofosforados de soluções aquosas. Os estudos dividem-se em três partes: 1. estudo cinético da reação de hidrólise de organofosforados por sílicas porosas não-funcionalizadas; 2. aplicação de uma SBA-15 amino-funcionalizada coordenada com íons lantanídeos para a catálise da hidrólise do *bis*(2,4-dinitrofenil)fosfato; e, 3. estudo cinético da adsorção de etil paraoxon (POx) em tubo flexível de PVC. Na primeira parte, avaliou-se a capacidade das sílicas porosas MCM-41, SBA-15 e SiO<sub>2</sub> em catalisar a hidrólise de di- e monoésteres de fosfato. Efeitos catalíticos superiores a 7000 vezes foram observados para a hidrólise de *bis*(4-nitrofenil)fosfato na presença dos materiais calcinados. Tais efeitos foram suplementados mediante um aumento súbito de velocidade, que foi consequência da hidratação e hidroxilação da superfície da sílica. As reações de hidrólise ocorrem *via* um mecanismo S<sub>N</sub>2(P), onde grupos silanóis são catalisadores ácido-geral na estabilização do grupo abandonador, enquanto grupos silóxido agem como catalisadores base-geral na ativação da molécula de água nucleofílica. Na segunda parte, sílicas mesoporosas do tipo SBA-15, funcionalizadas com grupos orgânicos amino/amônio e coordenadas com íons La(III) e Ce(III), foram utilizadas para a catálise da reação de hidrólise de BDNPP. Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas, apresentando um grau de funcionalização de 13% (m/m) e a coordenação de 0,5 a 1,5 % (m/m) dos lantanídeos. Fatores catalíticos entre 7-14 vezes para a hidrólise de BDNPP foram observados com esses materiais e a hidratação do material aumentou tais fatores para 66-95 vezes em relação à hidrólise espontânea. A adição de 0,1 M de peróxido de hidrogênio suplementou o estágio lento da reação e um fator catalítico de 63 vezes foi determinado. Esses estudos mostraram que esses materiais apresentam potencial para futuro desenvolvimento. Por fim, na terceira parte deste trabalho, avaliou-se a capacidade e a cinética de adsorção do paraoxon etílico (POx) por tubos flexíveis de PVC. A cinética de adsorção foi analisada usando modelos fenomenológicos e a análise de adsorção-dessorção de Langmuir (LAD). A cinética de adsorção seguiu um regime de difusão, no qual a adsorção do substrato da superfície externa do plástico para o seu interior foi limitada em todas as concentrações de POx. O progresso de adsorção dependeu de vários estágios, a velocidade de adsorção apresentou uma dependência hiperbólica descendente em relação ao aumento das concentrações iniciais de POx, sendo proporcional aos coeficientes de difusão estimados numericamente usando a análise LAD. Além disso, a adsorção exibiu uma dependência temporal de acordo com o modelo tipo-fractal de Vermeulen. As observações foram consistentes com um processo de adsorção dificultado pelo próprio adsorvato. Os materiais de sílica, independente do arcabouço estrutural, demonstraram ser excepcionalmente eficientes na catálise após a hidratação e a hidroxilação. Por sua vez, a adsorção de POx pelos tubos de PVC permitiu entender as consequências do processo de sorção e da aplicação desses materiais, tão importantes na agricultura e demais atividades humanas.

**Palavras-chave:** Paraoxon, hidrólise, adsorção, remediação e mecanismo.

## ***Abstract***

This work addresses the use of silicates and plastics in the removal of organophosphates from aqueous solutions. The studies were divided into three parts: 1. kinetic study of the hydrolysis of organophosphates by non-functionalized porous silica materials; 2. application of an amino-functionalized SBA-15 coordinated with lanthanide ions to catalyze the hydrolysis of *bis*(2,4-dinitrophenyl)phosphate; and, 3. kinetic study of ethyl paraoxon (POx) adsorption onto a flexible PVC tube. In the first part, the capacity of the porous silicas MCM-41, SBA-15, and SiO<sub>2</sub> to catalyze the hydrolysis of di- and mono- phosphate esters was evaluated. Catalytic effects greater than 7000 times were observed for the hydrolysis of *bis*(4-nitrophenyl)phosphate in the presence of the materials. Such effects were supplemented by a sudden increase in speed, which was consequence of the hydration and hydroxylation of the silica surface. Hydrolysis reactions occur via an S<sub>N</sub>2(P) mechanism, in which silanol groups are acid-general catalysts stabilizing the leaving group whereas siloxide groups act as general-base catalysts in the activation of the nucleophilic water molecule. In the second part, SBA-15 type mesoporous silicas, functionalized with organic amino/ammonium groups and coordinated with La(III) and Ce(III) ions, were used to catalyze BDNPP hydrolysis. The materials were characterized by different techniques, showing a degree of functionalization of 13% (w/w) and coordination of 0.5 to 1.5% (w/w) of the lanthanides. Catalytic factors between 7 and 14-fold for BDNPP hydrolysis were observed with these materials and the hydration of the materials increased these factors from 66 to 95-fold in relation to the spontaneous hydrolysis. The addition of 0.1 M hydrogen peroxide supplemented the slow reaction stage and a catalytic factor of 63-fold was determined. These studies showed that these materials have potential for future development and applications. Finally, in the third part of this work, the capacity and kinetics for the adsorption of ethyl paraoxon (POx) by flexible PVC tubes were evaluated. The adsorption kinetics was analyzed using phenomenological models and the Langmuir adsorption-desorption (LAD) analysis. The adsorption kinetics followed a diffusion regime, in which the adsorption of the substrate from the external surface of the plastic to its interior was limited in all POx concentrations. The adsorption progress depended of several stages, the adsorption rate showed a descending hyperbolic dependence in relation to the increase of the initial POx concentration, being proportional to the diffusion coefficients estimated numerically using the LAD analysis. In addition, the adsorption exhibited a temporal dependence according to the Vermeulen's fractal-type model. The observations were consistent with an adsorption process hindered by the adsorbate itself. Despite of different structural framework, the silica materials were exceptionally efficient in catalysis after hydration and hydroxylation. Moreover, the adsorption of POx onto PVC tubes allowed to understand the consequences of the sorption process and the application of these materials, highly important in agriculture and other human activities.

**Key-words:** Paraoxon, hydrolysis, adsorption, remediation, and mechanism.

## Lista de figuras

Figura 1. Derivados do ácido fosfórico. Estrutura geral do Monoéster, do Diéster e do Triéster. ....	28
Figura 2. Formas do monoéster dependentes do pH. Estrutura geral do monoéster neutro, monoânion e diânion. ....	28
Figura 3. Fosfodiésteres <i>in vivo</i> . Diéster de fosfato no intercalamento das pentoses ligadas às bases nitrogenadas adenosina e timina no DNA. ....	29
Figura 4. Estruturas de alguns organofosforados. Pesticidas: paraoxon, paration, clorpirifós e diazinon; Armas de guerra: Tabun, Sarin GB e Soman GD. ....	30
Figura 5. Reação geral de clivagem de ésteres de fosfato por nucleófilos. ....	30
Figura 6. Diésteres de fosfato comumente empregados em estudos cinéticos: Bis(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP) e bis(4-nitrofenil)fosfato (BNPP). ....	31
Figura 7. Reações de substituição nucleofílica passíveis de ocorrer em ésteres de fosfato. Mecanismo $A_N + D_N$ (associativo), $A_N D_N$ (concertado) e $D_N + A_N$ (dissociativo). ....	32
Figura 8. Diagrama de More O'Ferrall-Jencks para o ataque nucleofílico (Nu) sobre um éster de fosfato genérico. <sup>28,45</sup> .....	33
Figura 9. Diagramas bidimensionais de reações identidade de ésteres de fosfato. a) reações de transferência de grupo fosforila envolvendo alcóxido como nucleofílico e como grupo abandonador. b) reações de transferência de grupo fosforila envolvendo <i>p</i> -nitrofenolato como nucleofílico e como grupo abandonador. ....	34
Figura 10. Relações lineares de energia normalizadas a 25 °C para a hidrólise de diferentes classes de ésteres de fosfato em relação ao $pK_{LG}$ . <sup>14</sup> .....	35
Figura 11. Reatividade dos grupos fosforila e fosfotioato à aminas primárias e secundárias. <sup>51</sup> .....	36
Figura 12. Rotas de substituição nucleofílica em ésteres de fosfato cíclicos. Dependendo da natureza do nucleófilo, a reação ocorre por clivagem da ligação C-O ou P-O. <sup>52</sup> .....	37
Figura 13. Exemplos de reações de catalisadas <i>via</i> mecanismos ácidos e básicos em ésteres de fosfato. ....	38
Figura 14. Proposta mecanística de catálise da hidrólise de fosfodiésteres por um íon metálico. (1) ativação por ácido de Lewis; (2) ativação do nucleófilo; (3) ativação do grupo abandonador; (4) coordenação do intermediário, (4) catálise básica-geral; (5) catálise ácida-geral. ....	39
Figura 15. Exemplos de complexos formados durante a hidrólise de diésteres de fosfato catalisada por $La^{3+}$ . <sup>27,64</sup> .....	40
Figura 16. Esquema das interações no estado de transição de uma reação catalisada pela fosfatase alcalina de <i>E. coli</i> contendo um centro bimetálico de $Zn^{2+}$ . <sup>65</sup> .....	41
Figura 17. Esquema das interações no estado de transição de uma reação catalisada pela fosfatase alcalina de <i>E. coli</i> contendo um centro bimetálico de $Zn^{2+}$ e as interações no sítio ativo com um substrato de diéster. <sup>66</sup> .....	41
Figura 18. Modelo esquemático das interações no estado de transição de uma reação catalisada pela fosfatase ácida. <sup>65</sup> .....	42
Figura 19. Mecanismo geral para a hidrólise de ésteres de fosfato catalisada por fosfatases fosfotirosínicas. No mecanismo “ping-pong”, o tiolato da cisteína nucleofílica ataca o grupo fosforila do substrato resultando na formação de uma fosfoenzima como intermediário, que sofre hidrólise em uma segunda etapa para formar os produtos. <sup>17</sup> .....	43
Figura 20. Figura representativa do design de novos materiais baseados em sítios de hidrolases. <sup>18</sup> ..	43

Figura 21. Nanoenzima MIPAF-9 mostrando as estruturas que formam os sítios de hidrólise e adsorção. <sup>69</sup> .....	44
Figura 22. Representação das estruturas dos materiais mesoporosos MCM-41, MCM-48 e MCM-50. Figura adaptada de Hoffman <i>et al.</i> <sup>19</sup> .....	45
Figura 23. Estruturas dos surfactantes brometo de hexadeciltrimetilamônio, brometo de 2-metil-1-dodecilimidazólio e nonadecanoato comumente utilizadas como agentes direcionadores de estrutura na síntese de materiais mesoporosos.....	46
Figura 24. Representação da estrutura da SBA-15, com destaque para os microporos do material que interconectam os mesoporos. <sup>86,90</sup> .....	47
Figura 25. Tipos de grupos presentes nas superfícies de sílica. <sup>91</sup> .....	48
Figura 26. Número de equivalentes de DNP formados em função do tempo para a hidrólise de BDNPP na presença de MCM-41 em pH 8,0 e a 25 °C. Dados do primeiro uso e reuso. <sup>30</sup> .....	49
Figura 27. Caracterização da MCM-41 em relação a efeitos de hidratação. a) conversão de grupos siloxanos à grupos silanóis, b) estruturas comuns na superfície de sílicas, c) espectros de ressonância em estado sólido <sup>29</sup> Si CP-MAS a 300 MHz, d) imagens MET e, e) difratogramas de raios-X à baixo ângulo. <sup>30</sup> .....	50
Figura 28. Esquema das possíveis modificações na obtenção de sílicas mesoporosas. <sup>19</sup> .....	52
Figura 29. Formação do intermediário zwitteriônico e do carbamato na quimiossorção do dióxido de carbono. <sup>105</sup> .....	53
Figura 30. Mecanismo proposto para a hidrólise de bis(2,4-dinitrofenil)fosfato por uma sílica funcionalizada com um complexo bimetálico Fe-Zn. A interação do oxigênio da ligação P=O com um grupo amônio torna o átomo de fosforo mais suscetível ao ataque do íon hidróxido ativado pelo íon ferro. <sup>22</sup> .....	54
Figura 31. Mecanismo proposto para a hidrólise de BDNPP promovido por uma sílica porosa funcionalizada com grupo amônio e lantânio. A representação propõe como o íon lantânio coordena-se aos oxigênios do grupo fosforila, enquanto o grupo amônio interage com o oxigênio do grupo abandonador favorecendo a quebra da ligação P-O no substrato. <sup>24</sup> .....	55
Figura 32. Polimerização do cloreto de vinila em policloreto de vinila (PVC).....	56
Figura 33. As quatro principais isotermas de adsorção. <sup>138</sup> .....	60
Figura 34. Dados experimentais da adsorção de cinco análogos do bisfenol em microplásticos de PVC, ajustados pelo modelo de Weber-Morris.. <sup>113</sup> .....	65
Figura 35. Modelo adsorção-difusão de Langmuir. As moléculas podem existir no material poroso em dois estados distintos: livre e adsorvido. Um mecanismo de Langmuir é usado para modelar as transições entre os estados livre e adsorvido, no qual somente as moléculas livres podem se difundir.....	67
Figura 36. Esquema de um sistema de adsorção em que as linhas tracejadas azuis são as moléculas adsorvidas que variam da região de Henry à monocamada. Em destaque a região de Henry no canto direito do gráfico de isoterma de adsorção. <sup>152</sup> .....	69
Figura 37. Esquema do sistema em fluxo utilizado para acompanhar as reações de degradação dos ésteres de fosfato.....	77
Figura 38. Esquema do sistema de fluxo usado para monitorar a adsorção de POX em tubos de PVC.....	80
Figura 39. Estruturas dos diésteres de fosfato Np <sub>2</sub> P, DBNPP e BNPP.....	83

Figura 40. Hidrólise de BDNPP 12,5 $\mu$ M em pH 8,0 e 25 $^{\circ}$ C na presença e SBA-15 (10 mg). a) Espectros sucessivos <i>versus</i> tempo; a seta indica a direção da mudança de absorvância. b) Número de equivalentes de DNP (medidos em 360 nm) formados em função do tempo para a reação de hidrólise do BDNPP catalisada por SiO <sub>2</sub> (10 mg - $\blacklozenge$ ) e SBA-15 (10 mg - $\blacktriangle$ ). As linhas tracejadas correspondem aos ajustes lineares.....	85
Figura 41. Absorvância em função do tempo em 360 nm para a hidrólise do BDNPP catalisada por SiO <sub>2</sub> (10 mg - $\blacksquare$ - cinza) e SBA-15 (10 mg - $\bullet$ - preto) em reuso. As linhas tracejadas correspondem aos ajustes lineares.....	86
Figura 42. Absorvância em função do tempo em 360 nm para a hidrólise do BDNPP na presença de MCM-41 seca recuperada do primeiro uso. A MCM-41 (10 mg - $\blacksquare$ ) utilizada no primeiro uso foi seca em estufa 60 $^{\circ}$ C por 12 horas antes de ser utilizada nesta cinética. ....	89
Figura 43. Efeito da concentração inicial de BDNPP sob a velocidade inicial para a hidrólise na presença de MCM-41 antes e após o período de indução. Os experimentos cinéticos foram realizados em pH 8,0 e a 25 $^{\circ}$ C utilizando 10 mg de MCM-41, fase lenta ( $\blacksquare$ ) e fase rápida ( $\bullet$ ). ....	90
Figura 44. Esquema da formação dos microambientes catalíticos na MCM-41.....	94
Figura 45. Uso da MCM-41 na reação de hidrólise de BDNPP. Absorvância em função do tempo em 360 nm para a hidrólise do BDNPP catalisada pela MCM-41 (10 mg - $\blacksquare$ ) hidratada por 4 dias.....	95
Figura 46. Hidrólise do BNPP 12,5 $\mu$ M em pH 8,0 e 25 $^{\circ}$ C na presença de MCM-41, (10 mg). a) espectros sucessivos <i>versus</i> tempo, a seta indica a direção da mudança de absorvância. b) Absorvância em função do tempo em 400 nm para a reação de hidrólise do BNPP catalisada por MCM-41 no primeiro uso (10 mg - $\blacksquare$ ) e no reuso (10 mg - $\bullet$ ). ....	97
Figura 47. Absorvância em função do tempo em 400 nm para a reação de hidrólise do BNPP catalisada por SBA-15 no primeiro uso (10 mg - $\blacksquare$ ) e no reuso (10 mg - $\blacklozenge$ ) e por SiO <sub>2</sub> no primeiro uso (10 mg - $\blacktriangleleft$ ) e no reuso (10 mg - $\blacktriangledown$ ). Reações realizadas em pH 8,0 e a 25 $^{\circ}$ C. ....	98
Figura 48. Hidrólise de pNPP 12,5 $\mu$ M em pH 8,0 e 25 $^{\circ}$ C na presença de MCM-41 (10 mg). a) espectros sucessivos <i>versus</i> tempo, a seta indica a direção da mudança de absorvância. b) Absorvância em função do tempo em 400 nm para a reação de hidrólise do pNPP catalisada por MCM-41 no primeiro uso (10 mg - $\blacksquare$ ). As linhas tracejadas correspondem aos ajustes lineares. ....	100
Figura 49. Espectros na região do infravermelho obtidos em um detector MCT da MCM-41 (10 mg). a) espectros entre 4000 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ b) ampliação da região entre 1800-1000 $\text{cm}^{-1}$ . O material foi utilizado na hidrólise de BDNPP, removido em função do tempo, tratado com D <sub>2</sub> O, seco e analisado.....	102
Figura 50. Perfil de pH para a hidrólise BDNPP. Experimentos realizados na presença de MCM-41- $\blacksquare$ - (10mg) à 25 $^{\circ}$ C.....	105
Figura 51. Esquema de interação do BDNPP e a superfície da MCM-41 nas porções ácidas e básicas do perfil de pH.....	106
Figura 52. Dependência do pH no potencial zeta ( $\square$ ) adquirido para a MCM-41 em diferentes pHs à 25 $^{\circ}$ C.....	107
Figura 53. Proposta mecanística simplificada para a hidrólise de diésteres de fosfato na presença de materiais de sílica representando a catálise ácida geral (gac) e básica geral (gbc) pelos grupos silanol e silóxido, respectivamente. <sup>29</sup> .....	108
Figura 54. Experimentos de adsorção de pNP e DNP em MCM-41 (10 mg), pH 8,0 e 25 $^{\circ}$ C. a) espetros consecutivos em função do tempo do DNP b) e do pNP na presença de MCM-41. c) Variação da absorvância em função do tempo dos experimentos com DNP e pNP. ....	110

Figura 55. Funcionalização da SBA-15 com o 3-trietoxisililpropilisocianato, hidrólise do grupo isocianato e coordenação com $\text{LaCl}_3$ e $\text{Ce}(\text{NO}_2)_3$ .	113
Figura 56. Tratamento da $\text{SBA-NH}_3^+$ com $\text{NaOH}$ , e coordenação da $\text{SBA-NH}_2$ com íons lantânio para obtenção da $\text{SBA-NH}_2\text{La}_{1,5}$ .	114
Figura 57. Curvas de a) TGA e b) dTGA) para os materiais, SBA-15, SBA-NCO, $\text{SBA-NH}_3^+$ e $\text{SBA-NH}_2\text{La}_{0,5}$ . Experimentos realizados em atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .	115
Figura 58. Espectro de fluorescência de raios-X com reflexão total para os materiais $\text{SBA-NH}_2\text{La}_{0,5}$ e $\text{SBA-NH}_2\text{Ce}_{0,6}$ , utilizando Ga como padrão interno.	118
Figura 59. Espectros de absorção na região do infravermelho determinados por reflectância total atenuada para os materiais SBA-15, $\text{SBA-NH}_3^+$ e $\text{SBA-NH}_2\text{La}_{0,5}$ . a) espectros de $3700$ a $550\text{ cm}^{-1}$ e b) ampliação da região entre $3700$ e $1300\text{ cm}^{-1}$ .	120
Figura 60. Espectros de ressonância magnética nuclear em sólido de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS (400 MHz) dos materiais SBA-15, SBA-NCO, $\text{SBA-NH}_3^+$ , $\text{SBA-NH}_2\text{La}_{0,5}$ .	122
Figura 61. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ em estado sólido deconvoluídos. Espectros originais (linha preta grossa), sinais individuais deconvoluídos (linhas tracejadas em azul) e espectros reconstruídos (linha vermelha) a partir dos sinais individuais.	124
Figura 62. Isotermas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ e distribuição de mesoporos pelo método BJH. Dados para os materiais SBA-15, $\text{SBA-NH}_3^+$ e $\text{SBA-NH}_2\text{La}$ .	126
Figura 63. Distribuição de poros pelo método NLDFT em modelo de equilíbrio (ajuste para poros cilíndricos de sílica) materiais SBA-15, $\text{SBA-NH}_3^+$ e $\text{SBA-NH}_2\text{La}_{0,5}$ .	127
Figura 64. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a $\text{SBA-NH}_2\text{La}_{0,5}$ .	128
Figura 65. Mapas elementares da $\text{SBA-NH}_2\text{La}_{0,5}$ .	129
Figura 66. Potencial zeta em função do pH a $25\text{ }^\circ\text{C}$ para os materiais SBA-15, SBA-NCO, $\text{SBA-NH}_3^+$ e $\text{SBA-NH}_2\text{La}_{0,5}$ .	131
Figura 67. Hidrólise de BDNPP $12,5\text{ }\mu\text{M}$ na presença de $\text{SBA-NH}_2\text{La}_{0,5}$ (30mg) em pH 8,04 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ . a) Espectros consecutivos em função do tempo. b) Perfil cinético da hidrólise seguido em 360 nm. A linha em azul representa o ajuste linear na porção inicial do perfil.	133
Figura 68. Espectros consecutivos adquiridos durante a reação de hidrólise de BDNPP na presença da a) SBA-15, b) $\text{SBA-NH}_3^+$ (30 mg) em pH 8,04 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e os respectivos perfis cinéticos em 360 nm mostrando os ajustes lineares para os cálculos das velocidades nos estágios rápido e lento.	136
Figura 69. a) Espectros consecutivos adquiridos durante a reação de hidrólise de BDNPP na presença da $\text{SBA-NH}_2\text{La}_{1,5}$ (30 mg) em pH 8,0 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ . b) Perfil cinético em 360 nm. Os ajustes lineares foram utilizados para calcular as velocidades apresentadas na Tabela 9.	137
Figura 70. a) Espectros consecutivos adquiridos durante a reação de hidrólise de BDNPP na presença da $\text{SBA-NH}_2\text{La}_{0,5}$ em pH 8,0 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $0,1\text{ M}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ ; b) Perfil cinético da hidrólise seguida em 360 nm. Em cinza claro está um ajuste de primeira-ordem para os dados.	138
Figura 71. a) Espectros consecutivos adquiridos durante a reação de hidrólise de BDNPP na presença da $\text{SBA-NH}_2\text{Ce}_{0,6}$ (30 mg) em pH 8,0 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ . b) Cinética da hidrólise de BDNPP catalisada pela $\text{SBA-NH}_2\text{Ce}_{0,6}$ em pH 8,0 e $25\text{ }^\circ\text{C}$ em 360 nm. Os ajustes de ordem zero, foram obtidos a partir da cinética em função do tempo em 360 nm.	139
Figura 72. Perfil de pH para a hidrólise de BDNPP ( $12,5\text{ }\mu\text{M}$ ) na ausência e presença de $\text{SBA-NH}_3^+$ e $\text{SBA-NH}_2\text{La}$ (10 mg) à $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Os dados para a hidrólise na ausência dos materiais (hidrólise espontânea) foram estimados a partir do perfil de pH reportado por Buntun e Farber.	140

Figura 74. Mecanismo proposto para a hidrólise de BDNPP catalisada por SBA-NH <sub>2</sub> La <sub>0,5</sub> . Considerando pH 8,0.....	141
Figura 74. Velocidade inicial em função do número de ciclos de uso/secagem/reuso da SBA-NH <sub>2</sub> La <sub>0,5</sub> (10mg) na hidrólise de BDNPP em pH 8 e 25 °C. ....	142
Figura 75. Isoterma de adsorção para remoção de POx usando PVC como adsorvente em pH 8,0 e 25 °C. A linha sólida é um ajuste não-linear de acordo com a equação de Langmuir; com $K_L = (8,2 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ e $q_{\text{max}} = 0,11 \pm 0,04 \mu\text{mol cm}^{-2}$ . A linha tracejada ilustra o comportamento da adsorção no Regime de Henry, em que $c_H$ , dado por $0,1/ K_L$ , é igual a $12,3 \mu\text{M}$ e corresponde ao limite de concentração proporcional no regime de Henry. ....	146
Figura 76. a) Espectros consecutivos em função do tempo do paraoxon etílico bombeado através de um tubo de PVC flexível com $S_{\text{area}}$ de $100 \text{ cm}^2$ , em b) estão apresentados os dados cinéticos para a variação de absorvância em função do tempo para concentrações diferentes de substrato. Experimentos realizados em pH 8,0 (tampão Hepes) e 25 °C. ....	147
Figura 77. Ajuste linear dos dados da Figura 77 utilizando o modelo PFO para adsorção de POx em PVC. Experimentos realizados em pH 8,0 e 25 °C. ....	148
Figura 78. Ajuste linear dos dados da Figura 76 utilizando o modelo PSO para adsorção de POx em PVC. Experimentos realizados em pH 8,0 e 25 °C. ....	149
Figura 79. Constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ) em função da concentração inicial de POx ( $c_0$ ) para o processo de adsorção em PVC como adsorvente em pH 8,0 a 25 °C.....	151
Figura 80. Velocidades iniciais de adsorção ( $v_0$ ) em função do aumento da concentração inicial de POx usando PVC como adsorvente em pH 8 e 25 °C. ....	152
Figura 81. Correlações de Weber Morris para a adsorção de POx em PVC em pH 8,0 e 25 °C em diferentes concentrações de POx. As linhas sólidas são ajustes lineares de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 13 a seguir.....	154
Figura 82. Correlações de Vermeulen para a adsorção de POx em PVC em pH 8,0 e 25 °C em diferentes concentrações de POx. ....	156
Figura 83. Remoção de POx por PVC, em diferentes cenários de adsorção em baixas e altas concentrações. O substrato é difundido do volume total da solução para a superfície do material – filme de difusão, e então a difusão intrapartícula ocorre em um processo contínuo. ....	161
Figura 84. Coeficiente de difusão efetiva ( $D_e$ ) em função da concentração inicial de POx na adsorção do mesmo pelo PVC. Experimentos realizados em pH 8 e a 25 °C, os valores de $D_e$ foram estimados pelas constantes de velocidade $k_0$ (▲) e $k_2$ (■). O símbolo (●) mostra o valor de $D_e$ da literatura. ....	163
Figura 85. Cinéticas de adsorção de POx usando PVC como adsorvente em pH 8 e a 25 °C em diferentes concentrações iniciais. As concentrações de POx na solução ( $c_t$ ) função do tempo estão apresentadas em símbolos distintos para cada $c_0$ . As linhas sólidas em azul são ajustes não-lineares de acordo com o modelo de FVER, parâmetros descritos na Tabela 17.....	164

## Lista de tabelas

Tabela 1. Definição de vários regimes, juntamente com a condição para sua observação em termos dos números adimensionais $\varphi 2a$ , $\sigma$ e $\Lambda$ . .....	68
Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a hidrólise dos bis-aril fosfatos na ausência e presença de diferentes materiais porosos de sílica a pH 8 e a 25 °C. O fator catalítico ( $f$ ) é a razão entre as velocidades iniciais ( $v_0$ ) das reações catalisadas e não-catalisadas. ....	87
Tabela 3. Experimentos cinéticos com a variação da concentração de substrato em função do uso e reuso. Experimentos cinéticos utilizando o BDNPP como substrato, em pH 8,0 e a 25 °C. ....	93
Tabela 4. Efeito isotópico cinético do solvente ( $v_{H_2O} / v_{D_2O}$ ) para a MCM-41 na catálise para a hidrólise do <i>bis</i> (2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP, 12,5 $\mu$ M) à 25 °C. ....	109
Tabela 5. Taxas em porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos materiais SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> e SBA-NH <sub>2</sub> Ln. A quantificação dos átomos CHN foi determinada por análise elementar e dos íons La e Ce utilizando TXRF. ....	117
Tabela 6. Área de pico (%) dos sinais de T <sup>n</sup> e Q <sup>n</sup> da deconvolução dos espectros de RMN-CPMAS de amostras SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> e SBA-NH <sub>2</sub> La0,5. ....	123
Tabela 7. Área superficial, volume de microporos, volume de mesoporos e diâmetro de poros dos materiais. O valor de área superficial foi obtido pelo método BET, o volume de microporos pelo método <i>t</i> -plot, o volume de mesoporos e o diâmetro de poros pelo método de BJH. ....	125
Tabela 8. Variação do tamanho de partícula entre os pHs 4-10 para os materiais SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> e SBA-NH <sub>2</sub> La0,5. ....	131
Tabela 9. Parâmetros cinéticos para a hidrólise de BDNPP na ausência e presença dos materiais de sílica SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , SBA-NH <sub>2</sub> Ln (30mg) em pH 8 e 25 °C. O fator catalítico ( $f$ ) é a razão entre as velocidades iniciais ( $v_0$ ) das reações catalisadas e não-catalisadas. ....	134
Tabela 10. Símbolos matemáticos usados no texto. ....	144
Tabela 11. Constantes de pseudo-segunda ordem para adsorção de POx em PVC a 25 °C: efeito do aumento de concentração pH 8 e efeito em diferentes pHs utilizando 55 $\mu$ M de POX. ....	150
Tabela 12. Efeito do aumento de concentração de POx na constante de velocidade inicial utilizando PVC como adsorvente em pH 8 e 25 °C. ....	152
Tabela 13. Parâmetros do ajuste de Weber Morris para a adsorção de POx em PVC em pH 8,0 e 25 °C em diferentes concentrações iniciais de POx. ....	155
Tabela 14. Parâmetros do ajuste de Vermeulen para a adsorção de POX em PVC em pH 8,0 e 25 °C em diferentes concentrações iniciais de POx. ....	156
Tabela 15. Efeito do aumento da concentração de POx na adsorção usando PVC como adsorvente em pH 8,0 e 25 °C sob o olhar da análise LAD. ....	159
Tabela 16. Tempo de meia-vida adimensional ( $\bar{t}_{1/2}$ ) de acordo com $\sigma$ e $\Lambda$ na Tabela 12, e coeficientes de difusão para a adsorção de POX usando PVC em pH 8 e à 25 °C em diferentes concentrações iniciais de POX. ....	162
Tabela 17. Efeito do aumento da concentração de POx na adsorção em PVC nos parâmetros cinéticos de FVER. Experimentos realizados em pH 8,0 e 25 °C. ....	164



## Lista de equações

$q_e = \frac{q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e}$	Equação 1. ....	61
$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Equação 2.....	61
$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t))$	Equação 3.....	62
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	Equação 4.....	62
$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	Equação 5. ....	62
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	Equação 6. ....	62
$\frac{q_t}{q_e} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} e^{-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{R^2}}$	Equação 7. ....	64
$q_t = k_{id} \sqrt{t} + B$	Equação 8. ....	64
$\ln \left( 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = -\frac{D_e \pi^2 t}{R^2}$	Equação 9.....	66
$\frac{q_t}{q_e} = \sqrt{1 - \exp \left( \frac{D_f \pi^2}{R^2} t^{(1-h)} \right)}$	Equação 10.....	66
$D_f = D_f^0 t^{-h} \quad 0 \leq h \leq 1 \quad (t \geq 1)$	Equação 11.....	66
$\sigma = \frac{\alpha c_o}{v c_{sat}} = \frac{c_o}{c_H}$	Equação 12. ....	68
$\varphi_a^2 = \frac{R^2 k_{int}}{D}$	Equação 13. ....	69
$\Lambda = \frac{V_P \alpha}{V_S v} \frac{1}{(1+\sigma)}$	Equação 14. ....	69
$D_e = \frac{\bar{t}_{1/2} R^2}{t_{1/2}}$	Equação 15.....	70
$v_o = \frac{(\Delta Abs / \Delta t)}{2 \varepsilon b}$	Equação 16.....	77
$v_o = \frac{(\Delta Abs / \Delta t)}{\varepsilon b}$	Equação 17.....	89
$v_o = \frac{v_{cat} [BDNPP]}{K_d + [BDNPP]}$	Equação 18.....	91
$\alpha OH = \delta_{OH} \cdot N_A \cdot 10^{-21} S^{-1}$	Equação 19. ....	100
$v_o = v_o^{H_2A} \chi_{H_2A} + v_o^{HA} \chi_{HA} + v_o^A \chi_A$	Equação 20.....	106
$\chi_{H_2A} = \frac{1}{\left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2} \right)}$	Equação 21. ....	106
$\chi_{HA} = \frac{1}{\left( \frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right)}$	Equação 22. ....	106
$\chi_A = \frac{1}{\left( \frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right)}$	Equação 23. ....	106

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e}$$

Equação 24. .... 145

$$\nu = V_{\text{PORE}} / (K_L q_{\max})$$

Equação 25. .... 157

$$\varphi_a^2 = \frac{l^2 k_{\text{int}}}{D} = - \frac{\nu \pi^2 k_{\text{int}}}{m}$$

Equação 26. .... 158

$$l = \sqrt{\frac{\varphi_a^2 \cdot D}{k_{\text{int}}}}$$

Equação 27. .... 161

## *Lista de abreviaturas*

<i>Sigla</i>	<i>Nome completo</i>
AChE	Acetilcolinesterase
AcP	Fosfoenolpiruvato
APTES	3-aminopropiltriétoxisilano
Arg	Arginina
ATP	Trifosfato de adenosina
ATR	Reflexão total atenuada
BDNPP	Bis(2,4-dinitrofenil)fosfato
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner, and Halenda
BNPP	Bis(4-nitrofenil)fosfato
$\beta_{\text{NUC}}$	Constante de Brønsted para nucleófilo
BTP	Bis-tris- propano
CPMAS	Cross Polarization Magic Angle Spinning
CTABr	Brometo de cetilmetilamônio
DNA	Ácido desoxirribonucleico
EELS	Electron energy loss spectroscopy (Espectroscopia de perda de energia de elétrons)
Gly	Glicina
HAPs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
His	Histidina
HPLC	High Performance Liquid Cromatography Cromatografia líquida de alta eficiência
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry União Internacional de Química Pura e Aplicada
$k_{\text{obs}}$	Constante de velocidade observada
LAD	Modelo de adsorção-dessorção de Langmuir
Ln	Lantanídeo
MCT	Módulo Detector MCT (Mercúrio-Cádmio-Telureto)
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NLDFT	Non-local density functional theory Teoria funcional de densidade não-local
Np <sub>2</sub> P	Fosfato de dineopentila
P-123	Copolímero tribloco- Nome IUPAC: Poli(etilenoglicol)-bloco-poli (propilenoglicol)-bloco-poli (etilenoglicol)
PA	Alkaline phosphatase Fosfatase alcalina
PFO	Pseudo first order Pseudo-primeira ordem
pH	Potencial hidrogeniônico
PMOs	Periodic mesoporous organo sílicas Organosílicas de mesoporos periódicos
pNPP	4-nitrofenilfosfato
POx	Paraoxon dietílico (dietil 4-nitrofenilfosfato)
Pro	Prolina
PSO	Pseudo second order Pseudo-segunda ordem

PTP1B	Fosfatase proteína tirosina
PVC	Policloreto de vinila
RNA	ácido ribonucleico
S <sub>N</sub> 2	Substituição nucleofílica bimolecular
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análise térmica
TXRF	Total reflection X-ray fluorescence spectrometry Espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total
$v_0$	Velocidades iniciais
VX	Etil S-2-diisopropilaminoetilmetilfosfonotiolato

## Sumário

1.	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	24
2.	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	27
2.1.	<b>ÉSTERES DE FOSFATO</b> .....	27
2.1.2.	<i>Catálise da clivagem de ésteres de fosfato</i> .....	37
2.2.	<b>MATERIAIS MESOPOROSOS</b> .....	45
2.2.1.	<i>Superfície de materiais silicatos: composição e propriedades</i> .....	47
2.2.2.	<i>Funcionalização dos materiais mesoporosos de sílica</i> .....	50
2.2.3.	<i>Sílicas aminofuncionalizadas e suas aplicações</i> .....	52
2.3.	<b>ADSORÇÃO: PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES</b> .....	55
2.3.1.	<i>PVC – policloreto de vinila</i> .....	56
2.3.2.	<i>Sistemas de adsorção</i> .....	58
2.3.3.	<i>Termodinâmica versus cinética de adsorção</i> .....	59
2.3.4.	<i>Isotermas de adsorção</i> .....	60
2.4.	<b>MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO</b> .....	62
2.4.1.	<i>Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem</i> ..	62
2.5.	<b>MODELOS DE DIFUSÃO</b> .....	63
	□ <i>Modelo de difusão de Weber-Morris</i> .....	64
	□ <i>Modelo de difusão de Vermeulen</i> .....	66
	□ <i>Modelo de Adsorção-Difusão de Langmuir (Modelo LAD)</i> .....	66
3.	<b>OBJETIVOS</b> .....	71
4.	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	73
4.1.	<b>REAGENTES</b> .....	73
4.4.	<b>FUNCIONALIZAÇÃO DA SBA-15</b> .....	74
4.5.	<b>COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS</b> .....	75
4.6.	<b>CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS</b> .....	75
4.7.	<b>ESTUDOS CINÉTICOS DA HIDRÓLISE DE ÉSTERES DE FOSFATO</b> .....	76
4.7.1.	<i>Reuso material para a hidrólise de ésteres de fosfato</i> .....	77
4.7.2.	<i>Reversibilidade da hidratação da superfície</i> .....	78
4.7.3.	<i>Aumento de concentração de substrato e efeito de impressão</i> .....	78
4.7.4.	<i>Efeito de hidratação</i> .....	78
4.7.5.	<i>Efeito do grupo abandonador</i> .....	78
4.7.6.	<i>Efeitos de superfície</i> .....	79
4.7.7.	<i>Perfil de pH</i> .....	79
4.7.8.	<i>Interação com o grupo abandonador</i> .....	79
4.8.	<b>ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS DERIVADOS DA SBA-15</b> .....	79

4.9.	<i>ESTUDOS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DO PARAOXON ETÍLICO EM TUBOS DE PVC</i> .....	80
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	81
5.1.	<i>ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE ORGANOFOSFORADOS POR SÍLICAS POROSAS NÃO-FUNCIONALIZADAS</i> .....	81
5.1.1.	<i>Aspectos básicos sobre a hidrólise espontânea de diésteres de fosfato</i> ....	82
5.1.2.	<i>Hidrólise dos diésteres de fosfato na presença das sílicas não-funcionalizadas</i> .....	83
5.1.3.	<i>Reversibilidade da hidratação da superfície das sílicas</i> .....	88
5.1.4.	<i>Efeito da concentração de substrato e o efeito de impressão</i> .....	89
5.1.5.	<i>Efeito da hidratação “de novo” da MCM-41</i> .....	95
5.1.6.	<i>Efeito do grupo abandonador na catálise pelas sílicas porosas</i> .....	96
5.1.7.	<i>Estudo cinético – Efeitos de superfície</i> .....	100
5.1.8.	<i>Perfil de pH e proposta para o mecanismo de catálise</i> .....	103
5.1.9.	<i>Efeito Isotópico</i> .....	108
5.1.10.	<i>Difusão e interação com os produtos de reação</i> .....	109
5.2.	<i>APLICAÇÃO DE UMA SBA-15 AMINO-FUNCIONALIZADA COORDENADA COM ÍONS LANTANÍDEOS PARA A CATÁLISE DA HIDRÓLISE DO BIS(2,4-DINITROFENIL)FOSFATO</i> .....	112
5.2.1.	<i>Síntese dos materiais SBA-NH<sub>2</sub>Ln (Ln = La ou Ce)</i> .....	112
5.2.2.	<i>Caracterizações dos materiais</i> .....	114
5.2.2.1.	<i>Análise térmica</i> .....	114
5.2.2.2.	<i>Análise elementar e espectroscopia de fluorescência de raios X com reflexão total</i> .....	116
5.2.2.3.	<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i> .....	119
5.2.2.4.	<i>Ressonância magnética nuclear em estado sólido - RMN-CPMAS <sup>29</sup>Si</i> .	121
5.2.2.5.	<i>Fisissorção de N<sub>2(g)</sub></i> .....	124
5.2.2.6.	<i>Microscopia eletrônica de transmissão - MET</i> .....	127
5.2.2.7.	<i>Tamanho de partícula e potencial zeta</i> .....	130
5.2.3.	<i>Estudos cinéticos</i> .....	132
5.2.3.1.	<i>Determinação das atividades catalíticas dos materiais</i> .....	132
5.2.3.2.	<i>Perfil de pH da hidrólise de BDNPP catalisada por SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> e SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup></i> .....	139
5.2.3.3.	<i>Reuso e estabilidade térmica da SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub></i> .....	142
5.3.	<i>ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE ETIL PARAOXON (POX) EM TUBO FLEXÍVEL DE PVC</i> .	143
5.3.1.	<i>Capacidade de adsorção do PVC</i> .....	145
5.3.2.	<i>Cinética de adsorção de POx em PVC</i> .....	146
5.3.3.	<i>Regime de adsorção</i> .....	153
5.3.4.	<i>Mecanismo de adsorção</i> .....	159
5.3.5.	<i>Determinação dos coeficientes de difusão</i> .....	161
6.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	166

6.1.	<i>ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE ORGANOFOSFORADOS POR SÍLICAS POROSAS</i>	166
6.2.	<i>SÍNTESE DE SBA-15 AMINOFUNCIONALIZADA E COORDENADA COM ÍONS LANTANÍDEOS E SUA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA HIDRÓLISE DE BDNPP</i>	166
6.3.	<i>ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE ETIL PARAOXON (POX) EM TUBO DE PVC</i>	167
7.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	168

## ***1. Justificativa***

Derivados do ácido fosfórico, os ésteres de fosfato e seus análogos apresentam distribuição abrangente na natureza. Por exemplo, os diésteres de fosfato estão presentes nas estruturas do DNA e RNA, sendo responsáveis pelo armazenamento e transmissão genética. Derivados dos ésteres de fosfato também são aplicados em várias áreas da indústria, destacando-se na produção de polímeros e plásticos,<sup>1</sup> sendo ainda ingredientes ativos de agrotóxicos na agricultura e conservantes na indústria madeireira.<sup>2</sup>

Em cada qual desses exemplos, a clivagem de ésteres de fosfato é vital ao mediar processos químicos ou biológicos, que são dependentes da estabilidade desses compostos. De fato, esse é um aspecto notório da química desses compostos é uma estabilidade formidável frente à diferentes nucleófilos.<sup>3</sup> Por exemplo, a hidrólise do fosfato *bis*(neopentila) apresenta um  $t_{1/2}$  estimado em 30.000.000 anos à 25 °C sob condições neutras.<sup>4</sup> A alta estabilidade desses compostos incentivaram, inclusive, a projeção de inseticidas, pesticidas e até mesmo gases de guerra. Sob condições não-catalisadas, esses compostos podem resistir por longos períodos às condições do meio, possibilitando-os atingir os alvos potenciais relacionados à toxicidade em sistemas vivos.<sup>3</sup>

Embora os riscos no uso de tais compostos sejam conhecidos, alternativas mais seguras são desconsideradas por diversos motivos, sejam eles econômicos ou farmacológicos. Dentre as razões apontadas pelo setor agroindustrial está que o nosso clima é propício para a disseminação de pragas, carecendo assim de ferramentas eficientes para a produtividade agrícola. Como consequência, em 2017, a agricultura nacional consumiu cerca de 540 mil toneladas de agrotóxicos, muitos destes de uso proibido na união Europeia, como os pertencentes a classe dos organofosforados, profenofós, diazinon e o terbofós.<sup>2,5</sup> Compostos como esses são contrabandeados inclusive nas fronteiras com outros países, sendo difícil mensurar o montante utilizado em nossas culturas agrícolas.<sup>6,7</sup>

As razões para a proibição ou rígido controle no uso de pesticidas são muitas. A exposição à muitas dessas moléculas seja no consumo ou no ambiente de trabalho representa um risco significativo a saúde e em especial do trabalhador rural.<sup>8,9</sup> Um dos maiores riscos a população é o emprego equivocado de pesticidas em culturas em que o seu uso é proibido. O relatório do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) mostrou que entre 2013 e 2015, os organofosforados foram os agrotóxicos com maior número de



detecções irregulares. Por exemplo, o clorpirifós apresentou o maior número de detecções nos alimentos monitorados, tendo sido detectado em amostras de tomate e cenoura em que seu uso não é autorizado.<sup>10</sup>

Além disso, o acúmulo dos compostos utilizados como pesticidas e larvicidas na natureza ameaçam a qualidade dos recursos hídricos próximos as produções agrícolas.<sup>11</sup> O clorpirifós apresenta um  $t_{1/2}$  de aproximadamente 80 dias à 25 °C em pH neutro, sendo considerado suficiente para um risco imediato a fauna.<sup>12</sup>

Como contornar esses problemas enquanto alternativas mais seguras não estão disponíveis? Uma das alternativas para a remediação de pesticidas organofosforados na natureza é a utilização de sensores para monitoramento, materiais adsorventes, ou a aceleração da degradação desses compostos pelo uso de catalisadores. As alternativas para acelerar a degradação dos organofosforados utilizando a catálise homogênea são bem conhecidas. Exemplo disso são o uso de enzimas,<sup>13</sup> nucleófilos- $\alpha$ <sup>14</sup> e metais de transição,<sup>13</sup> principalmente, íons lantanídeos.<sup>3,15,16</sup>

Sem dúvida a eficiência dos sistemas enzimáticos é o exemplo mais notável para catalisar a clivagem de organofosforados.<sup>17</sup> Muitas dessas enzimas são metaloproteínas que apresentam um sítio ativo dinuclear formado por íons de metais de transição como Zn, Cu, Mn, Co, Fe e Ni.<sup>13</sup> Contudo, enzimas são muito especializadas e específicas para serem utilizadas como uma forma eficiente no que concerne a abrangência a diferentes tipos de substratos derivados do ácido fosfórico. Além disso, a maior parte das enzimas requer condições brandas de temperatura e acidez controlada para evitar a desnaturação proteica e a inativação.

Dessa forma, a alternativa é reproduzir as características do sistema enzimático em sistemas menos susceptíveis a inativação frente as condições de uso. Tal estratégia tem sido recorrente na literatura que trata sobre a clivagem de ésteres de fosfato.<sup>18</sup> Ainda, de modo a facilitar o uso dos catalisadores, sistemas heterogêneos tem sido desenvolvidos. Estes, diferentes dos sistemas homogêneos, podem ser mais facilmente recuperados e reutilizados. Portanto, a busca intensifica-se na combinação da atividade consagrada de sistemas homogêneos com as características de suportes sólidos para a construção de catalisadores heterogêneos mais eficazes. Exemplo disso, tem sido o desenvolvimento de sistemas híbridos orgânicos-inorgânicos.<sup>19</sup>

Qual suporte sólido escolher? Os materiais de sílica são versáteis para a funcionalização, pois os grupos silanóis na superfície permitem a condensação de forma covalente com outros

organosilanos que afetam as características físico-químicas da sílica e permitem pontos de ancoragem para moléculas e íons. Dessa forma, a escolha da modificação estrutural pode ser baseada em um interesse específico para aplicação desses materiais.<sup>20,21</sup> A literatura descreve materiais já utilizados com sucesso para mimetizar sistemas enzimáticos e,<sup>18,22-24</sup> inclusive, imobilizar enzimas.<sup>25</sup> Dentre os quais é interessante notar os materiais de sílica, tais como a MCM-41 e a SBA-15, que apresentam estruturas mesoporosas organizadas que possibilitam maximizar a área superficial para aumentar o grau de funcionalização por massa de catalisador e, ainda, dotar o sistema de microambientes que facilitam as reações catalisadas.<sup>24</sup>

No presente trabalho, íons lantanídeos foram ancorados a grupos propilamino covalentemente ligados aos grupos silanóis da SBA-15. A premissa é que os íons lantanídeos são ácidos de Lewis mais robustos que íons de metais de transição para a catálise da hidrólise de ésteres de fosfato, resultando em incrementos de centenas à milhares de vezes nas velocidades de reação quando utilizados como íons livres ou associados à espécie nucleofílica.<sup>26,27</sup> Esses íons, além de serem ácidos de Lewis fortes, apresentam estados de oxidação elevados (+3 para na totalidade dos lantanídeos e +4 para o cério), números de coordenação elevados e são capazes de formar complexos catalíticos com íons hidróxidos, alcóxidos e hidroperóxidos.<sup>28</sup> A escolha por estudar essas estruturas adornadas à SBA-15 também está relacionada a necessidade de desenvolver tecnologias baseadas nos íons lantanídeos mais abundantes no Brasil, em particular no Estado de Minas Gerais. Nesse caso o lantânio e o cério.

Contudo, a precipitação dos íons lantanídeos em seus respectivos óxidos, mesmo em condições neutras, constitui um problema importante que afeta suas disponibilidades e aplicações. O uso de complexantes constitui uma das estratégias de estabilização em solução, que embora interessante para espaços curtos de tempo, não é capaz de impedir que a precipitação eventualmente ocorra. De modo a contornar tais dificuldades, nossa busca visa a complexação dos íons lantanídeos aliada a um estado físico que dificulte a formação dos óxidos, possibilitando sua disponibilidade sobre a extensa superfície das sílicas mesoporosas. Ainda é importante considerar a facilidade de recuperação do catalisador para uso futuro.

Não obstante o apontado acima, neste trabalho observou-se como as superfícies das sílicas podem, por si só, ser moldadas do ponto de vista de suas propriedades, apresentando polaridade, acidez e potencial de adsorção dependentes da hidratação. Nosso grupo de pesquisa tem observado que os grupos silanóis superficiais não são apenas locais para modificações

estruturais,<sup>29,30</sup> mas também apresentam protagonismo nas reações de hidrólise de organofosforados. Esse achado demonstra, inclusive, nosso pouco conhecimento sobre estruturas naturais e sua importância na catálise de reações.

Por fim, no decorrer do doutoramento foi imperioso entender como a adsorção afeta a remoção de compostos organofosforados do meio aquoso. Um tema, que embora bem compreendido do ponto de vista termodinâmico, é dominado pelo empiricismo com relação aos aspectos que afetam a cinética de adsorção. Um debate é desejável, pois é vital a importância da adsorção em fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido. O presente trabalho explora a adsorção de organofosforados pelo cloreto de polivinila (PVC), um plástico amplamente utilizado, que tem ganhado notoriedade como adsorvente na agricultura.<sup>31</sup>

## ***2. Revisão bibliográfica***

A primeira parte desta revisão visa instruir o leitor com relação às características estruturais e reacionais dos ésteres de fosfato e seus derivados, bem como apresentar exemplos de reações de catalisadas e os fatores que podem afetá-las.

Posteriormente, os materiais mesoporosos de sílica serão apresentados com relação a sua composição, morfologia e propriedades, inclusive, no que refere as suas aplicações como catalisadores.

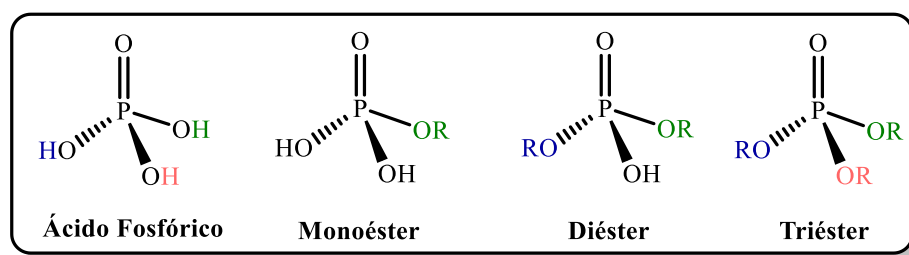
Por fim, será feita uma breve análise sobre materiais baseados em PVC e as consequências temporais de seu uso em adsorção, principalmente, com relação aos aspectos físico-químicos e fenomenológicos que têm motivado o desenvolvimento de diferentes modelos e interpretações sobre o mecanismo de adsorção.

### ***2.1. Ésteres de fosfato***

O corpo humano contém aproximadamente 1% em massa de fósforo e mesmo sendo uma quantidade pequena, é essencial em todos os processos celulares no organismo. Por exemplo, em sua forma orgânica o fósforo tem papel crucial no armazenamento da informação genética, faz parte de estrutura da molécula de ATP (trifosfato de adenosina) como reserva de energia, e de moléculas presentes em diversas etapas bioquímicas, tais como o AcP (fosfoenolpiruvato), uma molécula da *via* glicolítica que é substrato na síntese de ATP.<sup>3,32</sup>

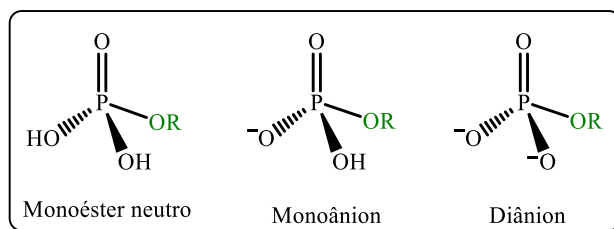
Os derivados orgânicos do fósforo formam uma classe ampla de derivados do ácido fosfórico conhecidos por ésteres de fosfato. Estes podem ser classificados em mono-, di- e triésteres, de acordo com a substituição dos hidrogênios do ácido fosfórico por grupos alquila ou arila (Figura 1). O grau de substituição está diretamente relacionado à reatividade desses compostos que, por sua vez, ainda depende de variáveis como o pH, o solvente e a temperatura.<sup>33,34</sup>

**Figura 1. Derivados do ácido fosfórico. Estrutura geral do Monoéster, do Diéster e do Triéster.**



Monoésteres estão presentes em processos de sinalização e regulação de atividades biológicas, principalmente, derivados da tirosina e serina.<sup>28</sup> Essas moléculas apresentam a característica de se apresentar em diferentes formas dependendo do pH. A espécie neutra possui dois grupos hidroxila, na monoaniônica apenas um dos grupos hidroxila é desprotonado e na forma dianiônica os dois grupos hidroxila estão desprotonados. Os monoânions são observados em pH próximos a ~4, e os diânions ocorrem principalmente em condições neutras e alcalinas,  $\text{pH} > \sim 7$ , enquanto suas formas neutras ocorrem apenas em condições muito ácidas ( $\text{pH} < 1$ ), Figura 2.<sup>28,35,36</sup>

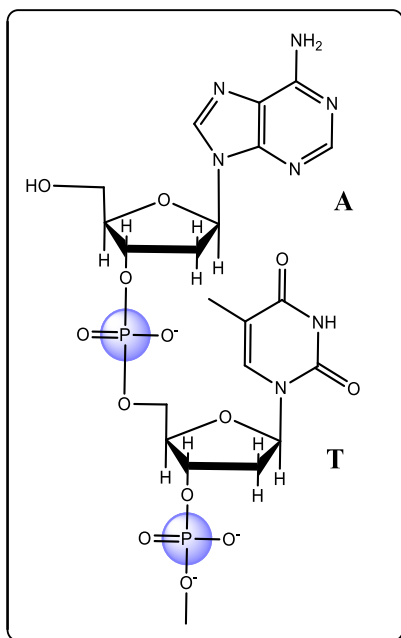
**Figura 2. Formas do monoéster dependentes do pH. Estrutura geral do monoéster neutro, monoânion e diânion.**



Os diésteres de fosfato estão presentes em sistemas biológicos em coenzimas, DNA e RNA, por exemplo. Nestes, as ligações fosfodiésteres são responsáveis por conectar os

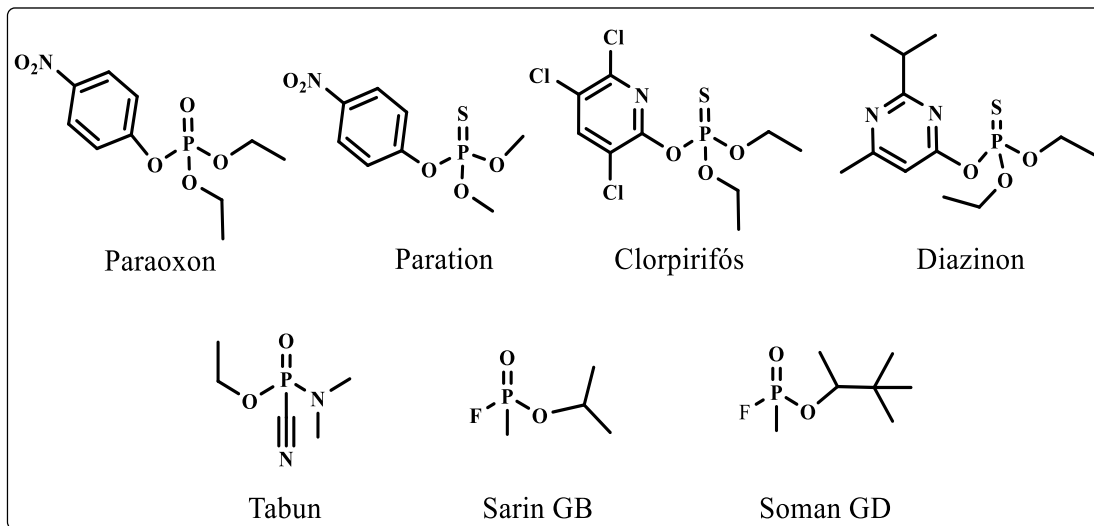
nucleosídeos participando do armazenamento e transmissão da informação genética (Figura 3).<sup>33,34</sup>

**Figura 3. Fosfodiésteres *in vivo*.** Diéster de fosfato no intercalamento das pentoses ligadas às bases nitrogenadas adenosina e timina no DNA.



Enquanto os monoésteres e diésteres de fosfato estão envolvidos em inúmeros processos biológicos, os triésteres de fosfato não ocorrem naturalmente em seres vivos.<sup>3</sup> Contudo, dado principalmente ao interesse industrial e agrícola, alguns triésteres de fosfato, tiofosfatos e análogos como o clorpirifós e diazinon<sup>10</sup> têm sido utilizados por apresentar excelente ação inseticida e herbicida (Figura 4). A utilização desses derivados como pesticidas está baseada na inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE).<sup>37</sup> Essa enzima tem a função de hidrolisar o neurotransmissor acetilcolina, que é liberado quando um impulso atinge às terminações nervosas, estimulando às membranas pós-sinápticas e os nervos das fibras e músculos. A importância biológica desse mecanismo de ação, estimulou a busca por compostos eficientes com estruturas baseadas em compostos de fosfato, que reconhecidamente inibem a acetilcolinesterase, causando um acúmulo da acetilcolina fendas sinápticas e um consequente colapso do sistema nervoso.<sup>38</sup> De fato, o desenvolvimento de compostos análogos como o Tabum e o Soman como armas químicas de guerra (Figura 4), principalmente durante a segunda-guerra mundial e a guerra-fria, teve o intuito óbvio de afetar a capacidade neuronal de forças inimigas.<sup>33,38,39</sup>

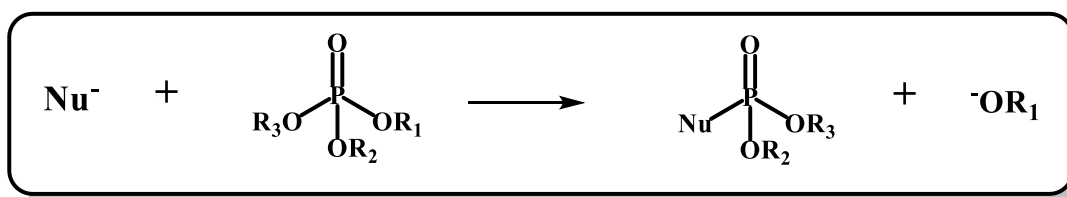
**Figura 4. Estruturas de alguns organofosforados.** Pesticidas: paraoxon, paration, clorpirifós e diazinon; Armas de guerra: Tabun, Sarin GB e Soman GD.



### 2.1.1. *Reatividade de ésteres de fosfato e fatores que afetam sua clivagem*

As reações de ésteres de fosfato sob condições levemente ácidas a básicas ocorre mediante a clivagem da ligação P-O e substituição do grupo abandonador por um nucleófilo (Figura 5). A hidrólise representa o exemplo mais destacado desse tipo de reação em estudos sobre catálise.

**Figura 5. Reação geral de clivagem de ésteres de fosfato por nucleófilos.**

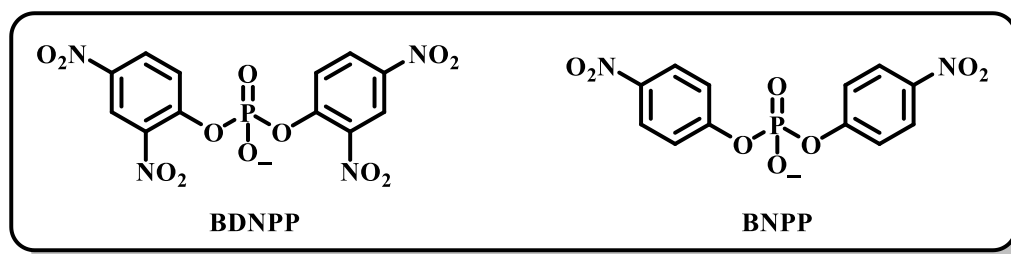


Embora a hidrólise espontânea de ésteres de fosfato seja termodinamicamente favorável, elas são por outro lado extremamente lentas. Por exemplo, estima-se que o tempo de meia-vida para a hidrólise espontânea de ligações fosfodiésteres do DNA está na ordem de 30.000.000 anos, dependendo, assim, do uso de catalisadores eficientes (ex. enzimas e metais) para ocorrerem de acordo com a necessidade dos seres vivos.<sup>40</sup>

Dada a elevada estabilidade desses compostos, ésteres de fosfato ativados são comumente necessários. Estes são ditos ativados quando a saída do grupo abandonador é favorecida por aspectos estruturais e eletrônicos.<sup>41,42</sup>

Na Figura 6, estão algumas estruturas de diésteres de fosfato comumente utilizados em aplicações catalíticas e em estudos cinéticos. O diéster *bis*(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP) apresenta uma constante de velocidade de hidrólise espontânea de  $5,1 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$  à 39 °C, sendo o modelo da ligação fosfodiéster no DNA mais comumente utilizado.<sup>43</sup> Por sua vez, o produto da hidrólise deste, o 2,4-dinitrofenilfosfato, apresenta uma constante de velocidade de hidrólise espontânea à 39 °C de  $3,0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  na forma de monoânion, a qual é inferior ao observado para a forma de diânion, que apresenta uma constante de velocidade de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .<sup>35</sup> Neste caso, o monoânion tem a hidrólise facilitada pela transferência de próton no estado de transição, ativando ainda mais a saída do grupo abandonador.<sup>28</sup> Os triésteres de fosfato são em geral mais reativos que os diésteres. O triéster dietil 2,4-dinitrofenilfosfato tem uma constante de velocidade de hidrólise espontânea à 40 °C de  $5,0 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ .<sup>44</sup>

**Figura 6. Diésteres de fosfato comumente empregados em estudos cinéticos: Bis(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP) e bis(4-nitrofenil)fosfato (BNPP).**

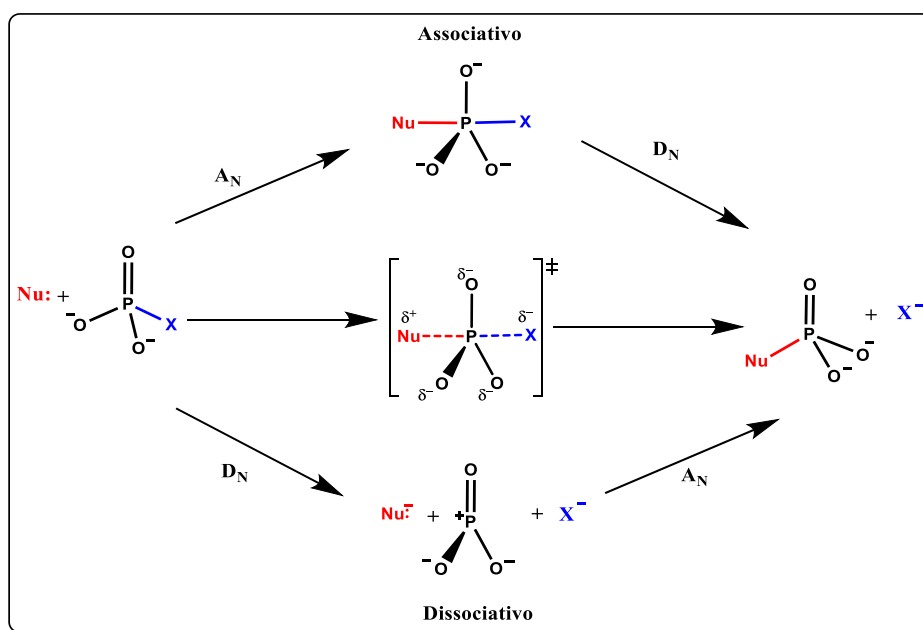


Os mecanismos das reações dos ésteres de fosfato podem apresentar o caráter concertado, associativo ou dissociativo (Figura 7). Esse caráter por sua vez depende da natureza dos grupos de saída e dos nucleófilos.<sup>41</sup>

No mecanismo associativo, a adição do nucleófilo leva à formação de um intermediário de geometria bipiramidal trigonal, também chamado de intermediário fosforano, que reage a produto com a saída do grupo abandonador ( $A_N + D_N$ , nomenclatura IUPAC). O mecanismo dissociativo também ocorre em duas etapas,  $D_N + A_N$ , com a saída do grupo abandonador formando um intermediário trigonal plano que reage a produto com a ligação com o nucleófilo. Na primeira etapa, usualmente lenta, ocorre a saída do grupo abandonador e a formação de um

íon metafosfato. Na segunda etapa, o ânion de geometria trigonal, metafosfato, reage com um nucleófilo em uma das suas faces para render o produto. No mecanismo concertado ( $A_N D_N$ ), não há formação de um intermediário, a adição do nucleófilo e a eliminação do grupo abandonador ocorrem simultaneamente, passando por um estado de transição de geometria bipiramidal trigonal. O estado de transição, por sua vez, pode ser classificado em associativo ou dissociativo. No estado de transição concertado dissociativo, o rompimento ligação entre o átomo de fósforo e o grupo abandonador está mais avançada em relação à formação da ligação com o nucleófilo. No estado associativo o cenário é inverso; o rompimento da ligação com o grupo abandonador está pouco avançado em relação à formação da ligação entre o átomo de fósforo e o nucleófilo.<sup>28,41</sup>

**Figura 7. Reações de substituição nucleofílica passíveis de ocorrer em ésteres de fosfato. Mecanismo  $A_N + D_N$  (associativo),  $A_N D_N$  (concertado) e  $D_N + A_N$  (dissociativo).**

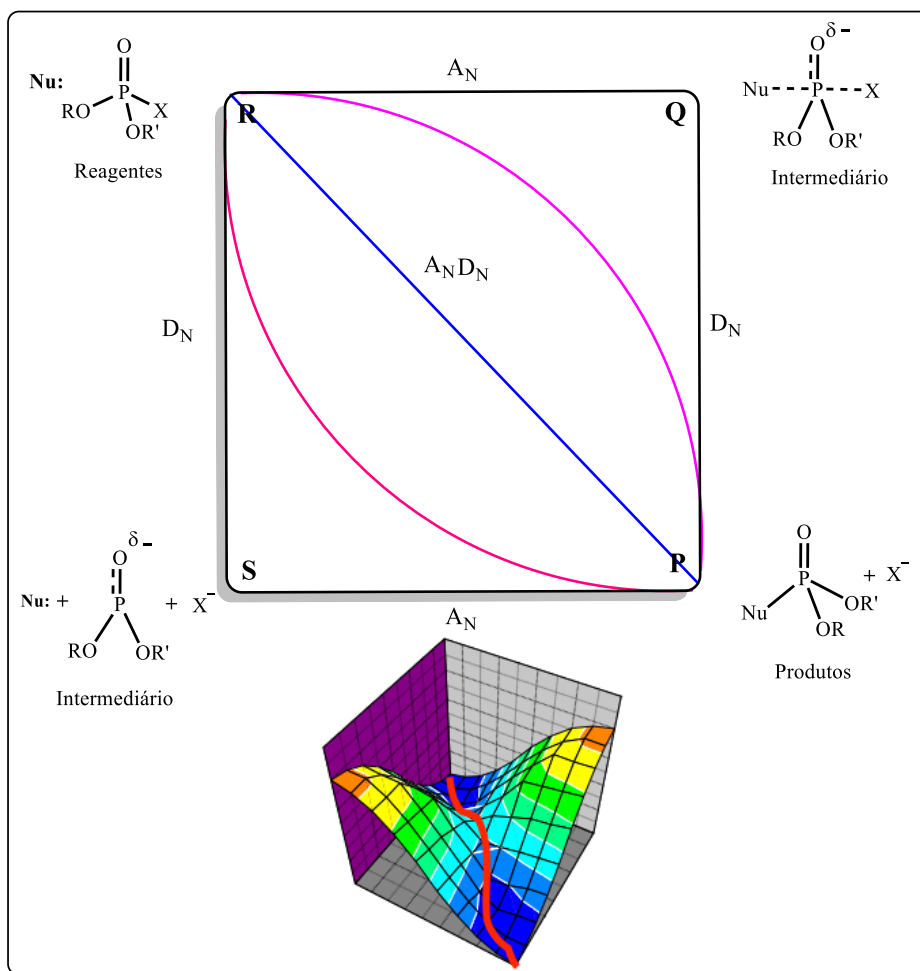


Essas possibilidades de mecanismo podem ainda ser expressas com o diagrama de More O'Ferrall-Jencks, onde cada coordenada representa um caminho reacional (Figura 8). Tal diagrama é uma projeção da superfície de energia potencial, ilustrado na parte inferior da Figura 8 para o caminho de menor energia entre o estados reagente e produto sem a formação de qualquer intermediário.<sup>45</sup> Esta situação representa a coordenada R-P, que representa o mecanismo  $A_N D_N$  ou concertado tipicamente observado nas reações com os diésteres e triésteres de fosfato.<sup>28,46</sup> O caminho R-S-P indica um mecanismo dissociativo ( $D_N + A_N$ ) e



ocorre *via* um intermediário metafosfato, o qual é aventado apenas para as reações de monoésteres de fosfato.<sup>28,46</sup> Por sua vez, a coordenada de reação R-Q-P ilustra o mecanismo associativo  $A_N + D_N$ , que tem sido observado apenas para a hidrólise de triésteres de fosfato.

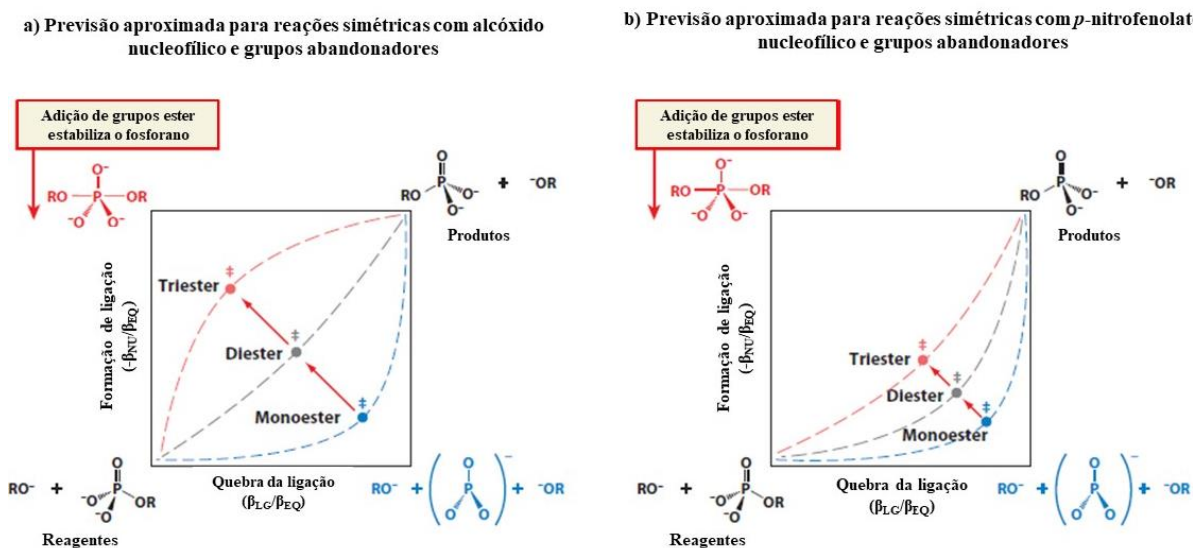
**Figura 8. Diagrama de More O’Ferrall-Jencks para o ataque nucleofílico (Nu) sobre um éster de fosfato genérico.**<sup>28,45</sup>



A Figura 9 mostra como o mecanismo de substituição nucleofílica pode ser afetado pela mudança de nucleófilos e grupos abandonadores. Os quadros (a) e (b) representam as posições aproximadas previstas dos estados de transição para reações identidade com alcóxidos e com *p*-nitrofenolato, respectivamente. No comparativo entre essas duas situações observa-se que a posição do estado de transição dos monoésteres de fosfato é pouco afetada, pois dependem fortemente da saída do grupo abandonador e muito pouco da entrada do nucleófilo. Contudo, os estados de transição de triésteres apresentam considerável variação, sendo mais sensíveis ao aumento da força do nucleófilo em relação ao efeito do grupo abandonador.<sup>42</sup>

Tais observações, como consequência que estados de transição dissociativos apresentam maior dependência em relação ao grupo abandonador e estados de transição associativos apresentam maior dependência em relação à força dos nucleófilos, ocorrem porque grupos de saída retiradores de elétrons estabilizam mais eficientemente a carga negativa formada no estado de transição, enquanto grupos de saída com grupos doadores de elétrons têm o efeito oposto.<sup>41</sup>

**Figura 9. Diagramas bidimensionais de reações identidade de ésteres de fosfato. a)** reações de transferência de grupo fosforila envolvendo alcóxido como nucleofílico e como grupo abandonador. **b)** reações de transferência de grupo fosforila envolvendo *p*-nitrofenolato como nucleofílico e como grupo abandonador.

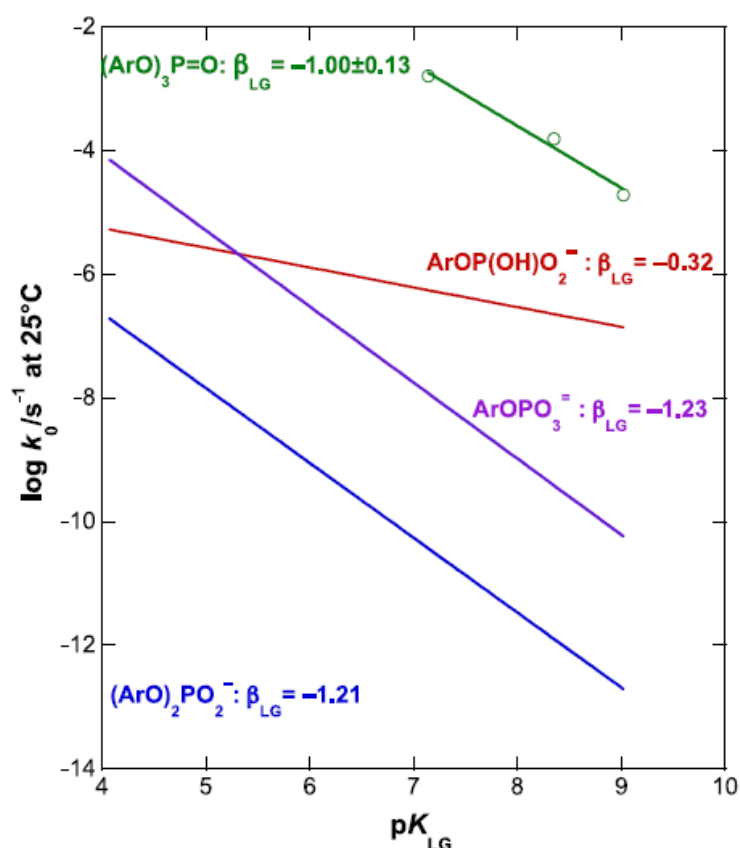


A dependência a sensibilidade em relação a força do nucleófilo  $\beta_{nuc}$  é refletida nas observações cinéticas que estão em consonância com o apresentado acima e mostram que os triésteres são os mais sensíveis aos nucleófilos oxianions com valores de  $\beta_{nuc}$  de 0,30 e 0,48 no intervalo de  $pK_{LG}$  entre 4,07 e 7,14.<sup>14</sup> Para os monoésteres diânionicos a sensibilidade à basicidade do nucleófilo ( $\beta_{nuc}$ ) é pequena, pois a reação passa por um estado de transição na sua maior parte dissociativo. No caso dos diésteres, o  $\beta_{nuc}$  é um pouco maior que o observado para os monoésteres.<sup>31,47</sup>

Quanto à dependência das velocidades das reações de hidrólise dos derivados de ésteres de fosfato versus a basicidade dos grupos abandonadores (Figura 10). As relações de Brønsted obtidas para  $\log k_{obs}$  vs  $pK_{LG}$  de reações de hidrólise com diferentes grupos abandonadores

mostram uma inclinação negativa do  $\beta_{LG}$  que é consistente com a formação de carga negativa no átomo de oxigênio do grupo de saída no estado de transição. De modo geral, monoésteres e diésteres são mais sensíveis ao  $pK_{LG}$  seguidos pelos triésteres. Os valores de  $\beta_{LG}$  para os diésteres de fosfato e para os diânions de monoésteres são de aproximadamente -1,2 e para os triésteres de fosfato é -1,0. Os monoânions de monoésteres apresentam um valor incomum de  $\beta_{LG}$  -0,32 devido a transferência intramolecular de um próton do grupo fosforila para o oxigênio da ligação P-O a ser rompida. Dessa forma, a menor formação de carga no grupo abandonador e consequentemente uma dependência mais branda com relação a substituintes retiradores de elétrons.<sup>14,48</sup>

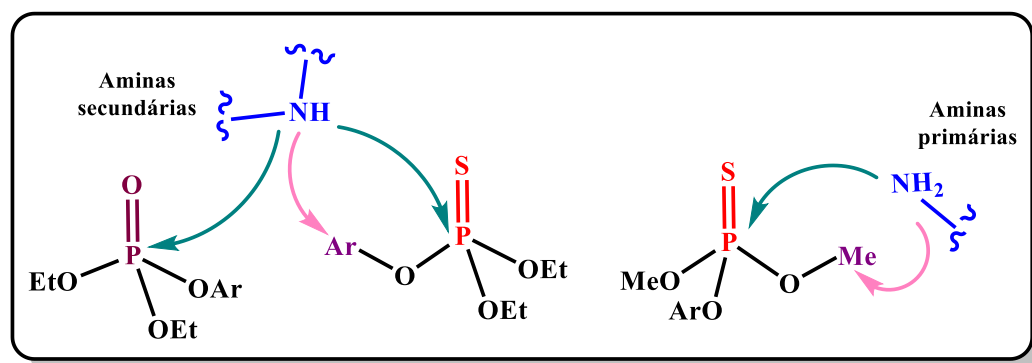
**Figura 10. Relações lineares de energia normalizadas a 25 °C para a hidrólise de diferentes classes de ésteres de fosfato em relação ao  $pK_{LG}$ .**<sup>14</sup>



A clivagem de ésteres de fosfato também pode ocorrer mediante clivagem da ligação PO-C. Em pHs mais baixos, monoésteres e diésteres de fosfato podem reagir com clivagem da ligação P-O ou C-O. A clivagem C-O ocorre em grupos alquílicos pouco substituídos, envolvendo o grupo fosfato como grupo abandonador.<sup>33</sup> A preferência depende da estrutura do

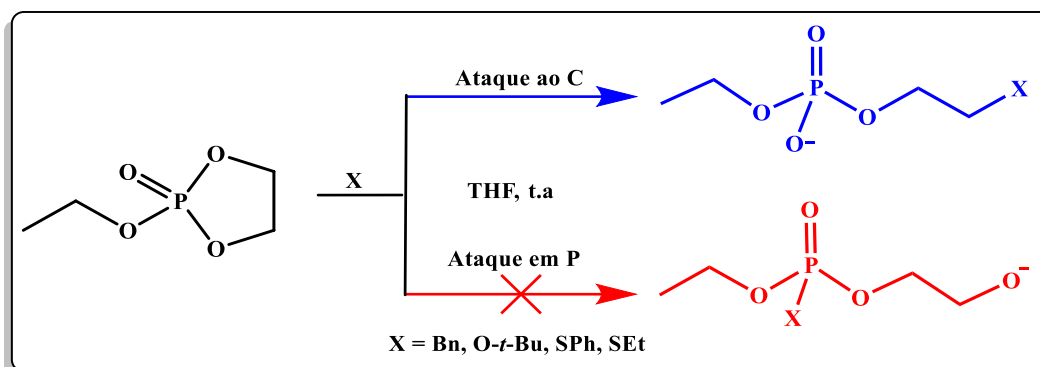
éster e das condições experimentais, podendo ser diferenciada por marcação isotópica com  $^{18}\text{O}$  no substrato.<sup>49</sup> Esse comportamento é muito comum em tiofosfatos, nestes o ataque nucleofílico não ocorre preferencialmente no grupo fosfotioato, as aminas secundárias tendem a atacar os carbonos aromáticos e carbonos alifáticos primários, enquanto aminas primárias podem atacar tanto o fósforo quanto o carbono alifático, Figura 11.<sup>50</sup>

**Figura 11. Reatividade dos grupos fosforila e fosfotioato à aminas primárias e secundárias.**<sup>50</sup>



Há também formas de direcionar e controlar a seletividade de acordo com o nucleófilo em ésteres de fosfato cíclicos com anéis de cinco membros, Ashkenazi e colaboradores demonstraram que dependendo da maciez e efeito estérico no nucleófilo, a clivagem ocorre preferencialmente por quebra da ligação C-O (Figura 12).<sup>51</sup> A troca de um nucleófilo pouco impedido por *t*-butóxido de potássio, por exemplo, provoca a hidrólise preferencial pelo ataque à ligação C-O. Essa mesma tendência foi observada para carbânions mais volumosos, nesse caso a seletividade pela ligação C-O está relacionada à pouca acessibilidade do grupo mais eletrofílico P-O. A quebra *via* ligação C-O também é favorecida por nucleófilos macios como os derivados de tióis, que tem preferência em atacar a ligação C-O, visto que o grupo fosforila P-O é duro quando comparado ao carbono da ligação C-O.<sup>51</sup>

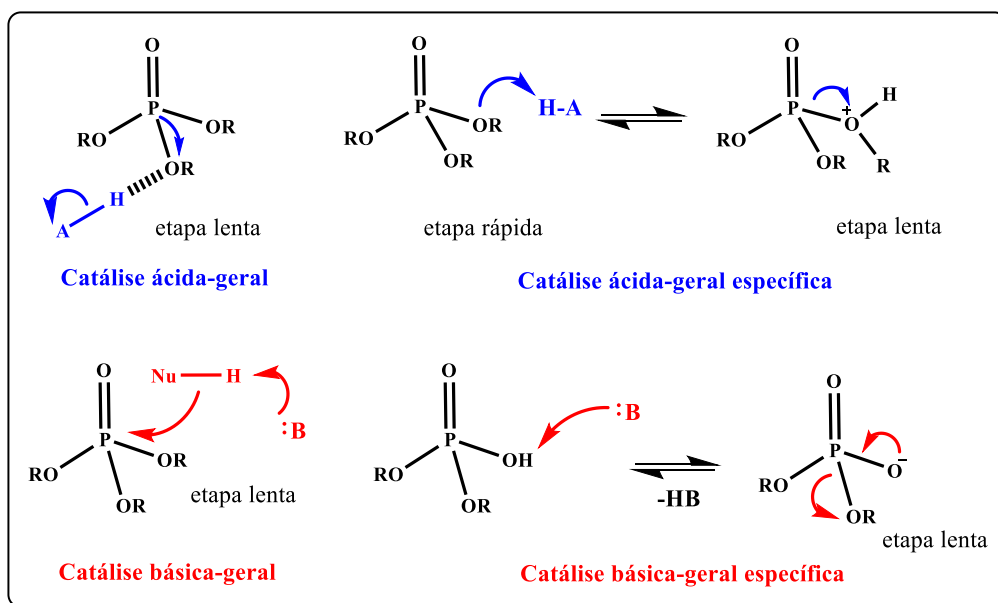
**Figura 12. Rotas de substituição nucleofílica em ésteres de fosfato cíclicos.** Dependendo da natureza do nucleófilo, a reação ocorre por clivagem da ligação C-O ou P-O. <sup>51</sup>



### 2.1.2. Catálise da clivagem de ésteres de fosfato

A maioria das estratégias utilizadas atualmente para acelerar a clivagem de ésteres de fosfato aplica a catálise homogênea por íons metálicos,<sup>52</sup> sistemas micelares,<sup>53,54</sup> nucleófilos,<sup>55,56</sup> dentre outras,<sup>33</sup> como meios para provocar a hidrólise desses compostos. As reações de hidrólise de ésteres de fosfato podem ocorrer *via* catálise nucleofílica,<sup>56,57</sup> básica<sup>58</sup> e ácida,<sup>55,59,60</sup> que podem ser gerais ou específicas.<sup>33,48</sup> No caso da catálise ácida-geral ocorre a transferência de próton do ácido para o substrato, auxiliando a saída do grupo abandonador na etapa determinante de velocidade de reação. Enquanto que na catálise ácida específica, a transferência do próton ocorre em uma etapa anterior a etapa determinante de velocidade da reação.<sup>47</sup> Por sua vez, a catálise básica-geral baseia-se no fato que a desprotonação do nucleófilo ocorre na etapa determinante da velocidade da reação, enquanto que na catálise básica específica a desprotonação ocorre antes da etapa determinante da velocidade de reação (Figura 13).<sup>47</sup>

**Figura 13. Exemplos de reações de catalisadas *via* mecanismos ácidos e básicos em ésteres de fosfato.**

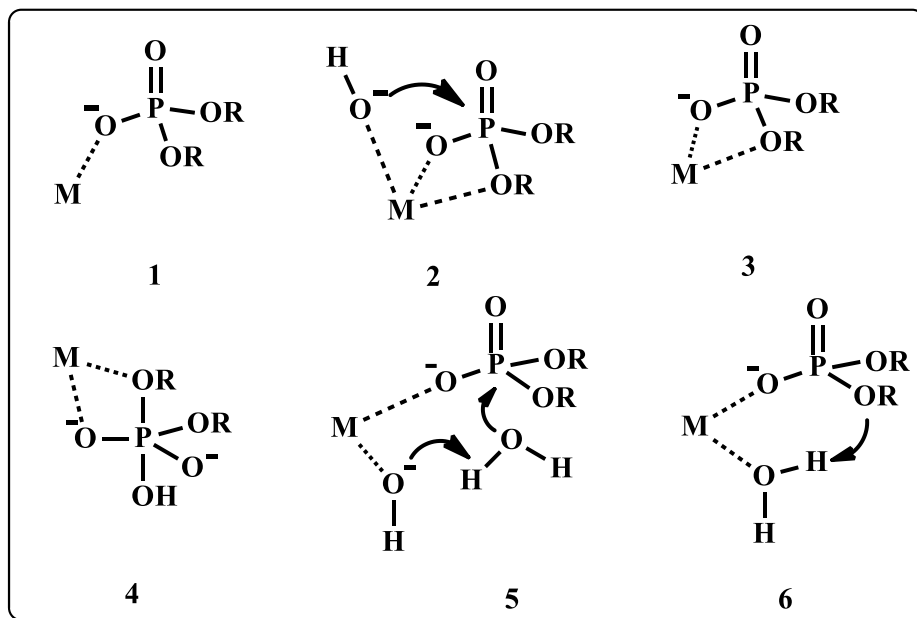


Outra estratégia eficiente para acelerar reações de hidrólise de ésteres de fosfato envolve o uso de íons metálicos como catalisadores (Figura 14). Os íons metálicos são capazes de agir como ácidos de Lewis coordenando-se ao átomo de oxigênio do grupo fosforila aumentando a sua eletrofilia (1). Além disso, metais podem ativar o nucleófilo, facilitando a sua desprotonação e a formação de uma espécie nucleofílica carregada negativamente próxima ao centro eletrofílico.<sup>28,61</sup> Por exemplo, a coordenação do íon metálico com uma molécula de água pode auxiliar sua desprotonação gerando um íon hidróxido e um nucleófilo mais ativo para reações de hidrólise (2).

Além disso, os íons metálicos podem ativar o grupo abandonador coordenando-se ao oxigênio da ligação P-O a ser clivada, reduzindo temporariamente a basicidade (3). Outro modo de ativação *via* íons metálicos é a coordenação com intermediários e/ou estado de transição de modo a estabilizá-los e em casos favoráveis controlar a estereoquímica da reação (4).

Por fim, mecanismos de ativação que envolvem a formação de um complexo entre o íon metálico, um íon hidróxido e o éster podem gerar um caminho passível de catálise básica-geral intramolecular (5), ou ainda, em outro extremo, os íons metálicos podem gerar uma catálise ácida-geral por meio de um aumento da acidez de uma molécula de água coordenada ao metal promovendo a transferência de próton para o grupo abandonador (6).<sup>28,61</sup>

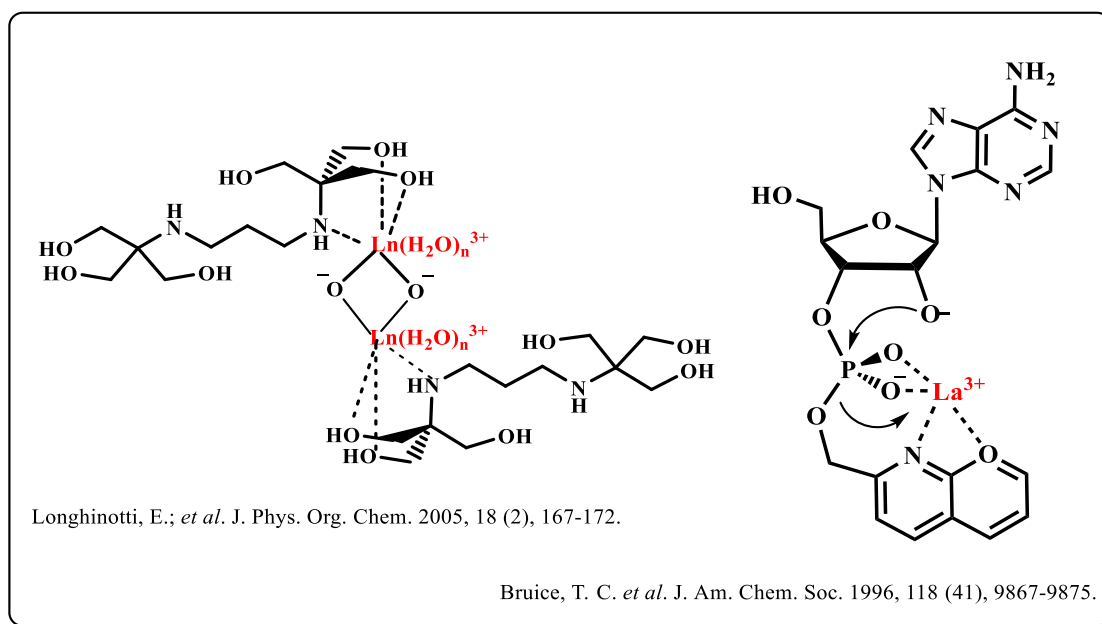
**Figura 14. Proposta mecânica de catálise da hidrólise de fosfodiésteres por um íon metálico.** (1) ativação por ácido de Lewis; (2) ativação do nucleófilo; (3) ativação do grupo abandonador; (4) coordenação do intermediário, (4) catálise básica-geral; (5) catálise ácida-geral.



Os íons lantanídeos possuem altas densidades de carga e maiores números de coordenação que íons de metais de transição, sendo catalisadores eficientes para reações de hidrólise de ésteres de fosfato. A hidrólise de BDNPP na presença de soluções aquosas de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  foi estudada utilizando bis-tris propano (Figura 15). E a hidrólise de BDNPP na presença de cada um desses íons alcançou as melhores atividades catalíticas em pH  $\sim 8,5$ , ocorrendo com uma  $k_{\text{obs}} \sim 0,018 \text{ s}^{-1}$  na presença de 1 mM de  $\text{La}^{3+}$  a 25 °C, cerca de  $10^6$  vezes acima da observada para a reação não-catalisada.<sup>27</sup> A espécie proposta como catalítica foi atribuída ao complexo dinuclear com o bis-tris-propano, em que um dos íons coordena-se ao éster polarizando a ligação P-O, enquanto o outro íon  $\text{Ln}^{3+}$  ativa a espécie nucleofílica.<sup>27,62</sup>

Outro exemplo interessante foi mostrado por Bruice e colaboradores, que simularam a hidrólise de uma ligação de DNA catalisada por íons  $\text{La}^{3+}$  e metais de transição como  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  utilizando a 3'-[(8-hidroxiquinolil)metil]fosforil adenosina. As constantes de velocidade de hidrólise utilizando  $\text{La}^{3+}$  foram  $10^3$  vezes maiores que as observadas para a reação catalisada pelo  $\text{Zn}^{2+}$ .<sup>63</sup>

**Figura 15. Exemplos de complexos formados durante a hidrólise de diésteres de fosfato catalisada por  $\text{La}^{3+}$ .**<sup>27,63</sup>

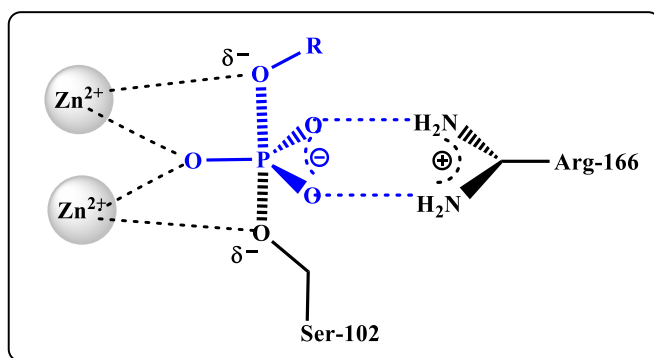


Aparte da importância dos sistemas catalíticos acima, enzimas oferecem capacidade singular para catalisar seletivamente reações, sendo aplicadas em biotecnologia, biologia, biossíntese, sensores, biorremediação e catálise.<sup>25</sup> Fosfatases e Cinasas formam o amplo repertório de enzimas que catalisam a transferência do grupo fosforila.

Várias dessas enzimas utilizam íons metálicos como cofatores, arranjados em diversos casos em um sítio ativo bimetálico capaz de ativar tanto o nucleófilo como o substrato. Exemplo disso são as fosfatases alcalinas, que apresentam um pH ótimo próximo a 9 e utilizam como substrato as formas dianiônicas de monoésteres de fosfato. Na fosfatase alcalina de *E.coli* o sítio ativo é formado por um resíduo de arginina e um centro bimetálico com dois íons  $\text{Zn}^{2+}$ . O mecanismo de hidrólise ocorre *via* um estado de transição em que um dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  ativa o grupo abandonador enquanto o resíduo nucleofílico de serina interage com o átomo de fósforo do substrato (Figura 16).<sup>28,64</sup>

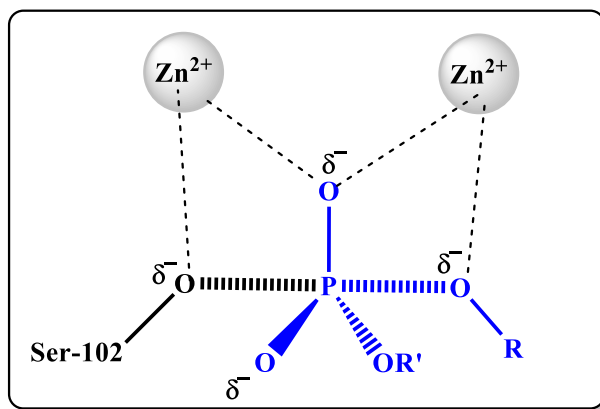


**Figura 16.** Esquema das interações no estado de transição de uma reação catalisada pela fosfatase alcalina de *E. coli* contendo um centro bimetálico de  $Zn^{2+}$ .<sup>64</sup>



A fosfatase alcalina de *E. coli* (AP) catalisa a hidrólise de uma ampla gama de monoésteres de fosfato com constantes de até  $10^{17}$  vezes em reação a reação não-catalisada. A AP também catalisa a hidrólise de diésteres de fosfato, contudo, com taxas inferiores ainda que tão elevadas quanto  $10^{11}$ . O mecanismo proposto para a reação envolve um estado de transição síncrono tal qual observado na Figura 17.<sup>65</sup>

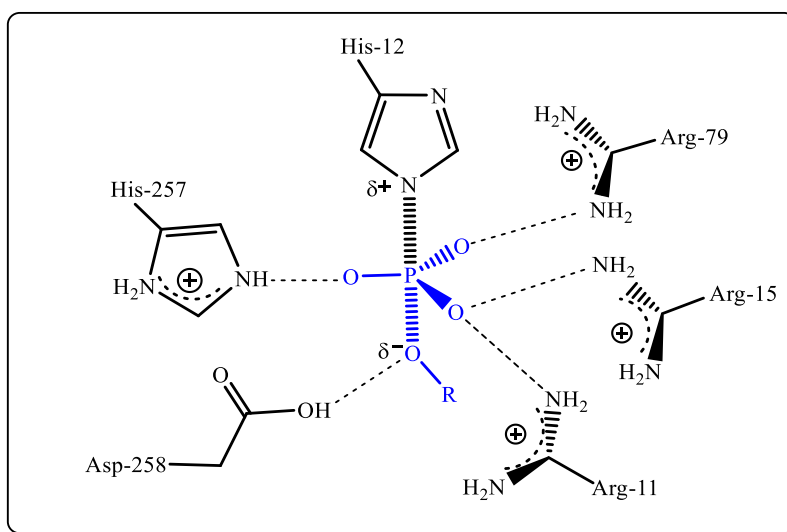
**Figura 17.** Esquema das interações no estado de transição de uma reação catalisada pela fosfatase alcalina de *E. coli* contendo um centro bimetálico de  $Zn^{2+}$  e as interações no sítio ativo com um substrato de diéster.<sup>65</sup>



Outras fosfatases catalisam a hidrólise de monoésteres de fosfato sem a necessidade de um íon metálico. Exemplo disso são as fosfatases ácidas, que apresentam um pH ótimo ~5 e catalisam a transferência do grupo fosforila *via* um intermediário fosfoenzima. O sítio ativo dessas enzimas apresenta um resíduo de histidina nucleofílico em uma sequência de aminoácidos do tipo Arg-His-Gly-X-Arg-X-Pro. O monoéster de fosfato é ancorado no sítio ativo por meio de ligações de hidrogênio com resíduos de aminoácidos carregados

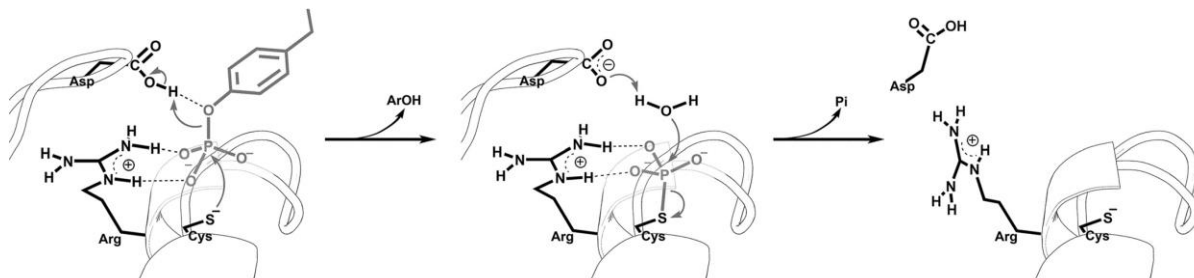
positivamente. O mecanismo mais provável envolve catálise ácida-geral, em que um resíduo de ácido aspártico transfere um próton para o átomo de oxigênio do grupo abandonador enquanto um grupo imidazol de um resíduo de histidina nucleofílico interage para formar o complexo fosfoenzima (Figura 18). A regeneração da enzima é promovida pelo resíduo de aspartato, que ativa uma molécula de água na hidrólise do intermediário fosfohistidina.<sup>28,64</sup>

**Figura 18. Modelo esquemático das interações no estado de transição de uma reação catalisada pela fosfatase ácida.**<sup>64</sup>



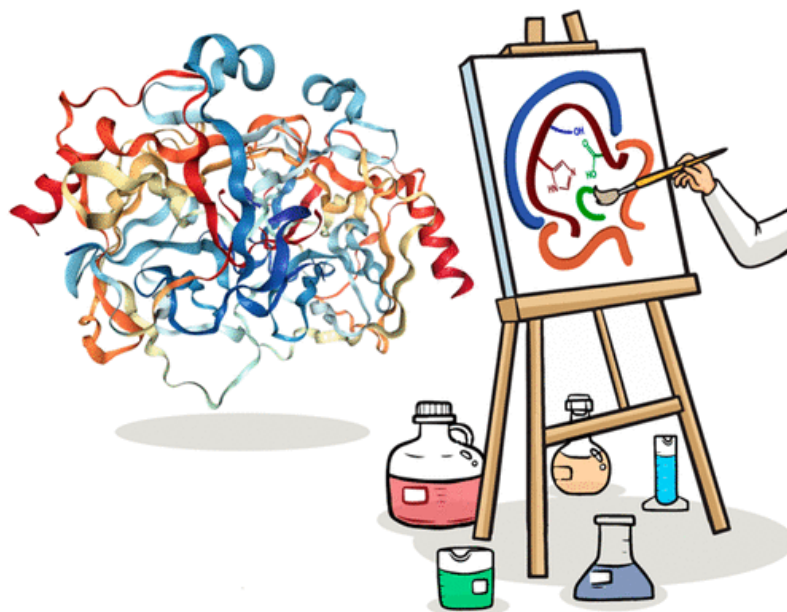
A fosfatase proteína-tirosina 1B (PTP1B) é outro exemplo de enzima que não depende de metais. Ela apresenta várias funções biológicas importantes que incluem a regulação da atividade da insulina.<sup>17</sup> As reações catalisadas pela PTP1B, assim como de outras fosfatases fosfotirosínicas, ocorrem *via* um mecanismo denominado de ping-pong. Na primeira etapa ocorre o ataque nucleofílico de um resíduo de cisteína sobre o grupo fosforila de um monoéster de fosfato gerando um intermediário fosfoenzima. Um resíduo de ácido aspártico auxilia por catálise ácida-geral a expulsão do grupo abandonador. Na segunda etapa ocorre o ataque nucleofílico de uma molécula de água sobre o intermediário fosfoenzima, tendo um resíduo de aspartato como catalisador base-geral (Figura 19).<sup>17</sup>

**Figura 19. Mecanismo geral para a hidrólise de ésteres de fosfato catalisada por fosfatases fosfotirosínicas.** No mecanismo “ping-pong”, o tiolato da cisteína nucleofílica ataca o grupo fosforila do substrato resultando na formação de uma fosfoenzima como intermediário, que sofre hidrólise em uma segunda etapa para formar os produtos.<sup>17</sup>



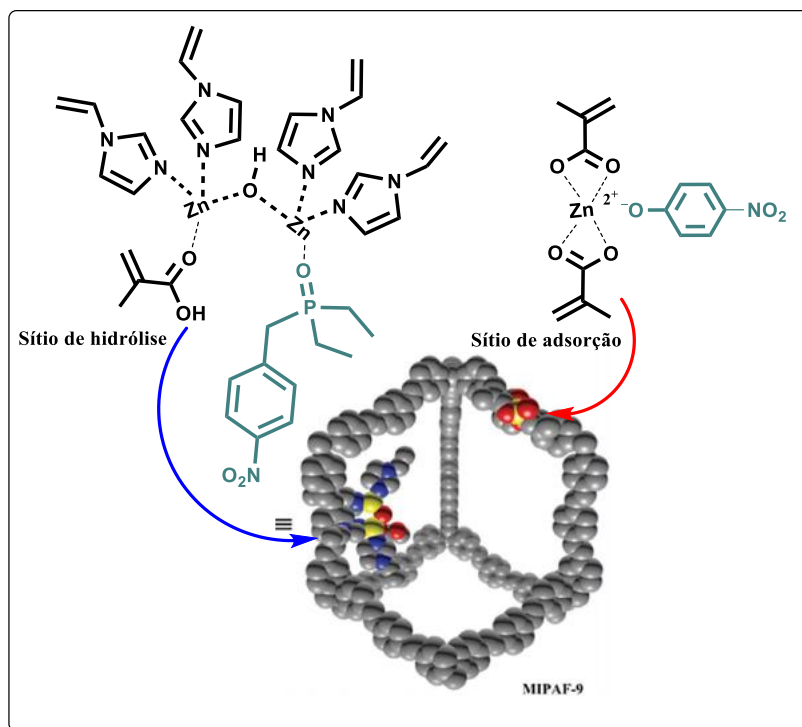
Embora as enzimas apresentem excelentes atividades catalíticas, a maior parte é ativa em um intervalo de pH pequeno, temperatura branda, e muitas vezes dependem de efeitos de confinamento, acessibilidade ao sítio ativo e mobilidade conformacional.<sup>66,67</sup> O efeito catalítico dessas enzimas é incomparável com a maioria dos sistemas sintéticos, recentemente o desenvolvimento de catalisadores inspirados em hidrolases, que imitam características específicas do sítio ativo, tem crescido. Robustas e relevantes industrialmente, tem-se investido em tecnologias não apenas para imobilizar as enzimas, mas também para produzir materiais que tenham a capacidade de reproduzir suas atividades (Figura 20).<sup>18</sup>

**Figura 20. Figura representativa do design de novos materiais baseados em sítios de hidrolases.**<sup>18</sup>



Yuan e colaboradores reportaram a nanoenzima MIPAF-9 obtida com impressão molecular a partir de estruturas aromáticas porosas para a hidrólise de paraoxon.<sup>68</sup> Os materiais foram sintetizados com estruturas baseadas em sítios ativos de hidrolases de organofosforados. A incorporação de grupos imidazólicos e ácido carboxílico, além de íons  $Zn^{2+}$ , sobre um análogo do paraoxon etílico geraram um sítio ativo bimetálico impresso (Figura 21). Uma característica que tornou esses materiais ainda mais ativos foi a incorporação de um sítio responsável pela atração do paraoxon e transporte do produto de hidrólise. Esse material foi capaz de hidrolisar o paraoxon com uma constante de velocidade de  $2,1 \times 10^{-5} \text{ M min}^{-1}$  à  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  em pH 9,0, cerca de  $2,1 \times 10^5$  vezes mais rapidamente que a reação não-catalisada.

**Figura 21. Nanoenzima MIPAF-9 mostrando as estruturas que formam os sítios de hidrólise e adsorção.**<sup>68</sup>



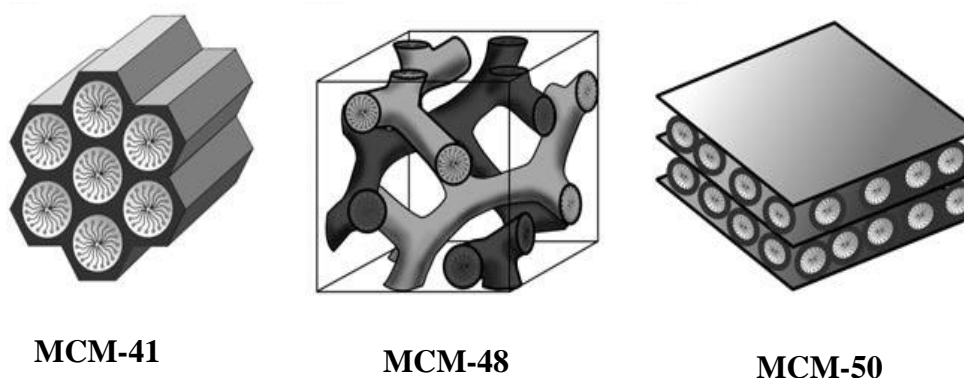
Os catalisadores heterogêneos para a hidrólise de ésteres de fosfato têm ganhando repercussão em anos recentes com a larga difusão de métodos sintéticos e de caracterização desses materiais. Uma gama variada de suportes podem ser empregados para a síntese de materiais capazes de mimetizar hidrolases de ésteres de fosfato.<sup>25</sup> Dentre os materiais que podem ser utilizados com essa finalidade estão as sílicas porosas que oferecem estruturação e organização, estabilidade e facilidade na funcionalização com grupos variados.<sup>19,20,69</sup>

## 2.2. Materiais mesoporosos

Os materiais mesoporosos apresentam diâmetro de poro entre 2,0 e 50 nm, diferindo de outros materiais de acordo com o tamanho de poro. Os que apresentam diâmetro de poro menor que 2 nm são ditos microporosos, enquanto que os materiais macroporosos apresentam poros maiores que 50 nm.<sup>70</sup>

Dentre os materiais mesoporosos de sílica de maior destaque estão aqueles da família M41S desenvolvida pela Mobil Oil Co. Esses materiais possuem áreas específicas de até 1500 m<sup>2</sup>/g, com poros cilíndricos na faixa de 2-10 nm.<sup>21,71,72</sup> Dessa família de materiais fazem parte a MCM-41 com arranjo hexagonal dos mesoporos, a MCM-48 com arranjo cúbico e poros interconectados e a MCM-50 com uma estrutura lamelar de camadas de sílica intercaladas por camadas duplas de surfactante (Figura 22).<sup>19,72,73</sup>

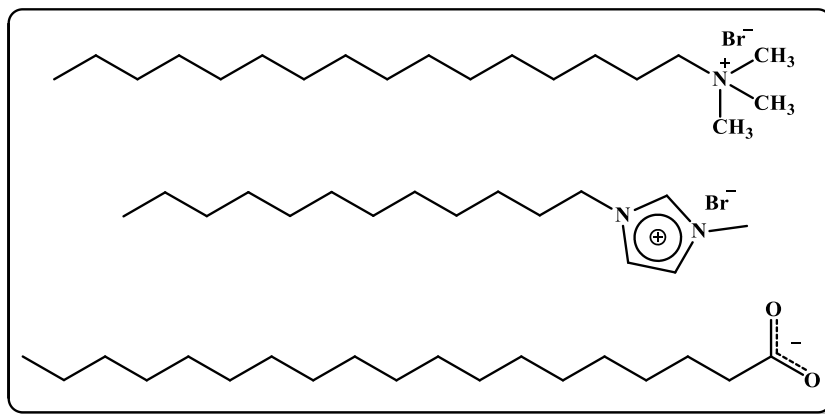
**Figura 22. Representação das estruturas dos materiais mesoporosos MCM-41, MCM-48 e MCM-50.** Figura adaptada de Hoffman *et al.*<sup>19</sup>



Basicamente, o interesse nesses materiais ocorre dada a facilidade pela obtenção de estruturas bem definidas e no controle de suas características mediante estratégias sintéticas. Materiais ordenados, com tamanhos de poros homogêneos e elevada área superficial são obtidos por meio de direcionadores de estruturas.<sup>73,19</sup> Esses agentes direcionadores de estrutura, também chamados de surfactantes, são em geral moléculas anfifílicas formadas por uma cadeia longa hidrofóbica e uma porção hidrofílica, que pode apresentar características aniônicas e/ou catiônicas derivadas, por exemplo, de grupamentos amônio, fosfônio, carboxilatos e imidazólio (Figura 23).<sup>74-76</sup>

Os surfactantes em soluções aquosas diluídas e dispersões em diferentes solventes apresentam uma variedade de estruturas, entre elas estão, as micelas, as microemulsões, as vesículas e estruturas conhecidas como cristais líquidos.<sup>19,70-73</sup> As estruturas podem apresentar nanômetros de espessura, variando de acordo com a composição do meio,<sup>74</sup> assumindo formatos esféricos, tubulares, cilíndricos, cúbicos, hexagonais ou em forma de bicamadas ou lamelas. A concentração dos surfactantes, de íons e de outras moléculas, além de temperatura e agitação podem afetar a composição estrutural. De modo que, as condições de síntese devem ser bem definidas para a obtenção do material com a estrutura desejada.<sup>74,77</sup>

**Figura 23. Estruturas dos surfactantes brometo de hexadeciltrimetilamônio, brometo de 2-metil-1-dodecilimidazólio e nonadecanoato comumente utilizadas como agentes direcionadores de estrutura na síntese de materiais mesoporosos.**



O papel desses agentes direcionadores de estrutura torna-se evidente mediante o processo seguinte que envolve a formação do material em si. No caso de materiais a base de silicatos, tais como aqueles da família M41S, agentes silanizantes, tais como o tetraetil ortosilicato (TEOS), orientam-se na interface do surfactante com a água e reagem entre si para a formação do sistema polimérico característico. Propostas mecanísticas para esse processo têm sido apresentadas. As primeiras propostas mecanísticas sugeriram a formação de micelas seguida da hidrólise e condensação do agente silanizante.<sup>19,72</sup> Contudo, as propostas mais aceitas atualmente são condizentes com a formação cooperativa da estrutura, em que os agentes direcionadores de estrutura organizam-se à medida que os agentes silanizantes condensam-se.<sup>78,79</sup>

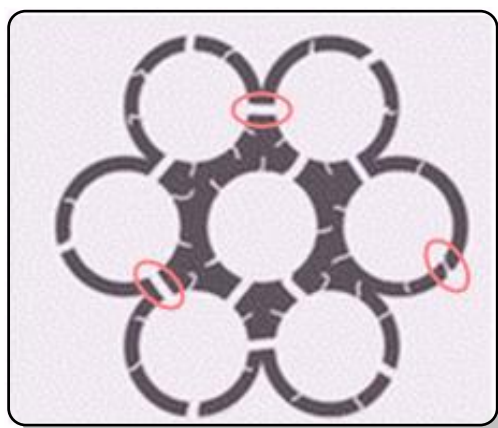
Um aspecto interessante para a obtenção de diferentes arranjos é que pequenas mudanças experimentais podem alterar as características da estrutura final da sílica. Exemplo

disso são alterações na temperatura, pH, uso de micro-ondas e acréscimo de co-solventes ou co-direcionadores.<sup>80-83</sup>

A remoção do direcionador de estrutura é feita por métodos de lavagem do material e/ou calcinação, que podem afetar a área superficial, o tamanho e a distribuição de poros, além da hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade da superfície do material.<sup>84</sup>

Outros materiais mesoporosos foram inspirados nos materiais do tipo M41S, dentre estes destaca-se a SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous nº 15*, Figura 24).<sup>85</sup> Esse material também apresenta estrutura hexagonal organizada e tubular,<sup>86</sup> mas possui diâmetro de poros entre 2-30 nm, superiores aos comumente observados para MCM-41, que tem diâmetro de poros entre 3-8 nm.<sup>87</sup> Um aspecto interessante na SBA-15 são os microporos que interconectam os mesoporos, uma característica apontada como responsável pela maior estabilidade hidrotérmica desse material em relação a MCM-41.<sup>85,88,89</sup>

**Figura 24. Representação da estrutura da SBA-15, com destaque para os microporos do material que interconectam os mesoporos.**<sup>85,89</sup>

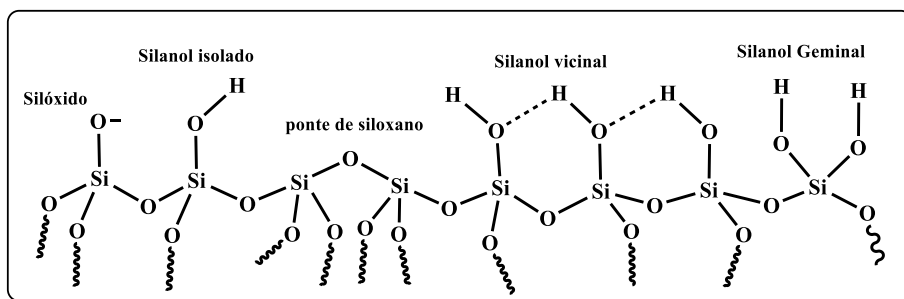


### 2.2.1. Superfície de materiais silicatos: composição e propriedades

A química de superfície dos materiais de sílica é determinada pelas populações relativas de grupos silanol ( $\text{SiOH}$ ), silóxido ( $\text{SiO}^-$ ) e siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ). Os grupos silanóis podem ainda ocorrer nas formas isoladas, vicinais e geminais (Figura 25). As superfícies de sílicas calcinadas são mais hidrofóbicas devido as maiores populações relativas de siloxano, comumente formadas pela condensação de grupos silanóis vicinais. O contato do material com umidade promove um crescimento das populações de grupos silanol e silóxido, tornando a superfície das

sílicas mais hidrofílica.<sup>90</sup> A concentração dos grupos silanóis e siloxano está relacionada a temperatura aplicada na calcinação. O aumento da temperatura de calcinação acarreta na condensação de grupos silanóis de forma consistente, por exemplo, a calcinação à 500 °C produz um material com 1,8 grupos OH nm<sup>-2</sup>, enquanto que à 1100 °C a concentração de silanóis por área reduz para valores inferiores a 0,15 OH nm<sup>-2</sup>.<sup>91</sup>

**Figura 25. Tipos de grupos presentes nas superfícies de sílica.**<sup>90</sup>



Sulpizi e colaboradores aplicaram métodos computacionais para avaliar a acidez superficial de sílicas e como esta pode ser modulada por moléculas de água. Eles estimaram a acidez de grupos silanóis neutros dentro e fora do plano da superfície de uma estrutura de quartzo. Neste estudo, dentro do plano refere aos grupos OH do silanol que realizam ligações de hidrogênio com outros grupos silanol na superfície, enquanto fora do plano representa a situação em que o átomo de hidrogênio do grupo OH estão livres para interagir com moléculas de água do solvente. Os silanóis fora do plano apresentam um pKa ~5,6 e os silanóis no plano um pKa ~8,5, sugerindo uma característica bimodal dos grupos silanóis da superfície.<sup>92</sup> As interações desses grupos com moléculas de água podem variar do tipo-líquido ao tipo-gelo.<sup>92</sup> Esses dados estão de acordo com observações experimentais.<sup>93-95</sup>

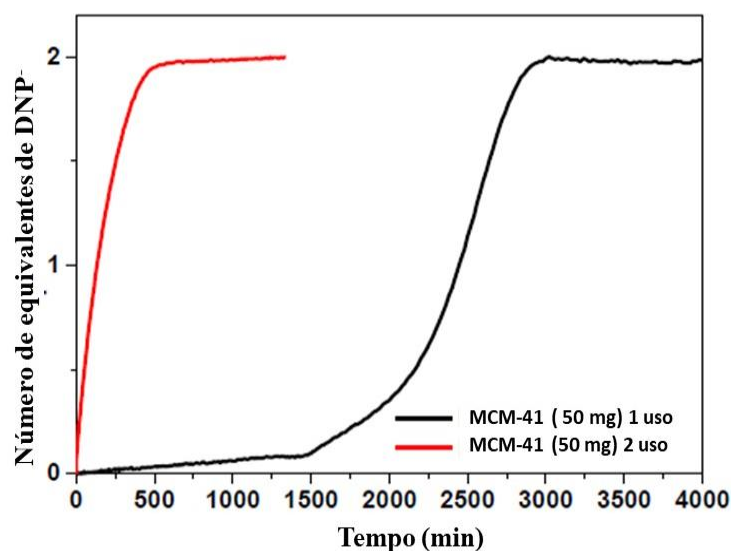
Os grupos silanóis da superfície apresentam atividade catalítica. Bravett e colaboradores estudaram a degradação do gás de guerra VX em amostras de areia e em vidro de borossilicato. Os estudos em areia úmida mostraram que a hidrólise do VX é entre 5 e 9 vezes mais eficiente que em areia seca.<sup>96</sup> Um forte indicativo que o grau de hidratação e de hidroxilação do material oferece um ambiente propício para a reação de hidrólise de ésteres de fosfato.

Em estudos preliminares do grupo desenvolvido no trabalho de doutorado do Dr. Carlos Amaya Vargas, discutiu-se o papel da hidratação na ativação de uma material do tipo MCM-41 para a hidrólise catalisada do *bis*(2,4-dinitrofenil)fosfato.<sup>30</sup> Nos experimentos cinéticos foi observado que a hidrólise do BDNPP pela MCM-41 apresentou um perfil cinético incomum



(Figura 26). O perfil cinético é linear nos primeiros minutos de reação, sendo seguido por uma cinética de primeira-ordem. A porção linear da cinética foi proposto como um tempo de indução, que é seguido por uma etapa rápida de reação.<sup>30</sup> O perfil de “explosão” após o tempo de indução foi atribuído a hidratação da MCM-41. O efeito catalítico causado pela hidratação afeta o material de forma consistente, a velocidade inicial aumentou de  $8,1 \times 10^{-9} \text{ M min}^{-1}$  no primeiro uso para  $1,3 \times 10^{-7} \text{ M min}^{-1}$  no reuso. Técnicas de análise morfológica da MCM-41 mostrou que a forma hidratada, após 4000 minutos de exposição ao solvente, foi pouco afetada com a umidade. Contudo, dados de ressonância magnética em estado sólido de  $^{29}\text{Si}$  obtidos pelo método CPMAS mostraram mudanças significativas na composição da superfície.<sup>30</sup>

**Figura 26. Número de equivalentes de DNP formados em função do tempo para a hidrólise de BDNPP na presença de MCM-41 em pH 8,0 e a 25 °C. Dados do primeiro uso e reuso.<sup>30</sup>**

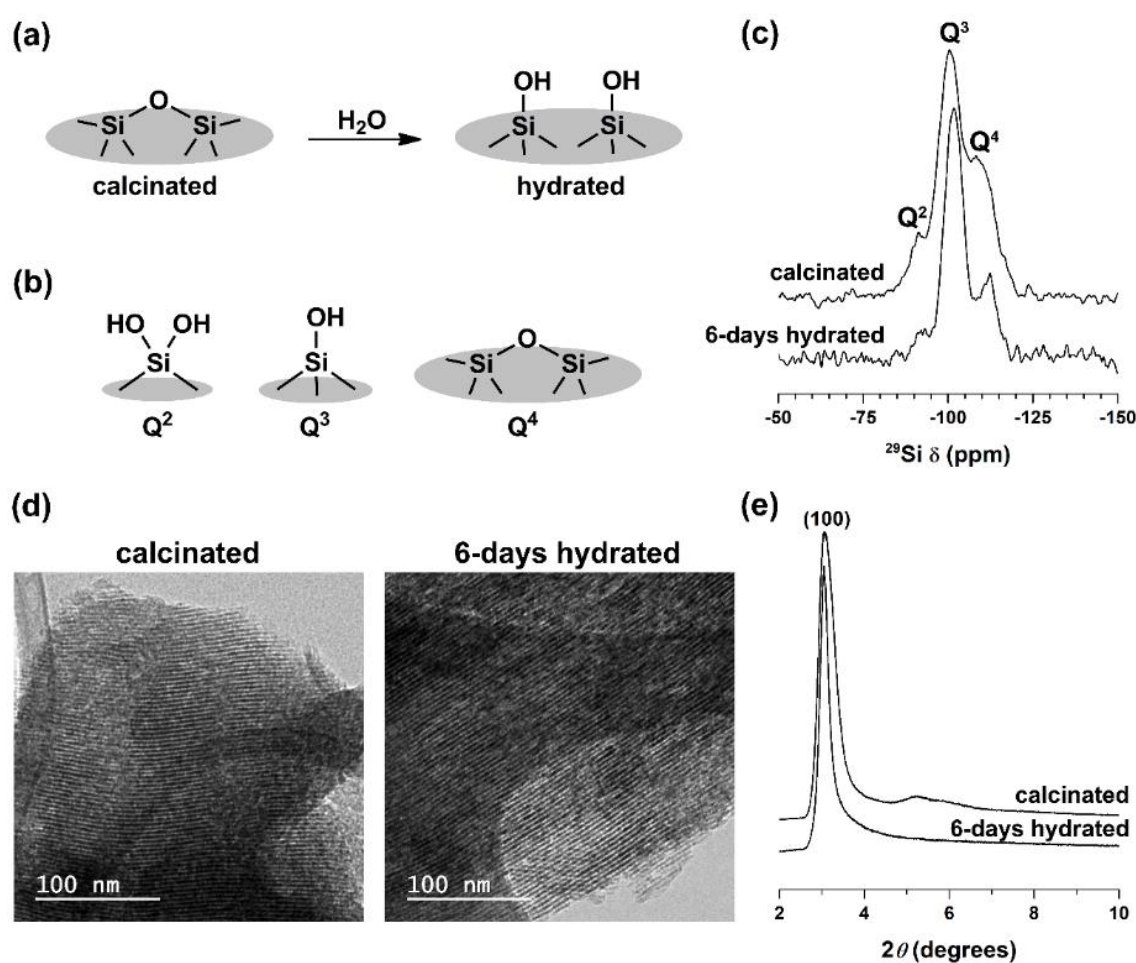


Na Figura 27, estão algumas das caracterizações básicas que foram realizadas no estudo prévio realizado pelo Dr. Amaya Vargas. Nos espectros de ressonância magnética em estado sólido de  $^{29}\text{Si}$  obtidos pelo método CPMAS observou-se uma redução significativa do sinal relativo a  $Q^4$ , que corresponde a grupos de silício tetraédrico do tipo  $\text{Si}(-\text{OSi})_4$ . Com a hidratação do material, observou-se que os sinais referentes a  $Q^4$  diminuíram para render grupos os grupos silanóis denominados  $Q^3$ , que apresentam a estrutura  $\text{Si}(-\text{OSi})_3(-\text{OH})$ .

Esses resultados indicaram que as mudanças estruturais no material ocorreram em nível molecular e não estrutural, considerando que as técnicas descrevem a estrutura a curtas distancias. Os difratogramas de pó obtidos por raios X e as imagens de MET antes e após a

hidratação mostraram pouca variação, consistente com uma estrutura organizada com poros paralelamente dispostos.<sup>30</sup>

**Figura 27. Caracterização da MCM-41 em relação a efeitos de hidratação.** a) conversão de grupos siloxanos à grupos silanóis, b) estruturas comuns na superfície de sílicas, c) espectros de ressonância em estado sólido <sup>29</sup>Si CP-MAS a 300 MHz, d) imagens MET e, e) difratogramas de raios-X à baixo ângulo.<sup>30</sup>



As propriedades superficiais podem ser moduladas com a funcionalização dos grupos silanóis como será visto adiante.<sup>19,97,98</sup>

### 2.2.2. Funcionalização dos materiais mesoporosos de sílica

O desenvolvimento de diversas rotas de funcionalização de sílicas mesoporosas foi o ponto de partida para a utilização desses materiais em múltiplas aplicações. A natureza do grupo

orgânico determina diversas propriedades dos materiais, tais como, hidrofobicidade, estabilidade hidrotérmica, térmica, mecânica e propriedades catalíticas.<sup>99</sup>

Em catálise, do ponto de vista da química verde, a funcionalização com grupos orgânicos e inorgânicos permitiu investigar diversas reações clássicas da catálise homogênea, com todas as vantagens da catálise heterogênea, como a recuperação facilitada do catalisador, a fácil purificação dos produtos de reação e o reuso do catalisador.<sup>19,100</sup>

Basicamente, existem três maneiras para se realizar a modificação ou funcionalização da estrutura dos materiais de sílica mesoporosas. Na primeira delas, a modificação é realizada após a síntese do material, nomeada de modificação pós-sintética ou grafitização (Figura 26). Essa modificação ocorre na superfície interna e externa dos poros dos materiais utilizando organosilanos do tipo  $(R'O)_3SiR$ ,  $ClSiR_3$  ou  $HN(SiR_3)_3$ , que reagem com os grupos silanóis livres. Esse método de funcionalização é considerado simples e tem a vantagem de preservar a estrutura do material, embora a modificação seja acompanhada pela redução do volume de poros no material. De fato, uma desvantagem desse tipo de modificação, acontece quando o grupo silano reage preferencialmente na entrada dos poros, o que pode dificultar a difusão de moléculas no material e, por consequência, gerar uma distribuição não-homogênea e um grau de funcionalização reduzido.<sup>19,100</sup>

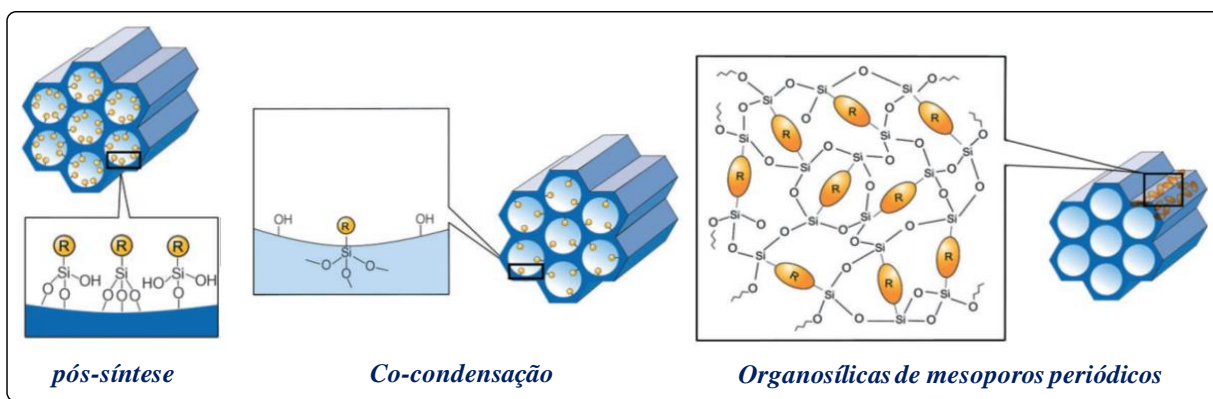
Outro tipo de modificação consiste na funcionalização pelo método de co-condensação ou método de síntese e funcionalização “*one-pot*”, em que o material mesoestruturado é preparado a partir de uma mistura do tetralcoxisilano e do trialquilorganosilano na presença do direcionador de estrutura. Nesse método, os grupos orgânicos farão parte das paredes dos poros (Figura 28). Em tal situação o bloqueio dos poros não é um problema e os grupos orgânicos são distribuídos de modo mais homogêneo no material em relação a grafitização.<sup>19</sup>

Contudo, o método de co-condensação apresenta algumas desvantagens: i) o grau de ordenamento do material pode ser reduzido com o aumento do grau de funcionalização; ii) a proporção de grupos orgânicos incorporados às paredes é geralmente menor que a concentração adicionada de agente trialquilorganosilano devido as reações de autocondensação que podem ocorrer entre os organosilanos; iii) a remoção completa do agente direcionador ocorre com a destruição dos grupos orgânicos incorporados caso o método de remoção do surfactante seja a calcinação.<sup>19,100</sup>

No último método a síntese de materiais híbridos ocorre pela hidrólise e condensação de organosilanos em ponte, também chamados de silsesquiosanos, permitindo que os grupos

orgânicos fazem parte de toda a rede tridimensional da matriz de sílica por meio de duas ligações covalentes e, portanto, homoganeamente distribuídos nas paredes dos poros (Figura 28). Esse método permite a obtenção de materiais com alta área superficial, mas com sistemas de poros desordenados e de tamanhos variados. Assim, esses materiais foram classificados como organosílicas de mesoporos periódicos (PMOs do inglês “periodic mesoporous organosilicas”).<sup>21,100</sup>

**Figura 28. Esquema das possíveis modificações na obtenção de sílicas mesoporosas.**<sup>19</sup>



Materiais mesoporosos funcionalizados seja pós-síntese ou por co-condensação são candidatos promissores para uma série de aplicações técnicas nas áreas de catálise, adsorção e em sistemas de liberação controlada.<sup>89,100</sup>

### 2.2.3. Sílicas aminofuncionalizadas e suas aplicações

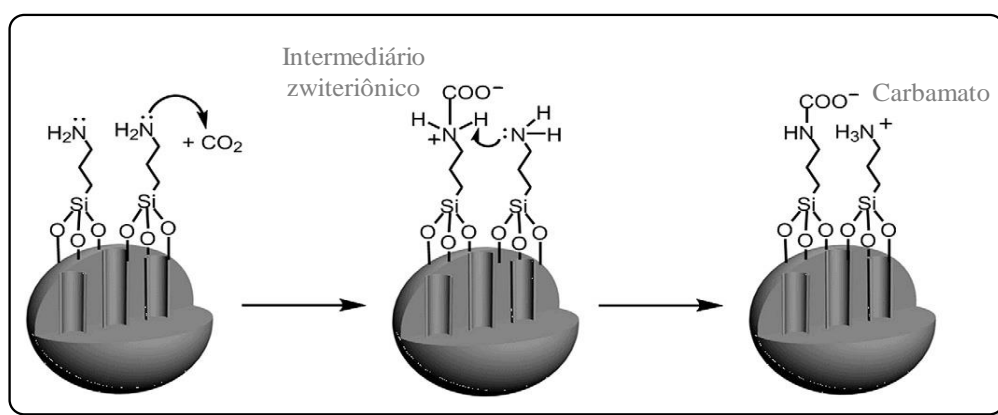
No intuito de propiciar propriedades básicas para materiais de sílica, a estrutura pode ser modificada com diferentes grupos orgânicos, tais como aziridina,<sup>101</sup> piridina,<sup>102</sup> ou o aminopropiltrietoxissilano (APTES). Os materiais obtidos com APTES, por exemplo, podem ser utilizados nas reações de Knoevenagel e condensação de Michael.<sup>103</sup>

Dentre as várias possibilidades de aplicação dos materiais aminomodificados, uma das mais exploradas é a adsorção. Em tempos em que as concentrações de dióxido de carbono na atmosfera têm sido apontadas como responsáveis pelas alterações climáticas, a remoção de CO<sub>2</sub> tornou-se alvo de diversos trabalhos científicos. Para essa aplicação materiais do tipo MCM-41 e SBA-15 tem-se mostrado promissores.<sup>99</sup>

A adsorção de CO<sub>2</sub> em sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupos aminos foi investigada em materiais com diferentes tamanhos de poros: MCM-41 (33 Å), SBA-12 (38 Å)

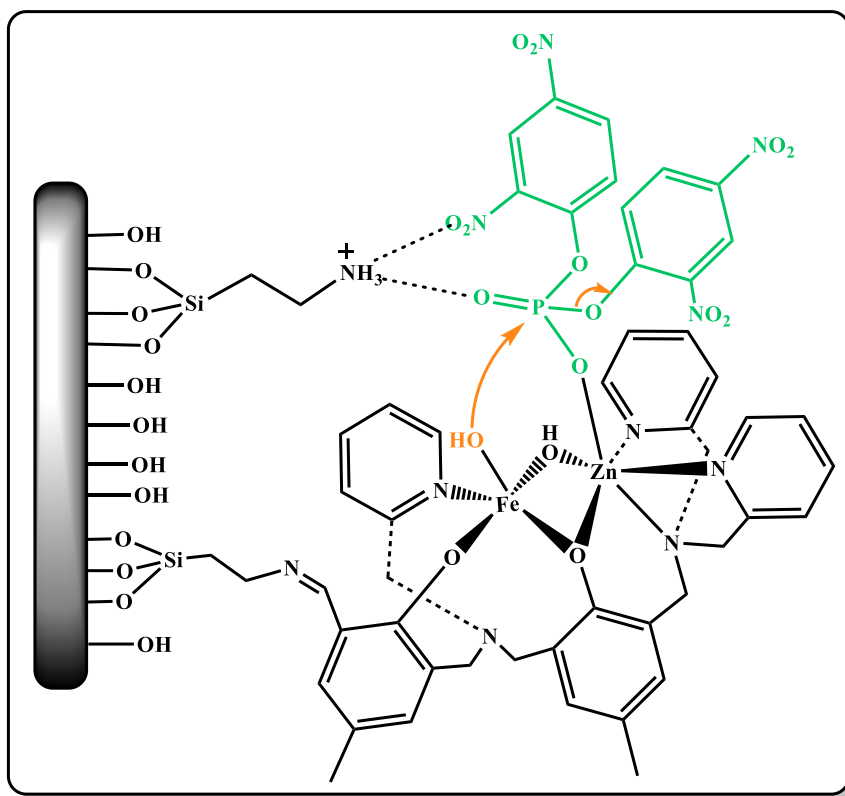
e SBA-15 (71 Å). A capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> foi diretamente relacionada ao aumento de tamanho de poros e a concentração de grupos amino na superfície.<sup>104,105</sup> Mello *et al.* estudaram a adsorção de CO<sub>2</sub> em uma MCM-41 funcionalizada contendo 2,48 mmol g<sup>-1</sup> de grupos amino na superfície do material. A adsorção do CO<sub>2</sub> em baixas pressões (0,1 Bar) no material funcionalizado apresentou um calor de adsorção de -98 kJ mol<sup>-1</sup>, enquanto para a MCM-41 o calor de adsorção foi de -32 kJ mol<sup>-1</sup>. O mecanismo de quimiossorção de CO<sub>2</sub> em amins primárias e secundárias envolveu a formação de um intermediário zwitteriônico, seguido pela formação de um carbamato como produto final sob condições anidras (Figura 29).<sup>104</sup>

**Figura 29. Formação do intermediário zwitteriônico e do carbamato na quimiossorção do dióxido de carbono.**<sup>104</sup>



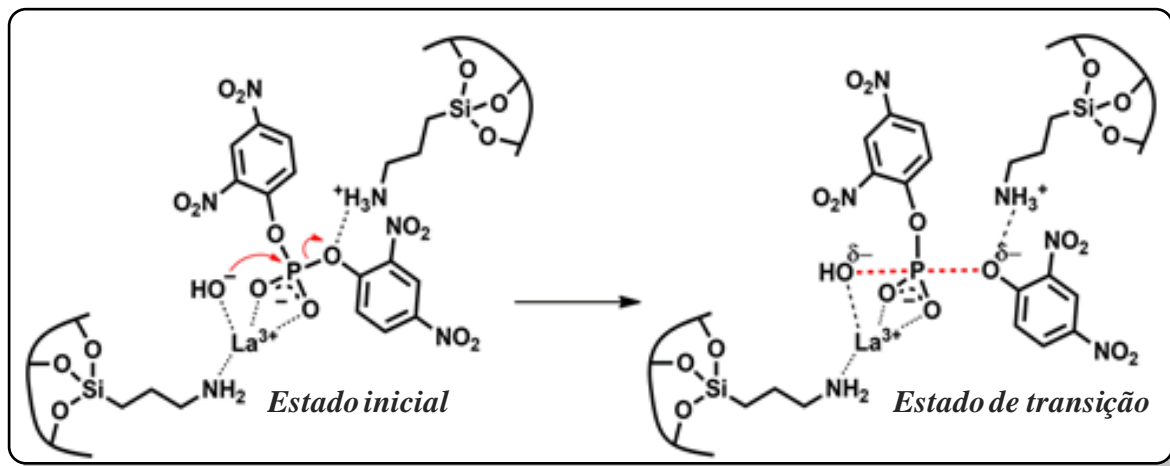
Outros materiais mesoporosos aminados foram desenvolvidos com intuito de aliar a eficiência das reações químicas promovidas por enzimas com a estabilidade dos materiais híbridos de sílica. Por exemplo, para mimetizar o desempenho catalítico de fosfatases, Piovezan e colaboradores suportaram um complexo dinuclear de Fe<sup>3+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em uma sílica funcionalizada com grupo amino para mimetizar o sítio ativo de uma metalohidrolase. Esse material foi aplicado como catalisador na hidrólise de BDNPP (bis(2,4-dinitrofenil)fosfato) e apresentou um  $k_{cat}$  de  $1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  em pH 7,0. O mecanismo proposto dessa reação envolve a ativação do nucleófilo pelo íon Fe<sup>3+</sup> com o íon Zn<sup>2+</sup> coordenando-se ao organofosforado (Figura 30).<sup>22</sup>

**Figura 30. Mecanismo proposto para a hidrólise de bis(2,4-dinitrofenil)fosfato por uma sílica funcionalizada com um complexo bimetálico Fe-Zn.** A interação do oxigênio da ligação P=O com um grupo amônio torna o átomo de fosforo mais suscetível ao ataque do íon hidróxido ativado pelo íon ferro.<sup>22</sup>



Similarmente, Vargas *et al.* desenvolveram um material mesoporoso funcionalizado com grupos amônio, que foi coordenado com íons lantânio para catalisar a reação de hidrólise do BDNPP (Figura 31). Esse material mostrou-se promissor na tarefa de mimetizar o comportamento de enzimas na hidrólise de ésteres de fosfato, apresentando uma característica interessante de aumento da atividade catalítica no reuso por quinze vezes em relação ao primeiro uso do material.<sup>24</sup>

**Figura 31. Mecanismo proposto para a hidrólise de BDNPP promovido por uma sílica porosa funcionalizada com grupo amônio e lantânio.** A representação propõe como o íon lantânio coordena-se aos oxigênios do grupo fosforila, enquanto o grupo amônio interage com o oxigênio do grupo abandonador favorecendo a quebra da ligação P-O no substrato.<sup>24</sup>



### 2.3. Adsorção: princípios e aplicações

A heterogeneidade física e química de materiais porosos, como condutividade e coeficiente de distribuição, tem um impacto importante no transporte de reações,<sup>106</sup> sendo, por exemplo, uma das limitações das reações em sistemas catalíticos heterogêneos em solução. Na interface líquido-sólido, a interação do substrato com a superfície depende da difusão do substrato até o sítio catalítico e a difusão dos produtos para longe da superfície, reciclando os sítios catalíticos.

A correlação entre a difusão e as reações químicas em catalisadores heterogêneos ocorre porque o desempenho do catalisador depende das taxas de ambos os processos, sendo controlada pelo processo mais lento. Assim, independente da reatividade intrínseca da reação, a conversão total não pode ser mais rápida que a determinada pela velocidade de transporte das moléculas envolvidas.<sup>107</sup> O processo de adsorção é, portanto, uma das etapas determinantes de quaisquer processos catalíticos em sistemas heterogêneos. E sua complexidade faz com que seja estudado separadamente das reações químicas em superfície.

Sistemas estáticos e dinâmicos (em fluxo) podem ser empregados em processos de adsorção. Sistemas em fluxo, incluindo sistemas em batelada sob agitação vigorosa, oferecem condições hidrodinâmicas bem controladas, que permitem que a difusão do seio da solução para

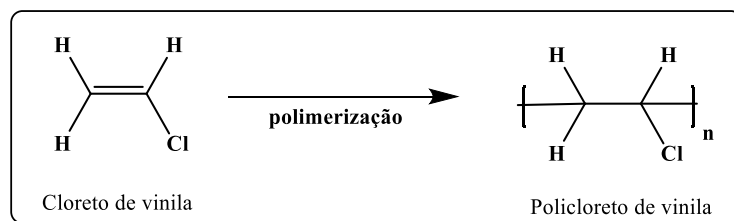
a superfície do adsorvente não seja limitante da velocidade de adsorção. Além disso, permitem um monitoramento preciso dos fenômenos de adsorção/dessorção, visto que o equilíbrio momentâneo do seio da solução com a superfície do sólido é rapidamente atingido.<sup>108</sup> Na prática, constituem a forma usual de estudos desde a remediação de efluentes até a catálise de reações.

Inúmeros materiais inorgânicos, orgânicos ou mistos têm sido explorados. No presente trabalho, o papel do policloreto de vinila (PVC), na sua forma flexível, foi avaliado na remoção de organofosforados. Tais materiais são de uso corriqueiro em sistemas em fluxo e têm sido aplicados na adsorção de gases,<sup>109</sup> fármacos<sup>110,111</sup> e compostos orgânicos aromáticos.<sup>112</sup> A razão para o estudo são muitas, mas cabe ressaltar a sua extensa utilização em diversas situações e os possíveis resultados que a adsorção pode desempenhar no uso, reuso e degradação desses materiais.

### 2.3.1. PVC – policloreto de vinila

O policloreto de vinila ou policloroeteno (IUPAC) ou, simplesmente, PVC é um polímero de vinila em que os carbonos da cadeia principal têm átomos de cloro como substituintes. É sintetizado a partir da polimerização radicalar do cloreto de vinila (Figura 32).

**Figura 32. Polimerização do cloreto de vinila em policloreto de vinila (PVC).**



O PVC é um dos polímeros plásticos mais versáteis, sendo o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com aplicações desde a construção civil até a moda.<sup>113,114</sup> Suas características podem ser alteradas dentro de um amplo espectro de acordo com a aplicação final. Por exemplo, o PVC pode ser completamente rígido ou extremamente flexível.<sup>113,115</sup>

A produção do PVC e a sua extensa disseminação como detrito plástico acompanha a sua crescente demanda, tornando-se atualmente razão de crescente preocupação em relação a possíveis danos ao meio ambiente, principalmente, o ambiente aquático, onde podem ser ingeridos por animais marinhos.<sup>116,117</sup> A difícil digestão desses materiais pode encher o



estômago de um animal causando uma falsa sensação de saciedade e, conseqüentemente, ocasionando a baixa nutrição e até a morte. Além disso, os microplásticos formados da degradação de diversos plásticos podem causar inflamação, dentre outros efeitos fisiológicos.<sup>116,117</sup>

Os plásticos e os microplásticos ainda causam preocupação devido a sua capacidade de interagir com outros poluentes. Os plásticos podem atuar como transportadores de contaminantes e de compostos orgânicos essenciais, que passam a ter a sua distribuição afetada.<sup>116</sup>

Por exemplo, em um possível cenário, pesticidas, tais como os pertencentes as classes dos organofosforados, carbamatos e policlorados,<sup>118</sup> podem adsorver ao PVC. Isso presumível, dado o largo uso do PVC na agricultura. O PVC é utilizado nos tubos de irrigação, nas luvas dos agricultores, em lonas de cobertura de estufas, mantas e nas embalagens de produção.<sup>119</sup> Dessa forma, o PVC pode acumular e transportar os compostos tóxicos ao longo do processo produtivo ou de reciclagem.

Essa hipótese encontra evidências na literatura especializada. O PVC é conhecido como um bom adsorvente de contaminantes orgânicos apolares, tais como, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) e os bisfenóis. Por exemplo, Teuten e colaboradores estudaram o potencial de plásticos como o PVC em adsorver e transportar o fenantreno. Estudos sob diversas condições mostraram que a adsorção do fenantreno pelo PVC é muito superior a adsorção em sedimentos naturais, sendo uma forma terrivelmente eficaz de sedimentação de resíduos tóxicos no ambiente.<sup>120</sup>

Além de adsorver compostos orgânicos apolares, plásticos são capazes de adsorver metais em soluções aquosas. A capacidade de adsorção pode ser influenciada por fatores como força iônica, temperatura, pH, a compatibilidade das substâncias adsorvidas com o adsorvente, e pelas propriedades físico-químicas dos plásticos. Um fato interessante é que o envelhecimento dos materiais proporciona um aumento da área superficial e, conseqüentemente, da capacidade de sorção.<sup>121</sup>

Em qualquer que seja o cenário, a complexidade do processo de adsorção é perfeitamente ilustrado pela pouca compreensão sobre os aspectos cinéticos. Embora haja um consenso quanto a capacidade do PVC em adsorver poluentes diversos, principalmente, compostos aromáticos hidrofóbicos,<sup>116,122</sup> há poucos estudos que detalham a cinética de adsorção e os possíveis mecanismos de adsorção e difusão das moléculas no material.<sup>112</sup>

### 2.3.2. *Sistemas de adsorção*

O impacto das atividades industriais ameaça os ecossistemas e, inclusive, a saúde humana. De modo que, regras e regulamentos cada vez mais rigorosos das mais variadas agências reguladoras ao redor do mundo buscam mitigar a emissão de poluentes.<sup>123</sup> Portanto, processos verdes e métodos eficientes de descontaminação de resíduos ou ambientes contaminados tornaram-se imperiosos.

A adsorção apresenta importância tecnológica, ambiental e biológica, sendo uma ferramenta útil e aplicável em vários setores.<sup>124</sup> É um dos principais métodos para remoção de contaminantes, e objeto de estudo de cientistas de várias áreas da química e das engenharias.

Basicamente, a adsorção é um processo de transferência de massa espontâneo que ocorre pela sorção na interface, e depende da capacidade do adsorvente em concentrar o adsorvato removido de fluidos líquidos ou gasosos. O processo depende de três etapas: i. transferência de massa da solução para a superfície externa do adsorvente; ii. difusão interna do adsorvato para os sítios de sorção; iii. a própria sorção.<sup>125,126</sup>

A interação do adsorvato com a superfície de um adsorvente ocorre por meio de ligações físicas ou químicas. A eficácia do processo é o resultado da convergência das propriedades dos adsorventes, adsorvatos e solventes, bem como das condições do experimento (ex. temperatura, pressão, pH e agitação). A afinidade do adsorvato pelo sólido depende ainda de fatores como tamanho da molécula, grupos funcionais, solubilidade, acidez, interações intermoleculares, carga, além das propriedades de solvatação do adsorvato e das características da superfície do sólido. Por exemplo, a velocidade de adsorção aumenta com a superfície disponível por unidade de massa sólida, razão de escolha de adsorventes de partículas porosas,<sup>124,127</sup> tais como as sílicas porosas,<sup>21</sup> os carvões ativados,<sup>128</sup> as zeólitas,<sup>129</sup> as argilas,<sup>130</sup> os materiais de carbono,<sup>131,132</sup> os plásticos,<sup>31,116</sup> dentre outros.<sup>133</sup>

De forma que, em geral, a complexidade dos sistemas de adsorção torna difícil inferir e estimar separadamente os efeitos de cada fator na cinética e no equilíbrio de adsorção,<sup>134</sup> que ainda dependem da presença de outros adsorvatos no meio.<sup>135,136</sup> De fato, em geral, estudos experimentais são requeridos para cada tipo de sistema e os exemplos na literatura são, conseqüentemente, abundantes. Cada qual desses estudos avalia a isoterma de adsorção após o equilíbrio ser atingido e o perfil temporal do processo sob diferentes condições. A seguir são apresentados os diferentes modelos utilizados nesses estudos.

### 2.3.3. *Termodinâmica versus cinética de adsorção*

Estudos minimamente completos requerem que os sistemas de adsorção sejam avaliados quanto a termodinâmica e a cinética. As isotermas de adsorção compreendem um conjunto de medidas após o equilíbrio de adsorção ter sido alcançado, enquanto, os estudos cinéticos de adsorção compreendem perfil de desaparecimento do adsorvato da solução até o alcance do equilíbrio. Este último processo nem sempre é rápido e pode depender de múltiplas etapas.

Especificamente, a isoterma de adsorção é uma curva que descreve o fenômeno de retenção (ou liberação) ou de mobilidade de uma substância em meios porosos em solução ou da solução para uma fase sólida com temperatura e pH constantes.<sup>123,137</sup> Comumente a isoterma de adsorção é obtida mantendo-se constante a massa do adsorvente em função do aumento da concentração de adsorvato. O resultado é um gráfico regido pela concentração de adsorvato residual em função do aumento de concentração, que se espera alcançar um patamar de equilíbrio relacionado a capacidade de adsorção do adsorvente.<sup>137</sup> Os formatos dessas isotermas fornecem informações sobre como as interações entre adsorvato e adsorventes ocorrem.<sup>137</sup> Esses aspectos serão avaliados na seção 2.3.4.

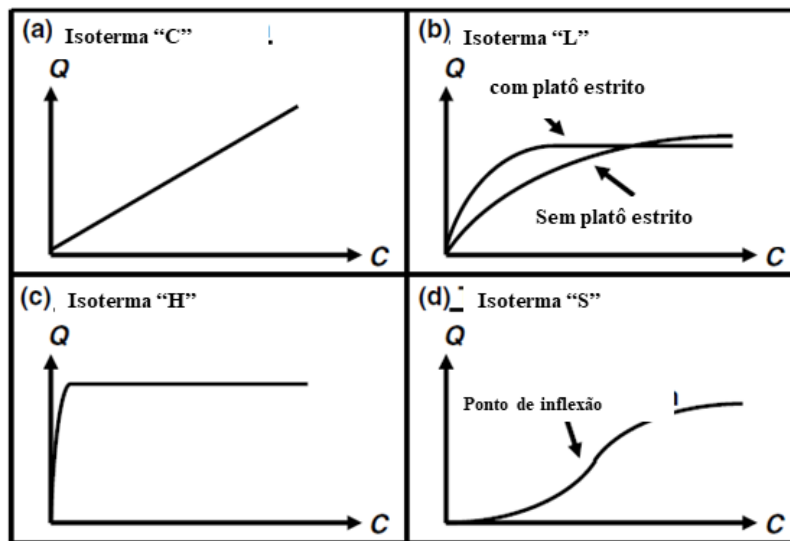
Contudo, um fator complicador na determinação de uma isoterma de adsorção é a ocorrência eventos cinéticos lentos que tornam difícil determinar se o equilíbrio termodinâmico realmente foi alcançado. De modo que a capacidade de saturação do sólido pode ser subestimada.<sup>137</sup>

Por sua vez, a cinética de adsorção ou isoterma cinética é representada por um gráfico de concentração *vs* tempo, dependendo do tipo de adsorvente, do adsorvato e de fatores experimentais, tais como temperatura e pH.<sup>138</sup> Usualmente faz-se necessário minimizar os efeitos de transferência de massa com altas velocidades de agitação ou redução da espessura do filme, e a utilização de materiais com tamanho de partículas menores para reduzir a resistência da difusão dos poros.<sup>137</sup> As isotermas cinéticas apresentam, em geral, perfis complexos originados de múltiplos microprocessos dependentes do tempo e da extensão da adsorção. Diversos modelos matemáticos têm sido propostos e serão avaliados na seção 2.3.5.<sup>137,139</sup>

#### 2.3.4. Isotermas de adsorção

De acordo com o proposto por Giles e colaboradores em 1974,<sup>140</sup> as isotermas de “adsorção de soluto” podem ser divididas em quatro classes principais, denominadas de C (partição constante), L (Langmuir), H (alta afinidade) e S (sigmóide), e em subgrupos 1, 2, 3 etc. (Figura 33).<sup>137</sup>

**Figura 33. As quatro principais isotermas de adsorção.**<sup>137</sup>



A isoterma do tipo “C” (Figura 33a) é uma reta com origem em zero, mostrando que a razão da concentração do substrato remanescente na solução e a concentração do adsorvido no sólido é a mesma em qualquer concentração. O coeficiente angular representa o coeficiente de partição, devendo ser aplicado com cuidado, pois pode representar um dos demais tipos de isotermas apresentadas utilizando baixas concentrações do adsorvato.<sup>137</sup>

Na isoterma tipo “L” (Figura 33b), a concentração de substrato adsorvido no sólido diminui enquanto a concentração de soluto em solução aumenta, gerando uma curva côncava característica de uma saturação progressiva. A curva pode apresentar um platô bem definido ou não, indicando, respectivamente, a total ocupação dos sítios ou a existência de sítios consistentemente mais difíceis de acesso. Uma inclinação inicial muito alta seguida de um platô indica que o adsorvato apresenta alta afinidade pelo material adsorvente gerando uma isoterma do tipo “H” (Figura 33c).<sup>137</sup>

Em uma isoterma tipo “S” (Figura 33d), a curva apresenta uma forma sigmoidal, que indica pelo menos dois tipos de mecanismos de adsorção opostos. Esse tipo de isoterma ocorre

mais frequentemente com substratos orgânicos apolares. Nesse caso à medida que moléculas são adsorvidas, novas moléculas são atraídas com maior facilidade em um fenômeno de adsorção cooperativa.<sup>137</sup>

Dois modelos matemáticos comumente utilizados para extrair parâmetros físico-químicos das isotermas de equilíbrio são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.<sup>137</sup>

Desenvolvido originalmente para descrever a adsorção de gases em sólidos, o modelo de Langmuir tem sido tradicionalmente usado para quantificar e contrastar o desempenho de vários sorventes. O modelo assume uma adsorção em monocamada, que ocorre em um número finito de sítios definidos, idênticos e equivalentes, sem interação lateral e impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas, mesmo em locais adjacentes.<sup>123</sup>

A isoterma relaciona a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) em função da concentração de adsorvato não adsorvido ( $c_e$ ). A quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) é usualmente dada em mol por grama ou área de material. A constante de adsorção de Langmuir ( $K_L$ ) por sua vez inclui as taxas de adsorção e dessorção do substrato no equilíbrio, Equação 1.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad \text{Equação 1.}$$

O modelo Freundlich é uma abordagem empírica comumente aplicada a sistemas não ideais, que envolvem competição entre espécies, superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas.<sup>124,137</sup> Esse modelo considera uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção com diferentes energias de adsorção, o modelo é descrito pela Equação 2, em que  $q_e$  é a quantidade adsorvida,  $K_F$  a constante de adsorção de Freundlich (em  $\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1} \text{L}^{1/n})$ ),  $C_e$  é a concentração de soluto em equilíbrio, e  $1/n$  é uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície.<sup>141</sup>

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 2.}$$

O modelo de Freundlich é robusto e tem a capacidade de ajustar quase todos os dados de adsorção. Contudo, considera que a disponibilidade dos sítios de adsorção é exponencial, sendo limitado a situações em que a faixa de concentração não é tão elevada.<sup>124</sup>

## 2.4. Modelos cinéticos de adsorção

### 2.4.1. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PFO) foi a primeira abordagem dentre os diversos modelos atualmente utilizados para avaliar temporalmente a sorção de moléculas em sólidos.<sup>142</sup> Conhecido por equação de Lagergren (Equação 3), o modelo é regido matematicamente de forma similar à equação de primeira-ordem em cinética:<sup>143</sup>

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad \text{Equação 3.}$$

A equação de pseudo-primeira ordem (PFO) pode ser utilizada na sua forma linearizada, Equação 4:<sup>143</sup>

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Equação 4.}$$

onde,  $q_t$  e  $q_e$  são as quantidades adsorvidas por uma quantidade específica de adsorvente a um dado tempo  $t$  e após o equilíbrio ser atingido, respectivamente. Por sua vez,  $k_1$  é a constante de pseudo-primeira ordem para o processo de adsorção, refletindo a rapidez com que o equilíbrio é atingido na presença de uma quantidade finita de adsorvato.<sup>144</sup>

Do ponto de vista físico-químico, modelos de primeira-ordem aplicam-se a processos em que a adsorção é limitada pelas colisões entre moléculas do adsorvato com os sítios desocupados na superfície do adsorvente.<sup>139</sup> Contudo, diversas são as situações em que a desaceleração da adsorção com o tempo é muito mais acentuada do que o previsto pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Neste caso, outro modelo comumente empregado é o de pseudo-segunda ordem (PSO), Equação 5:<sup>143</sup>

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

A Equação 6 apresenta a forma linearizada para esse modelo:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação 6.}$$

onde,  $q_t$  e  $q_e$  são as quantidades adsorvidas por uma quantidade específica de adsorvente a um dado tempo  $t$  e após o equilíbrio ser atingido, respectivamente, e  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.<sup>144,145</sup>

O modelo PSO é consideravelmente flexível, sendo aplicável, inclusive, para situações em que as velocidades de adsorção e dessorção são controladas por múltiplos processos concomitantes.<sup>144,146</sup>

Tanto  $k_1$  quanto  $k_2$  são constantes dependentes do tempo (“time-scaling factors”), isto é, o tempo requerido para atingir o equilíbrio é relativamente curto para constantes de velocidade elevadas enquanto o oposto é verdadeiro para constantes de velocidade baixas. Desde modo, tais constantes apresentam uma dependência com a concentração inicial de substrato, normalmente decrescendo à medida que a concentração de substrato aumenta.<sup>138</sup>

As constantes  $k_1$  e  $k_2$  são provavelmente determinadas pela reação e difusão nas condições do experimento. De modo que, as constantes representam meras constantes empíricas sem significado físico-químico – pelo menos conhecido – para serem relacionadas a ordem global da cinética de adsorção e a mecanismos de adsorção.<sup>138</sup> Contudo, dada a simplicidade e a ampla aplicabilidade dos modelos PFO e PSO, os significados de  $k_1$  e  $k_2$  no processo de adsorção continua sendo amplamente debatido na literatura.<sup>138</sup>

Azizian *et al.* propuseram uma interpretação para os modelos de PFO e PSO com base no modelo cinético de Langmuir. Na sua interpretação, o modelo PFO se enquadra melhor quando a concentração inicial é alta, enquanto que o modelo PSO ajusta-se melhor quando a concentração inicial não é demasiadamente elevada.<sup>138,142</sup> O modelo de PFO adaptado por Plazinski assume um controle por difusão no filme, não apresentando nesse caso, variação em função do aumento da concentração inicial de substrato.<sup>147</sup> Já o modelo de PSO simula um comportamento de difusão intrapartículas, onde  $k_2$  pode ser considerado como uma constante de velocidade de transporte.

Quaisquer que sejam os casos, os modelos PSO e PFO têm sido assumidos como extremamente flexíveis e adequam-se a diferentes mecanismos, especialmente a PSO que apresenta bom ajuste em todo intervalo de tempo para a grande maioria dos sistemas de adsorção, é uma formula matemática geral em que  $k_2$  resulta de uma interação complexa entre diferentes mecanismos de controle.<sup>138</sup>

### 2.5. Modelos de difusão

A maioria dos estudos de adsorção utiliza os modelos de PFO e PSO presumindo que o processo ocorre por um regime controlado apenas pela reação (interação com o sítio) sem levar em consideração influências de transporte. Contudo, as constantes  $k_1$  e  $k_2$  combinam, na maioria dos casos, efeitos de reação e difusão. Em alguns processos de adsorção a etapa limitante é a

ligação do adsorvato no sítio de adsorção, em outros a difusão é a etapa limitante de velocidade, como será discutido a frente.<sup>126</sup>

- *Modelo de difusão de Crank*

A grande maioria dos modelos cinéticos são o desenvolvimento – ou simplificação – do modelo deduzido por Crank.<sup>139</sup> Esse modelo considera que a difusão na fina camada conhecida por filme de superfície é rápida quando comparada as etapas seguintes na adsorção. O processo de difusão é entendido como uma rápida de troca entre as espécies adsorvidas livres e imobilizadas, em que as interações com a superfície ocorrem conforme as espécies progridem no sentido de saturar a superfície interna do adsorvente.<sup>139</sup>

Crank desenvolveu uma relação entre a concentração local de adsorvato na superfície externa do adsorvente e a concentração local no poro. A Equação 7 modela esse cenário para uma partícula esférica, onde  $D$  representa a difusividade intrapartícula ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ) e  $r$  a distância radial (cm) a partir do centro da partícula. A difusão externa e a adsorção em si são consideradas mais rápidas que a difusão intrapartícula.

$$\frac{q}{q_e} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \text{sen} \frac{n\pi r}{R} e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{R^2}} \quad \text{Equação 7.}$$

A simples inspeção dessa equação retrata a óbvia complexidade da abordagem feita por Crank, que embora notável tem sido simplificada em diversas outras abordagens que serão apresentadas a seguir.

- *Modelo de difusão de Weber-Morris*

O modelo de difusão de Weber e Morris é uma das simplificações mais utilizadas do modelo de difusão de Crank para a análise de situações em que a velocidade de adsorção é limitada pela difusão intrapartícula.<sup>138,139</sup> Nesse modelo, a quantidade adsorvida em função do tempo responde a constante de difusão intrapartícula ( $k_{id}$ ), a raiz quadrada do tempo de adsorção e a condição de contorno ( $B$ , “boundary condition”) que é uma constante relacionada a espessura do filme de superfície (Equação 8).<sup>138</sup>

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + B \quad \text{Equação 8.}$$

A constante  $k_{id}$  e o valor de  $B$  correspondem a inclinação e o intercepto, respectivamente, obtidos do ajuste linear de gráficos de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ . Em geral,  $k_{id}$  cresce com o aumento da

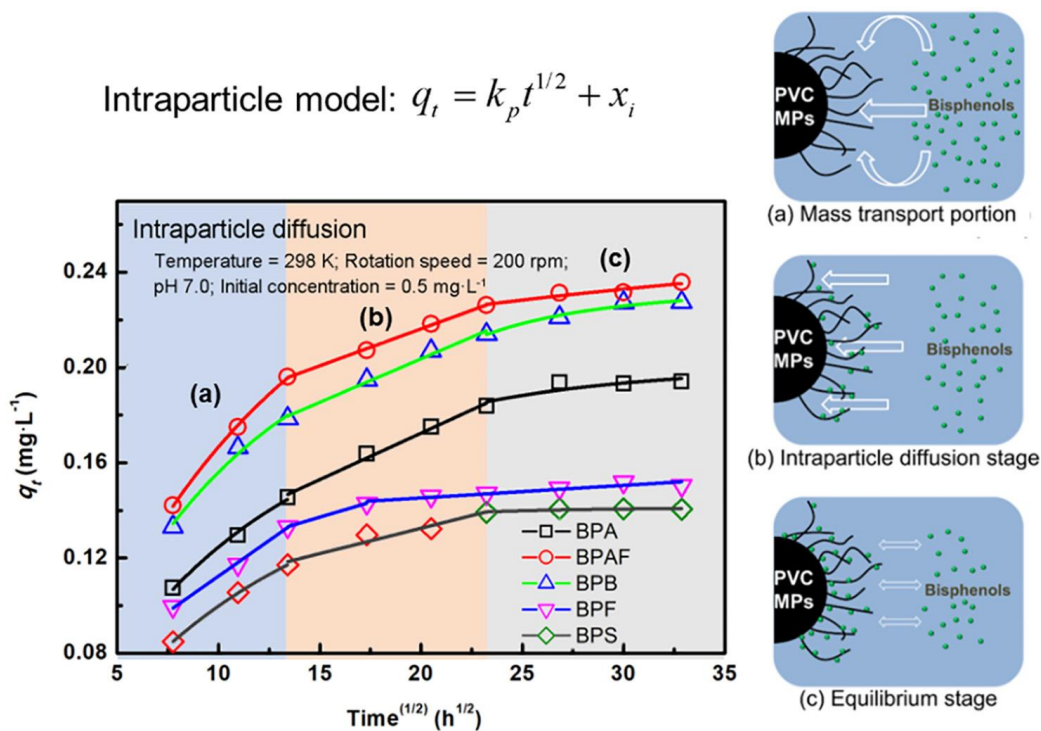


concentração inicial,<sup>138</sup> enquanto  $B$ , em cinéticas exclusivamente controladas por difusão intrapartícula passa pela origem ou próximo a ela.

Uma abordagem comumente empregada nessa análise é a correlação entre a multilinearidade ao longo do processo de adsorção e diferentes mecanismos que controlam o processo, cada seguimento linear é considerado um mecanismo de controle da adsorção. Por exemplo, um primeiro seguimento pode ser a adsorção externa da superfície ou adsorção instantânea. Em seguida, tem-se a difusão intrapartícula e no último estágio a adsorção torna-se mais lenta à medida que a cobertura da superfície aproxima-se da saturação.<sup>125,138</sup>

Wu e colaboradores estudaram a adsorção de análogos de bisfenol em microplásticos de PVC e aplicaram essa estratégia para estudar a difusão dessas moléculas durante a adsorção. A Figura 34 ilustra os ajustes lineares seguindo o modelo de Weber-Morris. Há três regiões destacadas que correspondem aos diferentes estágios da adsorção, no primeiro ocorre a transferência de massa da solução para o adsorvente, seguido da etapa de difusão intrapartícula e o estágio de equilíbrio.<sup>112</sup>

**Figura 34. Dados experimentais da adsorção de cinco análogos do bisfenol em microplásticos de PVC, ajustados pelo modelo de Weber-Morris.**<sup>112</sup>



- *Modelo de difusão de Vermeulen*

Uma simplificação muito interessante da abordagem de Crank foi proposta por Vermeulen (Equação 9), permitindo, inclusive, a linearização dos dados cinéticos para todo o período de adsorção e a determinação do coeficiente de difusão eficaz ( $D_e$ ) quando a distância radial de adsorção ( $R$ ) é conhecida.<sup>138</sup>

$$\ln \left( 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = - \frac{D_e \pi^2 t}{R^2} \quad \text{Equação 9.}$$

onde,  $q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo ( $t$ ) e  $q_e$  a quantidade adsorvida em equilíbrio. Essa equação também é encontrada na literatura como modelo de Dunwald-Wagner ou modelo de difusão de massa na superfície dos poros.<sup>138</sup>

Este modelo é útil para situações em que a difusão ocorre em um material homogêneo e não é afetada temporalmente pela extensão da difusão. Para casos em que o material é consideravelmente heterogêneo, o modelo de difusão de Vermeulen tipo fractal (FVER) tem sido considerado, Equação 10:<sup>148</sup>

$$\frac{q_t}{q_e} = \sqrt{1 - \exp \left( \frac{D_f \pi^2}{R^2} t^{(1-h)} \right)} \quad \text{Equação 10.}$$

onde,  $D_f$  representa a difusão fractal,  $D_f^0$  a difusão clássica e  $h$  o parâmetro de heterogeneidade.

Esse modelo é interessante pois considera a complexidade estrutural da maioria dos objetos encontrados na natureza. A geometria fractal, que pode ser considerada uma extensão da geometria euclidiana, é utilizada para descrever medidas que mudam de maneira não inteira ou fracionária.<sup>149</sup> Assim, a difusão depende do tempo como expresso na Equação 11:<sup>149</sup>

$$D_f = D_f^0 t^{-h} \quad 0 \leq h \leq 1 \quad (t \geq 1) \quad \text{Equação 11.}$$

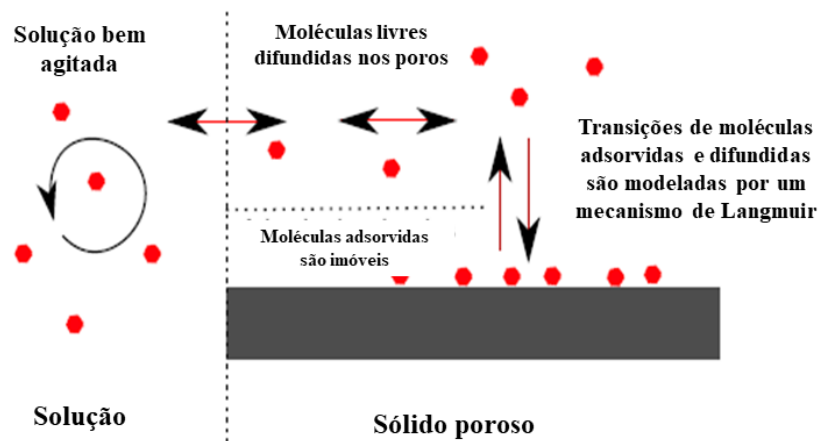
O parâmetro de heterogeneidade ( $h$ ) varia entre 0 e 1 para materiais completamente homogêneos e heterogêneos, respectivamente.

- *Modelo de Adsorção-Difusão de Langmuir (Modelo LAD)*

Esse modelo foi proposto por Douven e colaboradores em 2015, sendo uma análise das condições em que os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem se aplica, permitindo ainda uma descrição dos diferentes regimes de adsorção que podem ocorrer em um dado sistema.<sup>143</sup> O modelo é descrito por uma generalização da abordagem de Crank e de Langmuir para avaliar o processo de saturação da superfície.<sup>139</sup>

Nesse modelo, em qualquer porção do adsorvente, assume-se que existem dois tipos de moléculas: as que estão adsorvidas  $C_a$  (em concentração molar) e estão imóveis e as moléculas livres  $C_f$  (em concentração molar) que podem difundir de acordo com um coeficiente de difusão  $D$ . As concentrações de  $C_a$  e  $C_f$  são tempo-espaco dependentes e assume-se que a transição de uma molécula entre os estados adsorvidos e livres obedece a um mecanismo de Langmuir conforme descrito na Figura 35.

**Figura 35. Modelo adsorção-difusão de Langmuir.** As moléculas podem existir no material poroso em dois estados distintos: livre e adsorvido. Um mecanismo de Langmuir é usado para modelar as transições entre os estados livre e adsorvido, no qual somente as moléculas livres podem se difundir.



Para fins práticos, esse modelo considera a existência de uma adsorção proporcional que segue o regime de Henry para valores baixos de  $C_f$  (concentração de moléculas livres) seguida de uma adsorção saturada  $C_a \approx C_{sat}$  quando  $C_f$  é maior que a concentração característica  $C_H$ , que é o limite entre o Regime de Henry e o comportamento que tende a saturação.

Um dos pontos interessantes do modelo LAD é a aplicação de números adimensionais para analisar diferentes regimes de adsorção. O modelo considera os números adimensionais  $\sigma$ ,  $\Lambda$  e  $\varphi_a^2$  que representam, respectivamente, o módulo de saturação, o módulo de carregamento e o módulo de adsorção de Thiele (*vide infra* para definições detalhadas).<sup>143</sup> Tais números adimensionais reduzem o número de variáveis na descrição do problema matemático e permitem correlacionar diferentes dados experimentais sob a mesma ótica, estimada pela ordem de magnitude das quantidades físicas mais importantes na adsorção.<sup>150</sup>

De acordo com Douven, basicamente quatro tipos de regime descrevem o processo de adsorção de acordo com as condições experimentais e etapa determinante de velocidade: regime de adsorção, regime de difusão, regime de Henry e regime de superfície (Tabela 1).<sup>143</sup> Esses regimes serão apresentados a frente juntamente com a descrição do papel de cada número adimensional na sua definição.

**Tabela 1. Definição de vários regimes, juntamente com a condição para sua observação em termos dos números adimensionais  $\varphi_a^2$ ,  $\sigma$  e  $\Lambda$ .**

<b>Regime</b>	<b>Significado por número adimensional</b>	<b>Definição</b>
<i>Regime de adsorção</i>	$\varphi_a^2 \ll 1$	Adsorção sob concentrações uniformes em todo o adsorvente.
<i>Regime de difusão</i>	$\varphi_a^2 \gg 1$	Adsorção em gradientes de concentração no adsorvente, com um equilíbrio local entre moléculas livres e adsorvidas.
<i>Regime de Henry</i>	$\sigma \ll 1$	Adsorção em condições proporcionais entre a concentração de adsorvato e sítios no adsorvente.
<i>Regime de superfície</i>	$\Lambda \gg 1$	Adsorção em uma fina camada próxima à superfície do adsorvente.

O regime de Henry ocorre sob uma condição denominada de adsorção proporcional, que ocorre quando  $\sigma \ll 1$ . A região definida pelo regime de Henry representa a situação em que há múltiplos sítios do adsorvente disponíveis para interação com o adsorvato ou uma elevada afinidade, e cada molécula pode explorar a superfície do adsorvente de modo independente das moléculas adsorvidas buscando os sítios de melhor interação.<sup>151</sup> A região linear descreve a parte inicial de todas as isotermas obtidas experimentalmente.<sup>143</sup>

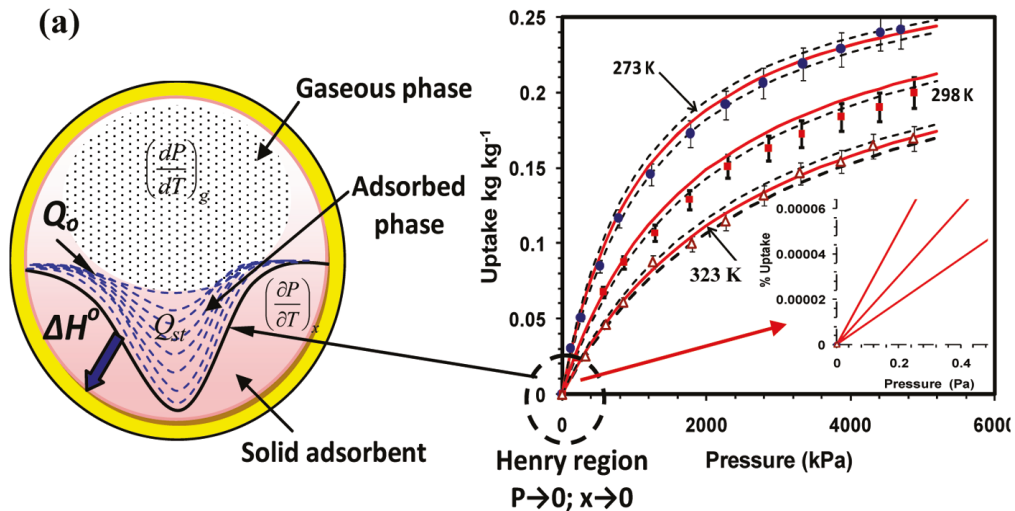
A Figura 36 destaca a região no limite de Henry para um sistema de adsorção em fase gasosa.<sup>151</sup> O número adimensional  $\sigma$  usado para definir o regime de Henry é dado pela Equação 12:

$$\sigma = \frac{\alpha c_0}{v c_{sat}} = \frac{c_0}{c_H} \quad \text{Equação 12.}$$

O valor de  $\sigma$  é dado pelo produto de  $\alpha/v$  por  $c_0/c_{sat}$ , onde  $\alpha/v$  corresponde a  $c_{sat}/K_L$ ;  $c_{sat}$  corresponde a concentração de adsorvato necessária para a saturação na isoterma de Langmuir. Alternativamente, o valor de  $\sigma$  pode ser calculado do quociente de  $c_0$  por  $c_H$ , as concentrações iniciais de adsorvato e no limite do regime de Henry, respectivamente.

Quando  $\sigma \gg 1$ , o processo de adsorção ocorre em regime de adsorção saturada, onde a concentração inicial de adsorbato ultrapassa a concentração de sítios de adsorção no limite de Henry.<sup>143</sup>

**Figura 36. Esquema de um sistema de adsorção em que as linhas tracejadas azuis são as moléculas adsorvidas que variam da região de Henry à monocamada. Em destaque a região de Henry no canto direito do gráfico de isoterma de adsorção.<sup>151</sup>**



O módulo de Thiele  $\varphi_a^2$  é descrito pela Equação 13, sendo útil para definir entre dois regimes de adsorção. No regime de adsorção ou regime químico,  $\varphi_a^2 \ll 1$ , o tempo característico de adsorção (ligação do substrato ao sítio) determinado por  $1/k_{int}$  é superior ao tempo característico de difusão das moléculas até o sítio de sorção determinado pelo coeficiente de difusão ( $D$ ) das moléculas livres. Nesse caso observa-se a uniformidade na distribuição do adsorbato na estrutura do adsorvente. No regime de difusão,  $\varphi_a^2 \gg 1$ , a etapa determinante é a difusão das moléculas da superfície externa do adsorvente para os sítios mais internos, dessa forma a adsorção ocorre por meio de uma invasão progressiva do adsorvente pelas moléculas em difusão.<sup>143</sup>

$$\varphi_a^2 = \frac{R^2 k_{int}}{D} \quad \text{Equação 13.}$$

Por sua vez, o regime de superfície pode ser determinado pelo número adimensional lambda ( $\Lambda$ ), denominado módulo de carregamento e definido pela Equação 14, onde  $V_P$  e  $V_s$  representam o volume total de poros do adsorvente e volume da solução, respectivamente.

$$\Lambda = \frac{V_P \alpha}{V_S v (1+\sigma)} \quad \text{Equação 14.}$$

O significado dessa equação pode ser ilustrado pelo seguinte. Na situação em que  $c_0$  é igual a concentração em equilíbrio, o número total de moléculas adsorvidas no adsorvente poderia ser descrita como  $V_p c_{sat}(\alpha c_0)/(v c_{sat} + \alpha c_0)$  e o número de moléculas em solução poderia ser descrito como  $V_s c_0$ , ou seja a equação acima descreve uma razão entre as quantidades de moléculas adsorvidas e não-adsorvidas.<sup>143</sup>

Assim, no regime de superfície, quando  $\Lambda \gg 1$ , a difusão não é limitadora da velocidade de adsorção, pois a difusão acontece em uma fina camada adjacente à superfície do adsorvente, onde a fração de adsorvente é suficiente para adsorver a maior parte das moléculas em solução. Por exemplo, quando  $\Lambda = 100$ , independentemente do valor de  $\varphi_a^2$ , observa-se uma situação de adsorção de primeira-ordem e uma boa correlação com a equação de Lagergren.<sup>143</sup>

Com base nos números adimensionais descritos acima, Douven *et al.* propuseram uma abordagem interessante para determinar o coeficiente de difusão efetiva ( $D_e$ ). Para tal eles aplicam um novo parâmetro conhecido como tempo de meia-vida adimensional ( $\bar{t}_{1/2}$ ), que se relaciona ao tempo de meia-vida convencional ( $t_{1/2}$ ) de acordo com a Equação 15 e permite confrontar diferentes dados experimentais sob a mesma ótica. A abordagem envolve a aplicação de métodos numéricos complexos que vão além do escopo desse trabalho que se presta a avaliação do regime de difusão e a situação em que  $\varphi_a^2 \gg 1$ . Neste caso, convenientemente, os autores oferecem um conjunto de valores de ( $\bar{t}_{1/2}$ ) calculados de acordo com diferentes valores de  $\sigma$  e  $\Lambda$ .<sup>143</sup>

$$D_e = \frac{\bar{t}_{1/2} R^2}{t_{1/2}} \quad \text{Equação 15.}$$

### 3. *Objetivos*

De acordo com os elementos expostos no decorrer dos referenciais teóricos deste trabalho, os objetivos gerais e específicos desse trabalho foram:

- i. a aplicação de materiais mesoporosos não-funcionalizados e a compreensão dos fenômenos responsáveis pela catálise da hidrólise de diésteres e monoésteres de fosfato.

#### *Objetivos específicos:*

- Avaliar o potencial catalítico das sílicas porosas, MCM-41, SBA-15 e sílica-gel ( $\text{SiO}_2$ ) na hidrólise dos substratos *bis*(2,4-dinitrofenil)fosfato e *bis*(4-nitrofenil)fosfato, bem como de seus respectivos monoésteres, sob diferentes condições reacionais.
  - Determinar como a hidratação das sílicas porosas impacta a estrutura do material e o seu uso em catálise.
  - Propor um mecanismo de catálise de acordo com as características físico-químicas das superfícies das sílicas.
- ii. o desenvolvimento de materiais mesoporosos organolantanídicos e a compreensão dos fenômenos responsáveis pela sua catálise nas hidrólises de diésteres de fosfato.

#### *Objetivos específicos:*

- Avaliar o potencial catalítico da SBA-15 funcionalizada com grupos propilamino ancorando íons lantanídeos trivalentes (La e Ce) para a hidrólise do substrato *bis*(2,4-dinitrofenil)fosfato sob diferentes condições reacionais.
- Caracterizar e propor um mecanismo de catálise para os materiais organolantanídicos.

- iii. determinar os fatores que governam a cinética de adsorção do paraoxon etílico em tubos flexíveis de PVC como um modelo de adsorção de organofosforados em materiais plásticos.

*Objetivos específicos:*

- Avaliar o potencial de adsorção de tubos flexíveis de PVC para remoção do paraoxon etílico (POx).
- Determinar o regime de adsorção e propor um mecanismo de acordo com os modelos propostos na literatura.
- Correlacionar os modelos de PFO e PSO com parâmetros físico-químicos relevantes, tais como, o coeficiente de difusão.



## 4. Parte experimental

### 4.1. Reagentes

As sínteses e as análises empregaram reagentes de qualidade P.A. adquiridos comercialmente (Sigma-Aldrich, Synth, Analítica, dentre outros), tendo sido purificados previamente sempre que necessário. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada com resistividade superior a 18,2 MΩ.cm a 25 °C.

A SiO<sub>2</sub> (sílica-gel) de alto grau de pureza, 70-230 mesh, 60 Å foi obtida da Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, tendo sido tratada por calcinação da seguinte forma: aumento gradual da temperatura a 1 °C/min até a temperatura de 550 °C quando foi mantida nessa temperatura por 6 horas, após esse tempo houve o arrefecimento natural da temperatura do material.

Os substratos, *bis*(2,4-dinitrofenil)fosfato de piridínio (BDNPP) e dietil 4-nitrofenil fosfato (Paraoxon, POx) foram sintetizados de acordo com protocolos descritos na literatura.<sup>152,153</sup> O ácido *bis*(4-nitrofenil)fosfórico (BNPP) foi adquirido da Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%.

### 4.2. Equipamentos de uso comum:

As medidas de condutividade foram realizadas em um aparelho CG853 SCHOTT, calibrado com uma solução de padrão de cloreto de potássio com condutividade de 1,413mS.

As medidas de pH foram realizadas com um pHmetro Hanna modelo *pH200* calibrado a 25 °C com soluções padrões de pH 4,00, 7,00 e 10,00 (Synth) de acordo com a faixa de leitura desejada.

Os espectros de UV-Vis foram coletados em um equipamento da marca Varian modelo Cary 50 interfaciado com o programa CarywinUV acoplado a um banho termostático da marca Polyscience modelo 9106.

### 4.3. Síntese das sílicas mesoporosas

**MCM-41:** Adicionou-se 4,0 g de brometo de cetilmetilamônio (0,010 mol) em uma solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de NaOH (54,0 mL, 1,35 mmol). A solução foi diluída com a adição de 108,0 mL de água destilada e mantida sob agitação magnética por 3 horas a temperatura ambiente até que a solução estivesse translúcida. Posteriormente, mantendo-se a agitação e a

temperatura ambiente adicionou-se gota-à-gota tetraortosilicato de etila (20,0 mL, 0,098 mol). O sistema foi mantido sob agitação por 24 horas. O material obtido foi filtrado e lavado com água destilada e água ultrapura em sistema de Soxhlet até apresentar condutividade menor que  $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Após secagem em estufa por 12 horas a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , o material foi calcinado com uma taxa de  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  por minuto até  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  e mantido nessa temperatura por 6 horas. Por fim, o aquecimento foi desligado e o material foi arrefecido naturalmente até a temperatura ambiente.

**SBA-15:** A síntese da SBA foi realizada de acordo com Abdelhamid Sayari com modificações.<sup>154</sup> Em uma cela conectada a banho termostatizado à uma temperatura controlada de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  foram adicionados 120 mL de ácido clorídrico (2 mol/L), 30 mL de água destilada e 4,0 g do copolímero Pluronic P123, sob agitação de 500 rpm. Após 24 h adicionaram-se 9,0 mL de TEOS (tetraortosilicato de etila) 98%, gotejado em um fluxo de 0,5 mL/min, em seguida a temperatura foi elevada até  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e mantida, sem agitação, por mais 12 horas. O material foi levado a calcinação com aumento gradual da temperatura de  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  e mantido nessa temperatura por 6 horas, quando se deixou ocorrer o arrefecimento natural do material.

#### 4.4. Funcionalização da SBA-15

**Ativação:** a sílica foi tratada com 12,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (concentrado) e 9,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (38%) em banho de gelo. Depois adicionaram-se 1,0 g de SBA-15 calcinada à solução e a mistura foi mantida sob agitação por 5 min. Em seguida, adicionaram-se 400 mL de água gelada ao material, que após filtração, foi lavado com cerca de 1,0 L de água destilada e seco na estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Funcionalização com propilisocianato:** O procedimento seguiu o protocolo descrito por Vargas *et al.*<sup>24</sup> Adicionaram-se em um balão de 2 vias, 500 mg de SBA-15 ativada e 20 mL de tolueno seco sob agitação e aquecimento, com auxílio de um Dean-Stark. A reação foi mantida em atmosfera de argônio, adicionaram-se 0,83 mL de 3-(trietoxisil)propilisocianato (1,20 mmol) e manteve-se o sistema em refluxo sob agitação por 6 horas. Em seguida, após filtragem, o material foi lavado com 4 x 50 mL de tolueno e 4 x 50 mL de éter etílico e seco em estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  para render o material denominado SBA-NCO.

**Hidrólise do grupo isocianato:** Em um balão de fundo redondo de 25 mL contendo 500 mg SBA-NCO funcionalizada adicionou-se 12 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (38%) e manteve-se a agitação durante 24 h. Depois adicionaram-se 2,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 mol/L) sob agitação por mais uma

hora. Por fim, o material foi filtrado e lavado com cerca de 700 mL de água destilada e seco a 60 °C na estufa. Esse material foi denominado como SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

#### 4.5. Coordenação com íons lantanídeos

**Material SBA-NH<sub>2</sub>La0,5:** Em um balão de 25 mL, adicionaram-se 10 mL de uma solução etanólica de LaCl<sub>3</sub> (0,1 mol/L) e 300 mg da SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> sob agitação, manteve-se sob aquecimento (60 °C) com auxílio de um condensador por 24 horas. O sólido foi filtrado e lavado com 200 mL de etanol e seco em estufa a 60 °C.

**Material SBA-NH<sub>2</sub>La1,5:** Em um balão de fundo redondo de 25,0 mL contendo 300 mg de SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> adicionaram-se 15 mL de água destilada e 200 uL de uma solução de NaOH (1,0 mol L<sup>-1</sup>). A mistura foi mantida sob agitação por 12 horas, apresentando ao final um pH de 10. O material foi filtrado e lavado com etanol (2 x 20 mL) e em seguida levado a estufa a 60 °C. Ao material resultante adicionou-se 10 mL de uma solução etanólica de LaCl<sub>3</sub> (0,1 mol/L) e manteve-se sob aquecimento (60 °C) com auxílio de um condensador por 24 horas. O sólido foi filtrado e lavado com 200 mL de etanol e seco em estufa a 60 °C.

**Material SBA-NH<sub>2</sub>Ce0,6:** Em um balão de 25 mL, adicionaram-se 10 mL de uma solução aquosa de Ce(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (0,1 mol/L) e 300 mg da SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> sob agitação por 24 horas. O sólido foi filtrado e lavado com 200 mL de etanol e seco em estufa a 60 °C.

#### 4.6. Caracterizações dos materiais

**Análise térmica:** As curvas TG/DSC foram determinadas no Laboratório de Análise Térmica da UFMG em equipamento Shimadzu DTG-60. Utilizou-se um porta amostra em alumina, atmosfera de ar sintético em fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>, faixa de temperatura 25-700 °C e razão de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup>.

**Análise elementar:** As análises foram realizadas na central analítica do departamento de química da UFGM em um equipamento CHNS Perkin-Elmer com 1-2 mg material.

**Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.** Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Perkin-Elmer modelo Frontier single Range-MIR com refletância total atenuada (ATR) acoplada. Utilizou-se resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 16 varreduras. A técnica ATR foi aplicada para os materiais derivados da SBA-15. Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentados na Figura 50 na primeira seção

dos resultados e discussões foram adquiridos em um equipamento de infravermelho com detector MCT (Mercury-Cadmium-Telluride).

**Adsorção-Dessorção de Nitrogênio a 77 K.** As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K foram obtidas em um equipamento de adsorção volumétrica (manométrico) comercial Autosorb iQ (Quantachrome Instruments Corp.). Antes da análise, desgaseificou-se as amostras à 150 °C durante 12 horas. A área superficial específica foi calculada utilizando o método BET (Brunauer, Emmett, Teller) e a distribuição de tamanho de poros nos materiais foi determinada pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). O volume de microporos foi determinado pelo método *t*-plot, utilizando o programa QuantaChrome AiSiQwim. Também foram obtidas distribuição de poros pelo método NLDFT, considerando um modelo de equilíbrio utilizando poros cilíndricos de sílica.

**Microscopias eletrônicas de varredura e transmissão.** As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no Centro de microscopia da UFMG com um Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV de voltagem de aceleração. Para a aquisição das imagens as amostras foram dispersas em isopropanol, sonicadas por 10 minutos e depositadas sobre uma grade de cobre recoberta por carbono.

**Espalhamento dinâmico de luz e potencial zeta.** O tamanho de partículas e o potencial zeta foram adquiridos em um equipamento ZetaSizer Nano ZS-90 (Malvern). As análises foram realizadas a 25 °C para partículas não sedimentadas após 5 minutos de dispersão (1 mg mL<sup>-1</sup>) em água. O potencial zeta e o tamanho de partículas foram obtidos em células capilares zeta (Malvem), cada amostra foi analisada por cinco vezes com 5 acúmulos. Nos experimentos em função do pH utilizou-se os respectivos tampões a 100 mM: acetato (pH 3.7-4,1), Pipes (pH 6-7,5), Hepes (pH 8), Ches (pH 9) e Caps (pH 10).

#### *4.7. Estudos cinéticos da hidrólise de ésteres de fosfato*

O material de sílica foi pesado e acomodado em um filtro de seringa reutilizável de 13mm conectado a um sistema em fluxo mantido por uma bomba peristáltica (Gilson Miniplus 3), agrupada a uma cubeta de fluxo de 1,4 mL (Figura 37). Em uma cela de reação com temperatura controlada de 25 °C foi adicionado 20,0 mL do respectivo tampão à 100mM e uma alíquota do substrato na concentração desejada. Os espectros foram coletados em função do tempo, em 4 ciclos diferentes de modo que no primeiro ciclo de reação foram coletados

espectros a cada 1,3 minutos e no último a cada 30 minutos. As curvas cinéticas foram obtidas e ajustadas com auxílio do programa Scanning Kinetics Cary WinUV.

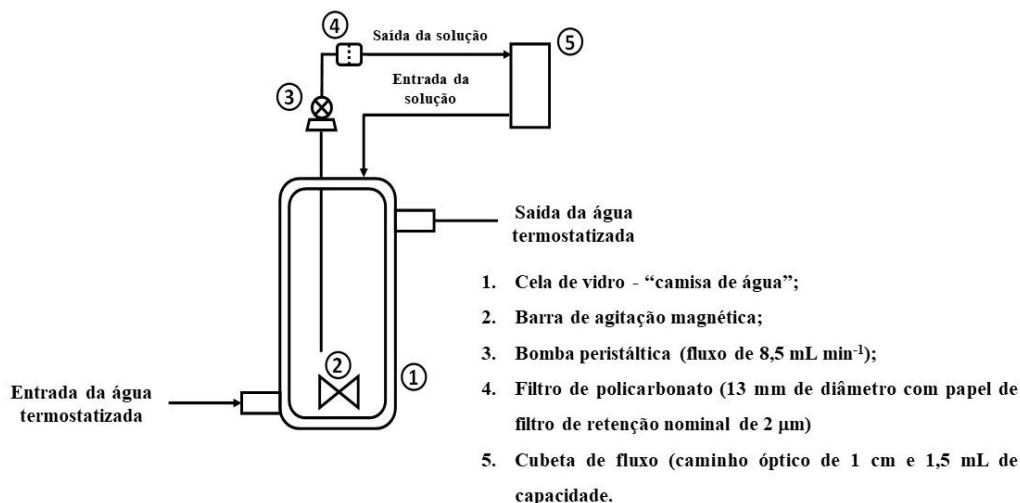
As soluções-estoque de BDNPP (5 mM) foram preparadas em acetonitrila grau HPLC e as soluções de BNPP (5 mM) e pNPP (5 mM) foram preparadas em tampão Hepes (pH 8,0). As soluções foram estocadas a -20 °C.

As reações foram iniciadas com a adição de 12,5 µM (50 uL) das respectivas soluções estoque dos diésteres de fosfato 5,0 mM. Os espectros foram coletados em função do tempo e as velocidades iniciais foram calculadas a partir da formação do respectivo fenolato (2 equivalentes) utilizando a equação a seguir:

$$v_o = \frac{(\Delta Abs/\Delta t)}{2 \epsilon b} \quad \text{Equação 16.}$$

onde,  $(\Delta Abs/\Delta t)$  corresponde a inclinação da reta quando a reação segue um perfil linear,  $b$  é o caminho ótico da cubeta de fluxo (1 cm) e  $\epsilon$  é a absorvidade molar correspondente dos fenolatos, 4-nitrofenolato (pNP) ou 2,4-dinitrofenolato (DNP). Nas condições de reação a 25 °C e em pH 8,0, o  $\epsilon$  do pNP é  $15.800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (400 nm), enquanto para o DNP, o  $\epsilon$  é  $14.700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (360 nm).

**Figura 37. Esquema do sistema em fluxo utilizado para acompanhar as reações de degradação dos ésteres de fosfato.**



#### 4.7.1. Reuso material para a hidrólise de ésteres de fosfato

Os experimentos cinéticos foram realizados separadamente. Foram pesados 10 mg de cada material a serem analisados (SBA-15 e  $\text{SiO}_2$ ) e adicionados aos respectivos filtros. Em

seguida foram acoplados ao sistema descrito na Figura 36. A reação de hidrólise do BDNPP foi acompanhada até estar completa. O tampão utilizado foi removido do sistema, e o sistema foi lavado utilizando uma nova solução tampão de modo a remover o DNP (2,4-dinitrofenilfosfato) residual. Em seguida, 20 mL de solução tampão foram adicionados à cela de reação, seguidos de 50 uL da solução estoque de BDNPP (5 mM) para iniciar a reação.

#### *4.7.2. Reversibilidade da hidratação da superfície*

Fez-se um primeiro uso da reação de hidrólise do BDNPP em pH 8,0 e a 25 °C, após esse primeiro experimento o filtro foi removido do sistema e levado para secagem em estufa por 12 horas à 60 °C. Após a sílica estar completamente seca, o filtro foi acoplado novamente ao sistema, foram adicionados 20 mL de solução tampão pH 8,0 e a reação foi reiniciada com a adição de 50 uL de BDNPP (5 mM).

#### *4.7.3. Aumento de concentração de substrato e efeito de impressão*

Os efeitos da concentração foram realizados para cinco reações distintas com concentrações crescentes de BDNPP (3,125  $\mu$ M, 6,25 $\mu$ M, 12,5 $\mu$ M, 18,75 $\mu$ M e 25  $\mu$ M) utilizando o sistema de fluxo (Figura 35) e 10 mg de MCM-41 em pH 8,0. Os experimentos de efeito de impressão foram realizados de acordo com o descrito para o reuso, contudo, utilizou-se metade da concentração empregada no uso.

#### *4.7.4. Efeito de hidratação*

Adicionaram-se 10 mg de MCM-41 no filtro acoplado ao sistema em fluxo. Na cela de vidro foram adicionados 20 mL de solução tampão (Hepes pH 8,0) e o fluxo contínuo da solução foi mantido por quatro dias, após esse tempo fez-se a adição do BDNPP (12,5  $\mu$ M) e o acompanhamento da reação foi iniciado.

#### *4.7.5. Efeito do grupo abandonador*

Os experimentos foram realizados utilizando o BNPP (12,5  $\mu$ M) como substrato. A capacidade catalítica foi avaliada para uso e reuso dos materiais MCM-41, SBA-15 e SiO<sub>2</sub>. Utilizou-se 10 mg de catalisador no filtro acoplado no sistema de fluxo (Figura 37). A MCM-41 também foi avaliada como catalisador na hidrólise do substrato pNPP (12,5  $\mu$ M).

#### 4.7.6. *Efeitos de superfície*

Para estudar possíveis mudanças na superfície na MCM-41 (20 mg) durante as reações de hidrólise, foram acompanhadas diversas reações de hidrólise do BDNPP (12,5  $\mu\text{M}$ ) no sistema em fluxo. Os filtros contendo os materiais foram retirados do sistema em função do tempo e com o auxílio de uma seringa descartável contendo  $\text{D}_2\text{O}$ , transpassou-se 2 mL pelo filtro com o material e depois de 20 minutos transpassou-se mais 1 mL de  $\text{D}_2\text{O}$  pelo filtro. Em seguida, o filtro foi seco em uma pistola de secagem do tipo Abderhalden por algumas horas para secagem do material. Posteriormente, esses materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho em um aparelho com detetor MCT.

#### 4.7.7. *Perfil de pH*

O estudo cinético em função do pH foi realizado com 10 mg de MCM-41. Utilizou-se os seguintes tampões: Pipes (pH 6-7,5), Hepes (pH 8), Ches (pH 9), e Caps (pH 10) em uma concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.7.8. *Interação com o grupo abandonador*

A avaliação da capacidade de adsorção da MCM-41 (10 mg) foi realizada no sistema em fluxo. À cela de vidro foram adicionados 20 mL de solução tampão, e a reação foi iniciada após a adição de  $50 \mu\text{L}$  de da solução de pNP ou DNP ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Os espectros consecutivos dos fenóis no sistema foram adquiridos até 1400 minutos.

#### 4.8. *Atividade catalítica dos materiais derivados da SBA-15*

As atividades catalíticas dos materiais (30 mg), SBA-15, SBA-NCO, SBA- $\text{NH}_3^+$ , SBA- $\text{NH}_2\text{La}$ , SBA- $\text{NH}_2\text{La}_{0,5}$  e SBA- $\text{NH}_2\text{Ce}_{0,6}$ , e SBA- $\text{NH}_2\text{La}_{1,5}$ , foram avaliadas para a hidrólise do BDNPP ( $12,5 \mu\text{M}$ ) em tampão pH 8,0 ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ . O efeito sinérgico entre os íons La(III) contidos na SBA- $\text{NH}_2\text{La}_{0,5}$  e o peróxido de hidrogênio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi estudado para a reação de hidrólise do BDNPP em pH 8,0 (Hepes).

O estudo cinético em função do pH foi realizado no sistema em fluxo, em cada reação utilizou-se 10 mg de SBA- $\text{NH}_3$  ou SBA- $\text{NH}_2\text{La}$ . Os seguintes tampões foram utilizados:

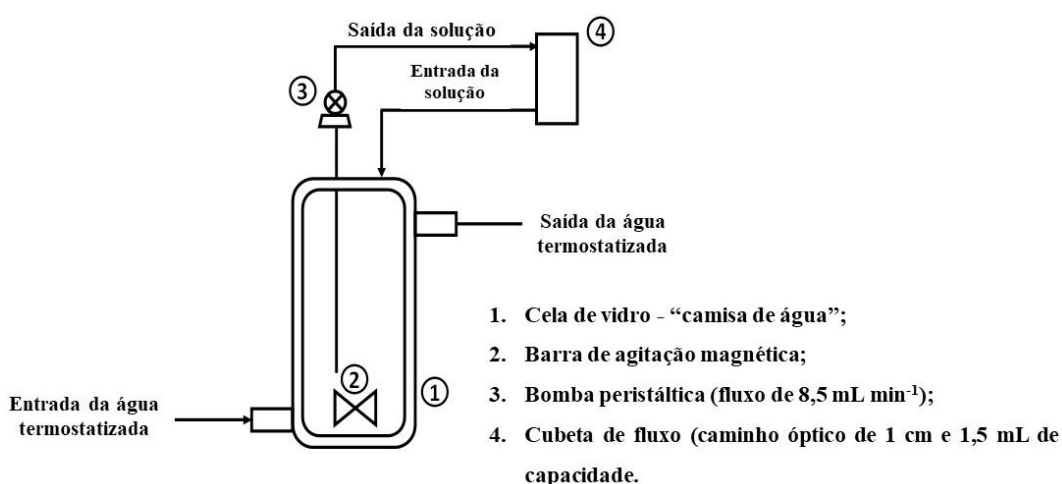
Acetato (4-5), Pipes (pH 6-7,5), Hepes (pH 8), Ches (pH 9) e Caps (pH 10) em uma concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A capacidade de reuso da SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> sob estresse térmico foi avaliada realizando reações sucessivas de hidrólise de BDNPP ( $12,5 \text{ } \mu\text{M}$ ). Após o primeiro uso, o filtro contendo a SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> (10mg) foi removido do sistema e levado a estufa por 12 horas à  $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Após a sílica estar completamente seca o filtro foi acoplado novamente ao sistema e uma nova reação foi iniciada com adição de  $12,5 \text{ } \mu\text{M}$  de BDNPP. Esse procedimento foi repetido por três vezes.

#### 4.9. Estudos cinéticos da adsorção do paraoxon etílico em tubos de PVC

Os experimentos foram realizados usando cinética de fluxo em soluções tamponadas de 20 mL em um reator de vidro selado e termostaticado a  $25 \text{ } ^\circ\text{C}$  (Figura 38). O conteúdo líquido foi bombeado ( $8,5 \text{ mL min}^{-1}$ ) através de tubos de PVC com 3,18 mm de diâmetro e 1 m de comprimento e uma cubeta de fluxo de 1,4 mL com caminho óptico de 1 cm. A cubeta foi mantida no espectrofotômetro UV-vis termostaticado a  $25 \text{ } ^\circ\text{C}$  e os espectros foram adquiridos ao longo do tempo ( $> 300$  medidas). Os experimentos foram iniciados após a adição de uma alíquota POX ( $0,011 \text{ M}$ , 25-300  $\mu\text{L}$ ). A solução estoque de POx ( $0,011 \text{ M}$ ) foi preparada em acetonitrila grau HPLC, e estocada a  $-20 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

**Figura 38. Esquema do sistema de fluxo usado para monitorar a adsorção de POX em tubos de PVC.**





## 5. Resultados e discussão

Esse capítulo foi dividido em três seções, na primeira está relatado o estudo cinético da reação de hidrólise dos diésteres BDNPP e BNPP e do monoéster pNPP catalisada por diferentes sílicas porosas. Na segunda seção serão apresentados os estudos cinéticos da hidrólise catalisada de BDNPP por uma sílica SBA-15 modificada com grupos amino/amônio e coordenada com íons lantanídeos. Na última seção, são apresentados os estudos cinéticos de adsorção do triéster paraoxon etílico na estrutura de um tubo de PVC, tais foram avaliados com modelos cinéticos que consideram a adsorção por filmes finos e a difusão intrapartícula.

### 5.1. Estudo cinético da reação de hidrólise de organofosforados por sílicas porosas não-funcionalizadas

Sílicas são capazes de catalisar de forma eficiente a hidrólise de ésteres de fosfato, sendo positivamente afetadas por fatores tais como a hidratação e a hidroxilação à despeito da crença de que a sílica é um material inerte. De fato, químicos experientes sabem que purificar um éster de fosfato utilizando colunas cromatográficas de sílica-gel é um erro, não só porque muitos dos compostos dessa classe são polares, mas também porque podem ser degradados. Surpreendente, pois ésteres de fosfato são conhecidos por sua formidável estabilidade. As hidrólises não-catalisadas de BDNPP e BNPP, ésteres altamente ativados com grupos nitro, apresentam tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) em pH 8 e 25 °C de cerca de 35 dias e 400 anos, respectivamente. De modo que, a hidrólise completa, é tipicamente alcançada após 10  $t_{1/2}$ , requer 350 dias e 4000 anos para BDNPP e BNPP, respectivamente.

Com base nos resultados obtidos para a MCM-41 apresentados na introdução,<sup>30</sup> a questão agora é se os comportamentos cinéticos observados são exclusivos para a hidrólise de BDNPP e se também acontecem com outras sílicas porosas. Além disso, uma análise mais detalhada dos efeitos da hidratação era necessária para respaldar que a formação de grupos silanóis na superfície são responsáveis pela catálise.

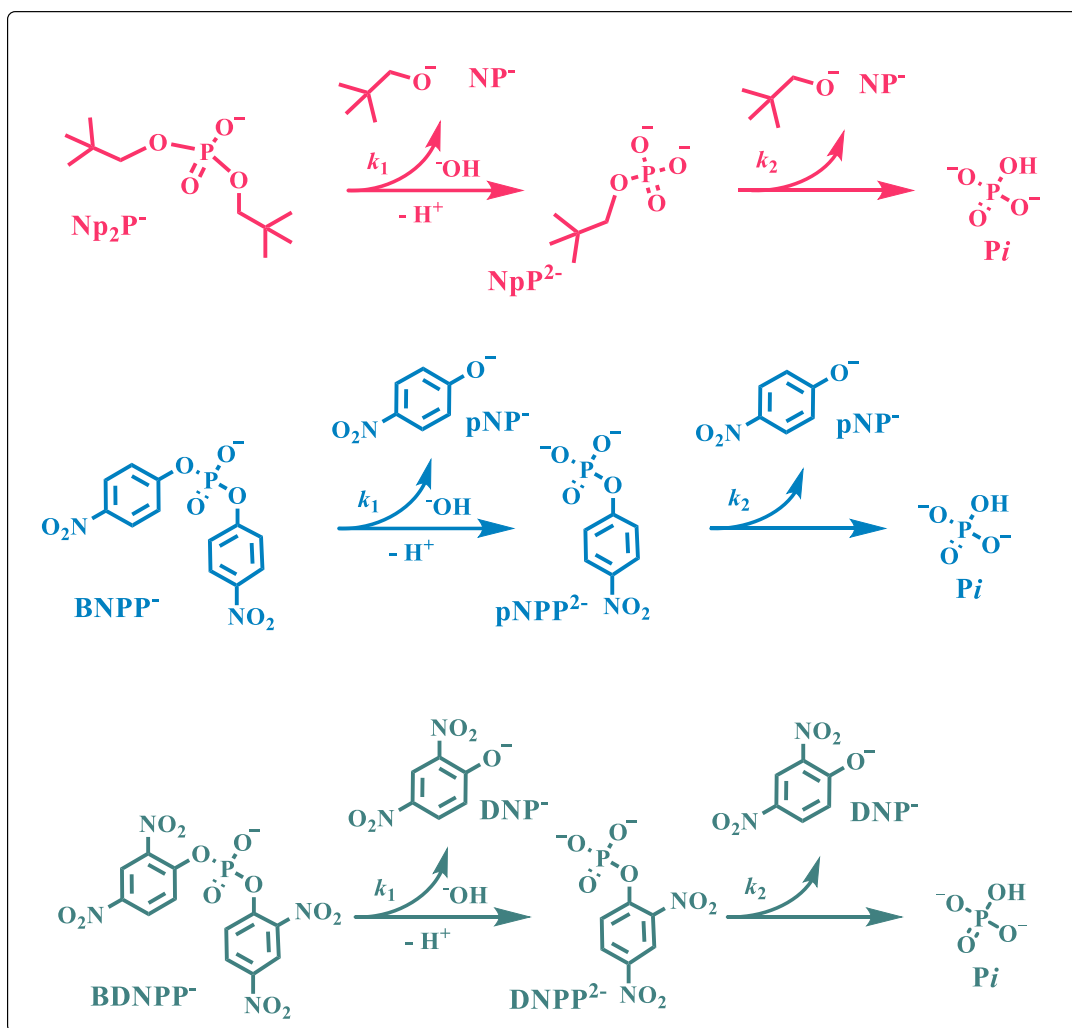
Assim, os estudos a frente relatam novas evidências sobre a hidrólise catalisada de BDNPP por MCM-41 e apresentam uma comparação com as estruturas porosas não-organizadas de uma sílica-gel amorfa e de uma sílica organizada SBA-15, que apresenta diâmetros de poros maiores e interconectados entre si, que conferem a essa estrutura maior estabilidade hidrotérmica em relação a MCM-41.<sup>155</sup> Estudos também foram conduzidos com o

BNPP (*bis*-(4-nitrofenil)fosfato), um substrato consideravelmente menos ativado que exibe uma hidrólise espontânea cerca de 4.000 vezes mais lenta que a do BDNPP. As evidências desses estudos possibilitaram a proposição de um mecanismo de catálise para a reação de ésteres de fosfato mediada pelos grupos silanóis superficiais de sílicas.

#### 5.1.1. Aspectos básicos sobre a hidrólise espontânea de diésteres de fosfato

Os diésteres de fosfato são extremamente resistentes a hidrólise espontânea. Schroeder e colaboradores demonstraram que a hidrólise do fosfato de di-neopentila ( $\text{Np}_2\text{P}$ , Figura 39), em que a quebra da ligação C-O é estericamente impedida para permitir somente a hidrólise *via* clivagem da ligação P-O, apresenta um  $t_{1/2}$  de aproximadamente 30.000.000 anos à 25 °C.<sup>4</sup> Diésteres de fosfato ativados apresentam  $t_{1/2}$  mais curtos, mais ainda consideravelmente longos. Neste trabalho, optou-se por utilizar o BDNPP e o BNPP como modelos das reações de hidrólise de diésteres de fosfato (Figura 39). O BDNPP e o BNPP apresentam tempo de meia-vida de aproximadamente 35 dias e 400 dias, respectivamente, a 25 °C. As reações podem ser acompanhadas convenientemente pela formação dos respectivos fenolatos, 2,4-dinitrofenolato (DNP) e 4-nitrofenolato (pNP), que apresentam máximos de absorção em 360 e 400 nm, respectivamente.

Figura 39. Estruturas dos diésteres de fosfato  $\text{Np}_2\text{P}$ ,  $\text{DBNPP}$  e  $\text{BNPP}$ .



### 5.1.2. Hidrólise dos diésteres de fosfato na presença das sílicas não-funcionalizadas

As reações de hidrólise na presença das sílicas foram acompanhadas por espectroscopia no UV-Vis utilizando um fluxo contínuo do conteúdo líquido proveniente de uma cela (*vide* parte experimental Figura 35). Essa cela consistiu de um reator de vidro selado no qual a hidrólise dos diésteres foi realizada sob agitação magnética sob termostatização à 25 °C em solução tampão. A solução, por sua vez, era bombeada através de um filtro de policarbonato contendo o catalisador e uma cubeta de fluxo montada no espectrofotômetro.

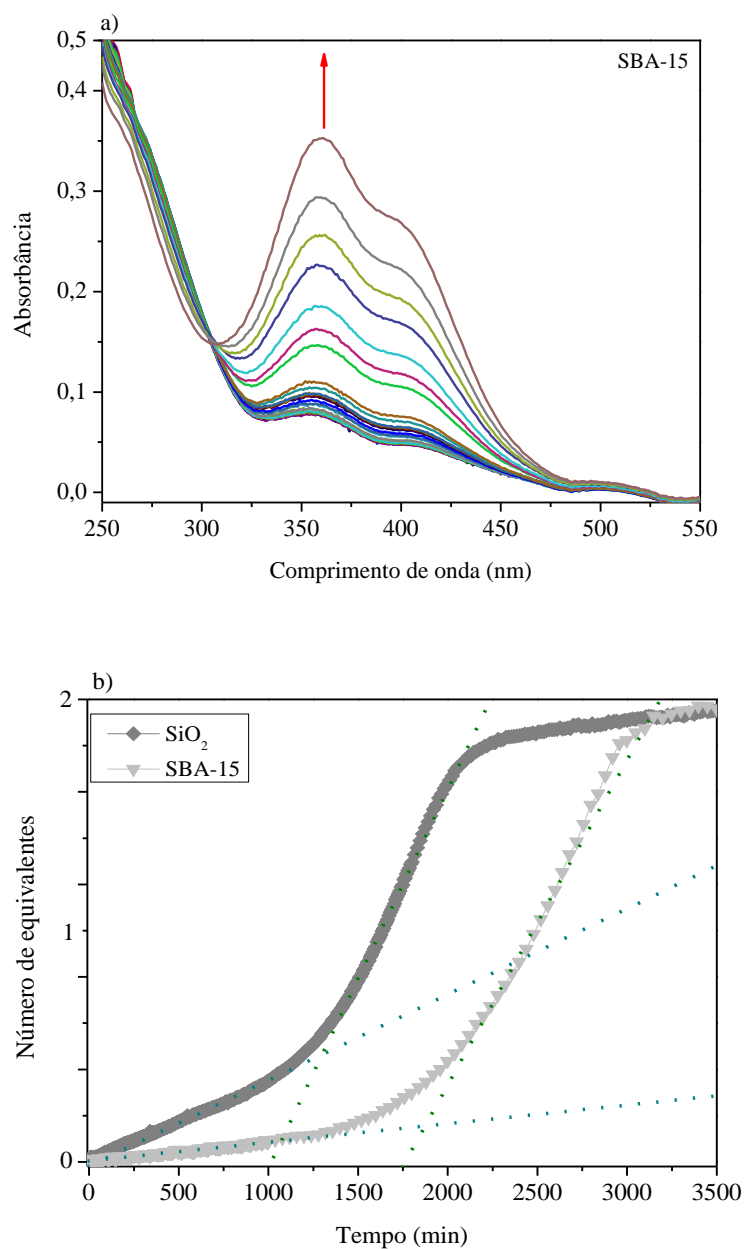
As reações apresentaram um perfil cinético sigmoidal em função do tempo, com um perfil linear nos primeiros minutos de reação seguido de um aumento súbito de atividade

catalítica entre 500 e 1000 minutos de incubação, quando finalmente exhibe um perfil de primeira-ordem próximo da sua completude.

No trabalho anterior do grupo, observou-se que a hidrólise do BDNPP apresentou uma velocidade inicial ( $v_0$ ) de  $8,2 \times 10^{-10} \text{ M min}^{-1}$  nos primeiros minutos de reação, exibindo um fator catalítico de 5 vezes quando comparada à reação não catalisada sob as mesmas condições.<sup>30</sup> No reuso a velocidade inicial alcança um valor de  $1,26 \times 10^{-7} \text{ M min}^{-1}$ , representando um fator catalítico de 800 vezes em relação à reação sem catalisador.

Neste presente trabalho, a reação de hidrólise do BDNPP foi feita utilizando uma sílica do tipo SBA-15 e uma sílica-gel cromatográfica ( $\text{SiO}_2$  70-230, 60 Å, Sigma-Aldrich). A SBA-15 apresentou um  $v_0$  nos primeiros minutos de reação de  $\sim 6,7 \times 10^{-10} \text{ M min}^{-1}$ , dado relativamente próximo ao obtido com a MCM-41.<sup>30</sup> O perfil cinético também apresentou uma etapa de aumento súbito de velocidade em aproximadamente 1000 min (Figura 40). A reação na presença de  $\text{SiO}_2$  teve uma  $v_0$  de  $\sim 9,7 \times 10^{-10} \text{ M min}^{-1}$ , similar ao obtido para as sílicas mesoporosas estruturadas. Na etapa de aumento súbito de velocidade, o  $v_0$  para a SBA-15 e a  $\text{SiO}_2$  alcançam valores de  $v_0$  de  $1,45 \times 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$  e  $2,75 \times 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$ , respectivamente.

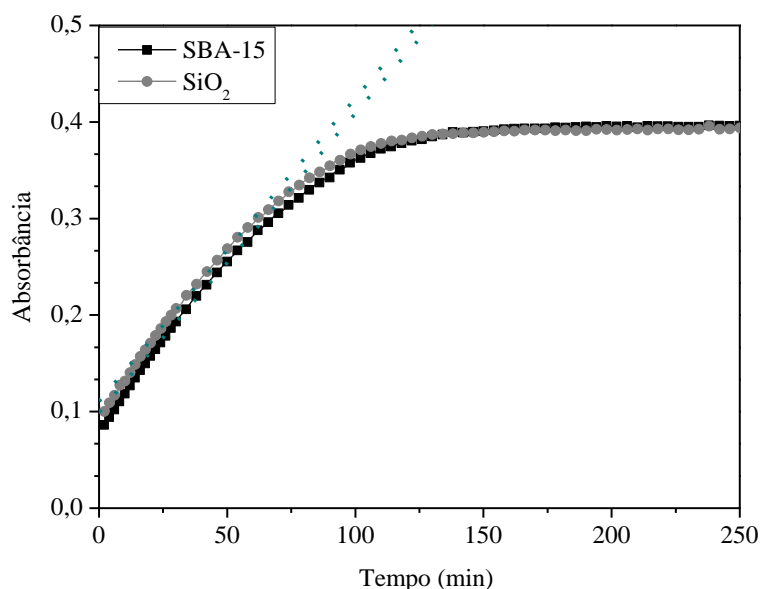
**Figura 40. Hidrólise de BDNPP 12,5  $\mu\text{M}$  em pH 8,0 e 25  $^{\circ}\text{C}$  na presença e SBA-15 (10 mg).**  
**a) Espectros sucessivos *versus* tempo; a seta indica a direção da mudança de absorbância.**  
**b) Número de equivalentes de DNP (medidos em 360 nm) formados em função do tempo para a reação de hidrólise do BDNPP catalisada por  $\text{SiO}_2$  (10 mg -  $\blacklozenge$ ) e SBA-15 (10 mg -  $\blacktriangle$ ). As linhas tracejadas correspondem aos ajustes lineares.**



Destaca-se dentre os fatores responsáveis pela variação de 500 a 1000 minutos no ponto de aumento súbito de velocidade, a diferença relacionada a concentração de grupos na superfície e a formação de novos grupos silanóis à medida que a sílica sofre hidratação em função do tempo. A acessibilidade à água não é um critério completamente definido uma vez que a difusão de água depende de condições como temperatura e estado de agregação do pó.<sup>156</sup> Além disso, cada um desses materiais apresenta um fator de empacotamento distinto no filtro que pode alterar o fluxo de reação.

O efeito de hidratação no reuso também foi estudado para a SBA-15 e SiO<sub>2</sub>. Após o primeiro uso ser completado, o sistema foi limpo para garantir a retirada de quaisquer resíduos de DNP antes de uma nova reação ser iniciada. Como observado na Figura 41, os perfis cinéticos das reações catalisadas pela SBA-15 e pela SiO<sub>2</sub> são muito próximos entre si e similares aos obtidos com MCM-41. As constantes de velocidade de  $1,50 \times 10^{-7} \text{ M min}^{-1}$  e  $1,64 \times 10^{-7} \text{ M min}^{-1}$  foram obtidas para SBA-15 e SiO<sub>2</sub>, respectivamente, consistente com fatores catalíticos próximos a 1000 vezes em relação a reação não-catalisada. Os dados cinéticos referentes a esses experimentos estão apresentados na Tabela 2.

**Figura 41. Absorbância em função do tempo em 360 nm para a hidrólise do BDNPP catalisada por SiO<sub>2</sub> (10 mg - ■ - cinza) e SBA-15 (10 mg - ● - preto) em reuso. As linhas tracejadas correspondem aos ajustes lineares.**



**Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a hidrólise dos bis-aril fosfatos na ausência e presença de diferentes materiais porosos de sílica a pH 8 e a 25 °C.** O fator catalítico ( $f$ ) é a razão entre as velocidades iniciais ( $v_o$ ) das reações catalisadas e não-catalisadas.

Condições	BNPP			BDNPP		
	[S] <sub>o</sub> (μM) <sup>b</sup>	10 <sup>10</sup> v <sub>o</sub> (M min <sup>-1</sup> )	$f$	[S] <sub>o</sub> (μM) <sup>b</sup>	10 <sup>10</sup> v <sub>o</sub> (M min <sup>-1</sup> )	$f$
Não catalisada <sup>a</sup>	12,5	0,00040	1	12,5	1,58	1
<b>MCM-41 calcinada</b>						
lenta	12,5	6,8 ± 0,1	2 x 10 <sup>4</sup>	12,5	8,2 ± 0,2	5
rápida	10,6	91 ± 1		9,0	135 ± 2	
MCM-41 reusada	12,5	119 ± 1	3 x 10 <sup>5</sup>	12,5	1260 ± 40	8,0 x 10 <sup>2</sup>
<b>SBA-15 calcinada</b>						
lenta	12,5	2,7 ± 0,6	7 x 10 <sup>3</sup>	12,5	6,7 ± 0,2	4
rápida	8,9	53 ± 1		8,5	145 ± 3	
SBA-15 reusada	12,5	322 ± 3	8 x 10 <sup>5</sup>	12,5	1500 ± 10	9,5 x 10 <sup>2</sup>
<b>Sílica gel (SiO<sub>2</sub>)</b>						
lenta	12,5	4,0 ± 0,3	1 x 10 <sup>4</sup>	12,5	9,7 ± 0,1	6
Rápida	10,8	77 ± 2		10,1	275 ± 4	
SiO <sub>2</sub> reusada	12,5	109 ± 1	3 x 10 <sup>5</sup>	12,5	1640 ± 20	1 x 10 <sup>3</sup>

<sup>a</sup> As velocidades iniciais para as reações não-catalisadas foram calculadas em pH 8 e a 25 °C considerando  $v_o = k_{obs}[S]_o$ . O valor de  $k_{obs}$  de  $1,10 \times 10^{-8} \text{ min}^{-1}$  para BNPP foi estimado dos dados cinéticos em temperaturas mais elevadas. Para o BDNPP, o  $k_{obs}$  de  $1,26 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$  foi obtido do perfil de pH determinado por Bunton e Farber.

<sup>b</sup> Concentrações no início de cada estágio.

### 5.1.3. Reversibilidade da hidratação da superfície das sílicas

Visto que a hidratação da superfície do material está relacionada ao estado de hidroxilação da superfície das sílicas. No reuso da MCM-41, da SBA-15 e da SiO<sub>2</sub>, após o estado hidroxilado das sílicas ser alcançado durante a hidratação, e a reação exibe um comportamento sem a ocorrência do aumento súbito de velocidade. Além de não apresentar esse período de indução, a reação ocorre mais rapidamente do que observado no estágio rápido, que ocorre após o período de indução ser atingido.

Em contrapartida, quando a MCM-41 foi seca e reutilizada, a hidrólise do BDNPP exibiu um novo período de indução (Figura 42), que sugere que a interconversão de siloxano para silanol exibe reversibilidade. Esse efeito é condizente com o observado na literatura.<sup>90,157</sup>

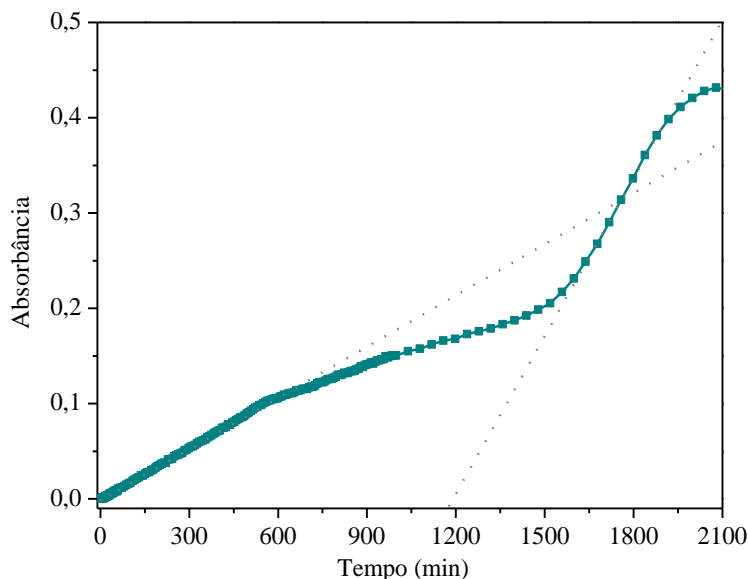
Warring e colaboradores acompanharam por infravermelho as alterações nos espectros dos filmes finos de sílica expostos a umidade relativa crescente em diferentes pHs. Com o acréscimo de umidade há um aumento de concentração de grupos silanóis vicinais com a hidratação da superfície e uma consequente diminuição da concentração de grupos silanóis isolados. Isso é observado pela redução na banda de absorção a 3736 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento da ligação O-H de grupos silanóis isolados, e o aumento das absorções de estiramento em ~3636 cm<sup>-1</sup> das ligações O-H e em ~956 cm<sup>-1</sup> das ligações Si-O de grupos silanóis vicinais. Os espectros também apresentaram um ponto isobéstico entre as bandas em ~880 cm<sup>-1</sup> para  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$  de grupos de siloxano superficiais e ~960 cm<sup>-1</sup> de  $\nu(\text{Si-OH})$  de grupos silanóis, consistente com uma conversão reversível entre grupos siloxano superficiais e silanol.<sup>90</sup>

Contudo, é importante observar que em nosso caso a reversibilidade foi limitada em comparação ao material recém calcinado a 550 °C. O material seco exibe uma atividade mais elevada nos primeiros minutos, indicando que a população de grupos silanóis é mais elevada do que observado no material calcinado.

Uma característica interessante no perfil cinético de hidrólise do BDNPP na presença da MCM-41 seca foi a liberação de DNP em duas etapas distintas, cada qual equivalente a uma contribuição de 0,2 unidades de absorbância em 360 nm. Esse comportamento cinético sugere que sob as condições presentes no material seco, a hidrólise do monoéster é mais lenta do que a do diéster durante o período de indução que culmina com a completa hidroxilação da superfície da sílica.



**Figura 42. Absorbância em função do tempo em 360 nm para a hidrólise do BDNPP na presença de MCM-41 seca recuperada do primeiro uso.** A MCM-41 (10 mg - ■) utilizada no primeiro uso foi seca em estufa 60 °C por 12 horas antes de ser utilizada nesta cinética.



A velocidade da hidrólise foi calculada antes e após o período de indução com a Equação 17:

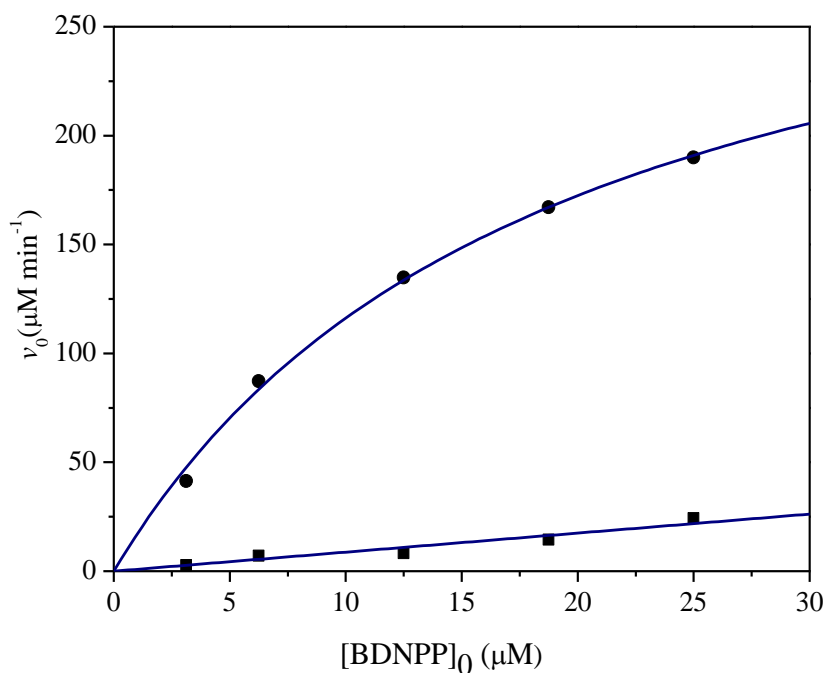
$$v_0 = \frac{(\Delta Abs/\Delta t)}{\epsilon b} \quad \text{Equação 17.}$$

Na primeira etapa da reação, a liberação do primeiro equivalente de DNP ocorre com uma  $v_0$  de  $1,22 \times 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$ . Após o período de indução e a consequente hidroxilação da superfície, a  $v_0$  aumenta para  $3,76 \times 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$ , facilitando a hidrólise do segundo equivalente mediante a hidrólise do monoéster formado na primeira etapa.

#### 5.1.4. Efeito da concentração de substrato e o efeito de impressão

A dependência da concentração do substrato foi estudada para determinar as limitações das reações catalisadas e a constante de afinidade entre o substrato e o material.<sup>158</sup> Foram realizados experimentos com as concentrações entre  $6,25 \mu\text{M}$  e  $25 \mu\text{M}$  de BDNPP, na presença de 10 mg da MCM-41 (Figura 43). Os dados foram tratados por velocidades iniciais na região em que há um perfil cinético linear antes e após o período de indução.

**Figura 43. Efeito da concentração inicial de BDNPP sob a velocidade inicial para a hidrólise na presença de MCM-41 antes e após o período de indução.** Os experimentos cinéticos foram realizados em pH 8,0 e a 25 °C utilizando 10 mg de MCM-41, fase lenta (■) e fase rápida (●).



Com o aumento da concentração do substrato, observou-se um pequeno aumento de velocidade antes do período de indução (fase lenta) sem a ocorrência de um perfil saturação. Contudo, após o período de indução (fase rápida), os valores de  $v_0$  aumentam em função do aumento da concentração inicial com um perfil hiperbólico característico de saturação dos sítios catalíticos no material.

O perfil na fase rápida é típico de Langmuir para um comportamento cinético em que o aumento das concentrações iniciais de substrato (BDNPP) atingem um valor máximo com a saturação dos sítios catalíticos da sílica. Os dados na Figura 43 estão em concordância com a Equação 1, onde a velocidade máxima ( $v_{cat}$ ) de  $(3,3 \pm 0,4) \times 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$  e a constante de dissociação ( $K_d$ ) de  $18 \pm 3 \text{ } \mu\text{M}$  foram calculadas. O comportamento cinético de Langmuir não é observado na fase lenta, provavelmente devido a uma interação mais fraca entre o substrato e a superfície do material dentro da faixa de concentração utilizada. O melhor desempenho catalítico e as maiores constantes de afinidade aparente ( $1/K_d$ ) indo dos estágios lento para o

rápido são consistentes com as alterações na superfície do material estarem relacionadas com o papel dos grupos silanóis na superfície durante a catálise.

Conforme o material é hidratado em função do tempo a superfície da sílica torna-se gradualmente mais hidroxilada. É importante observar que esse comportamento é reflexo de um processo cooperativo. Cada vez que um novo grupo silanol é formado o ambiente em torno dos grupos siloxanos remanescentes fica mais propício de sofrer hidroxilação catalisada pelos grupos silanóis vicinais em crescimento populacional. Consequentemente, esse efeito também proporciona novos sítios para a hidrólise do éster de fosfato. Dessa forma, a atividade catalítica aumenta rapidamente, o que condiz com o perfil sigmoidal de aumento súbito de atividade catalítica com a hidratação, consistente com um crescimento populacional logarítmico.<sup>159</sup>

$$v_o = \frac{v_{cat}[BDNPP]}{K_d + [BDNPP]} \quad \text{Equação 18.}$$

Uma indagação recorrente em sistemas catalíticos heterogêneos é se a adsorção ou a atração do substrato para a superfície é a etapa limitante da velocidade da reação. O perfil de saturação obtido na Figura 43 sugere que a difusão não é a etapa limitante da velocidade da reação. Por exemplo, em sistemas enzimáticos, em que esse tipo de perfil de saturação é comum, a velocidade de reação é limitada pela quantidade de sítios catalíticos ativos e pela velocidade de conversão do substrato e não por difusão. Ademais, em uma reação controlada pela difusão do substrato não há um perfil de saturação, pois a velocidade da reação é controlada pela difusão do substrato para o interior do material.<sup>160,161</sup>

Dos experimentos realizados até aqui, e considerando também os resultados dos trabalhos anteriores,<sup>30</sup> decidiu-se estudar se a influência do substrato nas reações catalisadas por sílicas porosas era consistente com uma memória catalítica. A hipótese é que o aumento de velocidade no reuso na reação de hidrólise do BDNPP depende de um material maleável que se adequa a estrutura do substrato, gerando em função do tempo microambientes mais adequados para catalisar a reação durante o reuso. Esse fenômeno é similar ao de muitos materiais sintetizados recentemente para a hidrólise de organofosforados, que utilizam uma técnica denominada como “imprinting”. Nessa técnica, os materiais são sintetizados na presença de análogos dos substratos ou dos estados de transição de interesse impressos em sua estrutura. Após a síntese, os agentes impressos são removidos, deixando para trás sítios catalíticos dotados de maior afinidade pelos substratos.<sup>68</sup>

Para responder essa nova hipótese foram realizados experimentos de uso e reuso da MCM-41 com concentrações diferentes de BDNPP. Na Tabela 3 estão apresentados os dados cinéticos obtidos por velocidades iniciais ( $v_0$ ) de uso e reuso em diferentes concentrações. Os valores de velocidades iniciais no primeiro uso estão em uma faixa entre  $2,8 \times 10^{-10} - 8,2 \times 10^{-10} \text{ M min}^{-1}$ . Nas etapas rápidas, os valores de velocidades iniciais aumentam estando entre  $4,1 \times 10^{-9} - 5,1 \times 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$ .

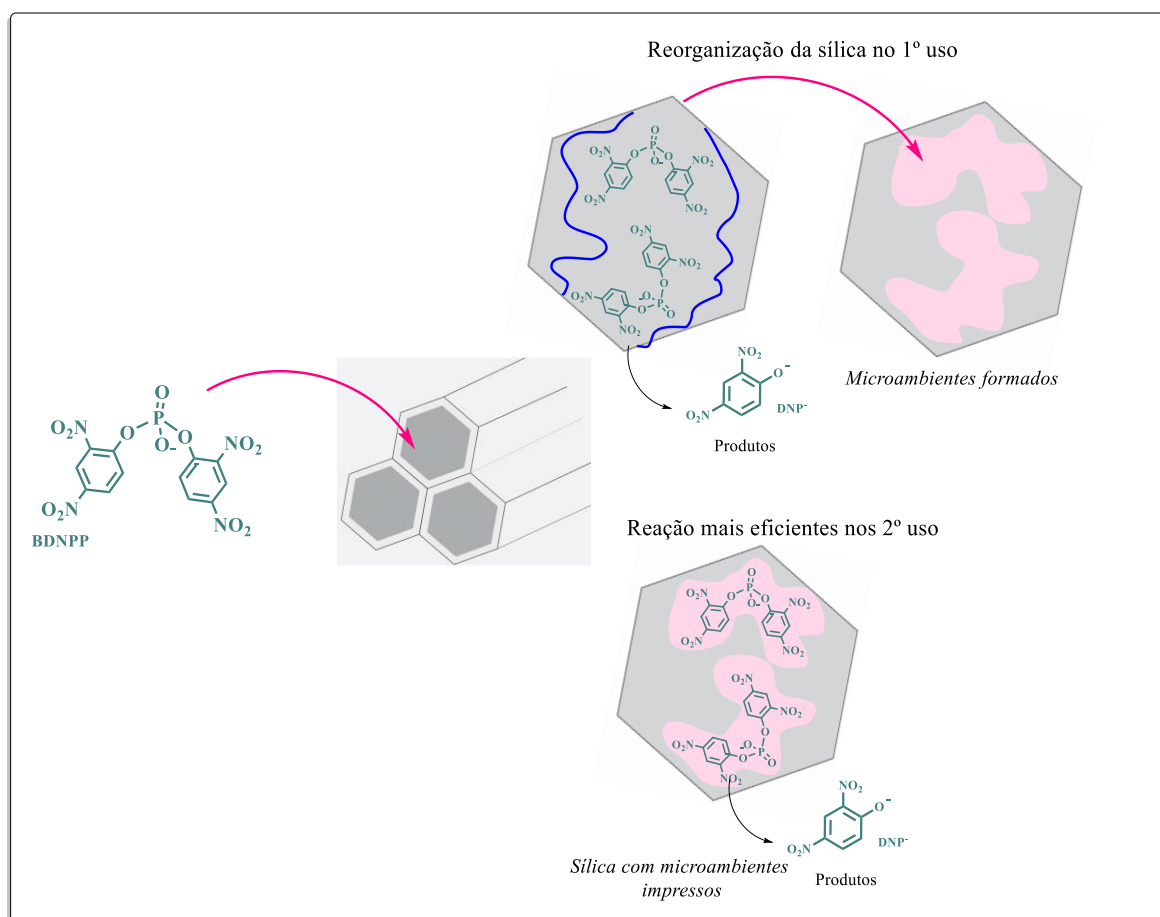
Quando se realizou o reuso com  $18,75 \mu\text{M}$  de substrato para um material em que o primeiro uso foi realizado com  $12,5 \mu\text{M}$  de substrato, a  $v_0$  foi de  $\sim 5,1 \times 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$ , tendo sido aproximadamente 2,5 vezes menor do que aquele observado quando o uso e reuso foram medidos nas mesmas concentrações de substrato. Similarmente, no experimento em que o primeiro uso foi realizado com a menor concentração,  $3,12 \mu\text{M}$  de BDNPP, o reuso com  $6,25 \mu\text{M}$  apresentou uma  $v_0 \sim 7,9 \times 10^{-9} \text{ M min}^{-1}$ , cerca de 16 vezes mais lento que a reação onde as concentrações de uso e reuso são iguais.

**Tabela 3. Experimentos cinéticos com a variação da concentração de substrato em função do uso e reuso.** Experimentos cinéticos utilizando o BDNPP como substrato, em pH 8,0 e a 25 °C.

Condições	[S] <sub>0</sub> (μM) <sup>b</sup>	BDNPP	
		10 <sup>10</sup> v <sub>0</sub> (M min <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	f
<b>Não catalisada<sup>a</sup></b>	12,5	1,58	1
<b>MCM-41 calcinada</b>			
<b>Lenta</b>	12,5	8,2 ± 0,2	5
<b>Rápida</b>	9,0	135 ± 2	
Reuso	12,5	1260 ± 40	8,0 x 10 <sup>2</sup>
Experimentos em diferentes concentrações			
1 MCM-41			
<b>Lenta</b>	3,12	2,8 ± 0,2	2
<b>Rápida</b>		41 ± 1	26
Reuso	6,25	79 ± 1	50
2 MCM-41			
<b>Lenta</b>	6,25	7,1 ± 0,3	4,5
<b>Rápida</b>		87 ± 1	55
Reuso	12,5	315 ± 3	200
3 MCM-41			
<b>Lenta</b>	12,5	8,2 ± 0,2	5,20
<b>Rápida</b>		135 ± 2	85
Reuso	18,75	510 ± 4	323

Os reusos realizados com concentrações maiores que as concentrações utilizadas no primeiro uso, não alcançam fatores catalíticos tão altos quanto aqueles em que as concentrações de uso e reuso são as mesmas. Essa observação é um indicativo que no primeiro uso, formam-se microambientes na estrutura da sílica, principalmente por meio de formação de novos grupos silanóis guiados pela ligação do substrato durante o primeiro uso que limitam a capacidade do material no reuso. Tais microambientes são formados “*in loco*” mediante a dissolução e a redeposição de grupos de ácido silícico, moldando-se ao substrato como um efeito de impressão, formando regiões mais catalíticas no material (Figura 44).<sup>162</sup> A formação e a quantidade dos microambientes impressos estão diretamente relacionados ao primeiro uso, indicando que uma ativação apenas pela hidratação/hidroxilação não é suficiente para explicar completamente o efeito catalítico.

**Figura 44. Esquema da formação dos microambientes catalíticos na MCM-41.**

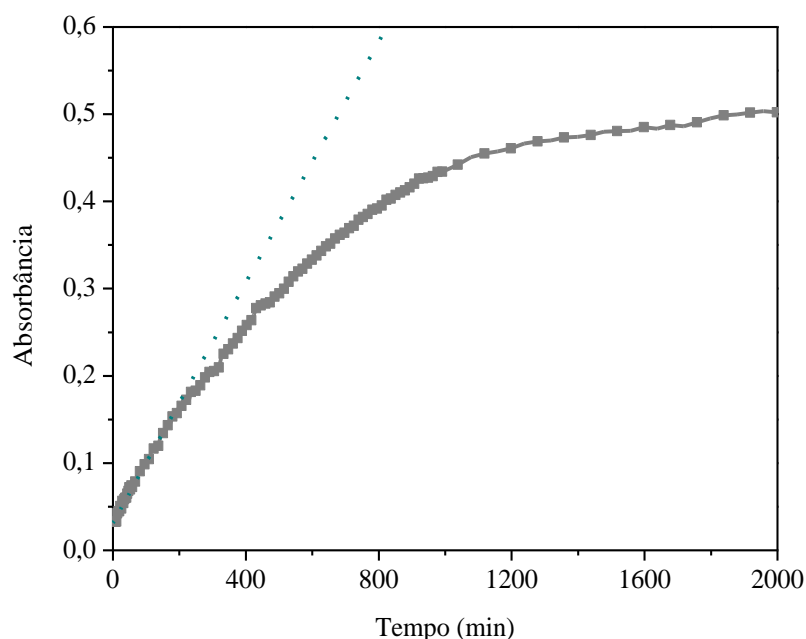


### 5.1.5. Efeito da hidratação “de novo” da MCM-41

Para estudar o efeito da hidratação na atividade catalítica no material realizou-se um experimento em que a MCM-41 (10 mg) foi submetida às mesmas condições de reação por quatro dias (~6000 min) sem a adição do substrato. Após esse tempo a reação foi iniciada com a adição do substrato. A reação apresentou alto grau de ativação com um perfil cinético hiperbólico no primeiro uso (Figura 45).

Entretanto, a velocidade de reação de  $\sim 2,35 \times 10^{-8}$  foi, 5,4 vezes menor que a observada no reuso da MCM-41. Indicando mais uma vez que o efeito de hidratação do material não é o único responsável pelo efeito de aumento de atividade e que a mudança estrutural com a redeposição de uma rede de silicatos e a formação de microambientes com sítios mais propícios para a reação de hidrólise deve acontecer no primeiro uso da reação. Essa redeposição *via* ácido silícico gera uma região com grupos silanóis propiciamente arranjados.

**Figura 45. Uso da MCM-41 na reação de hidrólise de BDNPP.** Absorbância em função do tempo em 360 nm para a hidrólise do BDNPP catalisada pela MCM-41 (10 mg - ■) hidratada por 4 dias.



### 5.1.6. Efeito do grupo abandonador na catálise pelas sílicas porosas

As sílicas SBA-15, SiO<sub>2</sub> e MCM-41 foram testadas como catalisadores na hidrólise de BNPP que, por sua vez, é um diéster de fosfato menos ativado do que o BDNPP.

A constante de hidrólise espontânea do BNPP a 25 °C e pH 8,0 foi estimada em  $3,2 \times 10^{-9} \text{ min}^{-1}$  a 25 °C a partir dos dados de Chin *et al*<sup>163</sup> em temperaturas mais elevadas e do perfil de pH determinado por Kirby e Younas.<sup>43</sup> Chin *et al* determinou as constantes de velocidade de hidrólise para três temperaturas diferentes, 80, 90 e 100 °C em pH 7,1.<sup>163</sup> Aplicando a equação de Arrhenius foi possível extrapolar a constante de velocidade da hidrólise espontânea do BNPP para  $1,01 \times 10^{-9} \text{ min}^{-1}$  a 25 °C. Para estimar a constante em pH 8,0 utilizou-se o perfil de pH feito por Kirby e Younas, em que a reação de hidrólise de BNPP é 3,2 vezes mais rápida em pH 8,0 em comparação a reação em pH 7,0.<sup>43</sup> Aplicando essa relação na velocidade estimada em pH 7,1, obteve-se a constante de hidrólise espontânea para o BNPP de  $3,2 \times 10^{-9} \text{ min}^{-1}$  ( $v_0 = 4,0 \times 10^{-14} \text{ M min}^{-1}$  a 12,5 µM de BNPP) em pH 8,0 e 25 °C.

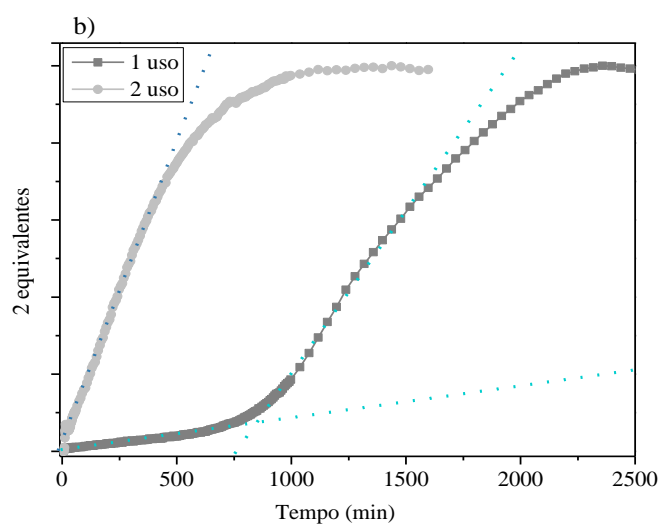
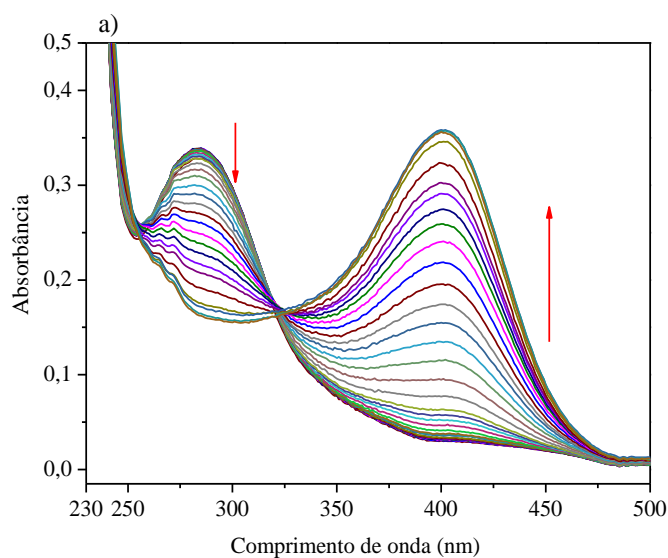
Na Figura 46 estão apresentados os espectros consecutivos em função do tempo da reação de hidrólise do BNPP catalisada pela MCM-41 e os perfis cinéticos para a reação acompanhada em 400 nm para o uso e o reuso do material. O perfil cinético no primeiro uso apresenta uma região linear no início da reação seguido por uma etapa de aumento de velocidade, assim como observado nas reações com o BDNPP.

Na Tabela 2 (p. 87) estão apresentadas as velocidades iniciais ( $v_0$ , em  $\text{M min}^{-1}$ ) em diferentes etapas quando as hidrólises de BNPP e BDNPP seguiram perfis lineares. Essas reações apresentaram aumento de velocidade após o período de indução entre 500-1000 min. Esse período de indução na reação de hidrólise do BDNPP pelas sílicas MCM-41, SBA-15 e SiO<sub>2</sub> repete-se na hidrólise do BNPP. Obteve-se uma constante de velocidade  $v_0$  nos primeiros minutos de reação de  $6,8 \times 10^{-10} \text{ M min}^{-1}$  (estágio lento) e uma constante de velocidade de  $9,1 \times 10^{-9} \text{ M min}^{-1}$  na etapa de maior velocidade da reação (estágio rápido).

Os experimentos cinéticos em relação a hidrólise de BNPP também foram feitos utilizando a SBA-15 e a SiO<sub>2</sub>. Os dados cinéticos foram concordantes com aqueles obtidos para a MCM-41. O  $v_0$  obtido para a SBA-15 no estágio lento de reação foi de  $2,7 \times 10^{-10} \text{ M min}^{-1}$  e para a SiO<sub>2</sub> foi de  $4,0 \times 10^{-10} \text{ M min}^{-1}$  e no estágio rápido alcançaram os valores de  $5,3 \times 10^{-9} \text{ M min}^{-1}$  e  $7,7 \times 10^{-9} \text{ M min}^{-1}$ , respectivamente.



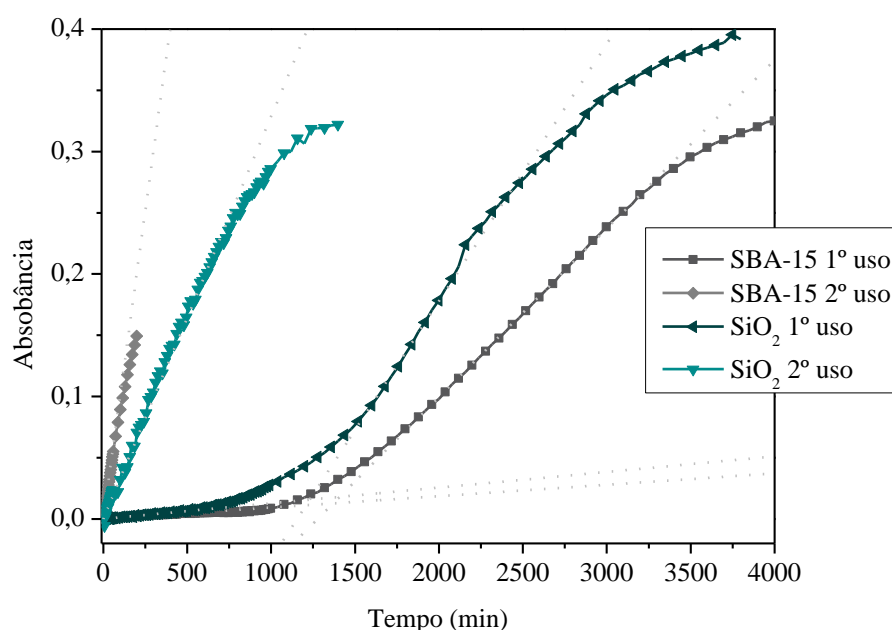
**Figura 46. Hidrólise do BNPP 12,5  $\mu$ M em pH 8,0 e 25  $^{\circ}$ C na presença de MCM-41, (10 mg). a) espectros sucessivos versus tempo, a seta indica a direção da mudança de absorvância. b) Absorvância em função do tempo em 400 nm para a reação de hidrólise do BNPP catalisada por MCM-41 no primeiro uso (10 mg - ■) e no reuso (10 mg - ●).**



A hidrólise espontânea do BNPP é aproximadamente 5000 vezes mais lenta que a hidrólise espontânea do BDNPP, de modo que o fato das hidrólises do BNPP e BDNPP ocorrerem dentro da mesma ordem de grandeza na presença da sílica é algo surpreendente. De fato, fatores catalíticos entre 7.000 - 20.000 vezes são observados na etapa mais lenta de

hidrólise catalisada do BNPP em relação a reação não-catalisada. Por sua vez, as hidrólises de BDNPP, na etapa lenta, catalisadas pelas sílicas exibem fatores catalíticos entre 4-6 vezes em relação à hidrólise espontânea. Dessa forma, os fatores catalíticos das sílicas porosas na reação com BNPP são mais significativos e pode-se dizer que a catálise é mais efetiva onde é mais necessária. A eficiência é ainda mais perceptível no reuso, onde a SBA-15, por exemplo, acelera por  $8 \times 10^5$  vezes a hidrólise do BNPP em relação à hidrólise não-catalisada. Os perfis cinéticos de uso e reuso da  $\text{SiO}_2$  e SBA-15 na hidrólise do BNPP estão apresentados na Figura 47.

**Figura 47. Absorbância em função do tempo em 400 nm para a reação de hidrólise do BNPP catalisada por SBA-15 no primeiro uso (10 mg - ■) e no reuso (10 mg - ◆) e por  $\text{SiO}_2$  no primeiro uso (10 mg - ◀) e no reuso (10 mg - ▼). Reações realizadas em pH 8,0 e a 25 °C.**



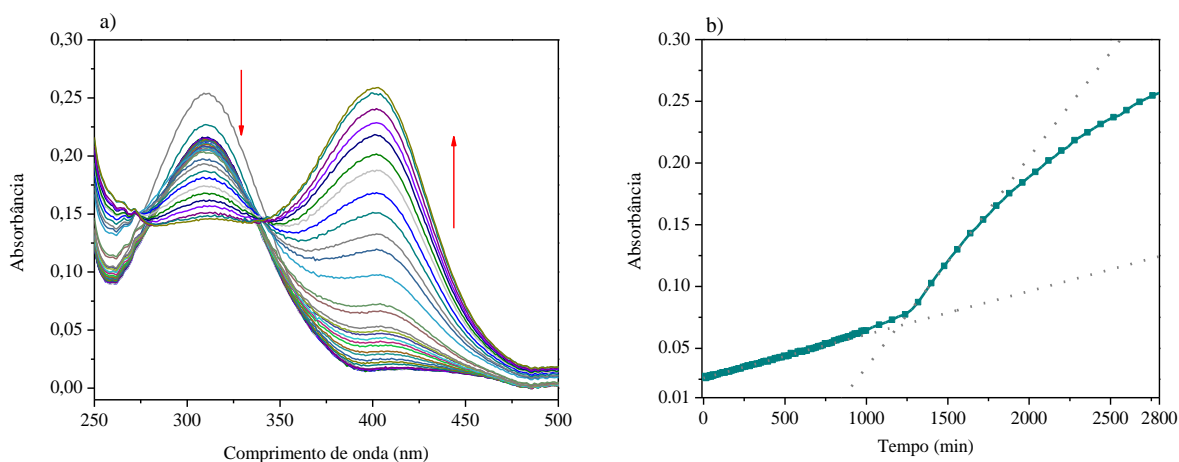
Esses resultados demonstram o quanto esses materiais são promissores para acelerar a hidrólise de organofosforados. Embora o grau de organização e uniformidade da estrutura sejam importantes para a estabilidade térmica e hidrotérmica das sílicas, principalmente, quando o intuito é realizar reações em reuso, mesmo um material pouco organizado como a  $\text{SiO}_2$  apresenta elevada atividade catalítica. Esses resultados sugerem que a disponibilidade de sítios catalíticos tem papel importante e preponderante nos efeitos catalíticos em relação a organização periódica do sólido.

Outro aspecto importante no comparativo entre as hidrólises de BNPP e BDNPP é que as reações de hidrólise dos diésteres catalisadas pelas sílicas porosas exibem pouca dependência com a natureza do grupo abandonador da reação. Isso difere consideravelmente das reações não-catalisadas, que apresentam uma elevada sensibilidade com a natureza do grupo de abandonador. O BDNPP reage aproximadamente  $4 \times 10^3$  vezes mais rápido do que o BNPP de acordo com o  $\beta_{LG}$  de -1,2 a 25 °C.<sup>35</sup> O valor de  $\beta_{LG}$  a 25 ° C foi estimado do  $\beta_{LG}$  de -0,97 a 100 ° C utilizando a relação  $\beta_{LG}T_1 = \beta_{LG}T_2$ , onde T corresponde a temperatura.

O efeito catalítico da MCM-41 também foi avaliado para a hidrólise do monoéster de fosfato 4-nitrofenilfosfato (pNPP). A hidrólise do pNPP catalisada pela MCM-41 foi acompanhada pela formação de pNP (Figura 48). Tal qual observando anteriormente para os diésteres de fosfato, o perfil cinético obtido para essa reação apresentou uma região linear nos primeiros minutos (estágio lento) seguido pela etapa de aumento de velocidade (estágio rápido) após aproximadamente 1300 minutos de incubação. A reação apresentou um  $v_0$  de  $2,22 \times 10^{-10}$  M min<sup>-1</sup> no estágio lento, dentro da mesma faixa obtida para as hidrólises de BNPP e BDNPP.

No estágio rápido, a velocidade alcançou um valor de  $1,08 \times 10^{-8}$  M min<sup>-1</sup>, que é ligeiramente mais elevado do que observado para a hidrólise do BNPP catalisada pela MCM-41 ( $v_0 = 9,1 \times 10^{-9}$  M min<sup>-1</sup>, Tabela 2). Algo surpreendente dado o fato que em pH 8,0, os monoésteres são mais desativados que os diésteres correspondentes. A velocidade de hidrólise espontânea do monoéster 4-nitrofenilfosfato (pNPP) é estimada em  $9,8 \times 10^{-6}$  M min<sup>-1</sup> a 25 °C e pH 7,0. Isso deve-se principalmente a maior proporção da forma diânionica do monoéster em pH 8,0, espécie menos reativa que seu respectivo monoânion. Logo, pode-se afirmar que os grupos silanóis na superfície da sílica são eficientes em ativar ésteres de fosfato pouco reativos.

**Figura 48. Hidrólise de pNPP 12,5  $\mu\text{M}$  em pH 8,0 e 25  $^{\circ}\text{C}$  na presença de MCM-41 (10 mg). a) espectros sucessivos versus tempo, a seta indica a direção da mudança de absorbância. b) Absorbância em função do tempo em 400 nm para a reação de hidrólise do pNPP catalisada por MCM-41 no primeiro uso (10 mg - ■). As linhas tracejadas correspondem aos ajustes lineares.**



#### 5.1.7. Estudo cinético – Efeitos de superfície

Conforme discutido acima, o mecanismo mais provável para a hidrólise dos diésteres nessas reações envolve os grupos silanóis na superfície da sílica. Apesar das características estruturais e da fonte (por exemplo, área superficial, tamanho de poros e distribuição de poros), os materiais de sílica mostram densidades típicas de silanol de cerca de 4,2-5,7 grupos de OH por nanômetro. A concentração de grupos silanóis ( $\alpha_{\text{OH}}$ ) em superfícies de sílica pode ser estimada utilizando a equação apresentada abaixo.<sup>91,156</sup>

$$\alpha_{\text{OH}} = \delta_{\text{OH}} \cdot N_{\text{A}} \cdot 10^{-21} \text{ S}^{-1} \quad \text{Equação 19.}$$

onde,  $\delta_{\text{OH}}$  é a concentração de grupos hidroxila (mmol/g), S é a área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), e  $N_{\text{A}}$  é o número de Avogadro.

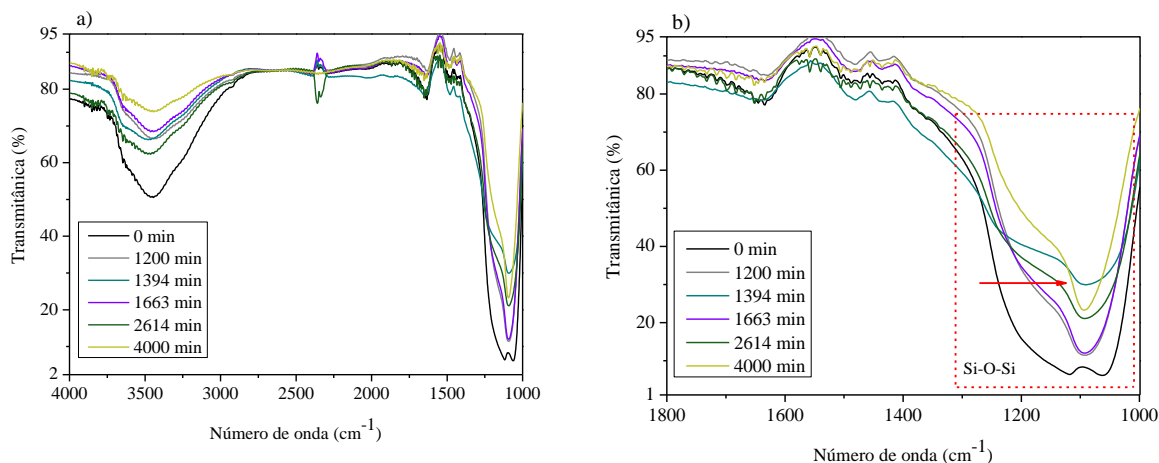
Dentre as formas para determinação do  $\delta_{\text{OH}}$ , tem sido utilizados métodos de troca de deutério com análise de espectrometria de massas,<sup>91</sup> infravermelho,<sup>164</sup> ou titulação com hexametildisilazano. É importante ressaltar que a quantidade de grupos silanóis na superfície está diretamente relacionada a temperatura e o tempo do pré-tratamento térmico ou calcinação do material.<sup>156</sup> As concentrações de grupos hidroxila variam de 4,9 à valores inferiores a 0,15  $\text{nm}^{-2}$  conforme o tratamentos térmico é realizado entre 180-1100  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.<sup>91</sup>

Com intenção de avaliar se a concentração de grupos silanóis é afetada em função do tempo reacional, principalmente na etapa de aumento de velocidade, foram feitos diversos experimentos cinéticos de hidrólise de BDNPP catalisada pela MCM-41 (10 mg). O filtro contendo o material foi retirado do sistema e com o auxílio de uma seringa transpassou-se lentamente cerca de 3,0 mL de D<sub>2</sub>O pelo material com o intuito de trocar os grupos -OH mais acessíveis por grupos -OD. O filtro foi levado a pressão reduzida por algumas horas sob aquecimento em pistola de vácuo antes de ser analisado por espectroscopia no infravermelho. Contudo, como observa-se na Figura 49, não houve deslocamentos ou surgimento de novas bandas referentes a estiramentos O-D para as sílicas tratadas com D<sub>2</sub>O em função do tempo.

No entanto, uma observação interessante nesses espectros é que há mudanças significativas em função do tempo no formato da banda de estiramento das ligações Si-O-Si entre 1120 e 1060 cm<sup>-1</sup>. A banda em 1120 cm<sup>-1</sup> desaparece em função do tempo, enquanto a banda em 1060 cm<sup>-1</sup> é acentuada, embora, com uma menor intensidade. Peng e colaboradores demonstraram que a remoção parcial de água fisicamente adsorvida promove acentuação da banda em 1060 cm<sup>-1</sup> e atenuação na banda em 1120 cm<sup>-1</sup> pela formação de ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis do material.<sup>165</sup> Como as ligações de hidrogênio entre moléculas de água do sistema e os grupos silanóis causam um alargamento da banda de estiramento Si-O-Si a medida que a sílica se reorganiza e as interações mais favoráveis passam a ser entre os grupos silanóis da superfície, há o comportamento de minimização ou atenuação da largura da banda em 1120 cm<sup>-1</sup> e as moléculas de água passam a interagir prioritariamente no filme de difusão.

As diferenças observadas nos espectros é um indicativo que em função do tempo há uma reorganização dos grupos siloxanos, com a realocação de moléculas de água adsorvidas na MCM-41. Isso corrobora os experimentos cinéticos realizados utilizando concentrações diferentes no uso e reuso, indicando que a magnitude da atividade catalítica depende da existência de uma memória induzida estruturalmente.

**Figura 49. Espectros na região do infravermelho obtidos em um detector MCT da MCM-41 (10 mg).** a) espectros entre 4000 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  b) ampliação da região entre 1800-1000  $\text{cm}^{-1}$ . O material foi utilizado na hidrólise de BDNPP, removido em função do tempo, tratado com  $\text{D}_2\text{O}$ , seco e analisado.



Um aspecto que pode ter prejudicado a troca efetiva de hidrogênio por deutério dos grupos silanol do material é que trocas eficientes podem requisitar a completa remoção do filme fino de água adsorvida e tempos de contato mais longos. Além disso, é necessário manter o material sem contato com ar atmosférico para evitar que a troca possa ser revertida por moléculas de água no ar.

Embora não tenha sido possível monitorar as mudanças de concentração dos grupos silanóis em função do tempo na MCM-41, é conhecido que os grupos silanóis podem ser monohidroxilados ou dihidroxilados (geminal), podendo apresentar diferentes estados iônicos com capacidade diferencial de interagir com outras moléculas e grupos. Os silanóis podem realizar ligações de hidrogênio com grupos vizinhos silanóis, siloxanos ou mesmo moléculas de água na interface sólido-líquido.

Essa versatilidade química dos grupos silanóis permite que os diésteres de fosfato que são negativamente carregados interajam com a superfície negativamente carregada das sílicas porosas. Shi e colaboradores estudaram o comportamento do DNA e a superfície de uma sílica, concluindo que atrações de curto alcance podem ser suficientemente fortes para superar a repulsão eletrostática. Mesmo que o DNA e a sílica estejam acima de seu ponto isoelétrico (pH 3), ou seja, carregados negativamente, a repulsão entre a sílica e o DNA é fraca porque é efetivamente neutralizada pelos contra-íons próximos a ambos os grupos interagentes. Tanto a

sílica quanto o DNA são compostos de grupos funcionais que podem ser positivos ou negativos, hidrofóbicos ou hidrofílicos. A formação da ligação é uma questão de superar a repulsão de carga entre os grupos, ordenando grupos funcionais com propriedades complementares.<sup>166</sup>

Gierada e colaboradores demonstraram que os grupos silanóis possuem boa mobilidade conformacional na superfície e possuem grande variedade de geometrias. Além disso, dependendo do grau de hidratação, os grupos silanóis podem ser formados ou desidroxilados, formando superfícies muito complexas. Logo, a química de superfície de sílicas não pode ser determinada por uma única região, mas por uma ampla distribuição que podem incluir geometrias diversas dos grupos silanóis em uma rede de ligações de hidrogênios. Esses grupos podem apresentar propriedades ácidas com  $pK_{as}$  variados dos mais baixos, entre 2,1 e 2,9, aos menos ácidos com  $pK_{as}$  entre 8,9 e 10,3.<sup>93</sup>

Portanto, as moléculas de água e os diésteres de fosfato (BNPP ou BDNPP) localizados vicinalmente a grupos silanóis próximos na superfície da sílica necessitam de uma aproximação adequada e de interações superficiais fortes, como observado em reações catalisadas por enzimas. A maior vantagem para que essas interações sejam favorecidas é entrópica,<sup>167</sup> uma vez que a energia para aproximar os reagentes na reação não-catalisada é compensada pelas interações superficiais que promovem a restrição dos movimentos de translação e rotação nos reagentes. Entretanto, a catálise da hidrólise dos diésteres de fosfato também depende de outros aspectos importantes relacionados ao comportamento ácido-base da superfície da sílica bem como dependem da transferência de próton na coordenada da reação.

#### *5.1.8. Perfil de pH e proposta para o mecanismo de catálise*

Como discutido anteriormente, as hidrólises do BNPP e do BDNPP na presença das sílicas apresentam velocidades comparáveis indicando uma pequena influência do grupo abandonador nessas reações (Tabela 2). Tal fato indica que a estabilização causada pelos grupos silanóis reduz a dependência com relação à basicidade do grupo abandonador existente na reação não-catalisada ( $\beta_{LG} = -1,2$ ). Por padrão, a ausência de dependência com relação ao grupo abandonador em reações de transferência do grupo fosforila somente é observada quando a participação de um metal de transição ou um catalisador ácido-geral. Como nenhum metal de transição foi utilizado, então a possibilidade é a catálise ácido-geral, com a transferência de prótons dos grupos silanóis da superfície para o átomo de oxigênio da ligação P-O que é rompida, causando, assim, um menor desenvolvimento de carga negativa no grupo de saída.

Essa transferência de prótons pelos grupos silanóis na hidrólise de ésteres de fosfato não é comum para substratos ativados com grupo nitro, sendo ausente na hidrólise de monoésteres muito ativados como o DNPP (2,4-nitrofenilfosfato).<sup>35</sup> Contudo, é comum para substratos menos ativados como o pNPP,<sup>168</sup> em concordância com os dados cinéticos previamente descritos para a hidrólise de pNPP catalisada pela MCM-41.

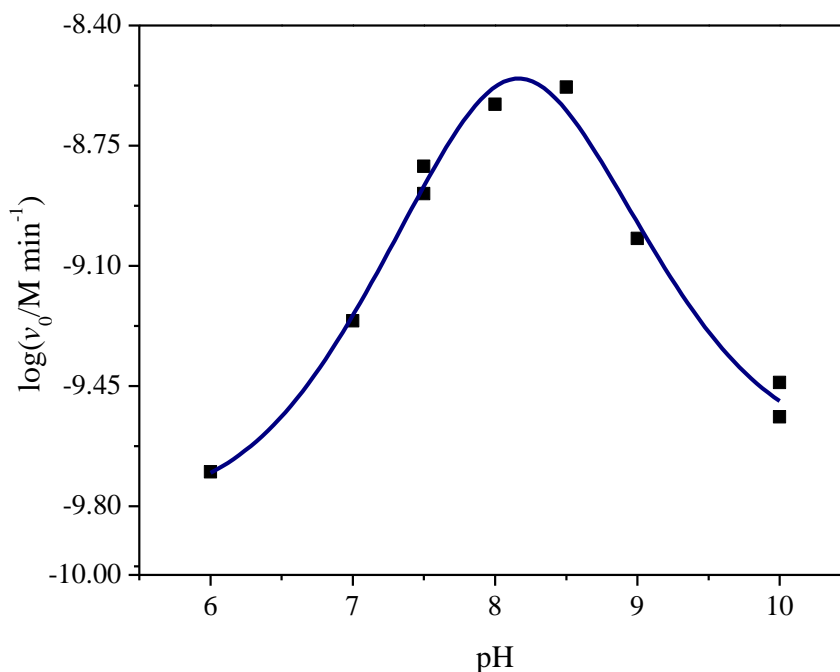
Embora sejam mais raros os exemplos de catalise ácida-geral para diésteres, um cenário provável foi observado por Kirby e colaboradores, que mediram um  $pK_a \sim 3,6$  para um grupo abandonador ativado pela transferência de um próton perfeitamente orientado.<sup>60</sup> Esse  $pK_a$  é um pouco menor que o do grupo abandonador do BNDPP ( $pK_{LG} = 4,07$ ).

Para sondar outros efeitos dos grupos da superfície da sílica MCM-41, escolheu-se a hidrólise do BDNPP como modelo. Foram realizadas diferentes reações a 25 °C variando-se o pH entre 6 e 10. O DNP é um bom grupo abandonador ( $pK_a$  4,07) e espera-se que o efeito de catálise ácida-geral seja pequeno, mas a eletrofilia do átomo de fósforo é suficientemente elevada para uma catálise básica-geral eficiente.<sup>48,169</sup>

Na Figura 50 está apresentado o perfil de velocidade inicial em função do pH para a hidrólise de BDNPP catalisada pela MCM-41. O perfil tem formato de sino com velocidade máxima próxima a pH 8,2, essa característica é consistente com a interação de grupos silanol/silóxido na superfície do material na catálise. A porção ácida do perfil de velocidade, tem uma tendência de aumento à medida que grupos silanóis são desprotonados, ou seja, a proporção de grupos silóxidos aumenta. Esses grupos ativam uma molécula de água tornando-a um melhor nucleófilo por catálise básica-geral. Enquanto, na porção básica do perfil, as velocidades diminuem à medida que a concentração de grupos silanóis diminui.



**Figura 50. Perfil de pH para a hidrólise BDNPP.** Experimentos realizados na presença de MCM-41- ■- (10mg) à 25 °C.



A acidez dos grupos silanóis da superfícies de materiais de sílica foram estimados por estudos experimentais<sup>170</sup> e computacionais.<sup>92,171</sup> Esses grupos exibem característica bimodal com cerca de  $\frac{1}{4}$  dos grupos com  $pK_a \sim 4,5$  e outros  $\frac{3}{4}$  dos grupos com  $pK_a \sim 8,5$ .<sup>172</sup> Esses valores de  $pK_a$  exibem flutuação, pois equilíbrios complexos que envolvem grupos vizinhos e interações com outras moléculas podem afetar a acidez desses grupos na superfície.

Essas características são consistentes com o perfil de pH obtido neste trabalho. Na região em que a catálise ácida é predominante, os grupos silanóis têm grau de acidez semelhante ou superior ao  $pK_a$  do pNP ( $\sim 7,15$ ), enquanto, na porção em que se predomina a catálise básica há maior proporção de grupos com  $pK_a > 8$ .

Os valores de  $pK_a$  dos grupos foram estimados a partir do ajuste não-linear do perfil de velocidade da hidrólise do BDNPP em função do pH (Figura 50). Utilizou-se a forma logarítmica da equação 20, que leva em consideração a contribuição das espécies individuais para a velocidade observada ( $v_o$ ), de acordo com a fração molar ( $\chi$ ) de cada espécie em função do pH. As formas analíticas para essas frações molares são representadas pelas equações 20-23.

A linha sólida no perfil de pH representa o resultado de um ajuste de mínimos quadrados com a Equação 20. Os seguintes parâmetros foram determinados do ajuste não-linear:  $v_o^{H_2A} = (1,5 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ M min}^{-1}$ ,  $v_o^{HA} = (2,6 \pm 0,1) \times 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$ ,  $v_o^A = (2,4 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ M min}^{-1}$ ,  $pK_a(1) = 8,8 \pm 0,1$  e  $pK_a(2) = 7,5 \pm 0,1$ .

$$v_o = v_o^{H_2A} \chi_{H_2A} + v_o^{HA} \chi_{HA} + v_o^A \chi_A \quad \text{Equação 20.}$$

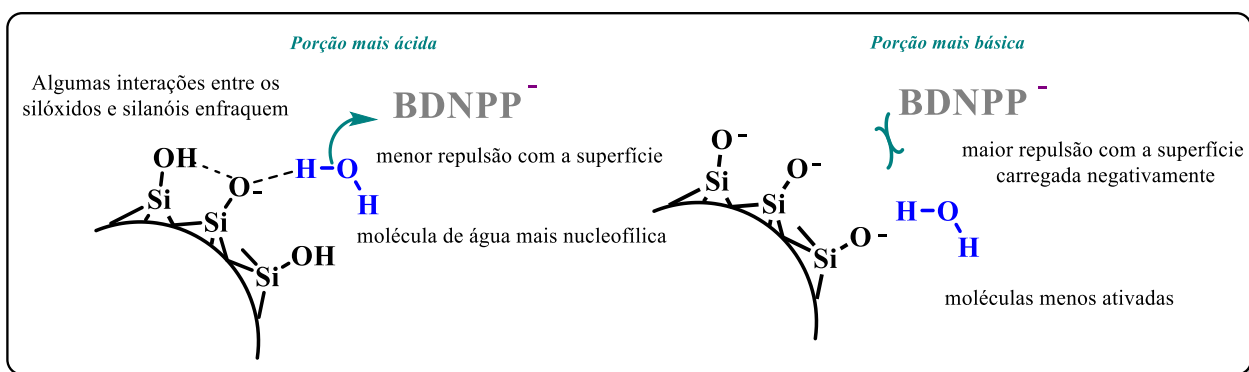
$$\chi_{H_2A} = \frac{1}{\left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}\right)} \quad \text{Equação 21.}$$

$$\chi_{HA} = \frac{1}{\left(\frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]}\right)} \quad \text{Equação 22.}$$

$$\chi_A = \frac{1}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1\right)} \quad \text{Equação 23.}$$

É importante observar que os grupos silanóis responsáveis pela catálise ácido-geral, também são responsáveis pela interação com o substrato. Assim, pode existir uma repulsão eletrostática importante por causa da característica aniônica do BDNPP e da superfície de sílica, que é amplificada à medida que os grupos silanóis são desprotonados com o aumento de pH contribuindo para a queda nas velocidades iniciais na porção mais básica do perfil (Figura 51). Efeito semelhante é encontrado na ligação de moléculas de DNA e materiais de sílica, onde um DNA de fita dupla com carga negativa produz maior repulsão eletrostática do que o DNA de fita única.<sup>166</sup>

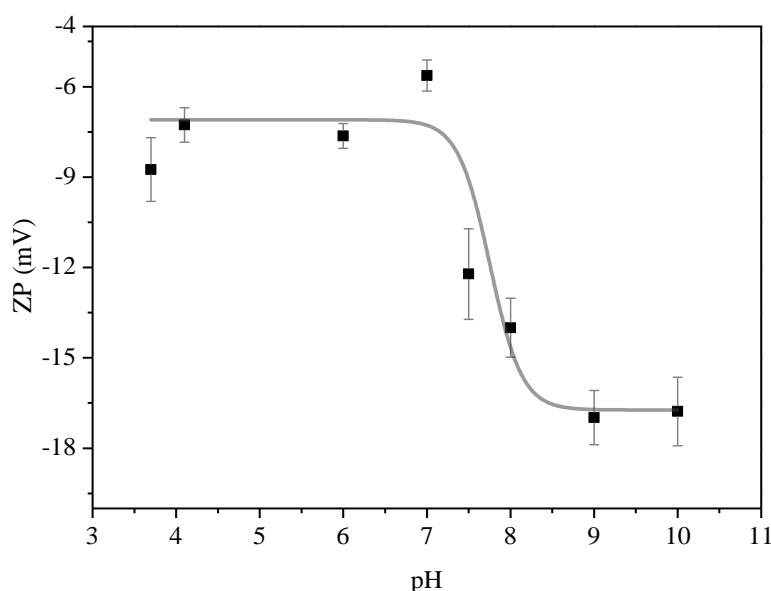
**Figura 51. Esquema de interação do BDNPP e a superfície da MCM-41 nas porções ácidas e básicas do perfil de pH.**



Suporte para o fato que grupos silanóis estão envolvidos na catálise ácido-base é fornecido por estudos experimentais<sup>172,170,90</sup> e computacionais<sup>92</sup> sobre a interface água-sílica.

Duval e colaboradores demonstraram por análise de XPS, acompanhando a posição dos sinais de  $\text{Si}^{2p}$  e  $\text{O}^{1s}$  em função do pH, que uma superfície de quartzo possui dois sítios de desprotonação. Sendo que a densidade de grupos silóxidos ( $-\text{SiO}^-$ ) aumenta significativamente com o aumento do pH enquanto a concentração de silanóis protonados ( $\text{SiOH}_2^+$ ) é mais alta em  $\text{pH} = 0$ .<sup>170</sup> Esses dados por sua vez são consistentes com o gráfico de dependência do potencial Zeta (Figura 52) em função do pH obtido por nós para a MCM-41, as mudanças no  $\text{pK}_a$  são visíveis quando o potencial  $\zeta$  muda drasticamente a partir de  $\text{pH} 7,0$ , indicando a maior concentração de grupos silóxidos na superfície à medida que o pH aumenta.

**Figura 52. Dependência do pH no potencial zeta ( $\zeta$ ) adquirido para a MCM-41 em diferentes pHs à 25 °C.**

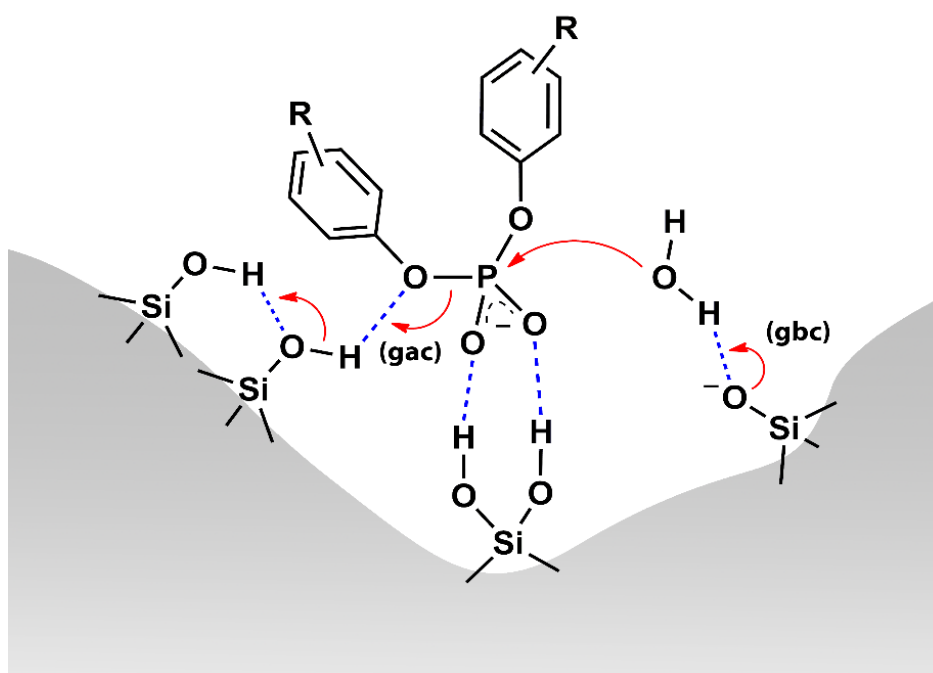


A catálise da hidrólise do diéster de fosfato também pode depender de outros aspectos relacionados ao comportamento ácido-base da transferência de próton na coordenada da reação. De modo geral a hidrólise de diésteres de fosfato envolve um estado de transição pentacoordenado, com posições opostas ocupadas pelo nucleófilo e pelo grupo de saída, tal qual observado em um mecanismo do tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$  ou  $\text{A}_{\text{N}}\text{D}_{\text{N}}$  (Figura 7).<sup>41,48</sup> No caso da catálise pela sílica, a interação do grupo fosforila com os grupos silanóis e a transferência de próton para o grupo abandonador contribuem na dispersão da carga na direção do estado de transição. Por

fim, o grupo silanol vizinho ao grupo silanol catalítico auxilia mediante uma cadeia de ligações de hidrogênio que impulsiona a carga negativa para longe do centro reacional.

A Figura 53 apresenta uma proposta mecanística que considera a catálise ácido-base geral.

**Figura 53. Proposta mecanística simplificada para a hidrólise de diésteres de fosfato na presença de materiais de sílica representando a catálise ácida geral (gac) e básica geral (gbc) pelos grupos silanol e silóxido, respectivamente.**<sup>29</sup>



#### 5.1.9. Efeito Isotópico

Diversos processos químicos são afetados pela substituição parcial ou completa da  $H_2O$  por  $D_2O$ .<sup>173</sup> A diferença de reatividade nos ambientes com solvente leve ( $H_2O$ ) ou pesado ( $D_2O$ ) são expressos pela razão entre  $k_{H_2O}/k_{D_2O}$ , que representa o efeito isotópico do solvente. A magnitude do efeito isotópico de solvente reflete a princípio, informações sobre o estado de transição para a reação sob investigação.<sup>173,174</sup>

O efeito isotópico do solvente foi estudado para a hidrólise do BDNPP catalisada pela MCM-41 a 25 °C. As reações foram realizadas em três pH(D)s diferentes (7,0-8,5), dentro da faixa dos  $pK_{as}$  estimados pelo perfil de pH. O mecanismo proposto é consistente com o efeito

isotópico do solvente apresentado na Tabela 4. Com um  $\nu_{\text{H}_2\text{O}} / \nu_{\text{D}_2\text{O}} \sim 3,3$ , o efeito isotópico é consistente com um mecanismo que indica a transferência até o estado de transição, que ocorre com interações mais fortes que as observadas nas reações não-catalisadas. Por exemplo, a hidrólise espontânea de BDNPP apresenta um  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} \sim 1,5$ , enquanto os efeitos correspondentes para o monoânion e o diânion do DNPP (2,4-dinitrofenilfosfato) são 1,4 e 1,0, respectivamente.<sup>152,35</sup>

**Tabela 4. Efeito isotópico cinético do solvente ( $\nu_{\text{H}_2\text{O}} / \nu_{\text{D}_2\text{O}}$ ) para a MCM-41 na catálise para a hidrólise do *bis*(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP, 12,5  $\mu\text{M}$ ) à 25 °C.**

pH(D)	$10^{10} \nu_{\text{H}_2\text{O}}$ (M min <sup>-1</sup> )	$10^{10} \nu_{\text{D}_2\text{O}}$ (M min <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}/\nu_{\text{D}_2\text{O}}$
7,5	14,2	4,42	3,2
8,0	16,8	5,31	3,2
8,5	15,5	4,44	3,5

#### 5.1.10. Difusão e interação com os produtos de reação

Os efeitos catalíticos mencionados acima para as hidrólises de BNPP e BDNPP pelos materiais de sílica não dependem dos produtos de reação e sim da catálise ácido-base geral dos grupos silanóis e silóxidos na superfície do material. Os fenolatos são rapidamente liberados dos materiais durante a cinética e sua adsorção pelos materiais de sílica é insignificante.

Experimentos de interação entre os fenóis e a MCM-41 foram realizados para determinar se a difusão dos produtos de reação para fora do material é refletida nas velocidades de reação. A difusão dos produtos de reação foi estudada de modo análogo aos experimentos de cinética de hidrólise. Ao sistema em fluxo com os filtros contendo MCM-41 (10 mg) foram adicionadas alíquotas dos respectivos produtos das reações de hidrólise, DNP ou pNP (Figura 54). Observa-se que não há adsorção significativa dos respectivos fenolatos na MCM-41. Os espectros de pNP em 400 nm em função do tempo apresentam uma pequena queda de absorbância, com uma redução inferior a 10 %. Essa observação é consistente com o estudo por Woods e colaboradores, exploraram as interações entre *p*-nitrofenol e uma sílica porosa em diferentes pHs por ótica não-linear utilizando a geração de segunda harmônico (SHG). Eles demonstraram que o tipo de interação com a superfície da sílica depende de fatores como o grau

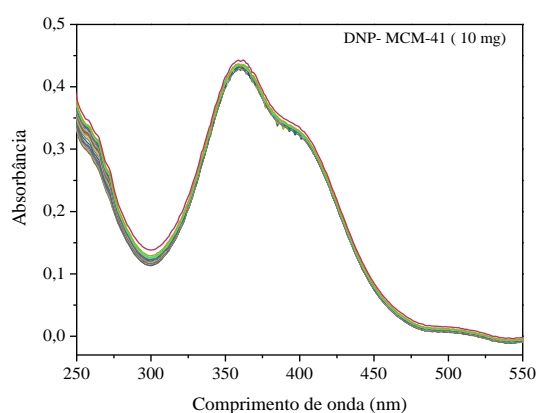
de hidroxilação e da distribuição da grupos silanóis, obtendo em condições alcalinas um  $\Delta G_{ads}$  pequeno de  $\sim -6$  kJ/mol.<sup>175</sup>

Similarmente, por não interagir com a sílica, o DNP não apresenta considerável variação de absorbância em função do tempo (Figura 54).

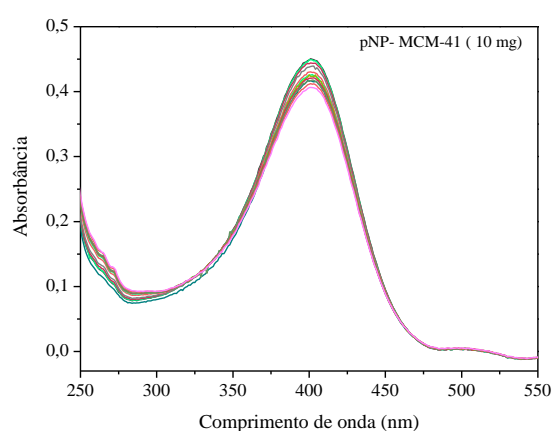
**Figura 54. Experimentos de adsorção de pNP e DNP em MCM-41 (10 mg), pH 8,0 e 25 °C.**

a) espectros consecutivos em função do tempo do DNP b) e do pNP na presença de MCM-41. c) Variação da absorbância em função do tempo dos experimentos com DNP e pNP.

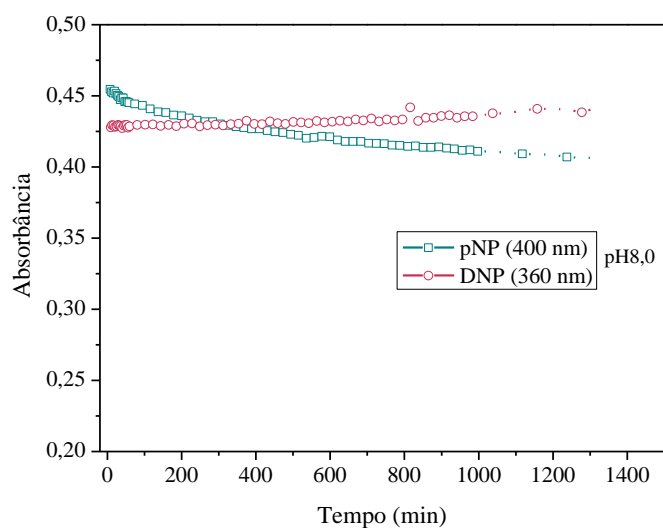
a)



b)



c)



Como as sílicas não fazem interações significativas com os produtos de reação, a difusão dos fenolatos para fora do sistema catalítico não é uma limitação da reação, não sendo um fator que controle as constantes das velocidades das reações de hidrólise do BDNPP e BNPP. O comportamento é típico de um regime de adsorção regido pelo módulo de Thiele ( $\varphi_a^2 \ll 1$ ), em que a concentração de moléculas na superfície é uniforme e o carreamento pelo filme de difusão é facilitado dado o comportamento aniônico da superfície da sílica.

Em síntese, nessa seção, as reações de hidrólise de organofosforados por grupos silanóis/silóxidos da superfície de sílicas porosas foram avaliados. Propôs-se um mecanismo e definiu-se os aspectos relevantes a ocorrência das etapas lentas e rápidas da catálise. Embora os materiais estruturados apresentem uma maior estabilidade hidrotérmica, seus resultados catalíticos são comparáveis aos obtidos pelo material não-estruturado SiO<sub>2</sub>. O tempo de indução da reação, que pode ser caracterizado pela reestruturação da superfície em microambientes mais catalíticos ou efeito de impressão (ou memória), e é responsável pelo aumento de velocidade no reuso. Além, disso, a hidroxilação da superfície demonstra um papel importante para a formação de filmes de difusão eficientes, que garantem a saída dos produtos de reação da sílica com maior facilidade.

## 5.2. Aplicação de uma SBA-15 amino-funcionalizada coordenada com íons lantanídeos para a catálise da hidrólise do bis(2,4-dinitrofenil)fosfato

Essa seção foi dividida em duas partes, que descrevem a síntese e a caracterização de uma sílica do tipo SBA-15 funcionalizada com grupos aminos e coordenada com íons Ln(III) e a sua aplicação na catálise da hidrólise do diéster de fosfato, bis(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP).

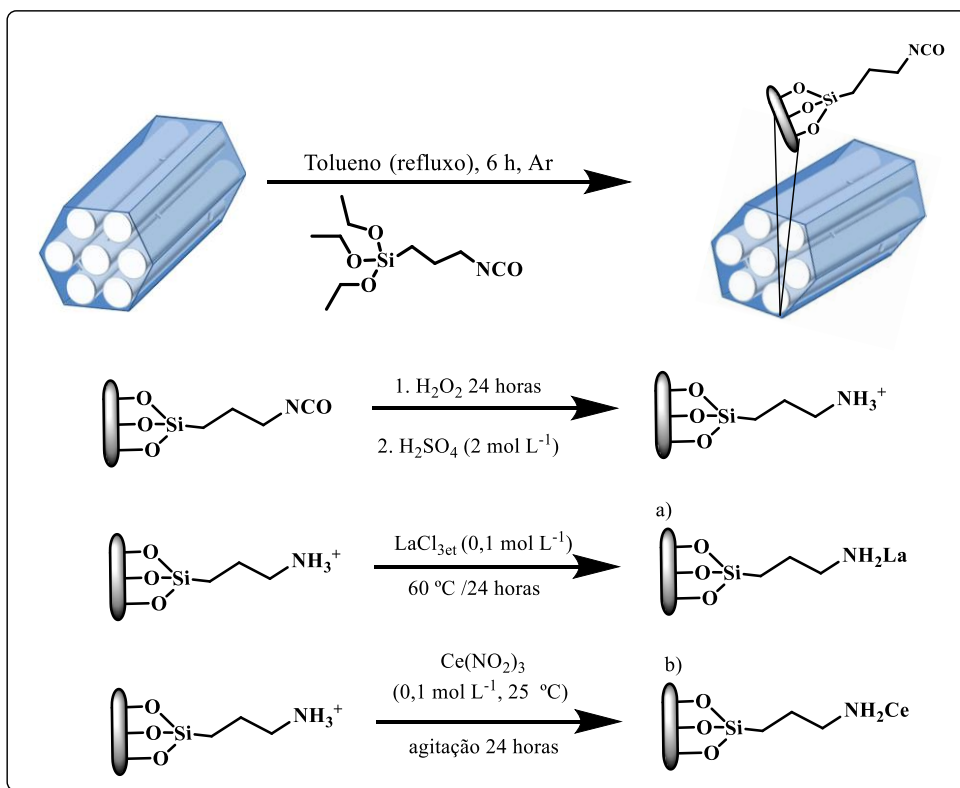
### 5.2.1. Síntese dos materiais SBA-NH<sub>2</sub>Ln (Ln = La ou Ce)

A síntese da SBA-15 foi realizada utilizando P-123 como direcionador de estrutura e ortosilicato de tetraetila (TEOS) como fonte de sílica. Após a policondensação, o direcionador de estrutura foi removido por lavagem com água e calcinação, seguida de uma etapa de ativação com solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que promove uma limpeza da superfície da sílica e contribui com a formação de silanóis mais reativos para a funcionalização.

Após ativação da SBA-15 em meio ácido, a funcionalização dos grupos silanóis superficiais da SBA-15 foi realizada por condensação com 3-trietoxisililpropilisocianato para render a SBA-NCO. Posteriormente, o grupo isocianato foi hidrolisado em meio ácido para render os grupos amônio/amino correspondentes. O material obtido foi denominado SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, tendo sido tratado com uma solução etanólica de LaCl<sub>3</sub> ou Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em aquecimento por 24 horas (Figura 55). Os materiais obtidos foram nomeados SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> e SBA-NH<sub>2</sub>Ce<sub>0,6</sub> com base na capacidade de metal coordenado, isto é, 0,5 % e 0,6 %, respectivamente (*vide infra* na caracterização por TXRF). A inserção dos íons Ln(III) ocorre mediante troca iônica, com a perda de um próton e a coordenação com o íon Ln(III). A escolha dos lantanídeos se deu como comparativo entre íons com carga nuclear efetiva, tamanho e número de coordenação similares e, principalmente, devido as suas elevadas abundâncias nas jazidas brasileiras.



**Figura 55. Funcionalização da SBA-15 com o 3-trietoxisililpropilisocianato, hidrólise do grupo isocianato e coordenação com  $\text{LaCl}_3$  e  $\text{Ce}(\text{NO}_2)_3$ .**

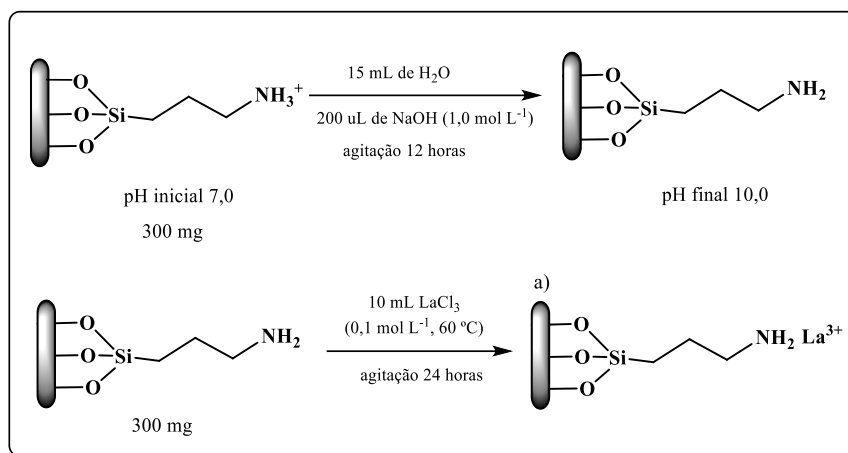


- a) a nomenclatura SBA-NH<sub>2</sub>La0,5 foi adotada pela determinação de La(III) por TXRF;  
 b) a nomenclatura SBA-NH<sub>2</sub>Ce0,6 foi adotada pela determinação de Ce(III) por TXRF.

Ainda com o intuito de sintetizar um material com concentrações mais elevadas de íons  $\text{La}^{3+}$ , a SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> foi pré-tratada com uma solução alcalina para desprotonar os grupos amônio, permitindo que a coordenação ocorresse sem a necessidade de troca-iônica (Figura 56). Esse material apresentou 1,5% de La (*vide infra* na caracterização por TXRF) e foi nomeado *SBA-NH<sub>2</sub>La1,5*.

Visto que as características do sólido dependem fortemente do método de síntese,<sup>176,177</sup> cada material foi caracterizado com relação à composição, morfologia e propriedades.

**Figura 56. Tratamento da SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> com NaOH, e coordenação da SBA-NH<sub>2</sub> com íons lantânio para obtenção da SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>1,5</sub>.**



a) A nomenclatura SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>1,5</sub> foi adotada pela determinação de La(III) por TXRF;

### 5.2.2. Caracterizações dos materiais

Nessa seção serão discutidos os resultados para a caracterização dos materiais SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>Ln. Para avaliar a composição, foram realizados experimentos de análise térmica, análise elementar, infravermelho e RMN em estado sólido de <sup>29</sup>Si. Para estudar suas propriedades e morfologia foram utilizadas as técnicas de espalhamento dinâmico de luz, fisissorção de N<sub>2</sub> e microscopia eletrônica de transmissão.

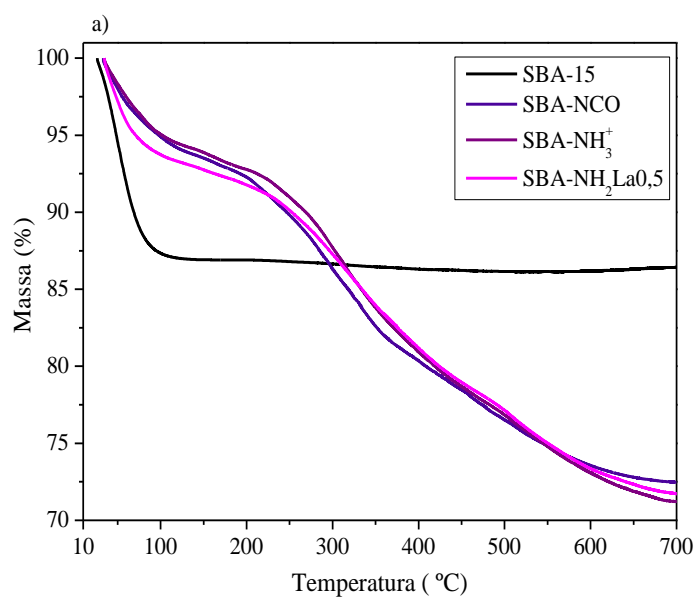
#### 5.2.2.1. Análise térmica

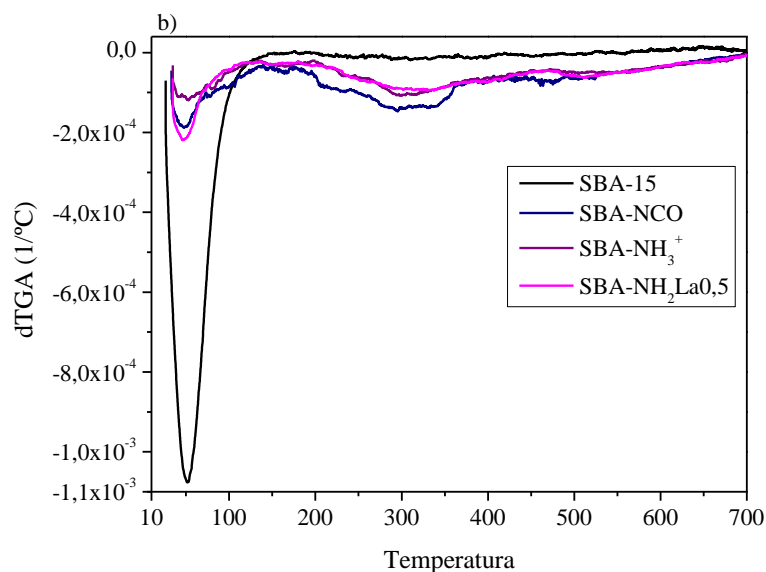
Os resultados das análises térmicas (TG) para os materiais sintetizados estão apresentados na Figura 57. A TG da SBA-15 apresenta dois estágios de perda de massa característicos para materiais de sílica: *i.* uma perda de 14 % de massa até 150 °C, relativa a evaporação de moléculas de água de hidratação adsorvidas no material; *ii.* uma perda pequena e gradual de massa entre 300 °C e 600 °C referente a desidratação por desidroxilação de grupos silanóis vicinais na superfície.<sup>178</sup> A ausência de perda de matéria orgânica indica que a lavagem e a calcinação do material foram eficientes para remoção do direcionador de estrutura.<sup>74</sup>

As perdas de massa relativas às moléculas de água de adsorção (6 %) na SBA-NCO foram inferiores em relação ao observado para SBA-15 e o material apresenta a perda adicional de massa orgânica por combustão (13 %) entre 200 e 365 °C, enquanto que a perda contínua de massa relativa a desidroxilação dos grupos silanóis ocorreu tal qual observado para a SBA-15.

Esse padrão de perda de massa também foi observado para os demais materiais modificados, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>. Contudo, o intervalo em que ocorreu a combustão da porção orgânica é afetada pelo tipo de modificação. Por exemplo, na SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>, a combustão dos grupos orgânicos ocorreu entre 210 e 430 °C (13%) indicando que a coordenação com os íons La(III) pode estabilizar a estrutura aumentando a temperatura de combustão dos grupos orgânicos coordenados. A concentração relativamente pequena de íons La (0,5%) faz com que a massa de resíduo de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seja pequena para gerar uma diferença significativa nas curvas TGA/dTGA.

**Figura 57.** Curvas de a) TGA e b) dTGA) para os materiais, SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>. Experimentos realizados em atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C/min.





#### 5.2.2.2. Análise elementar e espectroscopia de fluorescência de raios X com reflexão total

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio em % m/m foram determinados em duplicata para os materiais derivados da SBA-15 (Tabela 5). A detecção de 0,23% de carbono na SBA-15 está relacionada a presença de P-123 ou solventes orgânicos residuais no material. Assim, o grau de funcionalização do material foi calculado com base na quantidade de nitrogênio para evitar a interferência dos solventes orgânicos residuais utilizados na síntese dos materiais. Os resultados foram consistentes com a incorporação de 8,6% de grupos orgânicos ao material SBA-NCO, porcentagem próxima a determinada na funcionalização correspondente da MCM-41.<sup>24</sup>

Cabe ressaltar que a opção de fazer a funcionalização partindo do grupo isocianato, está relacionada a eficiência do processo de funcionalização. Outros trabalhos mostram que a funcionalização direta com APTES (3-aminopropiltrióxido de silano) pode obstruir a entrada dos poros dificultando a funcionalização de regiões internas do material,<sup>99,179</sup> enquanto a funcionalização com um organossilano mais apolar como o isocianato permite uma dispersão mais homogênea dos grupos no material.

A quantificação dos lantanídeos nos materiais foi feita utilizando a técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (Tabela 5).

**Tabela 5. Taxas em porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos materiais SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>Ln. A quantificação dos átomos CHN foi determinada por análise elementar e dos íons La e Ce utilizando TXRF.**

Material	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Lantanídeo (%)
SBA-15	0,23±0,02	1,79±0,10	0	-
SBA-NCO	6,30±0,12	1,28±0,10	1,60±0,060	-
SBA-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5,57±0,07	1,22±0,09	1,53±0,042	-
SBA-NH <sub>2</sub> La0,5	5,22±0,02	1,11±0,08	1,47±0,02	0,50±0,01
SBA-H <sub>2</sub> La1,5	nd	nd	nd	1,51±0,08
SBA-NH <sub>2</sub> Ce0,6	nd	nd	nd	0,60 ±0,03

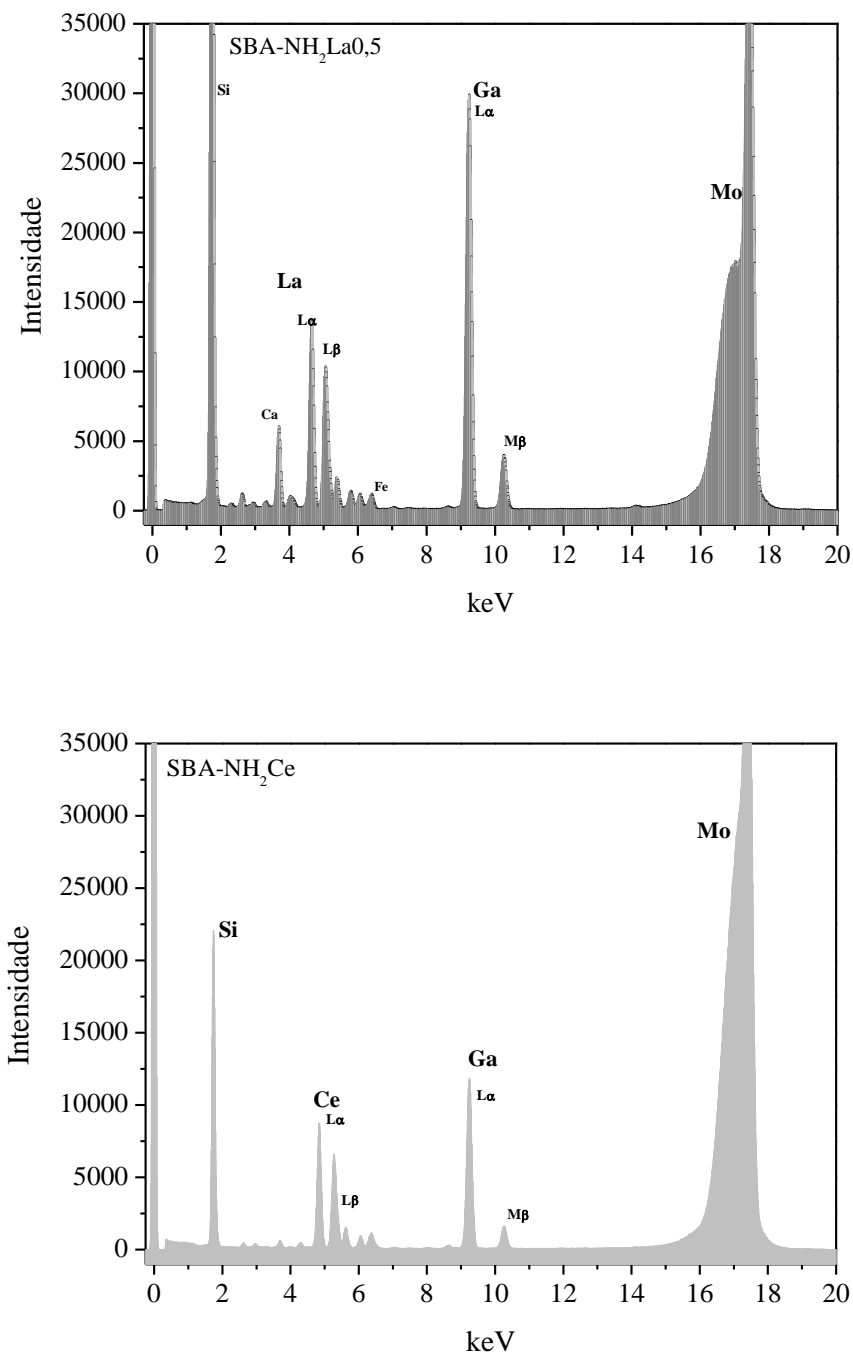
A técnica de fluorescência de raios X por reflexão total foi escolhida, pois além de permitir uma análise quantitativa sensível para terras raras, a técnica não exige processos de abertura de amostra que são complexos para materiais de sílica.<sup>180</sup>

Na Figura 58 estão apresentados os espectros de fluorescência de raios X obtidos para os materiais SBA-NH<sub>2</sub>La0,5 e SBA-NH<sub>2</sub>Ce0,6, utilizando gálio como padrão interno. No espectro (a), observa-se os sinais correspondentes a 0,5% do íon La(III), com as transições eletrônicas de L<sub>α</sub> e L<sub>β</sub> em 4,7 e 5,4 keV, respectivamente.<sup>181</sup> No espectro do material SBA-NH<sub>2</sub>Ce0,6 (b), relativo a 0,6% de Ce(III), os respectivos sinais de L<sub>α</sub> e L<sub>β</sub> aparecem em 4,8 e 5,6 keV, respectivamente.<sup>181</sup>

Essas amostras foram produzidas mediante troca-iônica por íons lantanídeos no material SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Tratamento da SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> com uma solução alcalina antes da adição de LaCl<sub>3</sub> produziu uma amostra com 1,5 % de La(III) no material SBA-NH<sub>2</sub>La1,5. Interessante, mesmo sem nenhum tratamento básico antes da coordenação, Vargas *et al* reportam a coordenação de 1,5% de La(III) em um material amino funcionalizado derivado de uma MCM-41.<sup>24</sup> Embora, condições similares tenham sido aplicadas por nós, tal quantidade foi atingida somente com o tratamento prévio do material com base.

Nosso grupo tem estudado esse tipo de material coordenado e embora os grupos amino/amônio não pareçam ser a escolha mais óbvia para a eficiente coordenação de íons Ln, mesmo em materiais funcionalizados com grupos carboxilatos a porcentagem de coordenação parece estar limitada à proporção de ~1,5%.<sup>30,182</sup>

**Figura 58. Espectro de fluorescência de raios-X com reflexão total para os materiais SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> e SBA-NH<sub>2</sub>Ce<sub>0,6</sub>, utilizando Ga como padrão interno.**



A partir dos resultados obtidos nas análises elementares e nos espectros de TXRF calculou-se a proporção entre os íons lantanídeos coordenados e os grupos orgânicos nos materiais. No material SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> há uma proporção de ~40/1 entre grupos amino/amônio e íons lantânio, no material SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>1,5</sub> essa proporção é de ~14/1 e no material SBA-NH<sub>2</sub>Ce<sub>0,6</sub> é de ~34/1.

O material sintetizado no grupo anteriormente utilizando uma sílica MCM-41 apresentou uma proporção de 13 grupos orgânicos para cada íon La(III) na superfície, dado próximo do obtido para o material SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>1,5</sub>.<sup>24</sup>

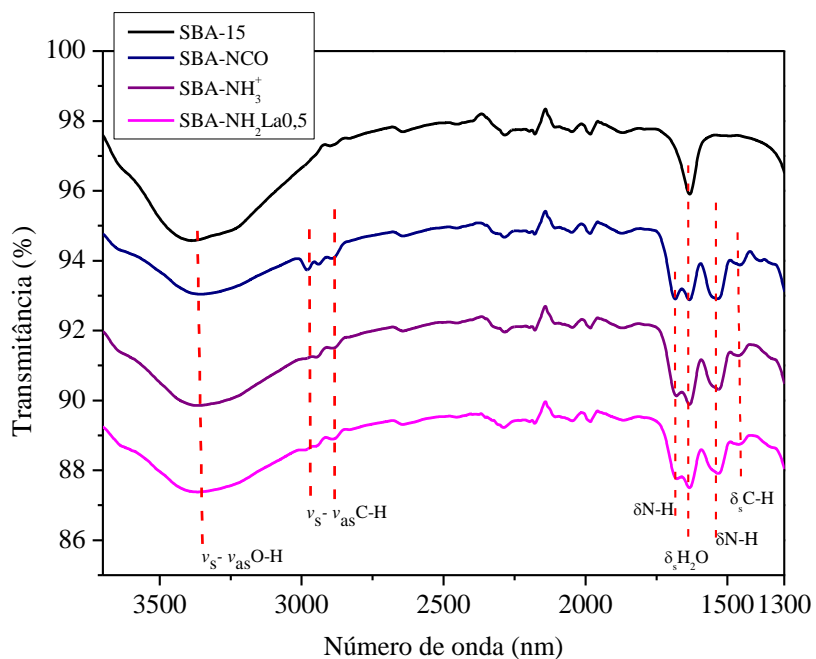
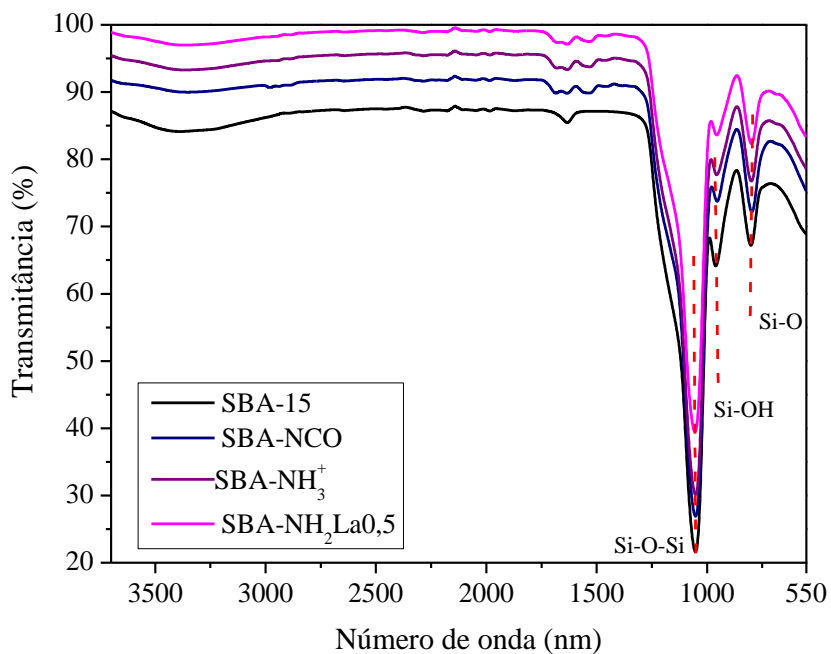
### 5.2.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 59 apresenta os espectros na região do infravermelho com reflectância total atenuada para a SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e a SBANH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>. Em todos os materiais observou-se as bandas características da estrutura do material de sílica. A banda alargada em aproximadamente 3350 cm<sup>-1</sup> corresponde aos estiramentos da ligação O-H dos grupos silanóis e de moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica. A banda de deformação angular da água ( $\delta_{as}$ ) também pode ser observada em aproximadamente 1640 cm<sup>-1</sup>. As bandas entre 1000 – 1250 cm<sup>-1</sup> e em 800 cm<sup>-1</sup> correspondem aos estiramentos assimétricos ( $\nu_{as}$ ) e simétricos ( $\nu_s$ ) dos grupos siloxano Si-O-Si. A banda em 955 – 800 cm<sup>-1</sup> corresponde às vibrações da ligação Si-O ( $\nu_s$ ).<sup>183</sup>

As bandas entre 2920-2820 cm<sup>-1</sup> referem-se a estiramentos das ligações  $\nu$ C-H dos grupos metilênicos inseridos na funcionalização. A deformação angular da ligação  $\delta_{as}$ C-H desses grupos é observada em 1450 cm<sup>-1</sup> e podem ser facilmente observadas nos espectros dos materiais funcionalizados SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBANH<sub>2</sub>La. Entre 1750 – 1650 cm<sup>-1</sup> foi observado a deformação angular das ligações  $\delta_{as}$ N-H, confirmando a presença dos grupos amino.<sup>183</sup>

Quanto ao espectro do material funcionalizado com o grupo isocianato, observou-se as bandas relativas aos estiramentos das ligações de grupos metilênicos e metílicos. Contudo a banda em ~2250 cm<sup>-1</sup> relativa ao grupo isocianato não foi observada. A presença de bandas relativas a grupos N-H, indicam que a hidrólise dos grupos -NCO, pode ter ocorrido, mesmo que parcialmente, durante a funcionalização.

**Figura 59.** Espectros de absorção na região do infravermelho determinados por reflectância total atenuada para os materiais SBA-15, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La0,5. a) espectros de 3700 a 550 cm<sup>-1</sup> e b) ampliação da região entre 3700 e 1300 cm<sup>-1</sup>.





#### 5.2.2.4. Ressonância magnética nuclear em estado sólido - RMN-CPMAS $^{29}\text{Si}$

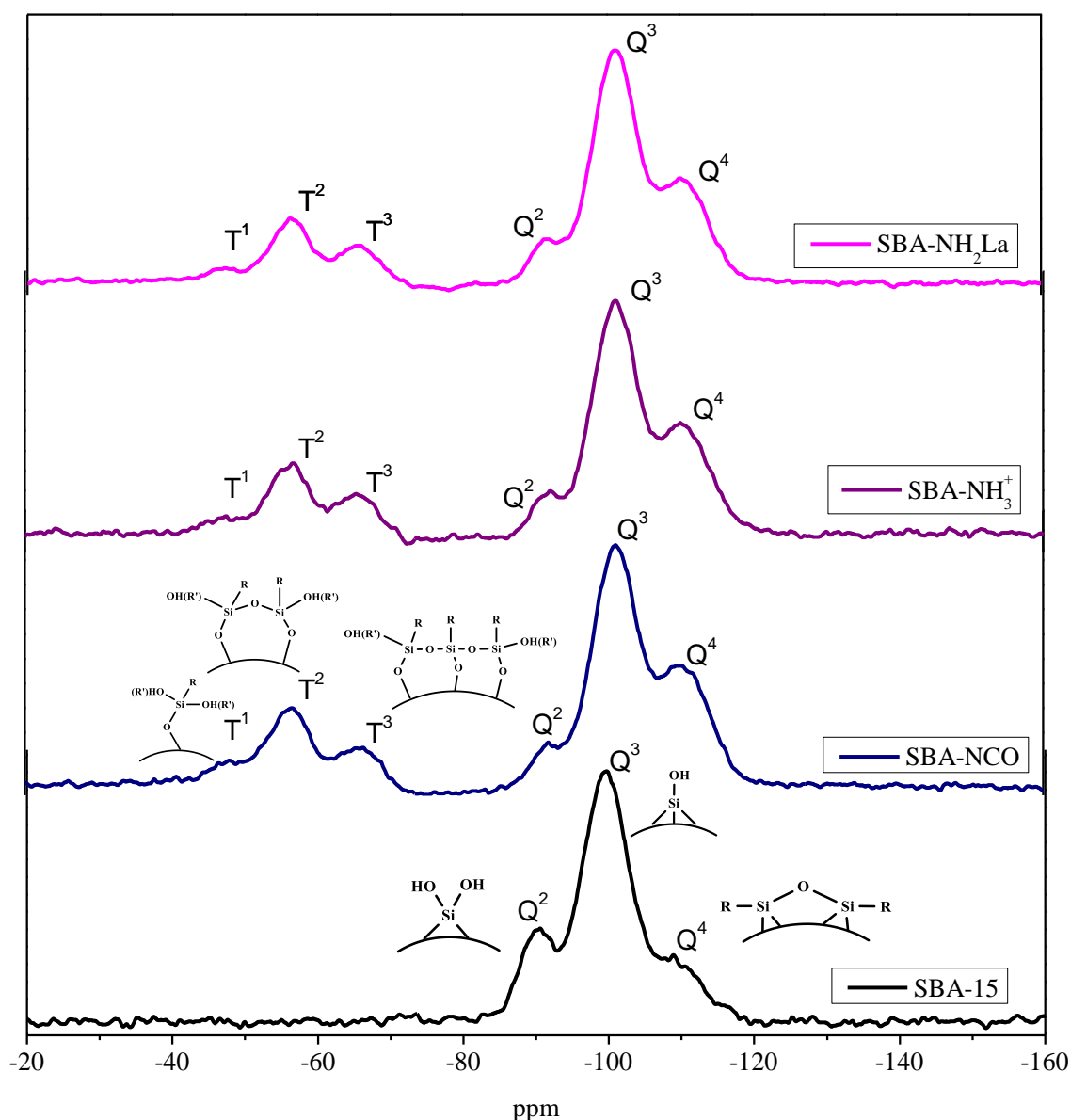
Com a técnica de ressonância magnética nuclear acompanhou-se o ambiente químico do isótopo  $^{29}\text{Si}$  para avaliar a eficiência do processo de funcionalização e demais características do material.

Na estrutura de materiais de sílica, o átomo de silício pode estar presente em três tipos de padrão de ligações, denominados de  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  e  $\text{Q}^4$  (Figura 60). Assim, o átomo de silício quaternário ( $\text{Q}^4$ ) está na forma de siloxano, não estando ligado a um grupo hidroxila. Quando um grupo silanol possui uma hidroxila é denominado de  $\text{Q}^3$  (silanol isolado) e quando possui duas hidroxilas é denominado  $\text{Q}^2$  (silanol geminal). Em materiais como a MCM-41 e a SBA-15, esses sinais aparecem aproximadamente em -86 ( $\text{Q}^2$ ), -96 ( $\text{Q}^3$ ) e -110,5 ( $\text{Q}^4$ ) ppm e apresentam padrões definidos de acordo com a proporção de cada um na superfície das estruturas.<sup>184,185</sup>

No espectro da SBA-15 observou-se um padrão de sinais  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  e  $\text{Q}^4$  bem definidos e similar ao observado na literatura para materiais mesoporosos do mesmo tipo.<sup>185-187</sup> Os materiais modificados também apresentaram os mesmos sinais, no entanto, com a funcionalização observou-se que a intensidade do sinal  $\text{Q}^4$  aumentou e que as intensidade dos sinais  $\text{Q}^2$  e  $\text{Q}^3$  reduziu. Esse comportamento é um indicativo de que esses grupos silanóis são os responsáveis pela condensação com o organosilano.<sup>104</sup>

Os sinais  $\text{T}^3$ ,  $\text{T}^2$  e  $\text{T}^1$  surgem com a mudança de ambiente químico causada pelo acréscimo dos grupos orgânicos na SBA-15 (Figura 60). Por sua vez cada um desses sinais corresponde a um modo de condensação do organosilano na superfície, para esses, o sinal relativo à estrutura  $\text{T}^2$  é o mais abundante. Para relacionar a área ocupada por esses grupos os espectros foram deconvoluídos.

Figura 60. Espectros de ressonância magnética nuclear em sólido de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS (400 MHz) dos materiais SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH $_3^+$ , SBA-NH $_2$ La0,5.



Na deconvolução, os sinais foram selecionados e individualmente ajustados com gaussianas. As populações relativas dos ambientes de silício foram calculadas a partir dos dados deconvoluídos, e estão apresentados na Tabela 6. Considerando a área superficial do material SBA-NH $_3^+$  (325 m $^2$ /g) e as porcentagens obtidas pela deconvolução, é possível estimar que ~23% da superfície apresenta grupos orgânicos. E cerca de 42 m $^2$ /g da área total contém grupos do tipo T $^2$ , ou seja, há um grupo T $^2$  a cada 7,6 m $^2$ /g de material. E os grupos T $^1$  e T $^3$  estão posicionados a cada 14 e 33 m $^2$ /g, respectivamente.

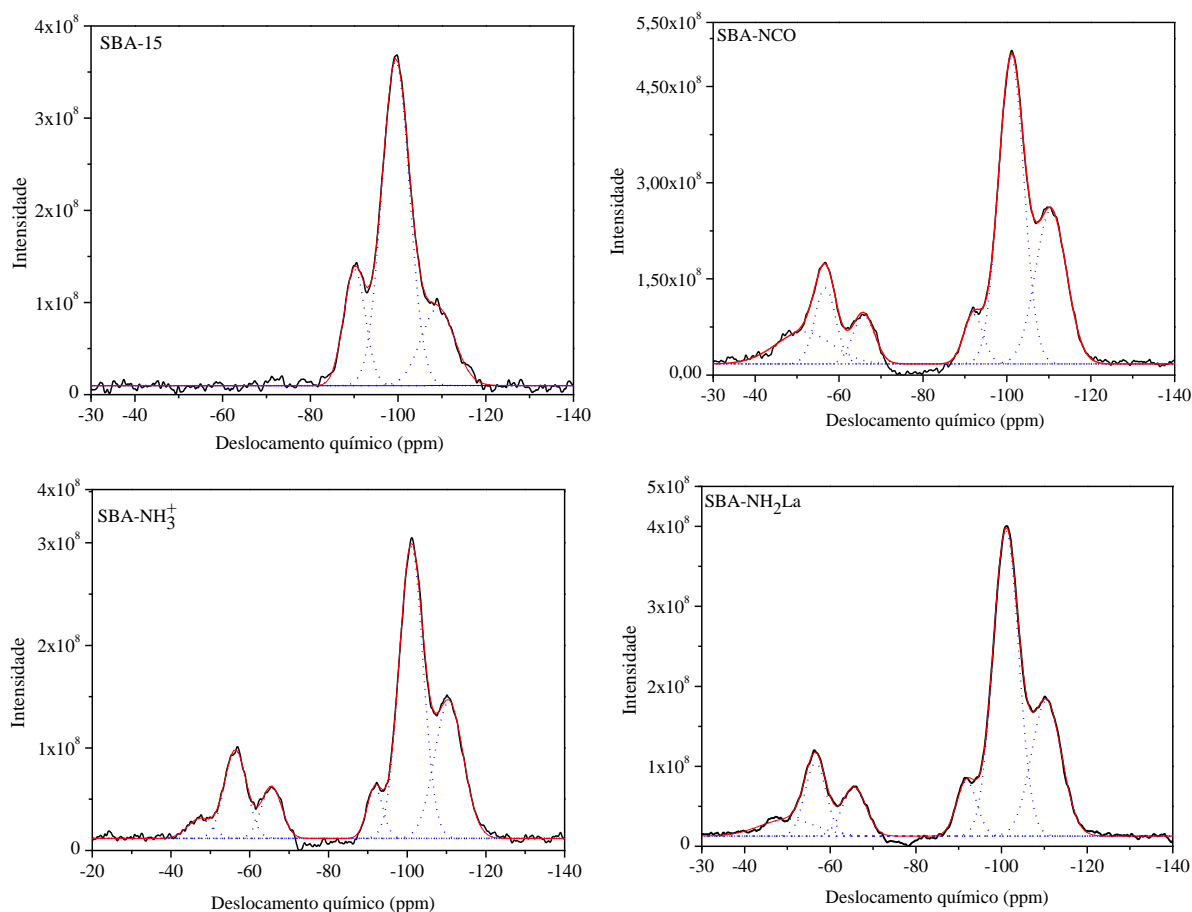
Essa relação é diferente para a SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> em que a disposição dos grupos orgânicos relativos a T<sup>2</sup> ocorre a cada 11 m<sup>2</sup>/g correspondendo a 27 m<sup>2</sup>/g da área total do material. Essa diferença de espaçamento dos grupos T<sup>2</sup> entre os materiais SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> e SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> indicam que a coordenação com os íons La(III) provoca a hidrólise da ligação Si-O-Si convertendo esses grupos T<sup>2</sup> em T<sup>1</sup>. Os grupos T<sup>1</sup> e T<sup>3</sup> estão dispostos a cada 16 e 14 m<sup>2</sup>/g do material. Considerando a área total de 302 m<sup>2</sup>/g da SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>, cerca de 66 m<sup>2</sup>/g correspondem a grupos inseridos pela funcionalização.

**Tabela 6. Área de pico (%) dos sinais de T<sup>n</sup> e Q<sup>n</sup> da deconvolução dos espectros de RMN-CPMAS de amostras SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>.**

material	Área do pico (%) dos sinais Q <sup>n</sup> e T <sup>n</sup>						%F
	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>	
SBA-15	-	-	-	20	55	25	-
SBA-NCO	10	9	6	5	43	27	25
SBA-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	13	7	5	46	26	23
SBA-NH <sub>2</sub> La <sub>0,5</sub>	6	9	7	7	47	24	22

Embora Collila e colaboradores tenham estimado a concentração de grupos orgânicos adicionados à estrutura da SBA-15 obtendo valores compatíveis com os dados obtidos por CHN. Para a amostras analisadas neste trabalho, obteve-se percentuais de funcionalização maiores que os estimados por CHN e por análise térmica.<sup>188</sup> Essa diferença pode estar relacionada ao método utilizado para adquirir os espectros de ressonância em que foi utilizado um d1 (intervalo entre os pulsos ou tempo de delay) de 1s. Esse intervalo curto pode prejudicar a aquisição de sinais que possuam um tempo de relaxação maior, como no caso de sinais Q<sup>4</sup>. Para materiais de sílica como a SBA-15, por exemplo, podem ser requeridos d1 entre 5 e 300 s para otimizar a natureza quantitativa-qualitativa da medida.<sup>189</sup> Na Figura 61 estão apresentados os respectivos espectros deconvoluídos dos materiais sintetizados.

**Figura 61. Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  em estado sólido deconvoluídos.** Espectros originais (linha preta grossa), sinais individuais deconvoluídos (linhas tracejadas em azul) e espectros reconstruídos (linha vermelha) a partir dos sinais individuais.



#### 5.2.2.5. Fisissorção de $\text{N}_2(\text{g})$

A área superficial e o tamanho de poros dos materiais foram avaliados por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K (Figura 62), que apresentaram perfis característicos encontrados em materiais mesoporosos. Na Tabela 7 estão apresentados os dados de área superficial calculados pelo método BET, volume de microporos calculado pelo método  $t$ -plot, volume de mesoporos e diâmetro de poros calculados pelo método BJH e, finalmente, o volume de poros calculado pelo método de distribuição de poros NLDFT.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os materiais foram classificadas como do tipo IV. A área do material foi calculada através quantidade de nitrogênio adsorvido na monocamada que ocorre ente 0,0 e 0,3 de  $p/p_0$  utilizando a equação de BET. Os

materiais apresentam a partir de 0,4 ( $p/p_0$ ) uma histerese que foi classificada como do tipo H2(b).<sup>190</sup>

A SBA-15 sintetizada possui uma área superficial de  $\sim 420 \text{ m}^2/\text{g}$ , valor comparável a outros materiais sintetizados em condições de temperatura abaixo de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kittaka e colaboradores sintetizaram a SBA-15 nas temperaturas de  $50$  e  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  obtendo áreas superficiais de  $444$  e  $596 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente.<sup>80,191</sup> Outra condição experimental que possivelmente afetou a síntese da SBA-15 foi o tempo de repouso ou tempo de envelhecimento após a adição de TEOS. Neste trabalho utilizou-se  $24$  horas, mas materiais sintetizados com tempos de repouso acima de dois dias, mesmo em temperaturas menores que  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , produziram áreas de até  $850 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>80</sup>

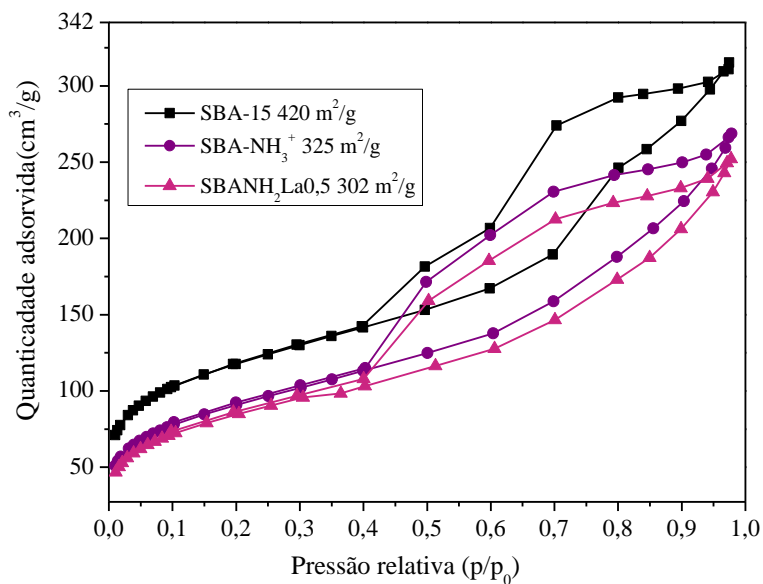
**Tabela 7. Área superficial, volume de microporos, volume de mesoporos e diâmetro de poros dos materiais.** O valor de área superficial foi obtido pelo método BET, o volume de microporos pelo método  $t$ -plot, o volume de mesoporos e o diâmetro de poros pelo método de BJH.

Catalisador	Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume de microporos $t$ -plot ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Volume de mesoporos BJH ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diâmetro de poros BJH (nm)	Volume de poros NLDFIT ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
SBA-15	420	0,045	0,449	3,6	0,308
SBA-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	325	0,031	0,407	3,6	0,343
SBA-NH <sub>2</sub> La0,5	302	0,029	0,375	3,6	0,276

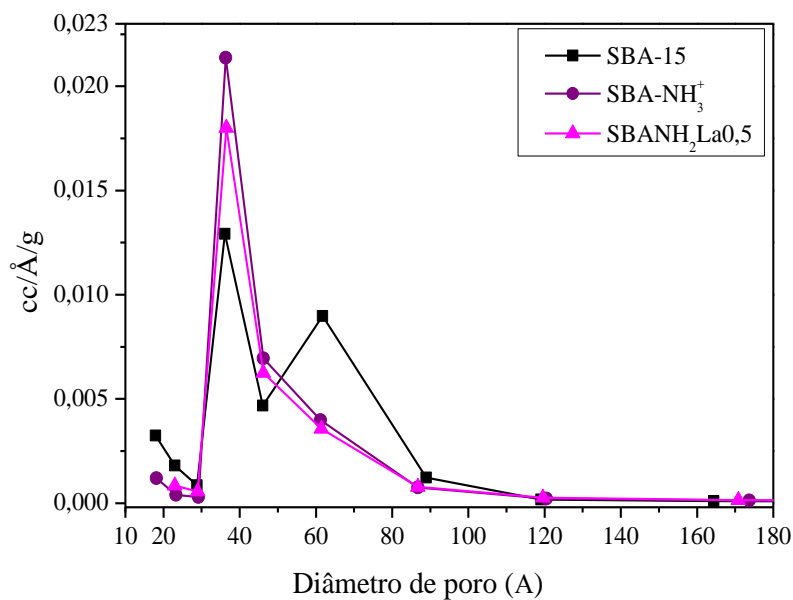
A área superficial da SBA-15 sofre um decréscimo conforme é funcionalizada. Esse decréscimo indica que os grupos orgânicos e os íons são incorporados a estrutura das sílicas. O mesmo decréscimo ocorre com o volume de microporos e de mesoporos calculados pelos métodos BJH e  $t$ -plot. Contudo, esse comportamento não se reproduz na média de diâmetro de poros dos materiais, que se mantém em aproximadamente  $3,6 \text{ nm}$ .

**Figura 62. Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição de mesoporos pelo método BJH. Dados para os materiais SBA-15, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La.**

a)



b)

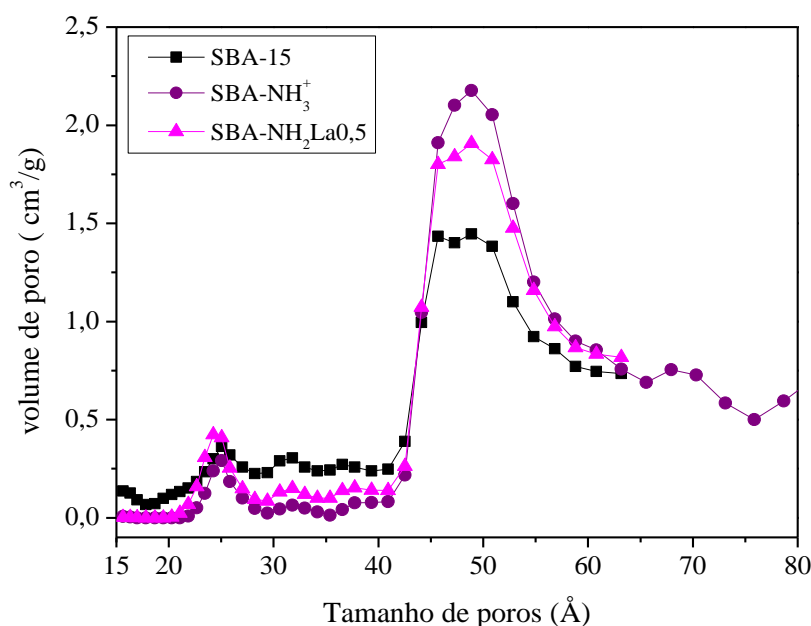


A distribuição de poros pelo método BJH mostra uma mudança considerável no perfil de tamanho de poros da SBA-15 em comparação com as SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La0,5,

indicando que o processo de funcionalização e inserção dos grupos orgânicos ocorreu primordialmente nos poros maiores da SBA-15 que possuíam entre 5 e 9 nm. Além disso, é conhecido que o método BJH considera apenas a região da isoterma que abrange os mesoporos, desconsiderando outros possíveis tipos de poros.<sup>192</sup> Levando em consideração que a SBA-15 contém um número importante de poros “intraparedes” correspondendo até 30 % da porosidade total do material, para materiais como a SBA-15, o método BJH pode indicar diâmetros de poros 20-50% menores e espessura de paredes 50-80% maiores. Assim, aplicou-se também o método NLDFIT para calcular a distribuição de tamanho de poros total dos materiais (Figura 63).<sup>155</sup>

O método NLDFIT indica uma média de tamanho de poros de 4,8 nm para os três materiais analisados, 1,2 nm a mais que o indicado pelo método BJH, que considera apenas a região de mesoporos das isotermas.

**Figura 63. Distribuição de poros pelo método NLDFIT em modelo de equilíbrio (ajuste para poros cilíndricos de sílica) materiais SBA-15, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La0,5.**



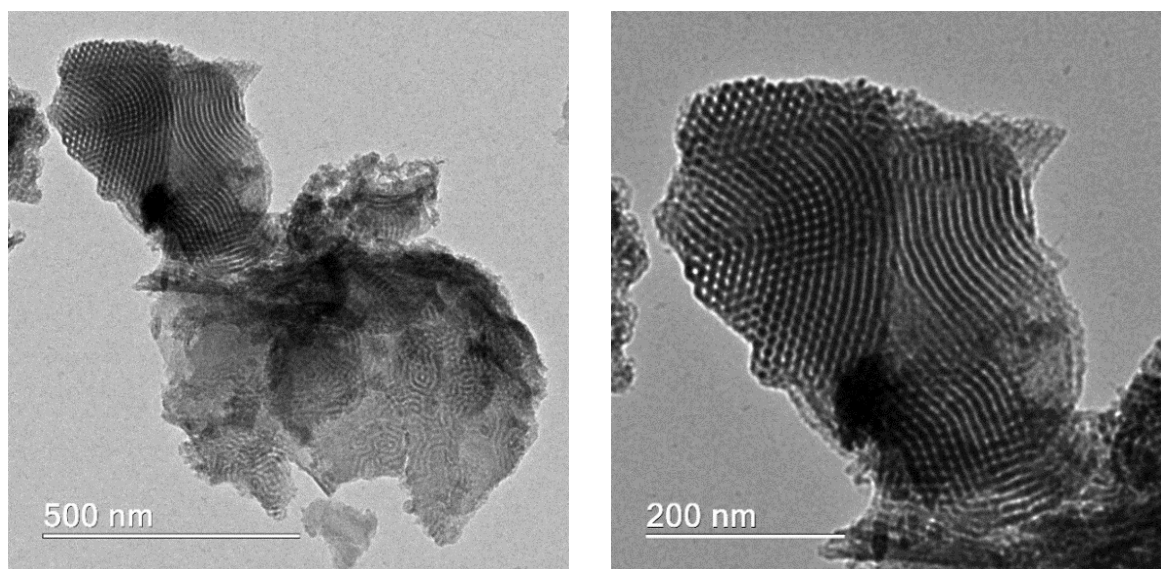
#### 5.2.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão - MET

Uma das características mais marcantes desses materiais é a estrutura de poros organizada. Uma diferença importante de materiais do tipo SBA-15 é a formação de paredes

mais grossas principalmente quando comparados a materiais do tipo MCM-41. A tal característica é atribuída a maior estabilidade física e hidrotérmica da SBA-15.<sup>155</sup>

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão são apresentadas na Figura 64 para o material SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>. As imagens de MET da sílica modificada, SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>, mostram uma matriz hexagonal de canais uniformes de cerca de 3,5±0,2 nm de diâmetro. Dado consistente com o calculado pelos dados de fisissorção de nitrogênio. Alguns materiais têm maiores efeitos de redução na área superficial e do diâmetro de poros com o processo de funcionalização. Em geral os diâmetros de poros dos materiais do tipo SBA-15 variam entre 2-15 nm.<sup>86,193,194</sup> O diâmetro de poros que esses materiais possuem estão relacionados diretamente aos métodos de síntese. Os materiais sintetizados em temperaturas mais altas apresentam diâmetros de poros maiores com menores concentrações de microporos.<sup>162</sup>

**Figura 64. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>.**

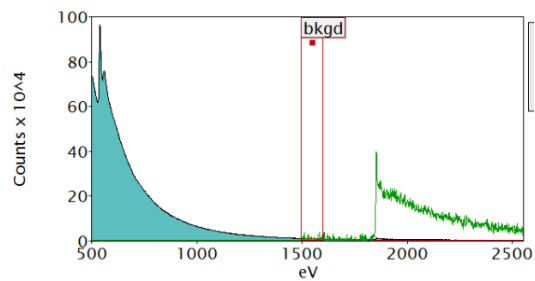
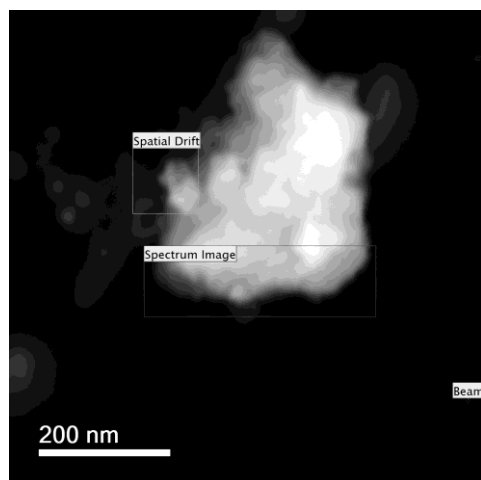


Uma região da imagem acima foi escolhida para a análise de EELS (Electron energy loss spectroscopy - Espectroscopia eletrônica de perda de elétrons). As imagens estão apresentadas na Figura 65 para os átomos de silício, oxigênio e lantânio, em que observou-se a dispersão dos íons La(III) na superfície do material.



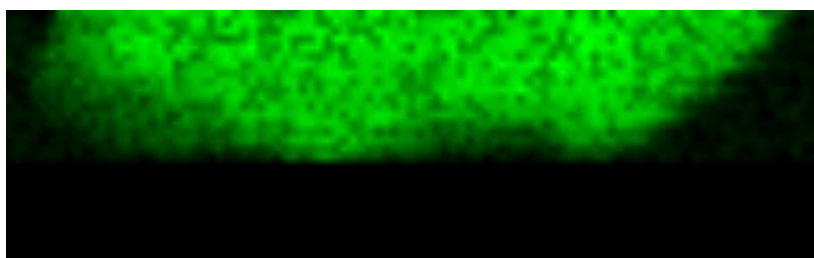
**Figura 65. Mapas elementares da SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>.**

Região dos espectros:

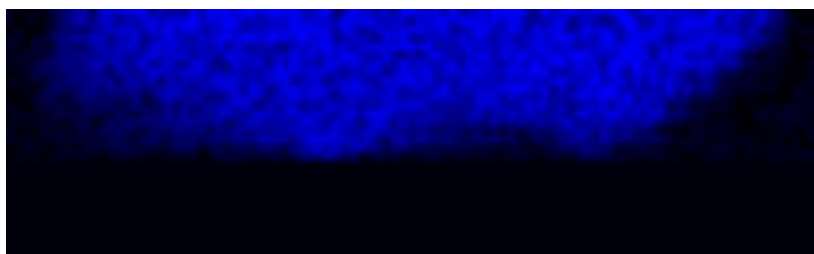


### Mapas

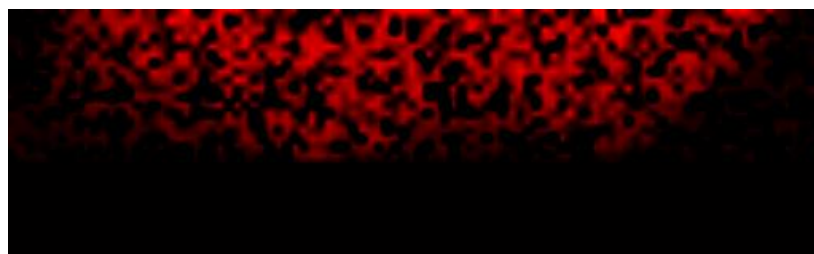
**Silício**



**Oxigênio**



**Lantânio**



#### 5.2.2.7. Tamanho de partícula e potencial zeta

O potencial zeta ( $\zeta$ ) é um parâmetro eletro-cinético determinado indiretamente pela carga superficial de partículas em suspensão em um meio polar e descreve as cargas na superfície das partículas, sendo uma média global do potencial e não uma análise local.<sup>195</sup> O comportamento das cargas na interface sólido-líquido e a definição do potencial zeta são explicados usando o modelo da dupla camada elétrica.<sup>195,196</sup> Esse parâmetro controla o comportamento reológico de suspensões e, por isso, foi utilizado para estudar a superfície dos materiais sintetizados neste trabalho.

Nos materiais derivados da SBA-15 empregou-se a técnica de DLS, em que o potencial zeta e o tamanho de partícula foram avaliados em função do pH (Figura 66 e Tabela 8).

No perfil do potencial zeta em função da variação de pH para os materiais sintetizados, observou-se que a SBA-15 tem um potencial zeta inicial aproximadamente 10 mV abaixo do exibido pelos materiais funcionalizados.

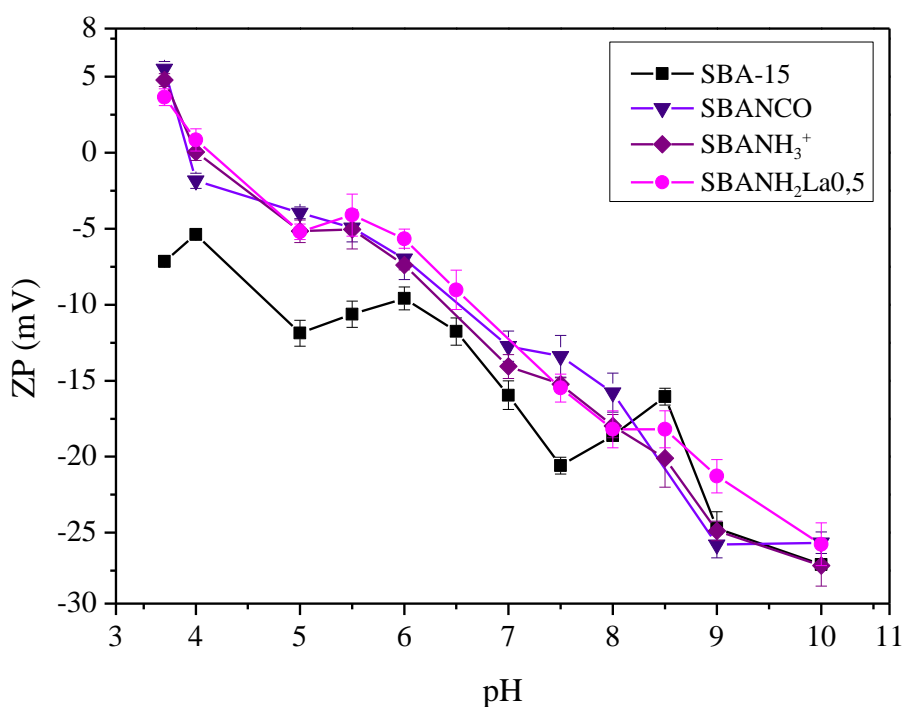
A SBA-15 apresenta mesmo em pHs mais baixos um potencial negativo que varia pouco até aproximadamente pH 6,5, quando diminui abruptamente. Esse comportamento foi observado em outros trabalhos de sílicas porosas,<sup>196,197</sup> estando relacionado aos equilíbrios ácido-base estabelecidos na desprotonação dos grupos silanóis para silóxidos relacionados ao potencial negativo mesmo em condições ácidas.

Quanto aos materiais funcionalizados, estes apresentaram  $\zeta$  positivo em condições ácidas, isso quer dizer que no equilíbrio estabelecido com o solvente não há grupos silanóis desprotonados o suficiente para tornar o potencial na camada de Stern como negativo.<sup>195</sup> Esse é um indicativo de que a funcionalização ocorreu nos grupos silanóis mais reativos da superfície, os quais funcionalizados a grupos amino/amônio, contribuem para que esse exiba um potencial positivo em meio ácido. À medida que tais grupos são desprotonados, o potencial zeta aproxima-se em condições básicas do observado para o material não-funcionalizado.

A SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> é referida em seu estado protonado com base nos pK<sub>as</sub> de grupos amônio primários da ordem de ~10,6.<sup>174</sup> Embora o potencial zeta para esse material não distingue-se claramente dos outros materiais vale ressaltar que esses grupos representam ~8,6 % do material e a formação dos grupos silóxidos à medida que o pH aumenta tem maior representatividade na análise global da superfície.

A diferença pequena entre os perfis dos dados para SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NCO, indicam que a hidrólise do grupo isocianato pode ter ocorrido durante a funcionalização. Esse comportamento também é observado para o material SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>.

**Figura 66. Potencial zeta em função do pH a 25 °C para os materiais SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>.**



O tamanho de partícula dos materiais variaram entre 900-1700 d<sub>h</sub>/nm, com o maior valor obtido para a SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>, sugerindo que o material coordenado com o La(III) apresenta maior tendência de agregação com o aumento do pH de 4 para 10.

**Tabela 8. Variação do tamanho de partícula entre os pHs 4-10 para os materiais SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>.**

Material	pH	Variação do tamanho de partículas (d <sub>h</sub> /nm)
SBA-15	4-10	956- 1798
SBA-NCO	4-10	210-1230
SBA-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4-10	615-1480
SBA-NH <sub>2</sub> La <sub>0,5</sub>	4-10	609-2071

### 5.2.3. Estudos cinéticos

#### 5.2.3.1. Determinação das atividades catalíticas dos materiais

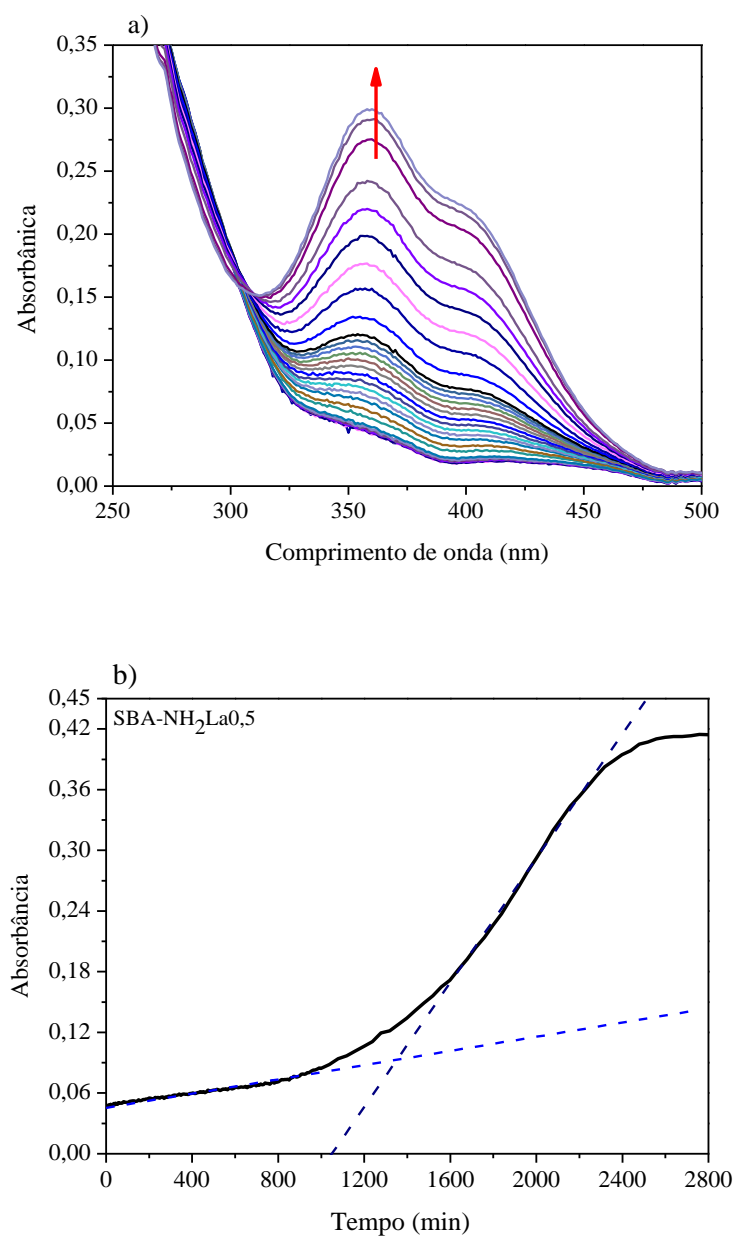
O estudo cinético dos materiais derivados da SBA-15 foi realizado com o *bis*-2,4-dinitrofenilfosfato (BDNPP), um organofosforado muito utilizado como modelo de hidrólise de fosfodiésteres presentes em sistemas biológicos.

As reações foram acompanhadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível. Inicialmente, realizou-se os ensaios cinéticos com 12,5  $\mu\text{M}$  de substrato e com 30 mg dos materiais SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>. Na Figura 67 estão apresentados os espectros consecutivos em relação a formação do fenolato (DNP) em função do tempo e o perfil cinético correspondente em 360 nm para a reação de hidrólise.

As velocidades iniciais ( $v_0$ ) na Tabela 9 foram calculadas nos primeiros 5% de reação (~ 500 min). Os dados cinéticos utilizados para calcular as velocidades estão apresentados nas Figuras 67 e 68. Os materiais SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> apresentaram atividades similares entre si com valores de  $v_0$  entre 6 e 12 x 10<sup>-10</sup> M min<sup>-1</sup>, que também são similares aos obtidos com a MCM-41 e a SiO<sub>2</sub> descritos no capítulo anterior. É ainda interessante notar que, embora o material SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> tenha uma carga superficial positiva, um fator de atração para o substrato carregado negativamente, os grupos amino e amônio não exibem a capacidade catalítica do material em que os íons lantanídeos foram incorporados, considerando a etapa lenta da reação. A reação com o material SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> apresenta fator catalítico duas vezes maior que o material SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> com um  $v_0$  de 1,19 x 10<sup>-9</sup> M min<sup>-1</sup>.

As velocidades da reação após o tempo de indução, no estágio rápido representado pelo aumento súbito de velocidade, são também similares, exibindo valores entre 1,05 x 10<sup>-8</sup> e 2,11 x 10<sup>-8</sup> M min<sup>-1</sup>, para os materiais SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>. Esse comportamento de aumento de velocidade após o tempo de indução é compatível com o observado anteriormente para sílica porosas puras e funcionalizadas.<sup>30</sup>

**Figura 67. Hidrólise de BDNPP 12,5  $\mu\text{M}$  na presença de SBA-NH<sub>2</sub>La0,5 (30mg) em pH 8,04 a 25 °C. a) Espectros consecutivos em função do tempo. b) Perfil cinético da hidrólise seguido em 360 nm. A linha em azul representa o ajuste linear na porção inicial do perfil.**



**Tabela 9. Parâmetros cinéticos para a hidrólise de BDNPP na ausência e presença dos materiais de sílica SBA-15, SBA-NCO, SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, SBA-NH<sub>2</sub>Ln (30mg) em pH 8 e 25 °C.**

O fator catalítico (*f*) é a razão entre as velocidades iniciais (*v*<sub>0</sub>) das reações catalisadas e não-catalisadas.

Condição	[BDNPP]	10 <sup>10</sup> <i>v</i> <sub>0</sub> (M min <sup>-1</sup> )	<i>f</i>
<b>Reação não-catalisada</b>	12,5	1,58	1
SBA-15			
<b>lenta</b>	12,5	6,7 ± 0,2	4
<b>rápida</b>		145 ± 3	92
SBA-NCO			
<b>lenta</b>	12,5	9,1 ± 0,1	6
<b>rápida</b>		136 ± 2	86
SBA-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>			
<b>lenta</b>	12,5	6,2 ± 0,1	4
<b>rápida</b>		211 ± 3	133
SBA-NH <sub>2</sub> La0,5			
<b>lenta</b>	12,5	11,9 ± 0,1	7
<b>rápida</b>		105 ± 2	66
SBA-NH <sub>2</sub> La1,5			
<b>lenta</b>	12,5	10,2 ± 0,1	6
<b>rápida</b>		108 ± 2	68
SBA-NH <sub>2</sub> Ce0,6			
<b>lenta</b>	12,5	21,5 ± 0,3	14
<b>rápida</b>		150 ± 2	95
SBA-NH <sub>2</sub> La/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,1M <sup>a</sup>	12,5	100	63

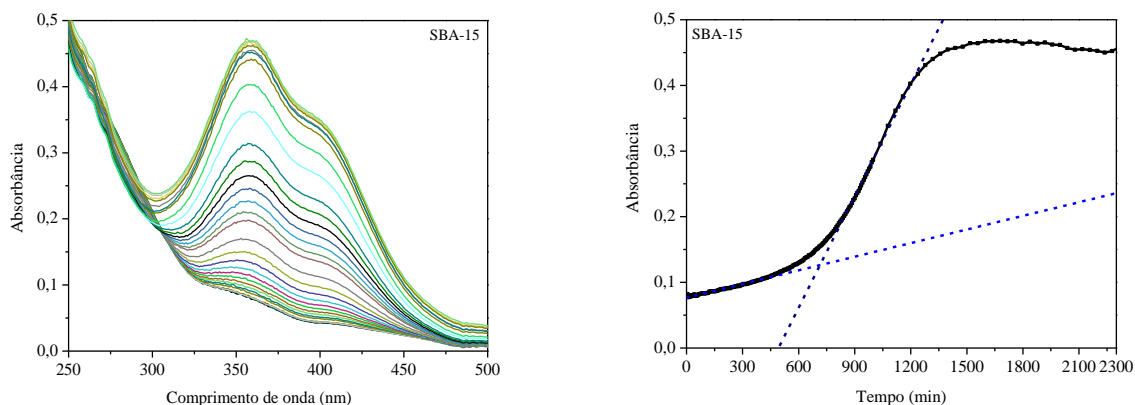
<sup>a</sup> Calculado a partir de  $v_0 = k_{\text{obs}} \cdot [S]$  para uma  $k_{\text{obs}} = 8,13 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ .

Os íons lantanídeos são conhecidos pela sua elevada eficiência catalítica para a hidrólise de ésteres de fosfato. Os elementos  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  foram estudados por Longhinotti *et al.* na hidrólise do BDNPP em um sistema homogêneo na presença de bis-tris-propano, um tampão conhecido por estabilizar esses metais em soluções levemente alcalinas. As atividades catalíticas e as titulações potenciométricas mostraram a formação de complexos dinucleares de  $\text{Ln}^{3+}$  capazes de polarizar as ligações P-O de substratos coordenados e direcionar adequadamente a espécie nucleofílica também coordenada (Figura 11).<sup>27</sup> A velocidade de hidrólise do BDNPP na presença de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de La(III) à 25 °C e pH 8,5 foi de  $7,2 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$ ; calculado utilizando  $v_0 = k_{\text{obs}} \cdot [\text{S}]$  para  $\text{S} = 12,5 \times 10^{-6} \text{ M}$  e um  $k_{\text{obs}}$  de  $0,57 \text{ min}^{-1}$ . Ao comparar os valores de velocidade entre a catálise em meio homogêneo com o valor de velocidade obtida para a SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>, temos que a reação catalisada pelo material SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> com  $v_0$  de  $1,19 \times 10^{-9} \text{ M min}^{-1}$  na etapa de menor velocidade foi ~1/6000 vezes do observado para a reação em meio homogêneo. Contudo, essa diferença diminui na etapa rápida para 1/680 vezes.

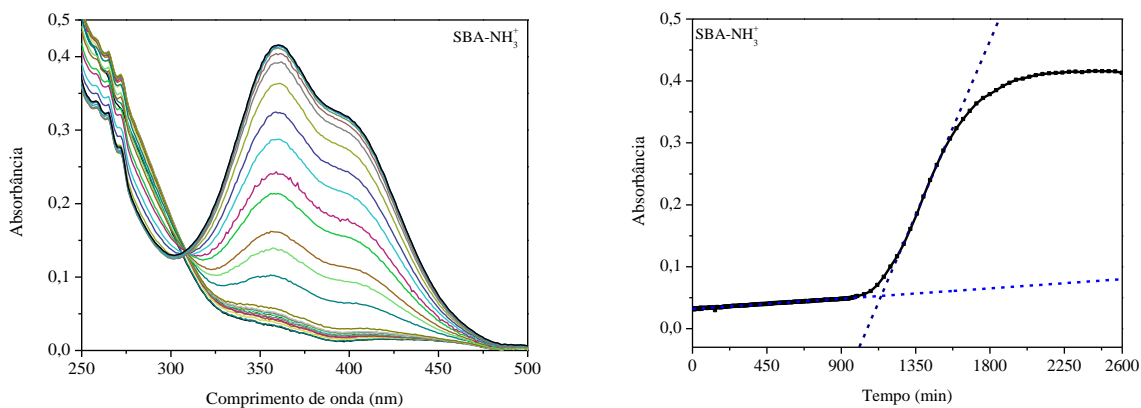
A concentração de íons La(III) no material SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> foi equivalente a  $\sim 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a cada 30 mg de material na reação (Vol = 20 mL), o que é 10 vezes menor que a quantidade utilizada por Longhinotti e colaboradores.<sup>27</sup> Embora o sistema homogêneo seja mais ativo, há diferença significativa nas concentrações de íons demonstra que a conformação ou estrutura dos complexos de La(III) na SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> é ainda favorável para a hidrólise e pode ser recuperada, diferente do sistema homogêneo. Considera-se ainda que sistemas heterogêneos dependem não só da quantidade de sítios catalíticos ativos como também da sua disponibilidade, frequentemente mais baixa do que observado em sistemas homogêneos. Por exemplo, efeitos de difusão e de hidratação da sílica tendem a afetar a disponibilidade dos sítios ativos.

**Figura 68.** Espectros consecutivos adquiridos durante a reação de hidrólise de BDNPP na presença da a) SBA-15, b) SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (30 mg) em pH 8,04 a 25 °C e os respectivos perfis cinéticos em 360 nm mostrando os ajustes lineares para os cálculos das velocidades nos estágios rápido e lento.

a)



b)



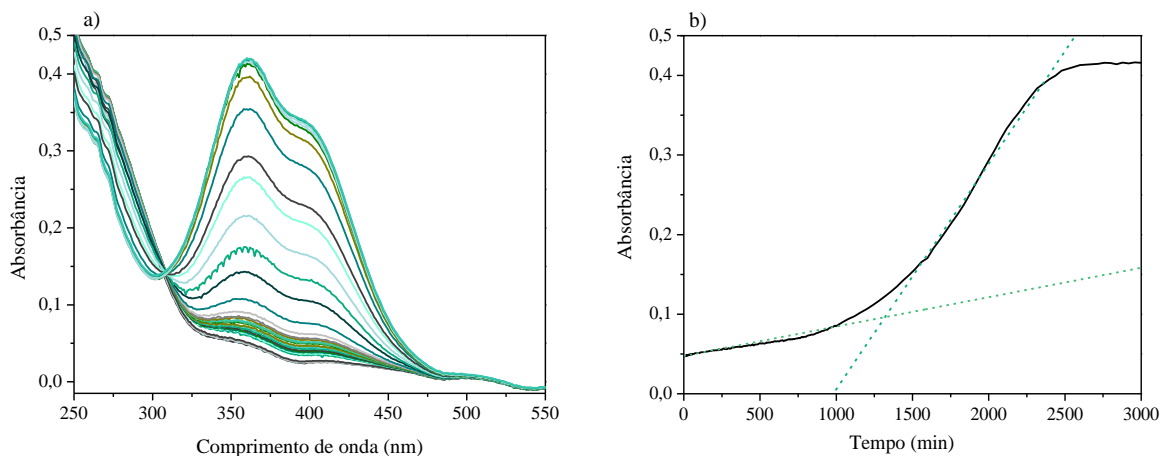
Surpreendentemente, as velocidades de hidrólise de BDNPP catalisada pelo material SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>1,5</sub>, que apresenta 1,5 % de La(III), foi similar ao observado para os materiais não-coordenados e pela SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> (Tabela 9). As velocidades iniciais até os primeiros 200 minutos de reação mostram que a SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>1,5</sub> apresenta uma atividade catalítica 1,2 vezes menor quando comparada a SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>, que apresenta um terço da concentração de íons La(III) em relação a SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>1,5</sub>. Indicando, assim, que o efeito catalítico do material SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> pode estar relacionado a um sinergismo entre os grupos amino/amônio e os íons La



(III). O perfil cinético na Figura 69 para SBA-NH<sub>2</sub>La1,5 também apresenta o aumento súbito de velocidade após o tempo de indução como ocorreu para a SBA-NH<sub>2</sub>La0,5.

**Figura 69. a) Espectros consecutivos adquiridos durante a reação de hidrólise de BDNPP na presença da SBA-NH<sub>2</sub>La1,5 (30 mg) em pH 8,0 a 25 °C. b) Perfil cinético em 360 nm.**

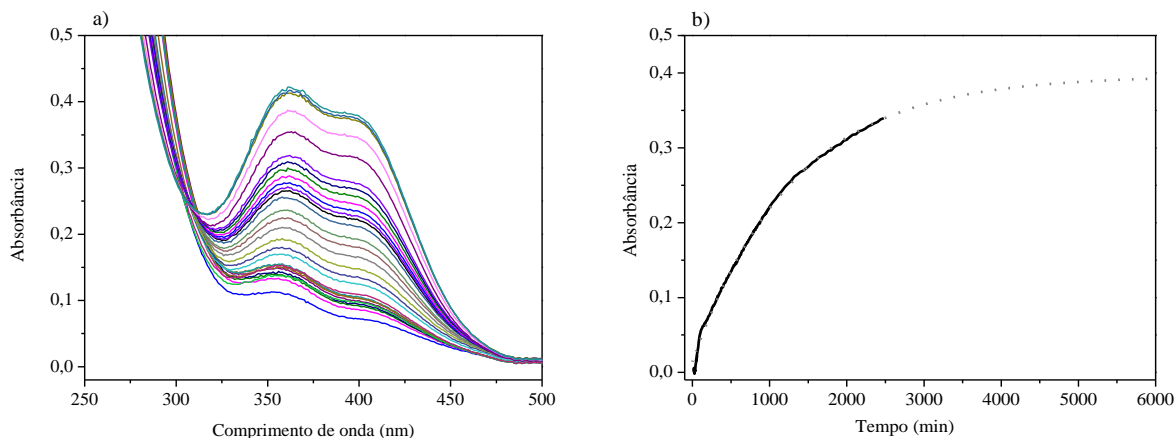
Os ajustes lineares foram utilizados para calcular as velocidades apresentadas na Tabela 9.



Takasaki e Chin reportaram que a catálise na clivagem de *bis*-4-nitrofenilfosfato (BNPP) pelos íons lantanídeos pode ser suplementada com peróxido de hidrogênio sob um efeito de cooperatividade.<sup>198,26</sup> Baseado nesse efeito entre os íons Ln(III) e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a catálise por SBA-NH<sub>2</sub>La0,5 foi realizada na presença de 0,1 M de peróxido de hidrogênio (Figura 70), obtendo-se uma constante de velocidade de primeira-ordem de  $8,13 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , consistente com uma velocidade inicial de  $1,0 \times 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$  (12,5  $\mu\text{M}$  BDNPP), que é aproximadamente 8 vezes superior à obtida na reação com a SBA-NH<sub>2</sub>La0,5 na ausência de peróxido.

Domingos e colaboradores estudaram a eficiência catalítica do íon hidroperóxido como  $\alpha$ -nucleófilo na hidrólise de BDNPP, obtendo um valor de  $k_2$  de  $2,9 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 25 °C.<sup>169</sup> Considerando o valor de  $\text{p}K_a$  de 11,65 para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tem-se uma  $k_{\text{obs}}$  de  $4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  a 0,1 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH 8 a 25 °C e, assim, um valor estimado de  $v_0$  de  $5 \times 10^{-9} \text{ M min}^{-1}$  para 12,5  $\mu\text{M}$  de BDNPP. Esse valor é 2 vezes menor do que o observado para a reação catalisada por SBA-NH<sub>2</sub>La0,5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sugerindo que o La(III) favorece a reação do peróxido com o BDNPP.

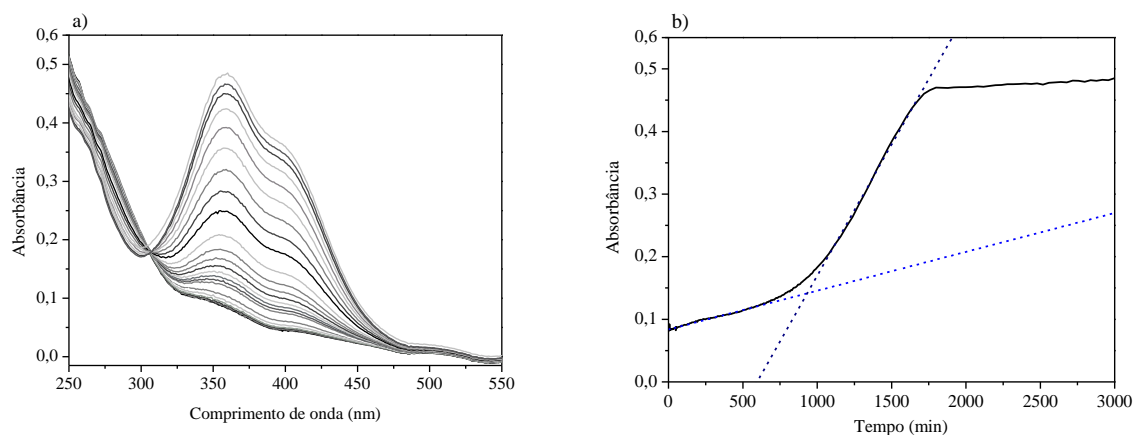
**Figura 70. a) Espectros consecutivos adquiridos durante a reação de hidrólise de BDNPP na presença da SBA-NH<sub>2</sub>La0,5 em pH 8,0 a 25 °C e 0,1 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; b) Perfil cinético da hidrólise seguida em 360 nm. Em cinza claro está um ajuste de primeira-ordem para os dados.**



A SBA-NH<sub>2</sub>Ce0,6 também foi avaliada na catálise da hidrólise do BDNPP, obtendo-se velocidades iniciais de  $2,11 \times 10^{-9} \text{ M min}^{-1}$  no estágio lento e  $1,50 \times 10^{-8} \text{ M min}^{-1}$  no estágio rápido (Figura 71). Na etapa lenta essa reação é cerca 2 vezes maior e na etapa rápida é cerca de 1,4 vezes maior que a velocidade inicial da reação catalisada pela SBA-NH<sub>2</sub>La0,5. Embora o material com Ce(III) passe a ser mais ativo após o período de indução, ainda é menos ativo quando comparado ao material não-coordenado SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, na mesma etapa.

Embora a diferença de  $v_0$  entre os materiais SBA-NH<sub>2</sub>La0,5 e SBA-NH<sub>2</sub>Ce0,6 seja pequena, é possível inferir que a presença de íons cério é promissora para obter materiais mais ativos frente a hidrólise de BDNPP. Visto que a reação com a SBA-NH<sub>2</sub>Ce0,6 é 14 vezes mais ativa que a reação de hidrólise espontânea do BDNPP e os íons Ce(III) podem ser oxidados para Ce(IV) gerando materiais mais ativos.

**Figura 71. a) Espectros consecutivos adquiridos durante a reação de hidrólise de BDNPP na presença da SBA-NH<sub>2</sub>Ce0,6 (30 mg) em pH 8,0 a 25 °C. b) Cinética da hidrólise de BDNPP catalisada pela SBA-NH<sub>2</sub>Ce0,6 em pH 8,0 e 25 °C em 360 nm. Os ajustes de ordem zero, foram obtidos a partir da cinética em função do tempo em 360 nm.**



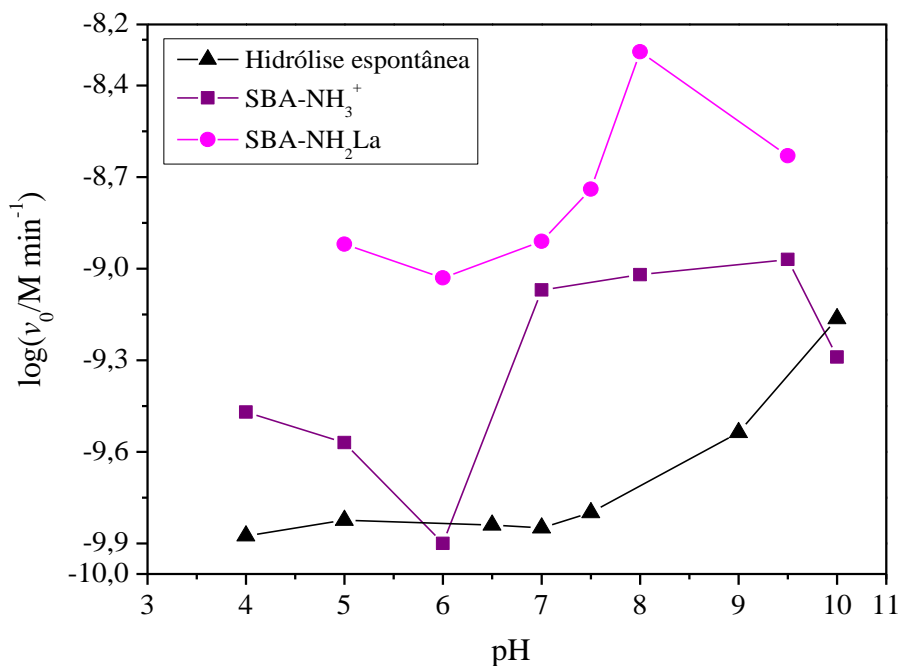
Na seção anterior estudou-se como o efeito de hidroxilação e redeposição das sílicas ativa o material cataliticamente. Contudo, a funcionalização e a coordenação com íons lantanídeos também promovem a catálise e acrescentam estabilidade aos materiais.

Diante disso, decidiu-se estudar o comportamento desses materiais em diferentes pHs a fim de determinar como a acidez afeta o comportamento catalítico dos materiais na hidrólise do BDNPP.

#### 5.2.3.2. Perfil de pH da hidrólise de BDNPP catalisada por SBA-NH<sub>2</sub>La0,5 e SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

A hidrólise de BDNPP catalisada por SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La0,5 foi avaliada entre os pHs 4 e 10 (Figura 72). Os valores de velocidade para a SBA-NH<sub>2</sub>La0,5 são mais elevados em toda extensão do perfil de pH em comparação com o material SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. As velocidades são mais elevadas em condições ácidas com uma leve diminuição entre os pHs 5 e 6 em relação ao pH ótimo, observado em pH 9,5 para a SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e pH 8,0 para a SBA-NH<sub>2</sub>La0,5. Em condições alcalinas a atividade catalítica diminui consideravelmente.

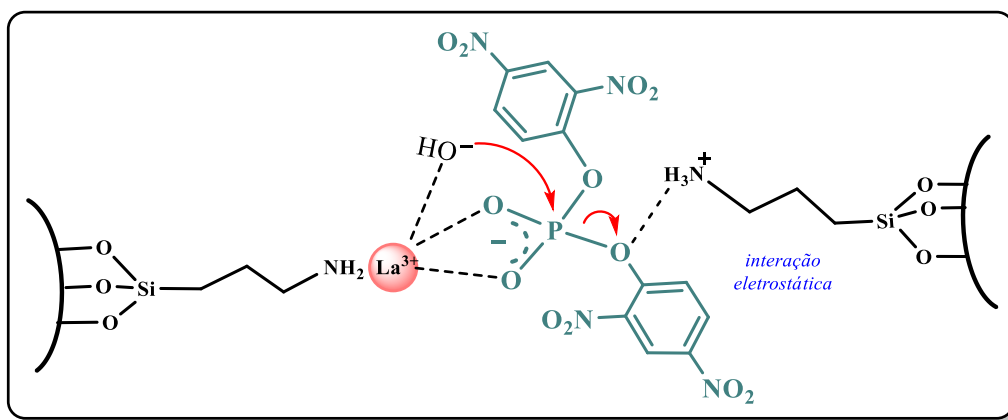
**Figura 72. Perfil de pH para a hidrólise de BDNPP (12,5  $\mu$ M) na ausência e presença de SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBANH<sub>2</sub>La (10 mg) à 25 °C.** Os dados para a hidrólise na ausência dos materiais (hidrólise espontânea) foram estimados a partir do perfil de pH reportado por Bunton e Farber.



O comportamento cinético na presença dos materiais é diferente do observado na sua ausência, onde se observa que a velocidade independe da acidez do meio entre os pHs 4-7, quando a velocidade aumenta proporcionalmente com a basicidade do meio.<sup>24,43</sup> Já o perfil de pH para a hidrólise de BDNPP por La(III)-BTP em meio homogêneo apresenta um formato sigmoidal com menor atividade em pHs entre 6-7 e maior atividade em pHs entre 8,0-10.<sup>27</sup>

O perfil da SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> é consistente com um comportamento bifuncional do catalisador. Um mecanismo foi proposto na Figura 73. A maior atividade da SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> em relação a SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> na parte ácida do perfil indica que o La(III) facilita a hidrólise mediante a coordenação com o substrato e o ataque de moléculas de água coordenadas ao metal. Com o aumento do pH, a atividade se aproxima do valor ótimo mediante a desprotonação das moléculas de água para render espécies hidróxido mais nucleofílicas. Acima do pH de atividade ótima, a atividade diminui mediante a desprotonação de grupos amônio e/ou a formação de espécies aniônicas na superfície do material que diminuem a ligação do substrato e, conseqüentemente, o efeito catalítico.<sup>24</sup>

**Figura 73. Mecanismo proposto para a hidrólise de BDNPP catalisada por SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> em pH 8,0.**



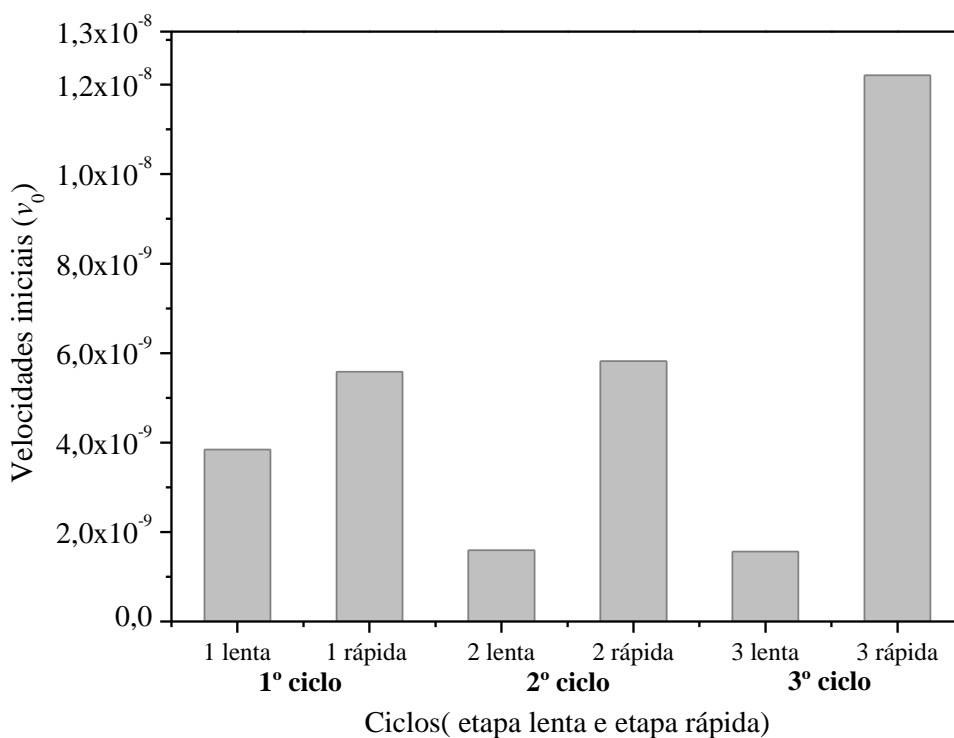
O perfil da SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> difere do observado para a respectiva MCM-41 funcionalizada com grupos amina/amônio e coordenada com La(III).<sup>24</sup> O perfil para a MCM-NH<sub>2</sub>La apresenta um formato sigmoidal com uma região independente do pH abaixo de pH 8,0 e maior atividade em pH 7,13, exibindo um  $v_0 \sim 6,7 \times 10^{-9} \text{ M min}^{-1}$  cerca de 2 vezes maior que o observado para SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>. Vale ressaltar que nesse material a concentração de íons La(III) por reação é  $\sim 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e na reação com a SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> é de  $\sim 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , cerca de 5 vezes menor. Indicando que o efeito sinérgico entre os grupos orgânicos e os íons La(III) podem gerar um efeito catalítico mais elevado do que o observado em concentrações mais elevadas.

Um dos fatores que favorecem o recrutamento de moléculas de BDNPP para a superfície dos materiais funcionalizados é interação eletrostática com a superfície positivamente carregada. Isso é evidente para o material SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, em que a diminuição da velocidade representa o efeito causado pela desprotonação de grupos amônio superficiais. A atividade diminui a um valor mínimo próximo ao ponto em que o potencial zeta é próximo de zero, momento pelo qual, muito provavelmente, haja um equilíbrio isoeletrônico entre as quantidades de grupos amônio e silóxido na superfície do material. A atividade volta a aumentar quando a desprotonação desses grupos amônio ocorre, tornando os grupos silóxidos disponíveis para a catálise básica-geral como ilustrado anteriormente na Figura 53.

### 5.2.3.3. Reuso e estabilidade térmica da SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>

A capacidade de reuso da SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> foi estudada na reação de hidrólise de BDNPP. As reações foram avaliadas em pH 8,1 (Figura 74). O reuso deu-se após a remoção de todo o conteúdo da reação anterior e secagem do material em estufa por 12 horas a 60 °C. Mesmo após o estresse térmico, observou-se que a atividade do material diminuiu em 3 vezes após 3 ciclos de uso/secagem/reuso na etapa lenta da reação, enquanto na etapa rápida o efeito é de aumento de velocidade em função dos usos.

**Figura 74. Velocidade inicial em função do número de ciclos de uso/secagem/reuso da SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> (10mg) na hidrólise de BDNPP em pH 8 e 25 °C.**



Em síntese, os dados apresentados até aqui mostram a versatilidade dos materiais de sílica. A SBA-15 mostrou-se não somente um excelente suporte catalítico, mas também um catalisador promissor para hidrólise de compostos organofosforados em condições adequadas de hidratação. A funcionalização e coordenação com íons lantanídeos envolvem etapas simples, que melhoram a estabilidade da SBA-15 e a sua atividade catalítica. A perspectiva é que a quantidade e forma de coordenação dos íons lantanídeos possa ser aprimorada, incluindo a obtenção de materiais com íons cério tetravalentes.

### *5.3. Estudo cinético da adsorção de etil paraoxon (POx) em tubo flexível de PVC*

Com o intuito de explorar a cinética de adsorção de compostos organofosforados por plásticos, estudou-se a dinâmica do processo de remoção do paraoxon de soluções aquosas utilizando tubos flexíveis de PVC. Objetiva-se a compreensão detalhada do mecanismo de adsorção a luz de modelos consagrados na literatura e outros recentemente desenvolvidos. A necessidade de tal estudo nasce do pouco entendimento que temos sobre os fenômenos dinâmicos da adsorção, em uma área que, diferente dos fenômenos termodinâmicos já consagrados, continua a ser cheia de confusões e distorções que culminam com um entendimento precário dos aspectos temporais da adsorção. De fato, não é incomum estudos de adsorção que se dedicam a explorar o maior número possível de modelos, gerando uma quantidade absurda de tabelas e números que ao final não produzem nenhuma conclusão palpável.

A despeito da importância de nosso sistema, a busca por uma descrição norteada é certamente substancial, pois os fenômenos temporais de adsorção desempenham um papel crucial na dinâmica, por exemplo, de remoção de moléculas do meio ambiente ou da catálise. A adsorção, como apresentado na introdução, nem sempre é a etapa mais rápida na interface líquido-sólido e, muito provavelmente, a literatura deve ser farta em estudos que desconsideram, talvez inocentemente, a relevância da adsorção para o comportamento global de um material.

Este trabalho foi segmentado em cinco seções: 1. A capacidade de adsorção foi avaliada para determinar a afinidade da POx e o número de sítios de PVC na ligação. Esses números fornecem suporte para discussão cinética adicional e uma visão geral dos recursos do PVC para o gerenciamento ambiental de contaminantes similares ao POx; 2. A cinética de adsorção de POx em PVC foi analisada com os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para obter uma visão dos prováveis cenários de adsorção à luz da grande quantidade de evidências da literatura a partir de cálculos numéricos; 3. O regime de adsorção foi ainda avaliado em relação ao papel da difusão intrapartícula como uma etapa limitante da velocidade de adsorção; 4. O mecanismo de adsorção foi racionalizado considerando o efeito da concentração do adsorvato na eficiência adsortiva do material; 5. Cálculos numéricos foram aplicados para determinar os coeficientes de difusão e os fatores que afetam sua magnitude no progresso da adsorção. Uma lista de símbolos matemáticos usados ao longo deste trabalho é fornecida na Tabela 10 para conveniência dos leitores.

**Tabela 10. Símbolos matemáticos usados no texto.**

<b>Símbolos</b>	<b>Unidades</b>	<b>Significado</b>
$S_{\text{area}}$	$\text{cm}^2$	Área de contato nominal
$V_S$	$\text{mL or cm}^3$	Volume de solução em massa
$V_P$	$\text{cm}^3$	Volume total de poros do adsorvente
$V_{\text{PORE}}$	$\text{cm}^3/\text{cm}^2$	Volume de poros específico do adsorvente
$c_o$	$\mu\text{M ou } \mu\text{mol L}^{-1}$	Concentração inicial de adsorvato
$c_t$	$\mu\text{M ou } \mu\text{mol L}^{-1}$	Concentração do substrato não-adsorvido no tempo $t$
$c_e$	$\mu\text{M ou } \mu\text{mol L}^{-1}$	Concentração do substrato não-adsorvido no equilíbrio
$c_{\text{max}}$	$\mu\text{M ou } \mu\text{mol L}^{-1}$	Concentração de saturação de Langmuir
$c_H$	$\mu\text{M ou } \mu\text{mol L}^{-1}$	Limite de concentração no regime de Henry
$q_e$	$\mu\text{mol cm}^{-2}$	Quantidade adsorvida no equilíbrio
$q_t$	$\mu\text{mol cm}^{-2}$	Quantidade adsorvida no tempo $t$
$q_{\text{max}}$	$\mu\text{mol cm}^{-2}$	Quantidade máxima adsorvida
$\sigma$	-	Módulo de saturação de adsorção
$\Lambda$	-	Módulo de carregamento por adsorção
$\phi_a^2$	-	Módulo de Thiele para adsorção
$\alpha$	-	Fator de partição entre a solução e o espaço dos poros
$\nu$	-	Razão $k_d/k_a$
$l$	$\text{cm}$	Comprimento de adsorção
$h$	-	Parâmetro de heterogeneidade
$K_L$	$\text{M}^{-1} \text{ or } \text{mol}^{-1} \text{ L}$	Constante de adsorção (associação) de Langmuir
$k_1$	$\text{min}^{-1}$	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
$k_2$	$\text{M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
$v_o$	$\text{M min}^{-1}$	Velocidade inicial
$k_o$	$\text{min}^{-1}$	Constante de velocidade de 1ª-ordem derivada da velocidade inicial
$k_a$	$\text{min}^{-1}$	Constante de velocidade de adsorção
$k_d$	$\text{min}^{-1}$	Constante de velocidade de dessorção
$k_{\text{int}}$	$\text{min}^{-1}$	Constante da velocidade de adsorção intrínseca
$k_{\text{ID}}$	$\mu\text{mol cm}^{-2} \text{ min}^{-1/2}$	Constante de velocidade de difusão intrapartícula de Weber-Morris
$B$	$\mu\text{mol cm}^{-2}$	Coefficiente do limite de camada
$m$	$\text{min}^{-1}$	Inclinação correspondente de Vermeulen para $-D_e\pi^2/l^2$
$D$	$\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$	Coefficiente de difusão de moléculas livres
$D_e$	$\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$	Coefficiente de difusão efetiva de todas as moléculas
$D_f$	$\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$	Coefficiente de difusão fractal de todas as moléculas
$t_{1/2}$	$\text{min}$	Tempo de meia-vida de adsorção
$\bar{t}_{1/2}$	-	Tempo de meia-vida adimensional de adsorção



### 5.3.1. Capacidade de adsorção do PVC

A adsorção do POx foi avaliada em fluxo contínuo em um tubo de PVC. O tubo de PVC utilizado possui área de contato nominal ( $S_{\text{area}}$ ) de  $100 \text{ cm}^2$  e diâmetro interno de 3,18 mm e 100 cm de comprimento. Os experimentos foram realizados em pH 8,0 e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , na presença de diferentes concentrações iniciais de substrato.

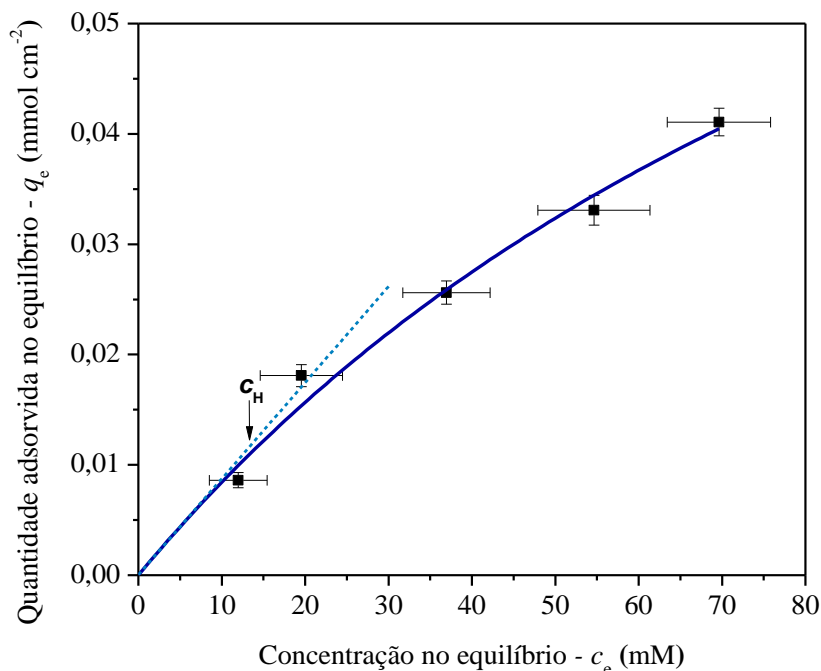
O equilíbrio de adsorção foi alcançado após 24 horas de cada experimento, quando se determinou a concentração de POx não-adsorvido ( $c_e$ ) em relação às respectivas concentrações iniciais ( $c_0$ ). A quantidade de POx adsorvida no equilíbrio é dada por  $q_e$  que representa a razão  $(c_0 - c_e)V_s/S_{\text{area}}$ , em que  $V_s$  ( $20 \text{ cm}^3$ ) corresponde ao volume total de solução.

A Figura 75 apresenta a isoterma de adsorção de POx em PVC, que mostra um formato tipo “L” sem platô estrito. O formato côncavo da curva tem relação com o fato de que a razão entre a concentração do substrato (POx) remanescente na solução e adsorvida no PVC diminui quando a concentração de POx aumenta, isso sugere uma saturação progressiva do sólido.

O ajuste da isoterma pela equação de Langmuir (Equação 24) permitiu obter uma constante de associação  $K_L = 8.200 \pm 400 \text{ M}^{-1}$  e um  $q_{\text{max}} = 0,11 \pm 0,04 \text{ } \mu\text{mol cm}^{-2}$ .

$$q_e = \frac{q_{\text{max}} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad \text{Equação 24.}$$

**Figura 75. Isoterma de adsorção para remoção de POx usando PVC como adsorvente em pH 8,0 e 25 °C.** A linha sólida é um ajuste não-linear de acordo com a equação de Langmuir; com  $K_L = (8,2 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  e  $q_{\text{max}} = 0,11 \pm 0,04 \text{ } \mu\text{mol cm}^{-2}$ . A linha tracejada ilustra o comportamento da adsorção no Regime de Henry, em que  $c_H$ , dado por  $0,1/ K_L$ , é igual a  $12,3 \text{ } \mu\text{M}$  e corresponde ao limite de concentração proporcional no regime de Henry.



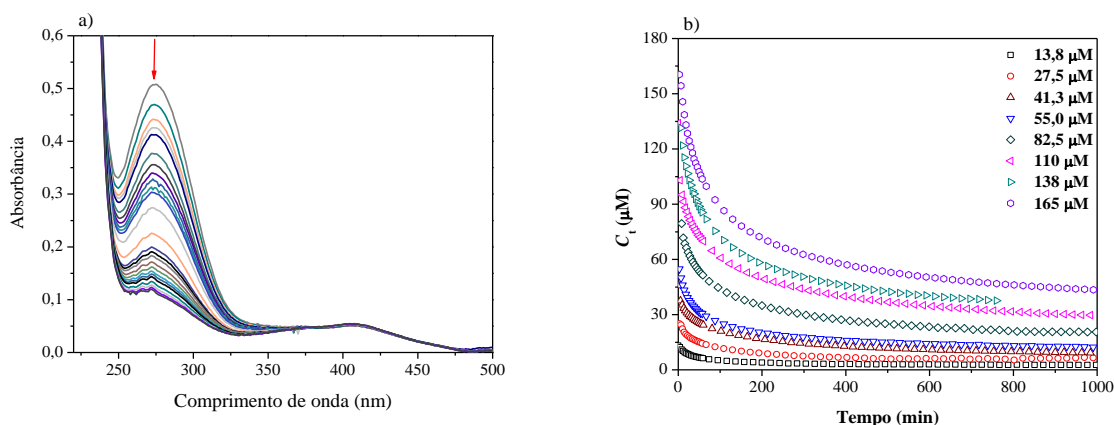
### 5.3.2. Cinética de adsorção de POx em PVC

A eficiência e o mecanismo de adsorção foram estudados usando cinética. Os experimentos cinéticos de adsorção foram realizados com diferentes concentrações iniciais de POx ( $c_0$ ) entre  $13,8$  e  $165 \text{ } \mu\text{M}$ . A adsorção em fluxo foi monitorada por espectrofotometria UV-vis, com o desaparecimento do POx que absorve em  $272 \text{ nm}$  (Figura 76). A porcentagem de adsorção do POx aumenta em função do aumento da concentração alcançando  $83 \%$  de remoção em  $165 \text{ } \mu\text{M}$  de POx.

Os experimentos foram iniciados pela adição de POx ao sistema e após uma hora de incubação observou-se cerca de  $50\%$  de adsorção do POx. A adsorção é rápida até a quantidade adsorvida atingir a metade da concentração inicial de substrato ( $c_0$ ), quando a remoção de POx da solução passa a ser determinada por um evento mais lento. Após  $50\%$  de adsorção, a redução

da concentração de POx em direção ao equilíbrio ocorre lentamente dentro de 24 horas. A Figura 76 apresenta os espectros do POx (50  $\mu\text{M}$ ) em função do tempo sob o fluxo contínuo através do tubo flexível de PVC. O POx sofre pouca hidrólise (< 3%) durante a adsorção, tendo sido monitorada em 400 nm pelo aparecimento do *p*-nitrofenolato. Esta contribuição, que afeta a absorção POx em 272 nm, foi consistentemente subtraída para considerar somente a adsorção no desaparecimento do substrato. A variação da absorbância em 272 nm, no intervalo de tempo de 1000 minutos, está apresentada na Figura 76(b).

**Figura 76. a) Espectros consecutivos em função do tempo do paraoxon etílico bombeado através de um tubo de PVC flexível com  $S_{\text{area}}$  de 100  $\text{cm}^2$ , em b) estão apresentados os dados cinéticos para a variação de absorbância em função do tempo para concentrações diferentes de substrato. Experimentos realizados em pH 8,0 (tampão Hepes) e 25  $^{\circ}\text{C}$ .**



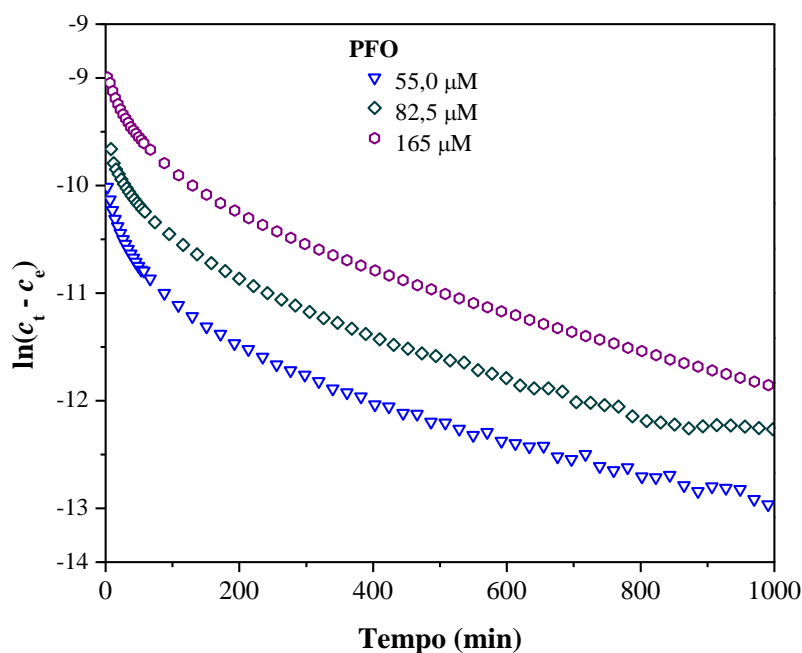
Os dados cinéticos em função do tempo foram analisados utilizando um ajuste linear com os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO, Eq. 3 na p. 58) e pseudo-segunda ordem (PSO, Eq.5 na p. 58), nos quais  $k_1$  e  $k_2$  são as respectivas constantes de velocidade. As siglas  $c_t$ ,  $c_0$  e  $c_e$  representam as concentrações de POx no tempo ( $t$ ), inicial e no equilíbrio, respectivamente.

O interesse nos modelos de PFO e PSO deve-se a sua ampla utilização na literatura.<sup>126,142</sup> Muito embora, esses modelos sejam fenomenológicos, eles têm sido aplicados para descrição matemática de dados cinéticos de adsorção de muitos sistemas não-correlatos, como adsorção de metais pesados, surfactantes e corantes em adsorventes que podem ser sintetizados a partir de materiais inorgânicos diversos, carvões ativados ou biomassa, por exemplo.<sup>138,144,199</sup>

De modo geral a escolha do modelo mais apropriado é baseado no melhor ajuste dos dados cinéticos,<sup>138,144</sup> que parecem depender do regime de adsorção e concentração de adsorvente.<sup>143</sup> O ajuste de PFO é mais adequado em situações em que predomina o regime de Henry e que utilizem concentrações mais altas. Enquanto, PSO é utilizado em condições de regime de adsorção não-lineares, ou seja, em que há tendência de saturação. Nesse caso, as concentrações de adsorvente precisam ser suficientes para retirar pelo menos metade (~50%) do adsorvato da solução.<sup>143</sup>

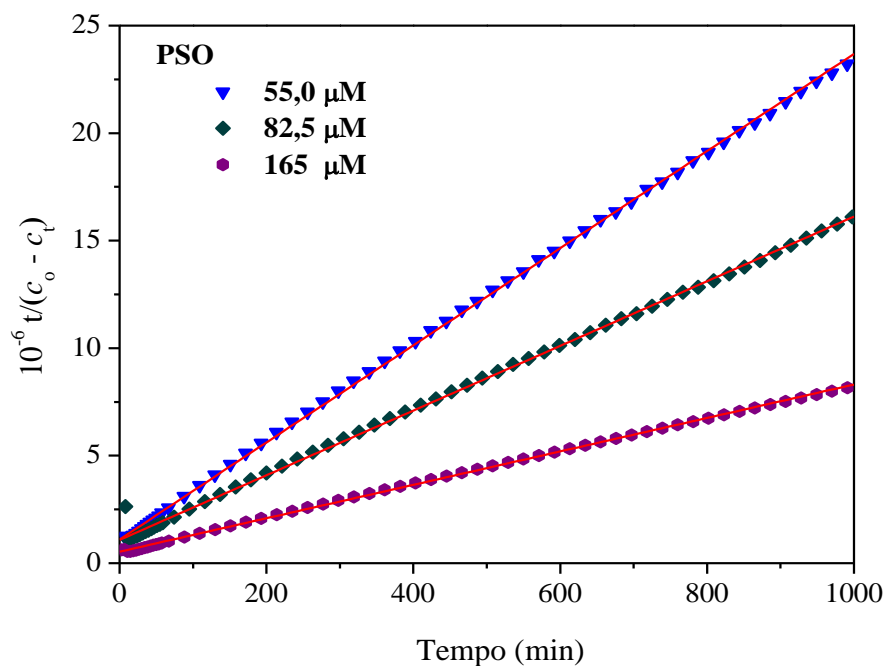
Na Figura 77, para fins de ilustração, estão apresentados os ajustes lineares para concentrações iniciais selecionadas em que se empregou a equação de pseudo-primeira ordem para descrever o processo de adsorção do POx em PVC. Observa-se que há uma dependência linear apenas acima de 200 minutos de reação.

**Figura 77. Ajuste linear dos dados da Figura 77 utilizando o modelo PFO para adsorção de POx em PVC. Experimentos realizados em pH 8,0 e 25 °C.**



Claramente, o ajuste de pseudo-primeira ordem não é a melhor opção para a descrição dos dados cinéticos, contudo excelentes correlações foram obtidas com o ajuste de pseudo-segunda ordem com  $R^2 > 0,999$  (Figura 78).

**Figura 78.** Ajuste linear dos dados da Figura 76 utilizando o modelo PSO para adsorção de POx em PVC. Experimentos realizados em pH 8,0 e 25 °C.



As constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ) obtidas nos respectivos ajustes lineares estão apresentadas na Tabela 11. Esses ajustes foram aplicados para os experimentos em função da concentração e para os experimentos em concentração constante com a variação de pH entre 4 e 9. Em função do pH, nenhuma diferença significativa no processo de adsorção é observada entre os pHs 4 e 8,5. Entre os pHs 8,5 e 9,0 há um ligeiro aumento decorrente da hidrólise mais expressiva do POx.

**Tabela 11. Constantes de pseudo-segunda ordem para adsorção de POx em PVC a 25 °C: efeito do aumento de concentração pH 8 e efeito em diferentes pHs utilizando 55 µM de POX.**

pH 8,0	PSO		PSO
[POx]	$k_2$	pH	$k_2$
(µM)	(M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	[POx] = 55 µM	(M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
13,8	2940 ± 30	4,0	347 ± 7
27,5	1099 ± 20	5,0	367 ± 5
41,3	472 ± 9	6,0	377 ± 4
55,0	382 ± 17	7,0	426 ± 1
82,5	201 ± 3	8,0	348 ± 2
110,0	144 ± 2	8,5	487 ± 8
137,5	149 ± 2	9,0	595 ± 7
165,0	112 ± 2		

A boa concordância entre os dados adquiridos neste trabalho e o modelo PSO demonstra que parâmetros simples podem ser aplicados para determinar a concentração de POx na solução a qualquer momento ( $t$ ) do processo de adsorção. Contudo, esse modelo é aparentemente insatisfatório para elaborar propostas de mecanismos de adsorção.

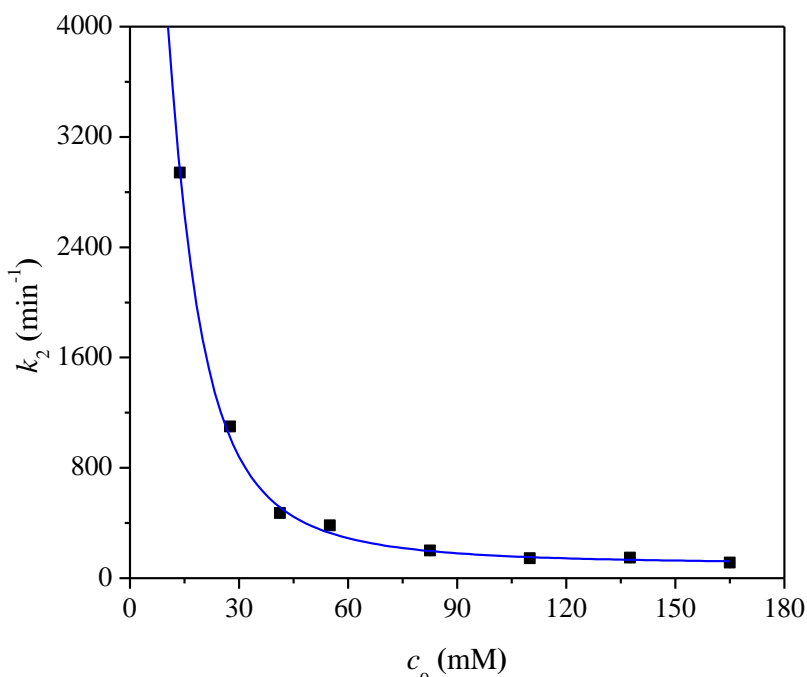
O modelo PSO mostra admirável eficiência para relacionar dados de sistemas distintos, sugerindo ser um modelo demasiadamente flexível,<sup>138,199</sup> ajustando diferentes cenários de adsorção e prováveis mecanismos.<sup>138,139</sup> Além disso, o modelo PSO não representa um processo cinético de segunda-ordem,<sup>138,144</sup> da mesma forma que sua aplicação não evidencia de processo de quimiossorção.<sup>139</sup>

A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem pode ser interpretada como um fator dependente do tempo (time-scaling factor), de modo que representa o tempo necessário para a adsorção alcançar o equilíbrio, sendo relativamente curto para constantes de velocidades altas e com concentrações de substrato mais baixas e, por outro lado, lento para constantes pequenas e concentrações elevadas de substrato.<sup>144,147</sup> Tal dependência com a concentração inicial é bem conhecida e já foi demonstrada em diversos trabalhos.<sup>141,200,201</sup> Nandi e colaboradores, por exemplo, observaram essa tendência em experimentos de adsorção dos corantes cristal de violeta e verde de malaquita em caolim.<sup>200</sup>

Intrigante, contudo, é que essa característica parece sugerir uma relação linear entre  $k_2$  e a concentração inicial de adsorbato, uma observação raramente feita.<sup>146</sup> Comumente, a situação é mais similar ao que observamos neste trabalho, onde as constantes de velocidade  $k_2$

em função do aumento da concentração de POx apresentam uma dependência hiperbólica decrescente (Figura 79); a linha de tendência é apenas um guia para facilitar a leitura do gráfico.

**Figura 79. Constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ) em função da concentração inicial de POx ( $c_0$ ) para o processo de adsorção em PVC como adsorvente em pH 8,0 a 25 °C.**

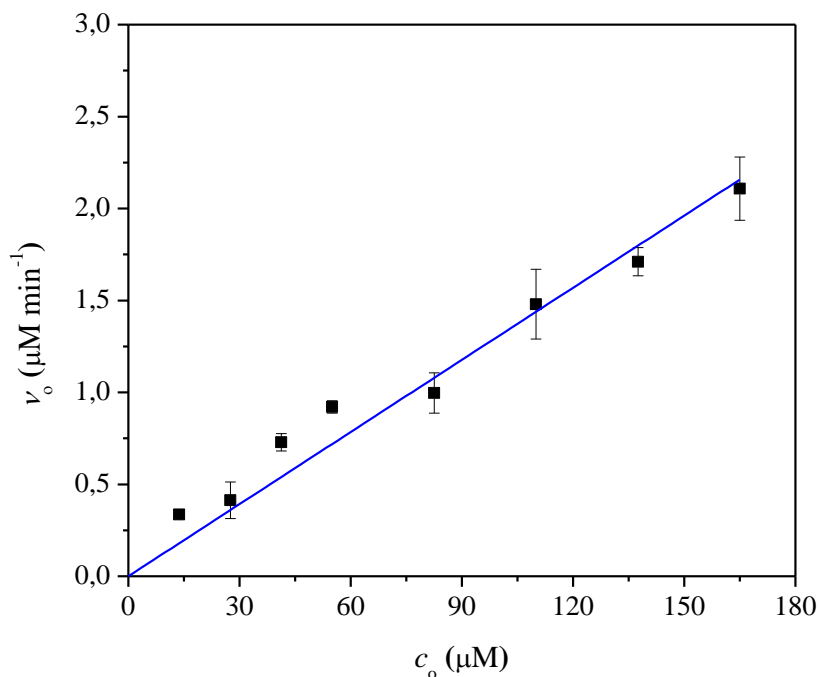


Interessante, a dependência observada para  $k_2$  na Figura 79 difere daquela apresentada para o efeito da concentração inicial de POx na velocidade inicial de adsorção ( $v_0 = \Delta c_t / \Delta t$ ), ou seja, o progresso da adsorção nos primeiros 5% do processo. Na Tabela 12, estão apresentados os dados de  $v_0$  em relação ao aumento da concentração de POx, o gráfico na Figura 80 mostra com clareza que há uma dependência linear entre  $v_0$  e a concentração inicial de substrato. O ajuste linear desses dados permite a obtenção de  $k_0$ , uma constante que está relacionada a uma constante de primeira-ordem, o valor de  $k_0$  é  $(1,31 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

**Tabela 12. Efeito do aumento de concentração de POx na constante de velocidade inicial utilizando PVC como adsorvente em pH 8 e 25 °C.**

[POx] ( $\mu\text{M}$ )	Velocidade inicial
	$v_0$ ( $\mu\text{M min}^{-1}$ )
13,8	$0,34 \pm 0,01$
27,5	$0,41 \pm 0,10$
41,3	$0,73 \pm 0,05$
55,0	$0,92 \pm 0,03$
82,5	$1,00 \pm 0,11$
110,0	$1,48 \pm 0,19$
137,5	$1,71 \pm 0,08$
165,0	$2,11 \pm 0,17$

**Figura 80. Velocidades iniciais de adsorção ( $v_0$ ) em função do aumento da concentração inicial de POx usando PVC como adsorvente em pH 8 e 25 °C.**





As dependências distintas entre as constantes de velocidade pelo modelo de PSO e as velocidades iniciais de adsorção ( $v_0$ ) *versus* a concentração inicial de adsorbato refletem uma relação com diferentes estágios da adsorção. Os valores de  $k_2$  são constantes de velocidade que contém efeitos de transporte dos coeficientes de difusão individuais microscópicos que são afetados por mudanças difusivas do adsorbato ao longo do progresso da adsorção. Essa hipótese concorda com evidências de estudos teóricos que demonstram uma correlação entre a difusão intrapartícula (DI) e o modelo de PSO.<sup>144,146</sup>

Por outro lado, as velocidades iniciais ( $v_0$ ) fornecem uma visão do primeiro estágio do processo de adsorção no qual a remoção do adsorbato é governada principalmente pela difusão no filme líquido na superfície. Esse sistema a difusão do adsorbato acontece através do filme líquido que envolve as paredes ou partículas do adsorbente.<sup>202</sup> Nesse caso a primeira etapa do processo de adsorção ocorre por meio de um filme de difusão que rege a etapa mais lenta da adsorção de PO<sub>x</sub> no PVC.

### 5.3.3. Regime de adsorção

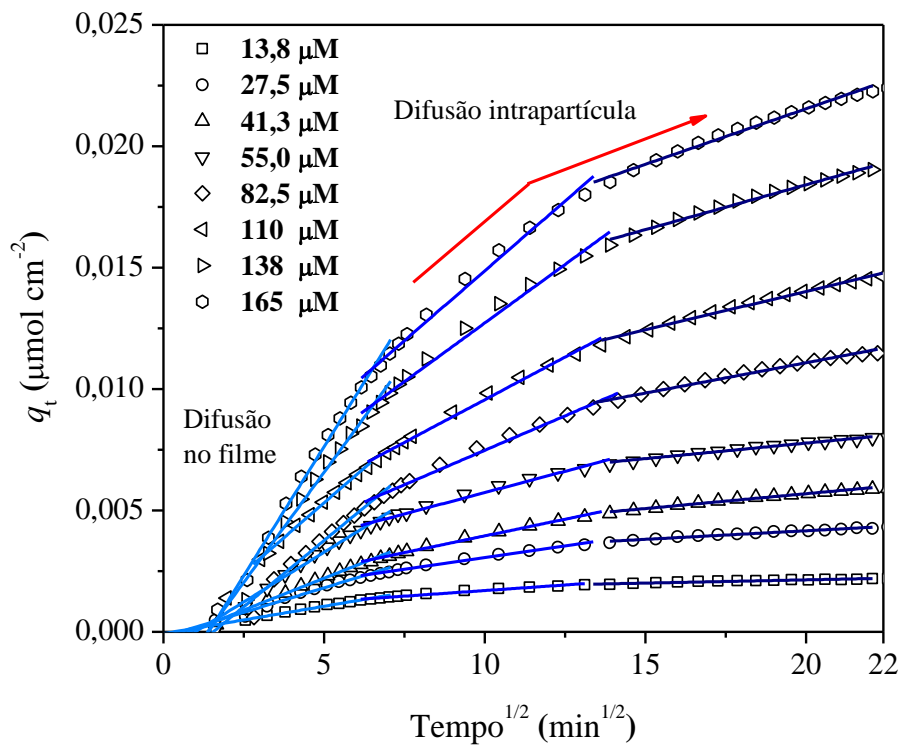
Diversos modelos de adsorção limitados por difusão tem sido descritos para avaliar o papel da difusão intrapartícula no mecanismo de adsorção.<sup>138,202</sup> O modelo de Weber Morris é o mais popular dada a sua simplicidade. Esse modelo requer uma proporcionalidade entre a quantidade adsorvida ( $q_t$ ) e a raiz quadrada do tempo ( $t^{1/2}$ ), uma relação que pode ser considerada como uma “desaceleração” da taxa de adsorção quando comparada com uma velocidade linear da adsorção.<sup>138,139</sup> Contudo, muito frequentemente essa análise fornece gráficos com multilinearidade, ou seja, porções com linearidades consecutivas, o que sugere diferentes etapas durante o processo de adsorção.<sup>112,125,139</sup> As etapas são consistentemente mais lentas com o progresso da adsorção como indicado pela diminuição dos valores de  $k_{TD}$ .

A Figura 81 apresenta o resultado da aplicação do modelo de Weber Morris para os dados experimentais da adsorção de PO<sub>x</sub> em PVC. O comportamento de multilinearidade observado é similar ao observado por Wu e colaboradores para a adsorção de diferentes bisfenóis em microplásticos de PVC. O gráfico de Weber Morris foi dividido por Wu *et al.* em três partes, em que o primeiro segmento corresponde a difusão do filme, o segundo segmento a difusão intrapartícula e o último segmento ao estágio de equilíbrio.<sup>112</sup>

No presente trabalho, nós seccionamos os estágios de adsorção em três até 500 min de progresso da adsorção. O primeiro estágio até 50 minutos reflete a difusão no filme líquido e

os outros dois estágios correspondem a difusão intrapartícula até 500 minutos quando o processo de adsorção finalmente se aproxima do estágio de equilíbrio.

**Figura 81. Correlações de Weber Morris para a adsorção de POx em PVC em pH 8,0 e 25 °C em diferentes concentrações de POx. As linhas sólidas são ajustes lineares de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 13 a seguir.**



**Tabela 13. Parâmetros do ajuste de Weber Morris para a adsorção de POx em PVC em pH 8,0 e 25 °C em diferentes concentrações iniciais de POx.**

	<b>0-7,1 min<sup>1/2</sup></b> <b>(0-50 min)</b>		<b>7,1-15,8 min<sup>1/2</sup></b> <b>(50-250 min)</b>		<b>15,8-22,4 min<sup>1/2</sup></b> <b>(250-500 min)</b>	
	<b>Weber-Morris model</b>					
<b>[POx]</b>	<b>10<sup>4</sup> k<sub>ID</sub></b>	<b>10<sup>4</sup> B</b>	<b>10<sup>4</sup> k<sub>ID</sub></b>	<b>10<sup>4</sup> B</b>	<b>10<sup>4</sup> k<sub>ID</sub></b>	<b>10<sup>4</sup> B</b>
<b>μM</b>	<b>μmol cm<sup>-2</sup></b> <b>min<sup>-1/2</sup></b>	<b>μmol cm<sup>-2</sup></b>	<b>μmol cm<sup>-2</sup></b> <b>min<sup>-1/2</sup></b>	<b>μmol cm<sup>-2</sup></b>	<b>μmol cm<sup>-2</sup></b> <b>min<sup>-1/2</sup></b>	<b>μmol cm<sup>-2</sup></b>
13,8	2,31±0,05	-0,9±0,2	0,80±0,03	9,2±0,3	0,26±0,01	16,3±0,2
27,5	4,17±0,12	-2,5±0,6	1,75±0,05	13,4±0,5	0,71±0,02	27,5±0,3
41,3	5,35±0,08	-4,5±0,4	2,55±0,05	14,5±0,5	1,22±0,02	32,4±0,4
55,0	8,90±0,18	-11,6±0,1	3,35±0,09	24,5±0,9	1,28±0,03	52,1±0,5
82,5	11,2±0,3	-18,1±2	5,26±0,1	23,5±1	2,40±0,04	62,7±0,8
110,0	12,3±0,2	-7,8±0,7	6,69±0,1	29,7±1	3,15±0,05	77,2±0,8
137,5	18,6±0,4	-26,7±2	9,02±0,2	39,1±2	3,70±0,06	110±1
165,0	21,6±0,3	-31,3±1	10,5±0,2	45,0±2	4,46±0,07	126±1

Comportamento semelhante ao obtido pela aplicação do modelo de Weber-Morris foi obtido com o modelo de Vermeulen, que também apresentou um comportamento de multilinearidade (Figura 82). Os coeficientes angulares e interceptos desses ajustes estão apresentados na Tabela 14. Os ajustes lineares fornecem interceptos consistentemente mais negativos com o progresso da adsorção. Esses valores igualados a expressão que define os interceptos,  $\ln(1 - (q/q_e))^2$ , provê os valores de  $q/q_e$  que variam de zero, 0,4 e 0,6 para cada um dos três estágios, respectivamente.

Figura 82. Correlações de Vermeulen para a adsorção de POX em PVC em pH 8,0 e 25 °C em diferentes concentrações de POx.

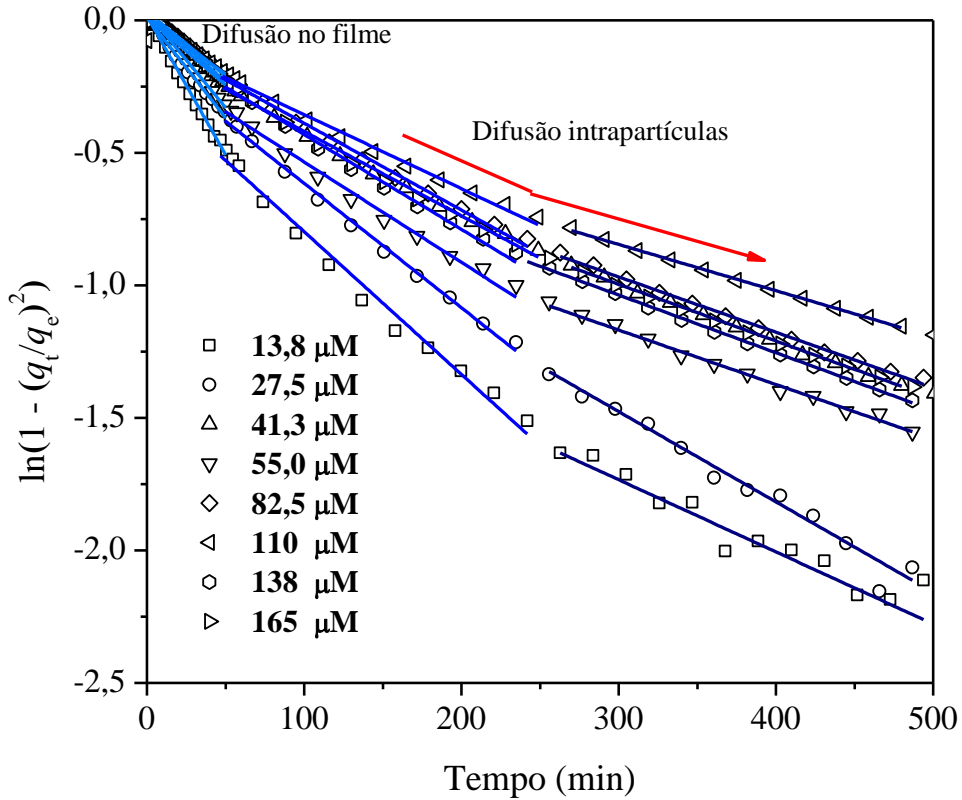


Tabela 14. Parâmetros do ajuste de Vermeulen para a adsorção de POX em PVC em pH 8,0 e 25 °C em diferentes concentrações iniciais de POx.

[POx] μM	(0-50 min)		(50-250 min)		(250-500 min)	
	$-10^3 m$ $\text{min}^{-1}$	intercepto	$-10^3 m$ $\text{min}^{-1}$	intercepto	$-10^3 m$ $\text{min}^{-1}$	intercepto
13,8	11,4±0,1	0,03±0,01	5,3±0,1	-0,28±0,02	2,7±0,1	-0,92±0,05
27,5	8,7±0,2	0,03±0,01	4,69±0,07	-0,16±0,01	3,0±0,1	-0,61±0,05
41,3	5,5±0,2	0,02±0,01	2,94±0,04	-0,15±0,01	2,14±0,02	-0,35±0,01
55,0	7,20±0,07	0,03±0,01	3,69±0,06	-0,17±0,01	2,04±0,03	-0,56±0,01
82,5	4,85±0,02	0,03±0,01	3,04±0,04	-0,10±0,01	2,09±0,02	-0,34±0,01
110,0	4,21±0,02	0,01±0,01	2,56±0,03	-0,12±0,01	1,75±0,01	-0,32±0,01
137,5	5,23±0,03	0,03±0,01	3,36±0,05	-0,11±0,01	2,16±0,01	-0,39±0,01
165,0	5,11±0,02	0,03±0,01	3,22±0,05	-0,11±0,01	2,09±0,01	-0,37±0,01

A análise de difusão intrapartícula tanto pelo método de Vermeulen quanto para o método de Weber Morris são consistentes com o modelo de adsorção-dessorção de Langmuir (LAD) proposto por Douven e colaboradores. O método aplicado por Douven fornece uma maneira simples e poderosa de distinguir o regime de adsorção do processo estudado.<sup>143</sup> A abordagem criada por ele pode ser considerada mais consistente do que os ajustes multilíneares, justamente por não se basear apenas em análises gráficas, mas também no significado físico-químico dos números adimensionais  $\sigma$ ,  $\Lambda$  e  $\varphi_a^2$ , que representam o módulo de saturação, o módulo de carregamento e o módulo de adsorção Thiele, respectivamente.<sup>143</sup>

Os respectivos números adimensionais estão apresentados na Tabela 15 a seguir para as diferentes concentrações iniciais ( $c_0$ ) de POx entre 13,8 e 168  $\mu\text{M}$ .

O módulo de saturação ( $\sigma$ ) foi calculado pela Equação 12 (vide introdução em *Modelo de Adsorção-Difusão de Langmuir*) pela razão entre a concentração inicial e a concentração no regime de Henry ( $c_H$ ). A concentração no limite entre a adsorção proporcional de Henry e a adsorção saturada utilizada nesse cálculo foi obtida pela isoterma de adsorção (Figura 75) que é dada por  $0,1/K_L$  ( $c_H = 12,3 \mu\text{M}$ ), ou seja, a concentração no equilíbrio ( $c_e$ ) necessária para causar uma diferença de 10 % entre os regimes de adsorção de Henry e de Langmuir. Os valores de  $\sigma$  calculados mostram que o processo de adsorção ocorre sob um regime de adsorção saturada ( $\sigma \gg 1$ ).

Os valores de módulo de carregamento ( $\Lambda$ ) em função da concentração de POx foram calculados utilizando a Equação 14, considerando o volume total de solução ( $V_s$ ) de  $20 \text{ cm}^3$ , o volume total de adsorvente ( $V_p$ ) e as quantidades adimensionais  $\alpha$  e  $\nu$ . Estimou-se o valor de  $\nu$  utilizando a seguinte relação dada pela Equação 25.

$$\nu = V_{\text{PORE}} / (K_L q_{\text{max}}) \quad \text{Equação 25.}$$

Para tal, considerou-se os parâmetros de ajuste da isoterma de Langmuir e o  $V_{\text{PORE}} = 5,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  descrito por Hasan *et al.*, que é equivalente  $V_{\text{P}}\alpha/S_{\text{area}} = 6,0 \times 10^{-4} \text{ cm}$ .<sup>203</sup> Neste ponto é importante ressaltar que  $\nu$  é uma razão entre as taxas de dessorção e adsorção ( $k_d/k_a$ ) e, como tal, o  $k_a$  é cerca de  $10^3$  vezes maior que  $k_d$ , para um valor de  $\nu$  de  $6,8 \times 10^{-4}$ .

O terceiro número adimensional analisado foi o módulo de Thiele ( $\varphi_a^2$ ), que foi estimado utilizando a Equação 13. O módulo de Thiele pode ser pensado como a razão entre o tempo de difusão e o tempo de adsorção característico que é proporcional a  $l^2/D$  e  $1/k_{\text{int}}$ , respectivamente, e indica se a cinética de adsorção é limitada pela adsorção em si (a última etapa na sorção) ou

pela difusão.<sup>143</sup> O  $k_{\text{int}}$  é uma constante de velocidade intrínseca para a adsorção, tendo sido padronizada em  $600 \text{ min}^{-1}$ , como feito por Douven *et al.* Esse valor é aproximadamente cinco vezes maior que o  $k_a$ , o que é de certo modo esperado para uma cinética em que o regime de adsorção é controlado por difusão.<sup>143</sup>

Para obter os valores do módulo de Thiele são necessários os valores de comprimento de difusão ( $l$ ) e de coeficiente de difusão ( $D$ ). Para contornar a necessidade em estimar tais valores, aplicou-se o modelo de Vermeulen em sua forma linearizada, permitindo determinar graficamente a inclinação  $m = -D_e\pi^2/l^2$  na primeira etapa do processo de adsorção.<sup>138</sup> A determinação de  $m$  e os valores de  $v$  e  $k_{\text{int}}$  permitiram obter  $\varphi_a^2$  conforme a Equação 26, adaptada da Equação 13.

$$\varphi_a^2 = \frac{l^2 k_{\text{int}}}{D} = -\frac{v\pi^2 k_{\text{int}}}{m} \quad \text{Equação 26.}$$

Em síntese, para a adsorção do POx por PVC em diferentes concentrações iniciais ( $c_0$ ) de  $13,8 - 165 \mu\text{M}$ , obteve-se os números adimensionais entre  $\sigma > 1$  (1-13),  $\Lambda \ll 1$  (0,0032-0,021) e  $\varphi_a^2 \gg 1$  (315-792) (Tabela 15). Os valores elevados do módulo de Thiele  $\varphi_a^2$  revelam que a adsorção do POx em PVC nas condições experimentais utilizadas estão submetidas a um regime de difusão e nesse regime a difusão das moléculas da superfície externa do PVC em direção ao seu interior limitam a velocidade de adsorção em todas as concentrações.<sup>143</sup>

O comportamento cinético de PSO é consistente com os pequenos valores de  $\Lambda$  e com o número de sítios no adsorvente disponíveis para interagir com o adsorbato. Uma situação oposta,  $\Lambda \gg 1$ , seria observada somente se um excesso de sítios adsorventes estivessem disponíveis, fornecendo locais suficientemente capazes de ligar todo o adsorbato próximo a superfície. Esse processo de adsorção é conhecido como regime de superfície e apresenta um perfil de pseudo-primeira ordem.<sup>143</sup>

**Tabela 15. Efeito do aumento da concentração de POx na adsorção usando PVC como adsorvente em pH 8,0 e 25 °C sob o olhar da análise LAD.**

[POx] ( $\mu\text{M}$ )	Análise LAD		
	$\sigma$	$\Lambda$	$\varphi_a^2$
13,8	1,1	0,0215	355
27,5	2,2	0,0141	465
41,3	3,4	0,0105	732
55,0	4,5	0,0083	562
82,5	6,7	0,0059	834
110,0	9,0	0,0046	961
137,5	11,2	0,0037	774
165,0	13,5	0,0032	792

#### 5.3.4. Mecanismo de adsorção

Um dos fatos que chama atenção na adsorção do POx em PVC é a desaceleração da adsorção em função do progresso da adsorção e o aumento da concentração inicial de adsorvato. A disponibilidade do substrato diminui com o progresso da adsorção e períodos mais longos são necessários para o adsorvato difundir para regiões mais remotas do adsorvente.<sup>139</sup>

O processo de adsorção parece depender de mais de um coeficiente de difusão individual microscópico, dependendo da mudança contínua nas difusividades do adsorvato ao longo do progresso da adsorção e até que o equilíbrio seja alcançado. Essa característica é consistente com o comportamento multilinear nos ajustes de Weber Morris e de Vermeulen ao longo do tempo, permitindo a divisão em três estágios de adsorção até 500 minutos, Figura 81 e Figura 82, respectivamente.

No primeiro estágio, a adsorção é regida pela difusão de POx no filme líquido na superfície do PVC, esse filme pode ocorrer, inclusive, na superfície de sistemas em que as soluções são bombeadas eficientemente, sendo responsável em certos casos por mais de 50 % do fluxo de massa na solução, em um processo conhecido como modelo hidrodinâmico de adsorção.<sup>204</sup>

Nos estágios subsequentes, ocorre a difusão intrapartícula, onde as moléculas de POx dos sítios mais acessíveis são encaminhadas para os menos acessíveis. Esse estágio controla o processo de adsorção em um regime cinético quase em estado estacionário. Nesse caso, a difusão intrapartícula é a limitadora da velocidade de reação como observado em diversos sistemas de adsorção.<sup>205,206</sup> Com isso, a diminuição das inclinações nos diferentes estágios nos

ajustes lineares de Weber Morris e Vermeulen (Tabela 13 e Tabela 14, respectivamente) decorrem de uma diminuição nos coeficientes de difusão à medida que as moléculas adsorvidas pelos sítios mais internos impedem a admissão de novas moléculas. O gráfico de ajuste de Vermeulen mostra que isso deve acontecer nos três estágios para valores de  $q_t/q_e$  de zero, 0,4, e 0,6, respectivamente.

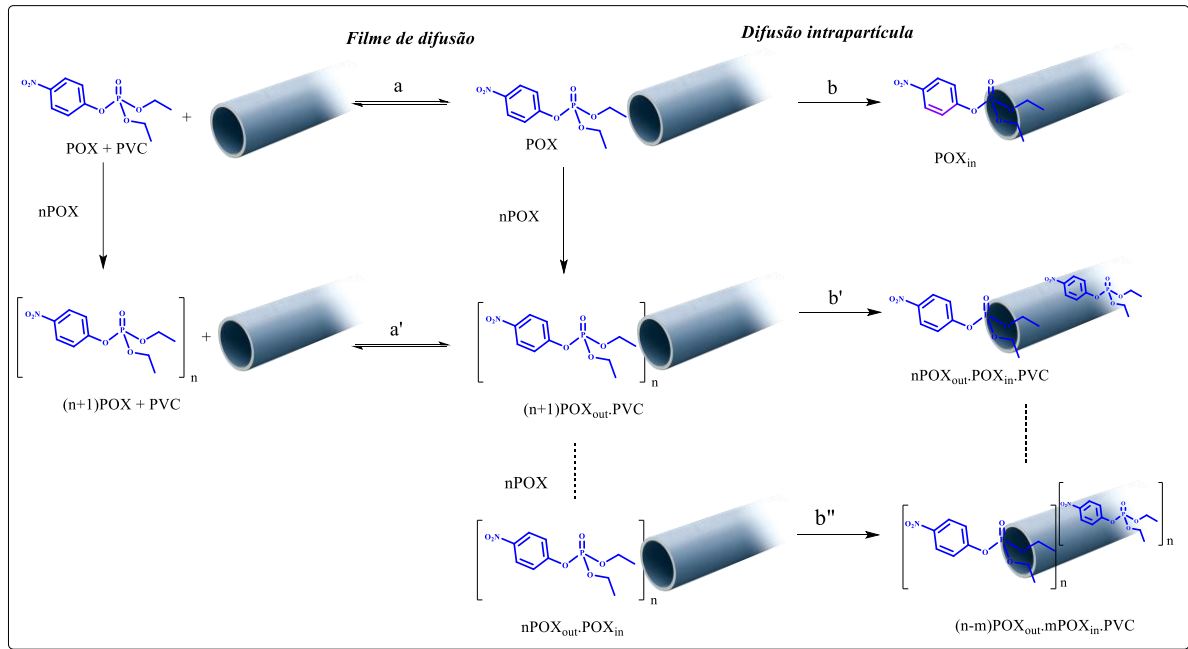
Além disso, considerando que esses estágios são os únicos presentes no processo de adsorção de soluções sob uma agitação eficiente, o comportamento hiperbólico descendente de  $k_2$  em função da concentração inicial de POx é consistente com um processo cinético dependente do acesso do adsorbato às partes mais internas do material. Como a superfície externa, apresenta microambientes para a interação com o adsorbato e para a formação do filme líquido, a interação do adsorbato depende fortemente da área de superfície disponível para a troca de moléculas com o solvente e disponibilidade de sítios nos poros.<sup>137</sup> Isso ocorre independentemente do número de moléculas presentes no filme líquido ou em qualquer outro tipo de agregação na superfície.

O mecanismo proposto na Figura 83 está de acordo com cenários mencionados acima. Quando a concentração de POx é aumentada e a adsorção avança na direção  $a' \rightarrow b' \rightarrow b'' \rightarrow \dots$ , a difusão do filme líquido para os sítios internos é desacelerada.

A medida que concentração de POx se aproxima de zero (caminho  $a \rightarrow b$ ), a adsorção em locais mais internos é limitada apenas pela difusão intrapartícula sem o efeito de congestionamento na entrada dos poros, de modo que o comportamento cinético se aproxima de um perfil de pseudo-primeira ordem.<sup>143</sup>



**Figura 83. Remoção de POx por PVC, em diferentes cenários de adsorção em baixas e altas concentrações.** O substrato é difundido do volume total da solução para a superfície do material – filme de difusão, e então a difusão intrapartícula ocorre em um processo contínuo.



### 5.3.5. Determinação dos coeficientes de difusão

Visto que a adsorção de POx no PVC ocorre por um processo de difusão, estimou-se a difusão efetiva  $D_e$  pela Equação 15 como descrito por Douven *et al.* para um processo em que  $\varphi_a^2 \gg 1$ .<sup>143</sup>

Como a parede do tubo de PVC não é isotrópica, um comprimento de difusão ( $l$ ) de aproximadamente 0,025 cm foi calculado pela Equação 27 considerando um valor de  $\varphi_a^2 \sim 600$ ,  $k_{int} \sim 600$  e sabendo que a ordem de magnitude de  $D$  dá-se em torno de  $\sim 6,10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/min. O valor de  $D$  foi calculado por  $D = D_e/\nu$ , em que  $D_e$  foi obtido das correlações feitas por Dole *et al.* para a difusão de diferentes moléculas orgânicas apolares em PVC.<sup>136</sup>

$$l = \sqrt{\frac{\varphi_a^2 \cdot D}{k_{int}}} \quad \text{Equação 27.}$$

Os tempos de meia-vida adimensionais ( $\bar{t}_{1/2}$ ) foram interpolados a partir dos valores de  $\sigma$  e  $\Lambda$  tal qual cedidos por Douven *et al.* (consultar a Tabela SI-1 em Douven *et al.*).<sup>143</sup> Finalmente, os valores de  $D_e$  puderam ser determinados usando o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ), que

foi estimado utilizando a equação clássica de tempo de meia-vida para uma reação de segunda ordem,  $t_{1/2} = 1/(k_2 \cdot c_0)$ .

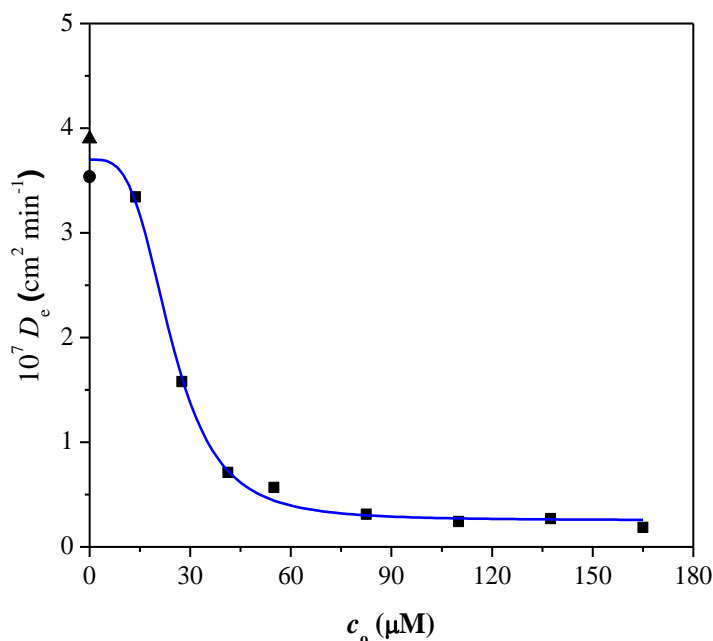
Os valores de  $D_e$ , são dependentes de  $k_0$  e correspondem a situação em que a adsorção de POx é conduzida essencialmente por difusão no filme líquido, uma condição que vale para concentrações diluídas de adsorbato em que  $\sigma \ll 1$ . Aplicando a Equação 14 para estimar  $\Lambda$  na condição em que  $\sigma \ll 1$ , a terceira porção da equação se iguala a 1 e  $\Lambda$  fica dependente de  $(V_p/V_s) \cdot (\alpha/\nu)$ , rendendo um valor de  $\Lambda = 0,0457$ . Da interpolação com esses valores obtemos  $\bar{t}_{1/2} = 2,93 \times 10^{-2}$  e o  $D_e$  correspondente de  $3,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ . Esse valor concorda com o obtido por Dole *et al.* com um  $D_e$  de  $3,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$  a 25 °C,<sup>136</sup> este por sua vez foi estimado por interpolação usando uma energia de ativação de 115 kJ/mol para um  $D_e$  medido à 40 °C para moléculas com pesos moleculares crescentes adsorvidas em PVC.<sup>136</sup>

Os valores de  $D_e$  calculados decrescem exponencialmente à medida que há um aumento da concentração inicial de POx (Figura 84). Os valores de  $D_e$  resultam em menores valores de  $k_2$  (vide Figura 79) e de  $\bar{t}_{1/2}$  (Tabela 16) que foram obtidos utilizando os números adimensionais  $\sigma$  e  $\Lambda$  (Tabela 16). Esse comportamento é consistente com um regime de estado estacionário em que a adsorção do adsorbato está sob o controle da admissão de novas moléculas na parte mais interna da estrutura de poros que dão acesso aos sítios de sorção (caminho a' → b' → b'' → ...na Figura 83).

**Tabela 16. Tempo de meia-vida adimensional ( $\bar{t}_{1/2}$ ) de acordo com  $\sigma$  e  $\Lambda$  na Tabela 12, e coeficientes de difusão para a adsorção de POx usando PVC em pH 8 e à 25 °C em diferentes concentrações iniciais de POx.**

[POx] μM	$\sigma$	$\Lambda$	$10^3 \bar{t}_{1/2}$ $\phi_a^2 \gg 1$	$10^8 D_e$ $\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$
13,8	1,1	0,0215	13,0	33,4
27,5	2,2	0,0141	8,21	15,8
41,3	3,4	0,0105	5,73	7,10
55,0	4,5	0,0083	4,25	5,68
82,5	6,7	0,0059	2,95	3,11
110,0	9,0	0,0046	2,39	2,41
137,5	11,2	0,0037	2,08	2,71
165,0	13,5	0,0032	1,58	1,86

**Figura 84. Coeficiente de difusão efetiva ( $D_e$ ) em função da concentração inicial de POx na adsorção do mesmo pelo PVC.** Experimentos realizados em pH 8 e a 25 °C, os valores de  $D_e$  foram estimados pelas constantes de velocidade  $k_o$  (▲) e  $k_2$  (■). O símbolo (●) mostra o valor de  $D_e$  da literatura.

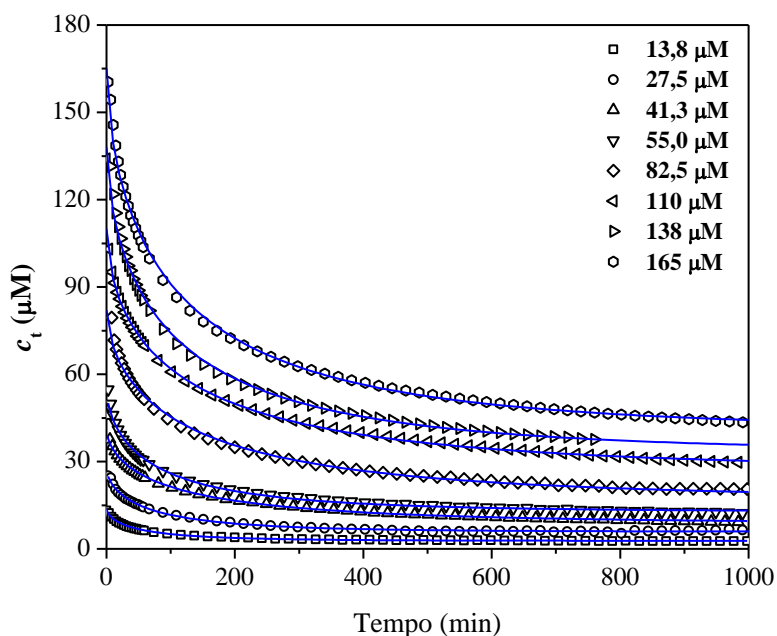


É importante observar que, de modo semelhante a  $k_2$  (Figura 79), os valores de  $D_e$  determinados acima são parâmetros que representam uma mistura de constantes de microdifusão. Isso ocorre porque deve existir uma dependência temporal por causa da heterogeneidade inerente a estrutura porosa e a variação de microambientes de difusão à medida que ocorre a ocupação progressiva dos sítios de ligação na estrutura do material.<sup>148</sup>

A dependência temporal de  $D_e$  na adsorção de POx em PVC foi explorada utilizando o modelo Fractal de Vermeulen - FVER (Equação 10) para as diferentes concentrações iniciais de POx (Figura 85).<sup>148</sup> Esse modelo inclui o parâmetro de heterogeneidade ( $h$ ) ao modelo clássico de Vermeulen para descrever a heterogeneidade porosimétrica no adsorvente.<sup>149</sup> O modelo FVER se encaixa muito bem aos dados experimentais com correlações em que  $R^2 > 0,993$  ao longo de todo o tempo de experimento proporcionando um coeficiente fractal de difusão médio ( $D_f$ ) de  $(8,4 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-0,6}$  de 41,3 até 165  $\mu\text{M}$  POx e um  $h$  de  $0,41 \pm 0,03$  (Tabela 17). A magnitude do parâmetro de heterogeneidade é consistente com a ampla

distribuição de poros encontrada na maioria dos materiais de PVC, sabendo que quanto maiores os valores de  $h$  mais heterogêneo é o material.<sup>207</sup>

**Figura 85. Cinéticas de adsorção de POx usando PVC como adsorvente em pH 8 e a 25 °C em diferentes concentrações iniciais.** As concentrações de POx na solução ( $c_t$ ) função do tempo estão apresentadas em símbolos distintos para cada  $c_0$ . As linhas sólidas em azul são ajustes não-lineares de acordo com o modelo de FVER, parâmetros descritos na Tabela 17.



**Tabela 17. Efeito do aumento da concentração de POx na adsorção em PVC nos parâmetros cinéticos de FVER.** Experimentos realizados em pH 8,0 e 25 °C.

[POx] (µM)	FVER	
	$10^6 D_f$ $\text{cm}^2 \text{min}^{-(1-h)}$	$h$
13,8	$11 \pm 0,4$	0,38
27,5	$9,2 \pm 0,2$	0,38
41,3	$8,4 \pm 0,2$	0,43
55,0	$8,4 \pm 0,3$	0,43
82,5	$8,3 \pm 0,2$	0,37
110,0	$8,4 \pm 0,2$	0,46
137,5	$8,3 \pm 0,1$	0,42
165,0	$8,3 \pm 0,1$	0,42

Os dados experimentais apresentados mostram como a utilização de materiais de PVC podem ser uma excelente alternativa como adsorvente para organofosforados. Organofosforados, principalmente, triésteres de fosfato são utilizados na agricultura como pesticidas. O paraoxon etílico foi utilizado nesse trabalho como uma molécula modelo para estudar esse cenário de adsorção.

Os dados experimentais mostraram que a eficiência de adsorção de POx pelo PVC é mantida em diferentes concentrações e mesmo com alterações de pH. Os estudos cinéticos demonstraram que a aplicação de modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem não são suficientes para determinar o mecanismo de adsorção. E aplicação de modelos como o Weber-Morris e de Vermeulen foram consistentes com a difusão intrapartícula, enquanto o modelo FVER foi competente para descrever todo o andamento do progresso de adsorção ao longo do tempo. Além disso, o uso da análise LAD foi consistente com um regime de adsorção. O mecanismo de adsorção ocorre em etapas, inicialmente com adsorção no filme líquido, seguido pela difusão intrapartícula. Espera-se que esses estudos cinéticos sirvam de modelo para outras moléculas, materiais e condições (concentração de sais, etc) com o objetivo de se cunhar uma visão global do processo de remoção de compostos orgânicos por plásticos.

## 6. Conclusões

Este trabalho apresentou duas formas distintas para o controle ou remediação de organofosforados, por reação de hidrólise *via* materiais porosos de sílica e por adsorção em PVC.

### 6.1. Estudo cinético da reação de hidrólise de organofosforados por sílicas porosas

Tanto os materiais de sílica MCM-41, SBA-15 e SiO<sub>2</sub> são igualmente capazes de catalisar a hidrólise de ésteres de fosfato, apresentando a mesma faixa de velocidade inicial na reação de hidrólise do BDNPP; seis vezes mais rápida que a hidrólise espontânea. No reuso os três materiais demonstram fatores catalíticos entre 10<sup>2</sup> e 10<sup>3</sup>, aumento ocasionado pela hidratação e hidroxilação da superfície.

Os experimentos de uso/reuso indicaram que o primeiro uso é crucial para a formação de um microambiente favorável a hidrólise do BDNPP. Além disso, o experimento de reuso seco indica que a hidroxilação é reversível, afetando a catálise da hidrólise do diéster proporcionalmente. As reações de hidrólise do BNPP e pNPP demonstraram que os materiais apresentam excelentes atividades mesmo para substratos pouco ativados.

Os experimentos em função do pH e de efeito isotópico do solvente permitiram propor um mecanismo para a catálise. Em que os diésteres são hidrolisados por um mecanismo ácido-base geral sob a influência de grupos silanóis e silóxido. Além disso, a difusão dos produtos de reação não interfere na velocidade da reação.

### 6.2. Síntese de SBA-15 aminofuncionalizada e coordenada com íons lantanídeos e sua aplicação como catalisador na hidrólise de BDNPP

Nessa seção foram sintetizados materiais do tipo SBA-15, que foram funcionalizados e coordenados com íons La(III) e Ce(III). As caracterizações desses materiais mostraram a obtenção de uma estrutura ordenada e com elevadas áreas superficiais, com distribuição homogênea dos grupos na superfície dos materiais.

Os materiais foram testados na hidrólise do diéster BDNPP. A SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub>, SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>1,5</sub> e SBA-NH<sub>2</sub>Ce<sub>0,6</sub> demonstraram a boa aplicabilidade dos íons lantanídeos nas reações, com fatores catalíticos entre 6 e 14 vezes na etapa lenta e entre 66 e 98 na etapa rápida em relação a hidrólise espontânea. Os resultados obtidos pelos materiais na etapa rápida da

reação indicam que a formação de microambientes que facilitam a hidrólise do BDNPP também ocorre nos materiais funcionalizados. Embora as sílicas puras apresentem boas atividades catalíticas, o ganho de estabilidade estrutural promovido pelos grupos orgânicos e íons lantanídeos estão fortemente aliados aos fatores catalíticos.

O perfil cinético em função pH tanto da SBA-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> apresentam um ganho de atividade importante na porção ácida do perfil, e a SBA-NH<sub>2</sub>La<sub>0,5</sub> apresenta boa atividade catalítica por três ciclos de uso e reuso, mesmo em condições de estresse térmico.

### *6.3. Estudo cinético da adsorção de etil paraoxon (POx) em tubo de PVC*

A utilização de diversos modelos cinéticos permitiu a proposição de um mecanismo de adsorção. O modelo cinético fenomenológico que melhor descreveu os dados de adsorção foi o modelo de pseudo-segunda ordem, que apresentou uma dependência hiperbólica em função da concentração de POx. Tal perfil divergiu do obtido para  $v_0$ , que apresentou uma dependência linear com a concentração inicial de POx, consistente com difusão no filme líquido.

Os comportamentos de multilinearidade ao aplicar os modelos de Vermeulen e de Weber-Morris indicaram que efeitos de difusão afetam a velocidade do processo de adsorção e é consistente com etapas distintas de difusão em filme líquido e difusão intrapartícula. Esse comportamento está em concordância com o obtido pela análise LAD, indicando que a adsorção de POx no PVC segue um regime de adsorção em que  $\phi_a^2 \gg 1$ . O mecanismo da adsorção de POx passa, portanto, pela formação do filme de difusão seguido da difusão intrapartícula em direção ao equilíbrio de adsorção.

A análise LAD também permitiu estimar o coeficiente de difusão, e os valores de  $D_e$  apresentaram uma dependência exponencial descendente em relação a concentração inicial de POx em concordância com o comportamento de  $k_2$ . E o modelo FVER apresentou uma boa correlação com os dados cinéticos em todo o tempo do processo.

Os tratamentos cinéticos permitiram obter o máximo de informações possíveis sobre o processo de adsorção de POx, que podem ser extrapolados para outros organofosforados que são utilizados na agricultura. O comportamento cinético em concentrações e pHs diferentes permite uma visão mais clara dos comportamentos em condições ambientais.

## 7. Referências Bibliográficas

- (1) Bauer, K. N.; Tee, H. T.; Velencoso, M. M.; Wurm, F. R. Main-chain poly (phosphoester)s: History, syntheses, degradation, bio-and flame-retardant applications. **2017**, *73*, 61–122.
- (2) ANVISA. *Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em alimentos- PARA*; ANVISA, Org.; Brasília, **2019**.
- (3) Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Machado, V. G.; Nome, F. A química dos ésteres de fosfato. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 745–753.
- (4) Schroeder, G. K.; Lad, C.; Wyman, P.; Williams, N. H.; Wolfenden, R. The time required for water attack at the phosphorus atom of simple phosphodiesteres and of DNA. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103* (11), 4052–4055. <https://doi.org/10.1073/pnas.0510879103>.
- (5) Bombardi, L. M. Agrotóxicos: uma arma silenciosa contra os direitos humanos. **2013**, N° Vi.
- (6) McCoy, T. In agricultural giant Brazil, a growing hazard: The illegal trade in pesticides - The Washington Post [https://www.washingtonpost.com/world/the\\_americas/in-agricultural-giant-brazil-a-new-and-growing-hazard-the-illegal-trade-in-pesticides/2020/02/09/2c0b2f2e-30b3-11ea-a053-dc6d944ba776\\_story.html](https://www.washingtonpost.com/world/the_americas/in-agricultural-giant-brazil-a-new-and-growing-hazard-the-illegal-trade-in-pesticides/2020/02/09/2c0b2f2e-30b3-11ea-a053-dc6d944ba776_story.html) (accessed nov 20, **2020**).
- (7) Mais de 3 toneladas de agrotóxicos contrabandeados são apreendidas em Ariquemes, RO | Rondônia | G1 <https://g1.globo.com/ro/rondonia/noticia/2020/03/13/mais-de-3-toneladas-de-agrotoxicos-contrabandeados-sao-apreendidas-em-ariquemes-ro.ghtml> (accessed nov 20, **2020**).
- (8) Rigotto, R. M.; Rocha, M. M. Pesticide use in Brazil and problems for public health. *Cad. Saude Publica* **2014**, *30* (7), 3. <https://doi.org/10.1590/0102-311XPE020714>.
- (9) Mangas, I.; Vilanova, E.; Estevez, J.; Franca, T. C. C. Neurotoxic Effects Associated with Current Uses of Organophosphorus Compounds. *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, *27* (5), 809–825. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160084>.
- (10) Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Relatório das Análises de Amostras de Monitoradas no período de 2013 a 2015*; **2016**.
- (11) Albuquerque, A. F.; Ribeiro, J. S.; Kummrow, F.; Nogueira, A. J. A.; Montagner, C. C.; Umbuzeiro, G. A. Pesticides in Brazilian freshwaters: A critical review. *Environ. Sci. Process. Impacts*



**2016**, 18 (7), 779–787. <https://doi.org/10.1039/c6em00268d>.

(12) Macalady, D. L.; Wolfe, N. L. New Perspectives on the Hydrolytic Degradation of the Organophosphorothioate Insecticide Chlorpyrifos. *J. Agric. Food Chem.* **1983**, 31 (6), 1139–1147. <https://doi.org/10.1021/jf00120a003>.

(13) Mitić, N.; Smith, S. J.; Neves, A.; Guddat, L. W.; Gahan, L. R.; Schenk, G. The catalytic mechanisms of binuclear metallohydrolases. *Chem. Rev.* **2006**, 106 (8), 3338–3363. <https://doi.org/10.1021/cr050318f>.

(14) Kirby, A. J.; Mora, J. R.; Nome, F. New light on phosphate transfer from triesters. *Biochim. Biophys. Acta - Proteins Proteomics* **2013**, 1834 (1), 454–463. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2012.04.010>.

(15) Komiyama, M.; Takeda, N.; Shigekawa, H. Hydrolysis of DNA and RNA by lanthanide ions: Mechanistic studies leading to new applications. *Chem. Commun.* **1999**, N° 16, 1443–1451. <https://doi.org/10.1039/a901621j>.

(16) Zhao, M.; Zhao, C.; Jiang, X. Q.; Ji, L. N.; Mao, Z. W. Rapid hydrolysis of phosphate ester promoted by Ce(IV) conjugating with a  $\beta$ -cyclodextrin monomer and dimer. *Dalt. Trans.* **2012**, 41 (15), 4469–4476. <https://doi.org/10.1039/c2dt00003b>.

(17) Brandao, T. A. S.; Hengge, A. C.; Johnson, S. J. Insights into the Reaction of Protein-tyrosine Phosphatase 1B CRYSTAL STRUCTURES FOR TRANSITION STATE ANALOGS OF BOTH CATALYTIC STEPS. *J. Biol. Chem.* **2010**, 285 (21), 15874–15883. <https://doi.org/10.1074/jbc.M109.066951>.

(18) Nothling, M. D.; Xiao, Z.; Bhaskaran, A.; Blyth, M. T.; Bennett, C. W.; Coote, M. L.; Connal, L. A. Synthetic Catalysts Inspired by Hydrolytic Enzymes. *ACS Catal.* **2019**, 9 (1), 168–187. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03326>.

(19) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froba, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chemie-International Ed.* **2006**, 45 (20), 3216–3251. <https://doi.org/10.1002/anie.200503075>.

(20) Croissant, J. G.; Fatieiev, Y.; Almalik, A.; Khashab, N. M. Mesoporous Silica and Organosilica Nanoparticles : Physical Chemistry , Biosafety , Delivery Strategies , and Biomedical Applications. **2017**, 1700831, 1–75. <https://doi.org/10.1002/adhm.201700831>.

- (21) Costa, J. A. S.; de Jesus, R. A.; Santos, D. O.; Mano, J. F.; Romão, L. P. C.; Paranhos, C. M. Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *291* (July 2019), 109698. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109698>.
- (22) Piovezan, C.; Jovito, R.; Bortoluzzi, A. J.; Terenzi, H.; Fischer, F. L.; Severino, P. C.; Pich, C. T.; Azzolini, G. G.; Peralta, R. A.; Rossi, L. M.; et al. Heterodinuclear (FeZnII)-Zn-III-Bioinspired Complex Supported on 3-Aminopropyl Silica. Efficient Hydrolysis of Phosphate Diester Bonds. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (6), 2580–2582. <https://doi.org/10.1021/ic902489j>.
- (23) Mathew, D.; Thomas, B.; Devaky, K. S. Design, synthesis and characterization of enzyme-analogue-built polymer catalysts as artificial hydrolases. *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.* **2019**, *47* (1), 1149–1172. <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1576703>.
- (24) Amaya Vargas, C. A.; dos Santos, J. I.; Nascentes, C. C.; Denadai, Â. M. L. L.; Araujo, M. H.; Brandão, T. A. S. Phosphate ester cleavage by a positively charged porous silica adorned with lanthanum III). *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *268* (April), 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.022>.
- (25) Breger, J. C.; Ancona, M. G.; Walper, S. A.; Oh, E.; Susumu, K.; Stewart, M. H.; Deschamps, J. R.; Medintz, I. L. Understanding How Nanoparticle Attachment Enhances Phosphotriesterase Kinetic Efficiency. *ACS Nano* **2015**, *9* (8), 8491–8503. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03459>.
- (26) Chin, J. La(III)-Hydrogen Peroxide Cooperativity in Phosphate Diester Cleavage: A Mechanistic Study. **1995**, *04*, 8582–8585.
- (27) Longhinotti, E.; Domingos, J. B.; Da Silva, P. L. F.; Szpoganicz, B.; Nome, F. Bis(2,4-dinitrophenyl) phosphate hydrolysis mediated by lanthanide ions. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18* (2), 167–172. <https://doi.org/10.1002/poc.868>.
- (28) Brandão, T. A. da S. Desenvolvimento De Novos Catalisadores, Modelos Não-Miméticos E Fosfatases E Relações Lineares De Energia-Livre. Tese, Universidade Federal de Santa Catarina, **2007**.
- (29) Bahia, S. B. B. B.; Vargas, C. A. A.; Denadai, A. M. L.; Araujo, M. H.; Moraes, A. H.; Brandão, T. A. S. Efficient Catalysis of Phosphate Ester Hydrolysis by Bare Silica. *J. Phys. Chem. C* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04854>.
- (30) Vargas, C. A. A. Development of Heterogeneous Catalysts Based on Porous Silica Material and

Lanthanide Ions for the Hydrolysis of Phosphodiesterases, Tese, Universidade Federal de Minas Gerais, **2019**.

- (31) Volynskii, A. L.; Loginov, V. S.; Plate, N. A.; Bakeyev, N. F. The adsorption properties of polyvinyl chloride (PVC), polycapramide (PCA) and polyvinyl alcohol (PVAL) deformed in adsorption-promoting media. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1981**, *23* (4), 902–907. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(81\)90475-5](https://doi.org/10.1016/0032-3950(81)90475-5).
- (32) Machado, V. G.; Nome, F. Compostos fosfatados ricos em energia. *Quím Nova.* **1999**, *22* (3), 351–357. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000300013>.
- (33) Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Gageiro, V.; Nome, F. A Química dos ésteres de fosfato. *Quim. Nova.* **2003**, *26* (5), 745–753. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000500019>.
- (34) Kirby, A. J.; Younas, M. The reactivity of phosphate esters. Reactions of diesters with nucleophiles. *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* **1970**, 1165. <https://doi.org/10.1039/j29700001165>.
- (35) Kirby, A. J.; Varvoglis, A. G. The Reactivity of Phosphate Esters. Monoester Hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (2), 415–423. <https://doi.org/10.1021/ja00978a044>.
- (36) Grzyska, P. K.; Czyryca, P. G.; Purcell, J.; Hengge, A. C. Transition State Differences in Hydrolysis Reactions of Alkyl versus Aryl Phosphate Monoester Monoanions. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (43), 13106–13111. <https://doi.org/10.1021/ja036571j>.
- (37) Westheimer, F. H. Why nature chose phosphates. *Science (80- )*. **1987**, *235* (4793), 1173–1178. <https://doi.org/10.1126/science.2434996>.
- (38) Pundir, C. S.; Chauhan, N. Acetylcholinesterase inhibition-based biosensors for pesticide determination: A review. *Anal. Biochem.* **2012**, *429* (1), 19–31. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2012.06.025>.
- (39) Szinicz, L. History of chemical and biological warfare agents. *Toxicology* **2005**, *214* (3), 167–181. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2005.06.011>.
- (40) Hiep Nguyen, H.; Kim, M. An Overview of Techniques in Enzyme Immobilization. *Appl. Sci. Converg. Technol* **2017**, *26* (6), 157–163. <https://doi.org/10.5757/ASCT.2017.26.6.157>.
- (41) Lassila, J. K.; Zalatan, J. G.; Herschlag, D. Biological Phosphoryl-Transfer Reactions: Understanding Mechanism and Catalysis. *Annu. Rev. Biochem. Vol 80* **2011**, *80*, 669–702. <https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-060409-092741>.

- (42) Kirby, A. J.; Souza, B. S.; Nome, F. Structure and reactivity of phosphate diesters . Dependence on the nonleaving group. **2015**, *6* (September 2014), 1–6.
- (43) Younas., A. J. K. and M. The Reactivity of Phosphate Esters. Diester Hydrolysis. *J. Chem. SOC.* **1970**, N° 510, 1967–1970.
- (44) Govan, R. W. H. N. The [Cu(tmen)(OH)(OH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> promotedo hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl diethyl phosphate and O-isopropyl methylphosphonofluoridate (Sarin) (tmen= N,N, N', N'-tetramethyl-1,2-diaminoethane). **1998**, 2079–2085.
- (45) Popper, K. Physical Organic Chemistry Kinetic analyses Scientific method. *CHM 8304- Univ. Ottawa* 1–59.
- (46) Klähn, M.; Rosta, E.; Warshel, A. On the mechanism of hydrolysis of phosphate monoesters dianions in solutions and proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (47), 15310–15323. <https://doi.org/10.1021/ja065470t>.
- (47) Medeiros, M. Efeito De Grupos Espectadores Na Hidrólise De Diésteres Fosfóricos. Estudos Da Hidrólise Do Bis-2-Piridil Fosfato E Das Reações Do Fármaco Deferoxamina Com Mono-E Triéster De Fosfato, Tese, Universidade Federal De Santa Catarina, 2013.
- (48) Kirby, A. J.; Nome, F. Fundamentals of Phosphate Transfer. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (7), 1806–1814. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00072>.
- (49) Cox, J. R.; Ramsay, B. Mechanisms of nucleophilic substitution in phosphate esters. **1964**, *64* (4), 36. <https://doi.org/10.1021/cr60230a001>.
- (50) Silva, V. B.; Nascimento, L. L. Q.; Nunes, M. C.; Campos, R. B.; Oliveira, A. R. M.; Orth, E. S. Puzzling Reaction of Imidazole with Methyl Parathion: P=S versus P=O Mechanistic Shift Dilemma in Organophosphates. *Chem. A Eur. J.* **2019**, *25* (3), 817–822. <https://doi.org/10.1002/chem.201804107>.
- (51) Ashkenazi, N.; Zade, S. S.; Segall, Y.; Karton, Y.; Bendikov, M. Selective site controlled nucleophilic attacks in 5-membered ring phosphate esters: unusual C-O vs. common P-O bond cleavage. *Chem. Commun.* **2005**, N° 47, 5879–5881. <https://doi.org/10.1039/b512117e>.
- (52) Williams, N. H.; Cheung, W.; Chin, J. Reactivity of phosphate diesters doubly coordinated to a dinuclear Cobalt(III) complex: Dependence of the reactivity on the basicity of the leaving group. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (32), 8079–8087. <https://doi.org/10.1021/ja980660s>.

- (53) Bunton, C. A.; Fendler, E. J.; Sepulveda, L.; Yang, K. U. Micellar-Catalyzed Hydrolysis of Nitrophenyl Phosphates. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (20), 5512–5518. <https://doi.org/10.1021/ja01022a033>.
- (54) Toullec, J.; Moukawim, M. Cetyltrimethylammonium hydroperoxide: An efficient reagent for promoting phosphate ester hydrolysis. *Chem. Commun.* **1996**, *202* (2), 221–222. <https://doi.org/10.1039/cc9960000221>.
- (55) Kirby, A. J.; Lima, M. F.; Da Silva, D.; Nome, F. Nucleophilic Attack by Oxyanions on a Phosphate Monoester Dianion: The Positive Effect of a Cationic General Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (5), 1350–1351. <https://doi.org/10.1021/ja038428w>.
- (56) Orth, E. S.; Wanderlind, E. H.; Medeiros, M.; Oliveira, P. S. M.; Vaz, B. G.; Eberlin, M. N.; Kirby, A. J.; Nome, F. Phosphorylimidazole derivatives: Potentially biosignaling molecules. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (19), 8003–8008. <https://doi.org/10.1021/jo2017394>.
- (57) Pereira, M. S.; Murta, B.; Oliveira, T. C. F.; Manfredi, A. M.; Nome, F.; Hengge, A. C.; Brandao, T. A. S. Mechanistic Aspects of Phosphate Diester Cleavage Assisted by Imidazole. A Template Reaction for Obtaining Aryl Phosphoimidazoles. *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (19), 8663–8672. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b01358>.
- (58) Kirby, A. J.; Medeiros, M.; Mora, J. R.; Oliveira, P. S. M.; Amer, A.; Williams, N. H.; Nome, F. Intramolecular general base catalysis in the hydrolysis of a phosphate diester. calculational guidance to a choice of mechanism. *J. Org. Chem.* **2013**, *78* (4), 1343–1353. <https://doi.org/10.1021/jo302498g>.
- (59) Brandão, T. A. S.; Orth, E. S.; Rocha, W. R.; Bortoluzzi, A. J.; Bunton, C. A.; Nome, F. Intramolecular general acid catalysis of the hydrolysis of 2-(2'-imidazolium)phenyl phosphate, and bond length-reactivity correlations for reactions of phosphate monoester monoanions. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (10), 3800–3807. <https://doi.org/10.1021/jo070090r>.
- (60) Kirby, A. J.; Lima, M. F.; Da Silva, D.; Roussev, C. D.; Nome, F. Efficient intramolecular general acid catalysis of nucleophilic attack on a phosphodiester. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (51), 16944–16952. <https://doi.org/10.1021/ja066439u>.
- (61) Browne, K. A.; Bruice, T. C. Chemistry of Phosphodiester, DNA and Models. 2. The Hydrolysis of Bis( 8-hydroxyquinoline) Phosphate in the Absence and Presence of Metal Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (13), 0–7.

- (62) Gómez-Tagle, P.; Yatsimirsky, A. K. Phosphodiester hydrolysis by lanthanide complexes of bis-Tris propane. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (15), 3786–3796. <https://doi.org/10.1021/ic0010205>.
- (63) Bruice, T. C.; Tsubouchi, A.; Dempcy, R. O.; Olson, L. P. One- and two-metal ion catalysis of the hydrolysis of adenosine 3'-alkyl phosphate esters. Models for one- and two-metal ion catalysis of RNA hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (41), 9867–9875. <https://doi.org/10.1021/ja9607300>.
- (64) Cleland, W. W.; Hengge, A. C. Enzymatic mechanisms of phosphate and sulfate transfer. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (8), 3252–3278. <https://doi.org/10.1021/cr050287o>.
- (65) Zalatan, J. G.; Herschlag, D.; V, S. U.; California, S. Alkaline Phosphatase Mono- and Diesterase Reactions : Comparative Transition State Analysis. *JACS* **2006**, N° 16, 1293–1303.
- (66) De Carvalho, C. C. C. R. Enzymatic and whole cell catalysis: Finding new strategies for old processes. *Biotechnol. Adv.* **2011**, *29* (1), 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.09.001>.
- (67) Kienle, D. F.; Falatach, R. M.; Kaar, J. L.; Schwartz, D. K. Correlating structural and functional heterogeneity of immobilized enzymes. *ACS Nano* **2018**, *12* (8), 8091–8103. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02956>.
- (68) Yuan, Y.; Yang, Y. J.; Faheem, M.; Zou, X. Q.; Ma, X. J.; Wang, Z. Y.; Meng, Q. H.; Wang, L. L.; Zhao, S.; Zhu, G. S. Molecularly Imprinted Porous Aromatic Frameworks Serving as Porous Artificial Enzymes. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (27). <https://doi.org/10.1002/adma.201800069>.
- (69) Descalzo, A. B.; Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F.; Hoffmann, K.; Rurack, K. The supramolecular chemistry of organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45* (36), 5924–5948. <https://doi.org/10.1002/anie.200600734>.
- (70) Ciesla, U.; Schuth, F. Ordered mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27* (2–3), 131–149. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(98\)00249-2](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(98)00249-2).
- (71) Corma, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (6), 2373–2419. <https://doi.org/10.1021/cr960406n>.
- (72) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; et al. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (27), 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.

- (73) Beck JS; Vartuli JC. Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves Jeffrey S Beck and James C Vartuli. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 76–87. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80014-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80014-3).
- (74) Schwanke, A.; dos Santos, A.; Santos, A. G.; Bieseki, L.; Di Souza, L.; Campos, P.; Pergher, S. *Materiais Mesoporosos: um caminho acessível*, primeira e.; da Costa, A. medeiros, Org.; UFRN: Natal, RN, 2016.
- (75) Le Bideau, J.; Viau, L.; Vioux, A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 907–925. <https://doi.org/10.1039/c0cs00059k>.
- (76) Antonietti, M.; Kuang, D. B.; Smarsly, B.; Yong, Z. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. *Angew. Chemie-International Ed.* **2004**, *43* (38), 4988–4992. <https://doi.org/10.1002/anie.200460091>.
- (77) Vinson, P. K.; Bellare, J. R.; Davis, H. T.; Miller, W. G.; Scriven, L. E. Direct imaging of surfactant micelles, vesicles, disks, and ripple phase structures by cryo-transmission electron-microscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142* (1), 74–91. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90034-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90034-6).
- (78) Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Nicol, J.; et al. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. *Science (80-. )*. **1995**, *267* (5201), 1138–1143. <https://doi.org/10.1126/science.7855591>.
- (79) de A. A. Soler-Illia, †; Clément Sanchez \*, †; Bénédicte Lebeau, ‡; and Joël Patarin‡. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (11), 4093–4138. <https://doi.org/10.1021/cr0200062>.
- (80) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C.; Ryoo, R. Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (9), 1961–1968.
- (81) Park, S. E.; Chang, J. S.; Young, K. H.; Dae, S. K.; Sung, H. J.; Jin, S. H. Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials. *Catal. Surv. from Asia* **2004**, *8* (2), 91–110. <https://doi.org/10.1023/B:CATS.0000026990.25778.a8>.
- (82) Sayari, A.; Shee, D.; Al-Yassir, N.; Yang, Y. Catalysis over pore-expanded MCM-41 mesoporous materials. *Top. Catal.* **2010**, *53* (3–4), 154–167. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9420-0>.

- (83) Zhao, D.; Sun, J.; Li, Q.; Stucky, G. D. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (2), 275–279. <https://doi.org/10.1021/cm9911363>.
- (84) Keene, M. T. J.; Gougeon, R. D. M.; Denoyel, R.; Harris, R. K.; Rouquerol, J.; Llewellyn, P. L. Calcination of the MCM-41 mesophase: mechanism of surfactant thermal degradation and evolution of the porosity. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2843–2850.
- (85) Choi, M.; Heo, W.; Kleitz, F.; Ryoo, R. Facile synthesis of high quality mesoporous SBA-15 with enhanced control of the porous network connectivity and wall thickness. *Chem. Commun.* **2003**, N° 12, 1340–1341. <https://doi.org/10.1039/b303696k>.
- (86) Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (24), 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>.
- (87) Katiyar, A.; Yadav, S.; Smirniotis, P. G.; Pinto, N. G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1122* (1–2), 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.04.055>.
- (88) Chong, A. S. M.; Zhao, X. S. Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (46), 12650–12657. <https://doi.org/10.1021/jp035877>.
- (89) Kosuge, K.; Kubo, S.; Kikukawa, N.; Takemori, M. Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance. *Langmuir* **2007**, *23* (6), 3095–3102. <https://doi.org/10.1021/la062616t>.
- (90) Warring, S. L.; Beattie, D. A.; McQuillan, A. J. Surficial Siloxane-to-Silanol Interconversion during Room-Temperature Hydration/Dehydration of Amorphous Silica Films Observed by ATR-IR and TIR-Raman Spectroscopy. *Langmuir* **2016**, *32* (6), 1568–1576. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04506>.
- (91) Zhuravlev, L. T. Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas. **1987**, 316–318.
- (92) Sulpizi, M.; Gaigeot, M.-P.; Sprik, M. The Silica – Water Interface: How the Silanols Determine the Surface Acidity and Modulate the Water Properties. **2012**.



- (93) Gierada, M.; Proft, F. De; Sulpizi, M.; Tielens, F. Understanding the Acidic Properties of the Amorphous Hydroxylated Silica Surface. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 17343–17352. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04137>.
- (94) Jentys, A.; Pham, N. H.; Vinek, H. Nature of hydroxy groups in MCM-41. *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* **1996**, *92* (17), 3287–3291. <https://doi.org/10.1039/ft9969203287>.
- (95) Murashov, V. V.; Leszczynski, J. Adsorption of the Phosphate Groups on Silica Hydroxyls: An ab Initio Study. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (9), 1228–1238. <https://doi.org/10.1021/jp981996r>.
- (96) Brevett, C. A. S.; Sumpter, K. B.; Pence, J.; Nickol, R. G.; King, B. E.; Giannaras, C. V.; Durst, H. D. Evaporation and Degradation of VX on Silica Sand. **2009**, 6622–6633.
- (97) Rosenholm, J. M.; Lindén, M. Wet-chemical analysis of surface concentration of accessible groups on different amino-functionalized mesoporous SBA-15 silicas. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (20), 5023–5034. <https://doi.org/10.1021/cm071289n>.
- (98) Talavera-Pech, W. A.; Esparza-Ruiz, A.; Quintana-Owen, P.; Vilchis-Nestor, A. R.; Carrera-Figueiras, C.; Ávila-Ortega, A.; Avila-Ortega, A. Effects of different amounts of APTES on physicochemical and structural properties of amino-functionalized MCM-41-MSNs. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2016**, *80* (3), 697–708. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4163-4>.
- (99) Rath, D.; Rana, S.; Parida, K. M. Organic amine-functionalized silica-based mesoporous materials: An update of syntheses and catalytic applications. *RSC Adv.* **2014**, *4* (100), 57111–57124. <https://doi.org/10.1039/c4ra08005j>.
- (100) De Clippel, F.; Dusselier, M.; Van De Vyver, S.; Peng, L.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Tailoring nanohybrids and nanocomposites for catalytic applications. *Green Chem.* **2013**, *15* (6), 1398–1430. <https://doi.org/10.1039/c3gc37141g>.
- (101) Rosenholm, J. M.; Duchanoy, A.; Lindén, M. Hyperbranching Surface Polymerization as a Tool for Preferential Functionalization of the Outer Surface of Mesoporous Silica. **2008**, N<sup>o</sup> c, 1126–1133.
- (102) Barczak, M.; Dobrowolski, R.; Borowski, P.; Giannakoudakis, D. A. Pyridine-, thiol- and amine-functionalized mesoporous silicas for adsorptive removal of pharmaceuticals. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *299* (February), 110132. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110132>.
- (103) Wang, X. G.; Lin, K. S. K.; Chan, J. C. C.; Cheng, S. F. Direct Synthesis and Catalytic

Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (5), 1763–1769. <https://doi.org/10.1021/jp045798d>.

(104) Mello, M. R.; Phanon, D.; Silveira, G. Q.; Llewellyn, P. L.; Ronconi, C. M. Microporous and Mesoporous Materials Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. **2011**, *143*, 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.022>.

(105) Zeleňák, V.; Badaničová, M.; Halamová, D.; Čejka, J.; Zukal, A.; Murafa, N.; Goerigk, G. Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture. *Chem. Eng. J.* **2008**, *144* (2), 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.025>.

(106) Soltanian, M. R.; Ritzi, R. W.; Dai, Z.; Huang, C. C. Reactive solute transport in physically and chemically heterogeneous porous media with multimodal reactive mineral facies: The Lagrangian approach. *Chemosphere* **2015**, *122*, 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.064>.

(107) Kärger, J.; Vasenkov, S. Quantitation of diffusion in zeolite catalysts. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *85* (3), 195–206. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.06.020>.

(108) Mora, M. F.; Nejadnik, M. R.; Baylon-cardiel, J. L.; Giacomelli, C. E.; Garcia, C. D. Determination of a setup correction function to obtain adsorption kinetic data at stagnation point flow conditions. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346* (1), 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.02.019>.

(109) Shah, S. B.; Grabow, G. L.; Westerman, P. W. Ammonia adsorption in five types of flexible tubing materials. **2006**, *22* (September 2005), 919–923.

(110) Li, J.; Zhang, K.; Zhang, H. Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environ. Pollut.* **2018**, *237*, 460–467. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.050>.

(111) Tokhadze, N.; Chennell, P.; Bernard, L.; Lambert, C.; Pereira, B. Impact of alternative materials to plasticized PVC infusion tubings on drug sorption and plasticizer release. *Sci. Rep.* **2019**, 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55113-x>.

(112) Wu, P.; Cai, Z.; Jin, H.; Tang, Y. Science of the Total Environment Adsorption mechanisms of five bisphenol analogues on PVC microplastics. *Sci. Total Environ.* **2019**, *650*, 671–678. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.049>.

(113) Rodolfo, A.; Mei, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. *Polimeros* **2007**, *17* (3), 263–275.

- (114) Ma, Y.; Liao, S.; Li, Q.; Guan, Q.; Jia, P.; Zhou, Y. Physical and chemical modifications of poly(vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration - Still on the run. *React. Funct. Polym.* **2020**, *147* (December 2019), 104458. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104458>.
- (115) Daniels, P. H. A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction. *J Vinyl Addit. Technol* **2009**, *21* (2), 129–133. <https://doi.org/10.1002/vnl>.
- (116) Hüffer, T.; Hofmann, T. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environ. Pollut.* **2016**, *214*, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.018>.
- (117) Law, K.; Thompson, R. C. Microplastics in the seas. *Science* (80-. ). **2014**, *345* (6193), 144–145. <https://doi.org/10.1002/2014EF000240/polymer>.
- (118) Mojiri, A.; Zhou, J. L.; Robinson, B.; Ohashi, A.; Ozaki, N.; Kindaichi, T.; Farraji, H.; Vakili, M. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. *Chemosphere* **2020**, *253*, 126646. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126646>.
- (119) Scarascia-Mugnozza, G.; Sica, C.; Russo, G. Plastic Materials in European Agriculture: Actual Use and Perspectives. *J. Agric. Eng.* **2012**, *42* (3), 15. <https://doi.org/10.4081/jae.2011.28>.
- (120) Teuten, E. L.; Rowland, S. J.; Galloway, T. S.; Galloway, T. S. Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants. *ACS Publ.* **2016**, *41* (DECEMBER 2007), 7759–7764. <https://doi.org/10.1021/es071737s>.
- (121) Yu, F.; Yang, C.; Zhu, Z.; Bai, X.; Ma, J. Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* **2019**, *694*, 133643. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133643>.
- (122) Seidensticker, S.; Grathwohl, P.; Lamprecht, J.; Zarfl, C. A combined experimental and modeling study to evaluate pH-dependent sorption of polar and non-polar compounds to polyethylene and polystyrene microplastics. *Environ. Sci. Eur.* **2018**, *30* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0155-z>.
- (123) Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156* (1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

- (124) Do Nascimento, R. F.; De Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. de Q.; Raulino, G. S. C. *Adsorção, aspectos teóricos e ambientais*; **2014**. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>.
- (125) Cheung, W. H.; Szeto, Y. S.; McKay, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98* (15), 2897–2904. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.045>.
- (126) Largitte, L.; Pasquier, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem. Eng. Res. Des.* **2016**, *109*, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>.
- (127) Marczewski, A. W. Application of mixed order rate equations to adsorption of methylene blue on mesoporous carbons. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256* (17), 5145–5152. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.078>.
- (128) Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177* (1–3), 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>.
- (129) Wang, H.; Xu, J.; Sheng, L. Purification mechanism of sewage from constructed wetlands with zeolite substrates: A review. *J. Clean. Prod.* **2020**, *258*, 120760. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120760>.
- (130) Awad, A. M.; Shaikh, S. M. R.; Jalab, R.; Gulied, M. H.; Nasser, M. S.; Benamor, A.; Adham, S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *228* (January), 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>.
- (131) Derylo-Marczewska, A.; Marczewski, A. W.; Winter, S.; Sternik, D. Studies of adsorption equilibria and kinetics in the systems: Aqueous solution of dyes-mesoporous carbons. *Applied Surface Science*. 2010, p 5164–5170. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.085>.
- (132) Lee, J. H.; Park, S. J. Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: A review. *Carbon N. Y.* **2020**, *163*, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.073>.
- (133) Chenab, K. K.; Sohrabi, B.; Jafari, A.; Ramakrishna, S. Water treatment: functional nanomaterials and applications from adsorption to photodegradation. *Mater. Today Chem.* **2020**, *16*, 100262. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100262>.

- (134) Adameczyk, A.; Xu, Y.; Walaszek, B.; Roelofs, F.; Pery, T.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Limbach, H. H.; Breitzke, H.; et al. Solid state and gas phase NMR studies of immobilized catalysts and catalytic active nanoparticles. *Top. Catal.* **2008**, *48* (1–4), 75–83. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9054-7>.
- (135) Derylo-Marczewska, A.; Mirosław, K.; Marczewski, A. W.; Sternik, D. Studies of adsorption equilibria and kinetics of o-, m-, p-nitro- and chlorophenols on microporous carbons from aqueous solutions. *Adsorption* **2010**, *16* (4–5), 359–375. <https://doi.org/10.1007/s10450-010-9247-9>.
- (136) Dole, P.; Feigenbaum, A. E.; Cruz, C. D. La; Pastorelli, S.; Paseiro, P.; Hankemeier, T.; Voulzatis, Y.; Aucejo, S.; Saillard, P.; Papaspyrides, C.; et al. Typical diffusion behaviour in packaging polymers – application to functional barriers. **2011**, N° April 2017. <https://doi.org/10.1080/02652030500373661>.
- (137) Limousin, G.; Gaudet, J. P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimissa, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochemistry* **2007**, *22* (2), 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>.
- (138) Tan, K. L.; Hameed, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *74*, 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.
- (139) Hubbe, M. A.; Azizian, S.; Douven, S. Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. *BioResources* **2019**, *14* (3), 7582–7626.
- (140) Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47* (3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
- (141) Febrianto, J.; Natasia, A.; Sunarso, J.; Ju, Y.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **2009**, *162*, 616–645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>.
- (142) Azizian, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276* (1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.
- (143) Douven, S.; Paez, C. A.; Gommès, C. J. The range of validity of sorption kinetic models. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *448*, 437–450. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.053>.

- (144) Plazinski, W.; Rudzinski, W.; Plazinska, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *152* (1–2), 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>.
- (145) Simonin, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.* **2016**, *300*, 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.
- (146) Plazinski, W.; Dziuba, J.; Rudzinski, W. Modeling of sorption kinetics: The pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. *Adsorption* **2013**, *19* (5), 1055–1064. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9529-0>.
- (147) Rudzinski, W.; Plazinski, W. Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: A theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (33), 16514–16525. <https://doi.org/10.1021/jp061779n>.
- (148) Balsamo, M.; Montagnaro, F.; Tecchio, P. V.; Chimiche, S.; Federico, N.; Universitario, C.; Angelo, S. Fractal-like Vermeulen Kinetic Equation for the Description of Diffusion-Controlled Adsorption Dynamics. **2015**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01783>.
- (149) Pippa, N.; Dokoumetzidis, A.; Demetzos, C.; Macheras, P. On the ubiquitous presence of fractals and fractal concepts in pharmaceutical sciences : A review. *Int. J. Pharm.* **2013**, *456* (2), 340–352. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.08.087>.
- (150) Ruzicka, M. C. On dimensionless numbers. *Chem. Eng. Res. Des.* **2008**, *86* (8), 835–868. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.03.007>.
- (151) Chakraborty, A.; Saha, B. B.; Ng, K. C.; Koyama, S.; Srinivasan, K. Theoretical insight of physical adsorption for a single component adsorbent + adsorbate system: II. The Henry region. *Langmuir* **2009**, *25* (13), 7359–7367. <https://doi.org/10.1021/la900217t>.
- (152) Bunton, C. A.; Farber, J. F. The Hydrolysis of Bis (2,4-dinitrophenyl) Phosphate. *J. Org. Chem.* **1969**, *34* (4), 767–772. <https://doi.org/10.1021/jo01256a001>.
- (153) Moss, R. A.; Ihara, Y. Cleavage of Phosphate Esters by Hydroxyl-Functionalized Micellar and Vesicular Reagents. *J. Org. Chem.* **1983**, *48* (4), 588–592. <https://doi.org/10.1021/jo00152a035>.

- (154) Sayari, A.; Han, B. H.; Yang, Y. Simple synthesis route to monodispersed SBA-15 silica rods. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (44), 14348–14349. <https://doi.org/10.1021/ja0478734>.
- (155) Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Characterization of micro- and mesoporosity in SBA-15 materials from adsorption data by the NLDFT method. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (29), 6817–6823. <https://doi.org/10.1021/jp010621u>.
- (156) Vansant, E. E.; Van Der Voort, P.; Vrancken, K. C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*; Delmon, B., Yates, J. T., Orgs.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, The Netherlands ET - First, **1995**; Vol. 93.
- (157) Dalstein, L.; Potapova, E.; Tyrode, E. The elusive silica/water interface: Isolated silanols under water as revealed by vibrational sum frequency spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (16), 10343–10349. <https://doi.org/10.1039/c7cp01507k>.
- (158) Xu, W.; Kong, J. S.; Chen, P. Single-molecule kinetic theory of heterogeneous and enzyme catalysis. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (6), 2393–2404. <https://doi.org/10.1021/jp808240c>.
- (159) Schrader, A. M.; Monroe, J. I.; Sheil, R.; Dobbs, H. A.; Keller, T. J.; Li, Y.; Jain, S.; Shell, M. S.; Israelachvili, J. N.; Han, S. Surface chemical heterogeneity modulates silica surface hydration. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2018**, *115* (12), 2890–2895. <https://doi.org/10.1073/pnas.1722263115>.
- (160) Johnson, K. A. A century of enzyme kinetic analysis, 1913 to 2013. 2013, p 13.
- (161) Cornish-Bowden, A. *Fundamentals os Enzyme Kinetics*, 4<sup>a</sup>.; Wily-Blackwell.
- (162) Galarneau, A.; Nader, M.; Guenneau, F.; Di Renzo, F.; Gedeon, A. Understanding the stability in water of mesoporous SBA-15 and MCM-41. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (23), 8268–8277. <https://doi.org/10.1021/jp068526e>.
- (163) Chin, J.; Banaszczyk, M.; Jubian, V.; Zou, X. Co( III) Complex Promoted Hydrolysis of Phosphate Diesters: Comparison in Reactivity of Rigid cis-Diaquotetraazacobalt( III) Complexes. **1989**, N° 3, 186–190.
- (164) Gallas, J. P.; Goupil, J. M.; Vimont, A.; Lavalley, J. C.; Gil, B.; Gilson, J. P.; Miserque, O. Quantification of water and silanol species on various silicas by coupling IR spectroscopy and in-situ thermogravimetry. *Langmuir* **2009**, *25* (10), 5825–5834. <https://doi.org/10.1021/la802688w>.
- (165) Peng, L.; Qisui, W.; Xi, L.; Chaocan, Z. Investigation of the states of water and OH groups on

the surface of silica. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *334* (1–3), 112–115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.10.028>.

(166) Shi, B.; Shin, Y. K.; Hassanali, A. A.; Singer, S. J. DNA Binding to the Silica Surface. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (34), 11030–11040. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01983>.

(167) Jencks, W. P. Binding energy, specificity, and enzymatic catalysis - circe effect. *Adv. Enzym. Relat. Areas Mol. Biol.* **1975**, *43*, 219–410.

(168) Hengge, A. C. Isotope effects in the study of phosphoryl and sulfuryl transfer reactions. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (2), 105–112. <https://doi.org/10.1021/ar000143q>.

(169) Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Brandao, T. A. S.; Santos, L. S.; Eberlin, M. N.; Bunton, C. A.; Nome, F. Reaction of bis(2,4-dinitrophenyl) phosphate with hydrazine and hydrogen peroxide. Comparison of O- and N- phosphorylation. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (23), 7898–7905. <https://doi.org/10.1021/jo048737k>.

(170) Duval, Y.; Mielczarski, J. A.; Pokrovsky, O. S.; Mielczarski, E.; Ehrhardt, J. J. Evidence of the existence of three types of species at the quartz-aqueous solution interface at pH 0-10: XPS surface group quantification and surface complexation modeling. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (11), 2937–2945. <https://doi.org/10.1021/jp012818s>.

(171) Leung, K.; Nielsen, I. M. B.; Criscenti, L. J. Elucidating the Bimodal Acid - Base Behavior of the Water - Silica Interface from First Principles. **2009**, N° 19, 18358–18365.

(172) Ong, S.; Zhao, X.; Eisenthal, K. B. Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191* (3–4), 327–335. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85309-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85309-X).

(173) Schowen, K. B. J. Solvent Hydrogen Isotope Effects. In *Transition States of Biochemical Processes*; Springer, 1978; p 225–283. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-9978-0\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-9978-0_6).

(174) Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern physical organic chemistry, II.*; University Science Books, **2004**; Vol. 24. <https://doi.org/10.1002/poc.1909>.

(175) Woods, B. L.; Walker, R. A. PH effects on molecular adsorption and solvation of p-nitrophenol at silica/aqueous interfaces. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (29), 6224–6233. <https://doi.org/10.1021/jp400482v>.



- (176) Mesa, M.; Sierra, L.; Guth, J. L. *Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions*; 2008; Vol. 112, p 338–350. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.008>.
- (177) Singh, S.; Kumar, R.; Setiabudi, H. D.; Nanda, S.; Vo, D. V. N. Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review. *Applied Catalysis A: General*. 2018, p 57–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.015>.
- (178) Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Whittaker, A. K.; Millar, G. J.; Zhu, H. Y. 29 Si Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using CP / MAS NMR , FTIR ,. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (97), 6525–6531.
- (179) Szegedi, A.; Popova, M.; Goshev, I.; Mihály, J. Effect of amine functionalization of spherical MCM-41 and SBA-15 on controlled drug release. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184* (5), 1201–1207. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.005>.
- (180) Towett, E. K.; Shepherd, K. D.; Cadisch, G. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). *Sci. Total Environ.* **2013**, *463–464*, 374–388. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.068>.
- (181) Edwards, S. J. X-ray wavelength units. *Phys. Educ.* **1970**, *5* (2), 82–84. <https://doi.org/10.1088/0031-9120/5/2/001>.
- (182) Oliveira, T. C. F. Desenvolvimento de uma sílica porosa funcionalizada com grupos carboxilatos e íons Ce ( III ) para a catálise da hidrólise de fosfodiésteres. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte **2018**, p 110.
- (183) Robert M. Silverstein; Francis X. Webster; David J. Kiemle. *Spectrometric identification of organic compounds*, seventh ed.; Jonh wiley & sons, 2005.
- (184) Nmr, S.; Kobayashi, T.; Singappuli-arachchige, D.; Wang, Z.; Slowing, I. I.; Pruski, M. Spatial distribution of organic functional groups supported on mesoporous silica nanoparticles : a study by conventional and DNP-enhanced. **2017**, 1781–1789. <https://doi.org/10.1039/c6cp07642d>.
- (185) Trébosc, J.; Wiench, J. W.; Huh, S.; Lin, V. S. Y. Y.; Pruski, M. Solid-state MMR study of MCM-41-type mesoporous silica nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (9), 3057–3068. <https://doi.org/10.1021/ja043567e>.

- (186) Simonutti, R.; Comotti, A.; Bracco, S.; Sozzani, P. Surfactant organization in MCM-41 mesoporous materials as studied by C-13 and Si-29 solid-state NMR. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (3), 771–777. <https://doi.org/10.1021/cm001088i>.
- (187) Blin, J. L.; Riachy, P.; Carteret, C.; Lebeau, B. Thermal and Hydrothermal Stability of Hierarchical Porous Silica Materials. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019* (27), 3194–3202. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900228>.
- (188) Colilla, M.; Martínez-Carmona, M.; Sánchez-Salcedo, S.; Ruiz-González, M. L.; González-Calbet, J. M.; Vallet-Regí, M. A novel zwitterionic bioceramic with dual antibacterial capability. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2* (34), 5639–5651. <https://doi.org/10.1039/c4tb00690a>.
- (189) Sanz-Pérez, E. S.; Fernández, A.; Arencibia, A.; Calleja, G.; Sanz, R. Hybrid amine-silica materials: Determination of N content by <sup>29</sup>Si NMR and application to direct CO<sub>2</sub> capture from air. *Chem. Eng. J.* **2019**, *373* (March), 1286–1294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.117>.
- (190) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (191) Kittaka, S.; Ishimaru, S.; Kuranishi, M.; Matsuda, T.; Yamaguchi, T. Enthalpy and interfacial free energy changes of water capillary condensed in mesoporous silica, MCM-41 and SBA-15. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (27), 3223–3231. <https://doi.org/10.1039/b518365k>.
- (192) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir* **1997**, *13* (23), 6267–6273. <https://doi.org/10.1021/la970776m>.
- (193) Molaei, S.; Tamoradi, T.; Ghadermazi, M.; Ghorbani-Choghamarani, A. Ordered mesoporous SBA-15 functionalized with yttrium(III) and cerium(III) complexes: Towards active heterogeneous catalysts for oxidation of sulfides and preparation of 5-substituted 1H-tetrazoles. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1002/aoc.4649>.
- (194) Hartmann, M.; Vinu, A. Mechanical stability and porosity analysis of large-pore SBA-15 mesoporous molecular sieves by mercury porosimetry and organics adsorption. *Langmuir* **2002**, *18* (21), 8010–8016. <https://doi.org/10.1021/la025782j>.

- (195) Luxbacher, T. *The Zeta Potential for Solid Surface Analysis*, 1st editio.; Publisher Anton Paar GmbH: Austria, **2014**.
- (196) Antonio Alves Júnior, J.; Baptista Baldo, J. The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions. *New J. Glas. Ceram.* **2014**, *04* (02), 29–37. <https://doi.org/10.4236/njgc.2014.42004>.
- (197) Zhu, Q.; Maeno, S.; Nishimoto, R.; Miyamoto, T.; Fukushima, M. Chemical Oxidative degradation of pentabromophenol in the presence of humic substances catalyzed by a SBA-15 supported iron-porphyrin catalyst. **2014**, *385*, 31–37.
- (198) Takasaki, B. K. Synergistic Effect between La(III) and Hydrogen Peroxide in Phosphate Diester Cleavage. **1993**, 9337–9338.
- (199) Ho, Y. S.; McKay, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* **2000**, *34* (3), 735–742. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8).
- (200) Nandi, B. K.; Goswami, A.; Purkait, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *42* (3–4), 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>.
- (201) Popuri, S. R.; Vijaya, Y.; Boddu, V. M.; Abburi, K. Bioresource Technology Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. **2009**, *100*, 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.041>.
- (202) Yao, C.; Chen, T. A film-diffusion-based adsorption kinetic equation and its application. *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, *119* (2), 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.004>.
- (203) Hasan, M.; Narayan, A.; Lee, M. Enhanced thermo-optical performance and high BET surface area of graphene @ PVC nanocomposite fibers prepared by simple facile deposition technique : N 2 adsorption study. **2015**, *21*, 828–834.
- (204) Choi, J.; Do, D. D.; Do, H. D. Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media : Monolayer , Multilayer , and Capillary Condensation Regimes. **2001**, 4005–4031.
- (205) Pignatello, J. J.; Xing, B. Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. **1996**, *30* (1), 1–11.
- (206) Burgos, W. D.; Novak, J. T.; Berry, D. F. Reversible sorption and irreversible binding of naphthalene and a-naphthol to soil: Elucidation of processes. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30* (4), 1205–

1211. <https://doi.org/10.1021/es950428b>.

(207) Cebollada, A. F.; Schmidt, M. J.; Farber, J. N.; Capiati, N. J.; Vallés, E. M. Suspension polymerization of vinyl chloride. I. Influence of viscosity of suspension medium on resin properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *37* (1), 145–166. <https://doi.org/10.1002/app.1989.070370111>.