

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS – UFMG
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas -
PPGEM

Dissertação de Mestrado

**UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES À BASE DE SÍLICA PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM MEIOS AQUOSOS**

Autora: Ana Lícia Moura Gomes

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes

Coorientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Belo Horizonte
Setembro, 2021

Ana Lícia Moura Gomes

**UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES À BASE DE SÍLICA PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM MEIOS AQUOSOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais. Orientador: Prof. Doutor Eduardo Henrique Martins Nunes. Coorientador: Prof. Doutor Manuel Houmard.

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

Setembro, 2021

G633u Gomes, Ana Lícia Moura.
Utilização de adsorventes à base de sílica para remoção de contaminantes orgânicos em meios aquosos [recurso eletrônico] / Ana Lícia Moura Gomes. - 2021.
1 recurso online (xv, 107 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Eduardo Henrique Martins Nunes.
Coorientador: Manuel Houmard.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 94-107.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Sílica - Teses. 3. Adsorção - Teses. 4. Poluentes orgânicos aquáticos - Teses. I. Nunes, Eduardo Henrique Martins. II. Houmard, Manuel. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 620(043)

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Roseli Alves de Oliveira CRB/6 2121
Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "Utilização de Adsorventes à Base de Sílica para Remoção de Contaminantes Orgânicos em Meios Aquosos", área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, apresentada pela candidata Ana Lícia Moura Gomes, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

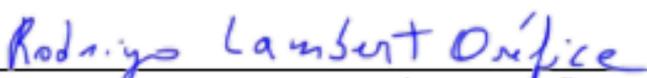

Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes
Orientador - Dr. (UFMG)


Prof. Manuel Houmard
Coorientador - Dr. (UFMG)


Prof. Daniel Cristian Ferreira Soares
Dr. (UNIFEI)


Prof. Daniel Dornellas Athayde
Dr. (FUMEC)


Prof. Marcello Rosa Dumont
Dr. (CEFET/MG)


Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 17 de setembro de 2021

AGRADECIMENTOS

À Deus e aos seres de luz que me acompanham por onde quer que eu vá. Vocês representam minha força, minha paz, minha bondade e minha morada.

Aos meus pais, Reginaldo e Marilene, por todo o apoio até aqui e por serem meus maiores exemplos de bondade e sabedoria. Sem vocês nada disso seria possível. À minha irmã Larissa pelo constante incentivo, apoio diário e inspiração de disciplina. Ao meu irmão Igor, à minha cunhada Dani e à minha sobrinha Liz, por trazerem alegria aos meus dias. À toda minha família, por celebrarem minhas vitórias e desejarem o melhor para mim sempre.

Ao meu namorado Bruno pelo apoio incondicional, pela atenção e carinho e por me incentivar a correr atrás dos meus sonhos todos os dias. Obrigada por me lembrar todos os dias do que eu sou capaz de alcançar. Agradeço também a toda sua família pelas orações e pelas alegrias compartilhadas.

Ao meu orientador Eduardo Henrique Martins Nunes por tudo o que me ensinou nesses 5 anos de iniciação científica, TCC e mestrado. Além de ser uma inspiração de professor e pesquisador de excelência, você me faz acreditar que é possível aliar profissionalismo com paciência, atenção, cordialidade e alegria. Ao meu coorientador, Manuel Noel Paul Georges Houmard, pela sabedoria e pelos direcionamentos e esclarecimentos certos que sempre me ajudaram a me desenvolver como pesquisadora. Ao Prof. Daniel Cristian Ferreira Soares da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) pelo apoio fundamental concedido durante toda a pesquisa e pelo conhecimento compartilhado. Ao Prof. Marcello Dumont do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG pelo auxílio prestado durante a execução deste trabalho.

Aos meus amigos de vida, em especial àqueles que fizeram parte de toda minha jornada na UFMG. O apoio de vocês me trouxe até aqui. Jamais me esquecerei de todo caminho que percorremos juntos.

Aos meus colegas de laboratório, agradeço pelas conversas engrandecedoras, pelo auxílio que prestaram, pelos momentos de diversão que tornaram meu dia a dia mais leve e por compartilharem comigo os percalços dessa trajetória. Pude sentir na pele como a presença

de vocês me fez falta durante a pandemia. Aos professores, funcionários e colegas Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas pelo suporte fornecido, apesar dos obstáculos.

Por fim, agradeço à Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais por me transformar em todos os aspectos possíveis. A UFMG, minha segunda casa durante os últimos 8 anos, que me proporcionou não só uma formação de excelência como engenheira e pesquisadora, mas também incontáveis alegrias, superações, amizades e aprendizados que eu vou levar comigo por toda a minha vida. Sou incondicionalmente grata à essa universidade e espero um dia poder retornar à sociedade o que em mim foi investido.

RESUMO

A presença de contaminantes orgânicos no meio ambiente tem aumentado cada vez mais nos últimos anos devido, principalmente, ao crescimento populacional e aos avanços tecnológicos. Diversos poluentes orgânicos têm atingido ambientes aquáticos, ameaçando a qualidade da água, a flora e a fauna por apresentarem fácil disseminação e difícil remoção. Neste trabalho, foram sintetizados materiais adsorventes à base de sílica para promover a remoção de contaminantes orgânicos em meios aquosos. A eficiência em adsorção de corantes e fármacos foi investigada, utilizando azul de metileno (AM) e dipirona sódica (DIP) como poluentes de referência. O AM é um corante sintético utilizado pelo setor de produção de tecidos e encontrado em grandes volumes nos efluentes industriais. Sua presença em meios aquosos interfere na transmissão da luz solar, prejudicando na atividade fotossintética da flora. A DIP, princípio ativo de alguns dos medicamentos mais consumidos no mundo, é um dos fármacos que atingem os ambientes aquáticos devido à excreção humana, ao descarte contínuo e incorreto e ao tratamento ineficiente dos efluentes nas estações de tratamento de água e esgoto, causando danos principalmente às espécies aquáticas. Os materiais adsorventes foram sintetizados por meio do processamento sol-gel de rota simples e ecológica. A sílica gel é um material de elevada área superficial específica (ASE), textura porosa e alta reatividade química. Devido a esses fatores, é amplamente utilizada para promover a adsorção. As amostras foram funcionalizadas com grupos amino usando duas rotas diferentes, a co-condensação e o método *post-grafting*. Observou-se que as amostras produzidas, apesar da ausência de catalisador, surfactante ou etapa de tratamento térmico durante sua preparação, são materiais promissores, apresentando redes de mesoporos com altos valores de ASE e bons desempenhos em adsorção de AM e DIP. Além disso, foi observada fácil regeneração das amostras via tratamento térmico, permitindo a reutilização em ciclos de adsorção subsequentes.

Palavras-chave: sílica; processamento sol-gel; adsorção; APTES; contaminantes orgânicos; regeneração térmica.

ABSTRACT

The incidence of organic contaminants in the environment has increased more and more in recent years, mainly due to population growth and technological advances. Several organic pollutants have reached aquatic environments, threatening the water quality, flora and fauna because they are easily disseminated and difficult to remove. In this work, silica-based adsorbent materials were synthesized to promote the removal of organic contaminants in aqueous media. The adsorption efficiency of dyes and pharmaceuticals was investigated, using methylene blue (MA) and dipyrone sodium (DIP) as reference pollutants. MA is a synthetic dye used by the textile production industry and found in large volumes in industrial effluents. Its presence in aqueous media interferes with the transmission of sunlight, impairing the photosynthetic activity of the flora. DIP, the active ingredient of some of the most consumed medicines in the world, is one of the drugs that reach aquatic environments due to human excretion, continuous and incorrect disposal, and inefficient treatment of effluents in water and sewage treatment plants, causing damage mainly to aquatic species. The adsorbent materials were synthesized using a simple and environmentally friendly sol-gel processing route. Silica gel is a material with a high specific surface area (SSA), porous texture and high chemical reactivity. Due to these factors, it is widely used to promote adsorption. The samples were functionalized with amino groups using two different routes, co-condensation and the post-grafting method. It was observed that the produced samples, despite the absence of catalyst, surfactant or heat treatment step during their preparation, are promising materials, presenting mesoporous networks with high ASE values and good performances in adsorption of AM and DIP. Furthermore, easy regeneration of the samples via thermal treatment was observed, allowing reuse in subsequent adsorption cycles.

Keywords: silica; sol-gel processing; adsorption; APTES; organic contaminants; thermal regeneration.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xiv
SIGLAS E ABREVIACÕES.....	xv
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. FÁRMACOS E MEIO AMBIENTE	20
3.2. DAPIRONA.....	23
3.3. MATERIAIS ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE FÁRMACOS	25
3.4. CONTAMINAÇÃO POR CORANTES	26
3.5. PROCESSO DE ADSORÇÃO	28
3.5.1. Definição.....	28
3.5.2. Adsorção física e química.....	29
3.5.3. Fatores que influenciam na adsorção.....	30
3.6. DESSORÇÃO	35
3.7. REGENERAÇÃO TÉRMICA	36
3.8. SÍLICA GEL	38
3.8.1. Estrutura.....	38
3.8.2. Síntese sol-gel da sílica.....	41
3.8.3. Reações sol-gel	45

3.8.4.	Sílica gel funcionalizada	47
4.	METODOLOGIA	49
4.1.	MATERIAIS	50
4.2.	SÍNTESE DOS ADSORVENTES DE SÍLICA SOL-GEL	50
4.3.	FUNCIONALIZAÇÃO DAS MATRIZES	51
4.3.1.	<i>Post-grafting</i>	52
4.3.2.	Co-condensação	52
4.4.	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	54
4.4.1.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	54
4.4.2.	Adsorção de Nitrogênio	54
4.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
4.4.4.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	55
4.4.5.	Difração de Raios X (DRX).....	55
4.4.6.	Análise de Potencial Zeta	55
4.4.7.	Análise Termogravimétrica (TG)	56
4.5.	TESTES DE ADSORÇÃO	56
4.5.1.	Cinética de adsorção	58
4.5.2.	Testes de adsorção com alteração de pH	59
4.5.3.	Regeneração dos adsorventes	59
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1.	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	61
5.2.	TESTES DE ADSORÇÃO	70
5.2.1.	Adsorção de Azul de Metileno	70
5.2.2.	Adsorção de Azul de Metileno em diferentes valores de pH	77
5.2.3.	Estudo da Adsorção de Dipirona	81
5.2.4.	Adsorção de DIP com mudança de pH	85

5.2.5. Comparação entre AM e DIP	87
5.3. REGENERAÇÃO DOS MATERIAIS	88
6. CONCLUSÕES	90
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de fármacos já detectados em águas superficiais, subterrâneas ou água de torneira/potável em cada país.....	22
Figura 2 - Representação da estrutura química da dipirona sódica.	23
Figura 3 - Representação da estrutura química do AM.	27
Figura 4 - Etapas do processo de adsorção	29
Figura 5 - Adsorção de produtos farmacêuticos em sílica SBA-15 em função do pH..	32
Figura 6 - Efeitos da massa de sílica SBA-15 na adsorção de fármacos.....	33
Figura 7 - Isotermas de adsorção de Pb^{2+} em nanotubos de carbono em diferentes temperaturas.....	34
Figura 8 - Curvas de dessorção térmica de tolueno em sílica gel.....	37
Figura 9 - Representação estrutural da sílica cristalina (a) e amorfa (b)..	39
Figura 10 - Representação da sílica gel.	41
Figura 11 - Representação da transição sol-gel.	44
Figura 12 - Perfis cinéticos de liberação do atenolol adsorvido em amostras de sílica SBA-16 e sílica funcionalizada SBA-16-PTES.....	49
Figura 13 - Fluxograma de metodologia.	50
Figura 14 - MET da amostra SBA-16.....	61
Figura 15 - Padrão DRX obtido para a amostra SBA-16.	62
Figura 16 - Típico espectro de FTIR das amostras preparadas nesse estudo.	63
Figura 17 - Termogramas típicos das amostras preparadas nesse estudo.....	64
Figura 18 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras MESO A, MESO B, MESO C, SBA-16, SBA-16_Gra e SBA-16_Co preparadas nesse estudo.	66
Figura 19 - Curvas de Potencial Zeta típicas das amostras obtidas nesse estudo.....	69
Figura 20 - Micrografias MEV das amostras SBA-16, MESO C, MESO C_Gra e MESO C_Co.....	70
Figura 21 - Adsorção de AM utilizando as amostras MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16 produzidas nesse estudo.....	72
Figura 22 - Comparação entre as curvas de adsorção de AM das amostras MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16 e suas respectivas amostras funcionalizadas com amina por post-grafting (MESO_Gra) e co-condensação (MESO_Co).....	76

Figura 23 - Curvas de adsorção de AM das amostras MESO C e SBA-16 em meios com pH 3,0, 4,5, 7,0 e 9,0.....	78
Figura 24 - Curvas de adsorção de AM das amostras MESO C_Gra e MESO C_Co em meios com pH 3,0, 7,0 e 9,0.	80
Figura 25 - Adsorção de DIP utilizando as amostras MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16 produzidas nesse estudo.....	82
Figura 26 - Comparação entre as curvas de adsorção de DIP das amostras MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16 e suas respectivas amostras funcionalizadas com amina por post-grafting (MESO_Gra) e co-condensação (MESO_Co).....	85
Figura 27 - Curvas de adsorção de DIP das amostras MESO C e MESO C_Gra em meios com pH 3,0, 7,0 e 9,0.	87
Figura 28 - Ciclos de adsorção de AM e DIP utilizando a amostra MESO C.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação das amostras preparadas nesse estudo.	53
Tabela 2 - Concentração de grupos amino em mmol.g^{-1} nas amostras funcionalizadas por co-condensação e post-grafting.	65
Tabela 3 - Propriedades estruturais avaliadas pela análise de adsorção de N_2 utilizando o método BET.	67
Tabela 4 - Parâmetros avaliados após a aplicação das leis cinéticas pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren às curvas de adsorção de AM obtidas neste estudo.	72
Tabela 5 - Parâmetros avaliados após a aplicação das leis cinéticas pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren às curvas de adsorção de DIP obtidas neste estudo.	83

SIGLAS E ABREVIACOES

- APTES: 3-aminopropiltriethoxisilano.
- TEOS: Tetraetilortossilicato.
- FTIR: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.
- MET: Microscopia eletrônica de transmissão.
- MEV: Microscopia eletrônica de varredura.
- DRX: Difroo de Raios X.
- TG: Análise Termogravimétrica.
- PCZ: Ponto de carga zero.
- AM: Azul de Metileno.
- DIP: Dipirona.
- ASE: rea superficial específica.
- V_{mes} : Volume específico de mesoporos.
- ϕ : Tamanho médio dos poros.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos pode ser entendida como um dos principais problemas ambientais enfrentados pela sociedade moderna. A qualidade da água, recurso natural necessário para a sobrevivência humana, tem sido ameaçada por eventos envolvendo vazamento de petróleo, descargas de esgoto doméstico, metais pesados e contaminantes orgânicos em rios e mares. No presente trabalho, foi desenvolvido um estudo da remoção de contaminantes orgânicos de meios aquosos promovida pela adsorção em sílica gel. Uma vez que os efluentes são atingidos por diferentes tipos de poluentes, um dos principais objetivos deste trabalho foi avaliar a eficiência dos materiais produzidos, visando sua aplicação para promover a remoção de diferentes substâncias.

Os corantes orgânicos são poluentes de grande preocupação nos dias de hoje. Vários setores utilizam estes compostos, incluindo as indústrias têxtil, de papel, alimentos, plásticos, cosméticos e tintas (MAGDY; ALTAHER, 2018). Mais de 100.000 corantes diferentes estão disponíveis comercialmente, e cerca de 700.000 toneladas destes materiais são produzidas em todo o mundo a cada ano. Desta quantidade, cerca de 100 toneladas são descartadas como resíduos, devido ao processo de tingimento (VACCHI *et al.*, 2016; YAGUB *et al.*, 2014). Quando descarregados em rios e mares, a inerente coloração intensa de tais poluentes inibe a transmissão da luz solar para os corpos d'água. Portanto, sua presença afeta negativamente a atividade fotossintética essencial para os organismos que habitam a água (CHAN *et al.*, 2011). Além disso, a oxidação biológica desses poluentes consome o oxigênio dissolvido na água, o que pode causar graves efeitos adversos à saúde humana e animal. Na inalação, eles podem causar dificuldades respiratórias, náuseas, irritação da pele, câncer e mutações (SEN; AFROZE; ANG, 2010). Conforme relatado na literatura, a sílica gel apresenta um excelente desempenho na adsorção de corantes de meios aquosos (MOTA *et al.*, 2019). O azul de metileno (AM) é um corante modelo frequentemente utilizado em estudos associados ao desenvolvimento de técnicas para eliminação de contaminantes orgânicos em soluções aquosas e, portanto, foi selecionado como o primeiro contaminante a ser estudado no presente trabalho. O AM é um corante catiônico constituído por um anel aromático heterocíclico e dois anéis aromáticos, cada qual ligado a um átomo de nitrogênio ligado a dois grupos metila (BONETTO, 2016).

Os produtos farmacêuticos também são considerados contaminantes de grande preocupação atualmente. Seu consumo vem crescendo nas últimas décadas em todo o mundo devido a fatores como o constante crescimento da população, maiores investimentos em saúde, avanços nos setores de pesquisa e desenvolvimento e o envelhecimento da população (BEEK *et al.*, 2016). Ao serem consumidos, esses medicamentos são parcialmente absorvidos pelo organismo e parcialmente excretados em urina e fezes, fazendo com que traços dessas substâncias sejam detectados em diversas fases do ciclo da água. Além disso, a disposição incorreta de medicamentos representa uma importante fonte de contaminação. Quadra *et al.* (2019) relataram em estudo realizado no Brasil que aproximadamente 66% dos entrevistados descartam medicamentos no lixo comum, enquanto que 72% nunca receberam nenhuma orientação sobre o descarte correto de produtos farmacêuticos (QUADRA *et al.*, 2019). Outra via de contaminação dos efluentes que merece destaque é o tratamento inadequado do lixo industrial. Quando atingem a rede de tratamento de esgoto e água, os fármacos não são completamente removidos e persistem nos cursos d'água, sendo detectados até mesmo na água potável (KOSTICH; BATT; LAZORCHAK, 2014; LIU, JIN LIN; WONG, 2013).

Os fármacos presentes em ambientes aquáticos são considerados contaminantes emergentes ou micropoluentes, sendo encontrados em baixas concentrações e possuindo diferentes mecanismos de ação, o que dificulta sua detecção, análise e remoção. Além disso, precauções e ações de monitoramento dos micropoluentes são raras e, muitas vezes, não são estabelecidas concentrações máximas admissíveis. A ampla utilização dos produtos farmacêuticos gera sua introdução contínua nos cursos d'água, causando impactos negativos ao meio ambiente (AUS DER BEEK *et al.*, 2016). Segundo Beek (2016), traços de 613 diferentes produtos farmacêuticos foram detectados em águas superficiais, lençóis freáticos, água da torneira e água potável em todos os continentes terrestres. Embora alguns países possuam pouco ou nenhum dado sobre a presença de tais contaminantes em águas, o estudo concluiu que se trata de uma questão ambiental global (BEEK *et al.*, 2016). Medicamentos como analgésicos, antibióticos e antidepressivos foram identificados como a maior prioridade de monitoramento (WANG, JUN *et al.*, 2018). Por ser o princípio ativo dos medicamentos mais consumidos no mundo, a dipirona sódica (DIP) foi selecionada como fármaco modelo no presente estudo (GUIMARÃES *et al.*, 2021).

Mesmo quando presentes em baixas concentrações, os fármacos ameaçam principalmente a fauna aquática podendo, por exemplo, causar problemas de saúde como o crescimento de óvulos em peixes machos (provocado por medicamentos à base de estrogênio) (KONKEL, 2019), insuficiência renal (WANG, JUN *et al.*, 2018) e alterações no DNA (PAMPLONA *et al.*, 2011). Além disso, tal contaminação pode facilitar o surgimento de superbactérias resistentes a antibióticos (RAPOSO, 2019), ameaçando também a vida humana. Estudos apontam que há grande dificuldade de estimar os efeitos do consumo de água contaminada com tais resíduos em longo prazo, tanto para seres humanos quanto para animais (WANG, JUN *et al.*, 2018). São encontrados na literatura trabalhos que visam a remoção dos resíduos de fármacos em ambientes aquáticos, avaliando a possibilidade de utilização de técnicas como a nanofiltração e osmose reversa, fotocatalise, ozonização e adsorção. Dentre as tecnologias de remoção estudadas, a adsorção se destaca como uma técnica de baixo impacto ambiental, facilidade operacional, custos relativamente acessíveis e boa eficiência de separação (WANG, JUN *et al.*, 2018).

Dentre as diferentes maneiras de promover a remoção de substâncias químicas de meios aquosos, a adsorção, fenômeno que consiste no acúmulo de uma substância (adsorvato) na interface de duas fases, revela-se como um método eficiente, simples e ecologicamente amigável (YAGUB *et al.*, 2014). Esse processo pode ser classificado como físico ou químico, dependendo da natureza das forças envolvidas. A adsorção física ou fisissorção ocorre por meio de interações eletrostáticas. Por se tratar de uma interação fraca, a adsorção física é considerada reversível. A adsorção química ou quimissorção ocorre por meio da formação de ligações químicas. Nesse caso, como a ligação entre o adsorvato e o adsorvente é forte, a quimissorção é considerada um processo irreversível (GUPTA; SUHAS, 2009; KOUMANOVA; ALLEN, 2005; SANGHI; VERMA, 2013). Contudo, existem casos onde a adsorção química também é reversível.

A sílica (dióxido de silício – SiO_2) produzida através do processo sol-gel tem sido largamente utilizada como adsorvente devido à sua expressiva área superficial específica (ASE) e volume de poros, além de facilidade de produção e alta reatividade química (ALFAYA; KUBOTA, 2002a; LIU, GUOQIANG; YANG; LI, 2010). O processo sol-gel consiste na

transformação de uma estrutura micelar em gel através da ocorrência de reações de hidrólise e condensação de um precursor metálico na presença de um solvente e água, podendo ser empregado um catalisador ácido ou básico. As diferentes condições de síntese têm como produto materiais com variadas estruturas e propriedades. Por exemplo, é possível adicionar durante a síntese agentes tensoativos capazes de produzir estruturas de poros organizadas (CHAUDHURI *et al.*, 2016; SCHERER, 1990). Além disso, a variação de parâmetros de síntese como o pH do sol, sua temperatura e tempo de gelificação e as relações molares dos seus componentes origina materiais com diferentes estruturas e desempenhos. Há ainda a possibilidade de funcionalização do material produzido, que consiste em modificar quimicamente sua superfície visando aumentar o grau de interação entre o adsorvente e o adsorvato. Geralmente, esse processo envolve a reação de um agente modificador adequado com moléculas de organossilanos através da interação entre o radical alcóxi ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{O}-$) e os grupos silanóis ($\text{Si}-\text{OH}$) superficiais da sílica gel (SAAD *et al.*, 2015; SALES; AIROLDI, 2005; TERTYKH; BELYAKOVA; VARVARIN, 1989). As propriedades estruturais e a versatilidade da sílica gel levam a ampla utilização desse material nos processos de adsorção de poluentes. No presente estudo, a capacidade dos materiais produzidos em adsorver corantes e fármacos foi testada.

Considerando os riscos causados ao meio ambiente associados à presença de contaminantes orgânicos como corantes e fármacos em águas superficiais, subterrâneas e tratadas, esse estudo visou avaliar o desempenho de materiais adsorventes à base de sílica obtidos pelo método sol-gel na remoção desses poluentes. Os materiais obtidos foram inicialmente caracterizados quanto à sua estrutura e composição química. Posteriormente, foi avaliada sua capacidade para adsorção de contaminantes orgânicos e sua regeneração.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar materiais adsorventes à base de sílica por meio de processamento sol-gel e avaliar seus respectivos desempenhos na adsorção de corantes e fármacos em soluções aquosas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar adsorventes à base de sílica por processamento sol-gel com diferentes razões molares TEOS: H₂O e uma amostra referência (SBA-16).
- Produzir materiais funcionalizados com grupos amino por meio dos métodos de *post-grafting* e co-condensação.
- Através de diferentes técnicas de caracterização, determinar as propriedades estruturais e químicas dos materiais obtidos.
- Avaliar o desempenho dos materiais preparados em adsorver corantes e fármacos através de testes de adsorção, analisando também o efeito da mudança do pH do meio.
- Analisar a capacidade de regeneração dos materiais obtidos através de etapas de tratamento térmico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. FÁRMACOS E MEIO AMBIENTE

Os fármacos, quando encontrados no meio ambiente, fazem parte do grupo de contaminantes que, após a exposição aguda ou crônica, podem causar efeitos adversos conhecidos ou suspeitos em seres vivos, os chamados contaminantes emergentes. Tais poluentes não costumam ter suas concentrações monitoradas e as regulamentações a respeito de sua presença no meio ambiente são raras. Quando atingem os cursos d'água, a combinação entre esses contaminantes e seus metabólitos pode ser ainda mais prejudicial (CARVALHO, 2020).

Sendo um dos setores mais lucrativos, o mercado farmacêutico está em constante ascensão. O faturamento bilionário da indústria farmacêutica é reflexo do alto consumo de medicamentos em todo o mundo (BOTELHO, 2018). Segundo o Guia Interfarma, o gasto global com medicamentos atingiu US\$ 1,2 trilhão em 2018, com estimativa para ultrapassar o valor de US\$ 1,5 trilhão em 2023. No Brasil, segundo o IQVIA, esse mercado alcançou R\$ 215,6 bilhões em vendas em 2019, valor equivalente a cerca de 3% do PIB nacional, apresentando crescimento de 10% com relação ao ano anterior (LEONARDI; MATOS, 2020). Desde o início da pandemia de coronavírus até outubro de 2020, estima-se um crescimento de 13,6% no mercado farmacêutico (MEDICINA S/A, 2020).

O consumo exagerado e inadequado de medicamentos se tornou um problema de saúde pública. 30% dos produtos farmacêuticos consumidos no Brasil são analgésicos. Em seguida no ranking estão os antialérgicos (13%), anti-inflamatórios (13%), vitaminas (13%), anticoncepcionais (10%), antidepressivos (5%), antibióticos (4%), anti-hipertensivos (3%) e outros (9%) (QUADRA *et al.*, 2019). Dos medicamentos adquiridos no Brasil, 35% destinam-se à automedicação, prática que, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), pode ser atribuída a 18% das causas de envenenamento no país. Durante a pandemia de coronavírus, a busca pela automedicação aumentou consideravelmente

devido à alta divulgação popular de medicamentos sem eficácia comprovada para combater o vírus (DE AQUINO, 2008; Copass Saúde, 2021).

Além de representar um problema social, o alto consumo de medicamentos acaba afetando negativamente o meio ambiente. Dentre as principais vias de contaminação das águas por fármacos, estão a inevitável excreção humana e o descarte incorreto dos medicamentos. Quadra *et al.* (2019) relataram em estudo que 66% dos entrevistados descartam seus medicamentos no lixo comum, 24% devolvem os medicamentos fora da condição de uso para a drogaria responsável pela venda e 7% descartam no esgoto. O alto índice de descarte indevido é consequência da ausência de fiscalização farmacêutica e má gestão relacionada ao recolhimento dos medicamentos em desuso, além da falta de conscientização da população (QUADRA *et al.*, 2019). Além disso, o descarte de efluentes de indústrias farmacêuticas e de efluentes hospitalares e o uso de medicamentos veterinários na agropecuária são responsáveis pela contaminação por fármacos. Os fármacos e seus metabólitos atingem o esgoto e podem ser detectados mesmo após a passagem pelas estações de tratamento de esgoto (ETEs). Os efluentes das ETEs são descartados em corpos d'água, fazendo com que os fármacos atinjam o ecossistema. Estima-se que 80% desse tipo de contaminação seja responsabilidade do tratamento ineficiente nas ETEs (CARVALHO, 2020).

Em todo o mundo, 71 países relataram na literatura pelo menos uma detecção de substâncias farmacêuticas nos cursos d'água em concentrações inadequadas. Os produtos farmacêuticos comumente encontrados em quantidades expressivas pertencem aos grupos dos antibióticos, analgésicos e estrogênios, porém, preferências regionais pelo monitoramento de determinado grupo de medicamentos podem ser observadas. Por exemplo, na região Ásia-Pacífico os antibióticos são preferencialmente estudados. Provavelmente tal preferência relaciona-se com o alto consumo dessa classe de medicamentos sem a necessidade de prescrição médica, que acaba levando não só a maior contaminação das águas, mas também a alta ocorrência de bactérias super resistentes. Já na África, observa-se uma preferência ao monitoramento de estrogênios e na Europa Oriental, de analgésicos. Na Figura 1 é apresentado o número de fármacos detectados em águas superficiais, águas subterrâneas e

água potável ou água de torneira. Segundo Beek *et al.* (2016), o Brasil encontra-se na quarta faixa, onde foram registados de 31 a 100 fármacos em águas. Em alguns países europeus e nos Estados Unidos foram encontrados mais de 100 diferentes fármacos. Dentre os fármacos listados, ao menos 16 deles tiveram seus resíduos detectados em todas as regiões analisadas. O diclofenaco, analgésico amplamente utilizado em humanos e animais, é o medicamento com maior índice de detecção em escala global, sendo encontrado em cerca de 50 países. (BEEK *et al.*, 2016).

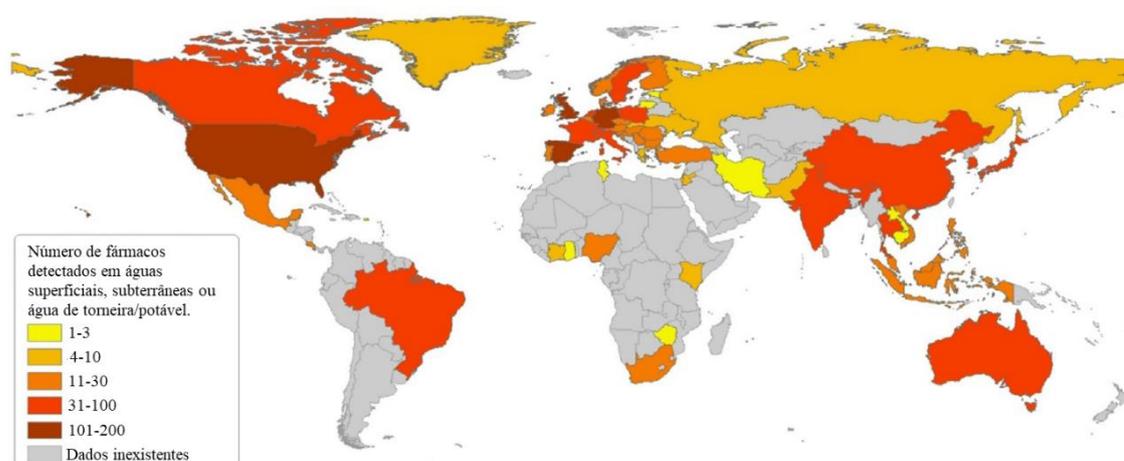


Figura 1 - Número de fármacos já detectados em águas superficiais, subterrâneas ou água de torneira/potável em cada país. Fonte: BEEK *et al.*, 2016.

Encontram-se na literatura estudos que apontam a influência de traços de produtos farmacêuticos nas águas sob a fauna. São relatadas observações de alterações nos padrões de reprodução e comportamento dos peixes, danos aos órgãos vitais, feminização, infertilidade e indefinição sexual causados aos animais aquáticos pela presença de analgésicos, hormônios e antidepressivos, mesmo que em concentrações da ordem de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ (PAMPLONA *et al.*, 2011). Além dos efeitos isolados, algumas substâncias podem ter efeitos sinérgicos e, ainda, acumularem-se na cadeia trófica, contaminando também seres humanos (COSTA; QUADRA, 2018).

A legislação brasileira, além de não estabelecer a obrigatoriedade de recolhimento de medicamentos por parte das drogarias, não determina parâmetros de qualidade na água de consumo no quesito concentração de micropoluentes emergentes, grupo onde se enquadram os produtos farmacêuticos. Atualmente, a legislação vigente dispõe de parâmetros físico-

químicos, metais, solventes, agrotóxicos, pesticidas e contaminantes microbiológicos, não estabelecendo valores limites para concentração de resíduos de fármacos (BOGER *et al.*, 2015).

3.2. DIPIRONA

A dipirona ou metamizol pode apresentar-se quimicamente em forma essencial ou nas formas substituídas cationicamente: dipirona sódica ou dipirona magnésica. O cátion ligante mais comum é o sódio, embora muitas vezes sejam feitas alusões a esse fármaco como simplesmente dipirona. A dipirona sódica ([2,3-diidro-1,5-dimetil-3-oxo-2-fenil-1H-pirazol-4-il)metilamino] metanossulfonato sódico) é o princípio ativo dos medicamentos anti-inflamatórios não esteroides mais consumidos no mundo e é usada como analgésico, antipirético e anti-inflamatório, embora sua eficácia anti-inflamatória tenha sido contestada, quando comparada a suas intensas propriedades analgésicas e antipiréticas (PAMPLONA *et al.*, 2011). Segundo levantamento conduzido pelo IQVIA Brasil, em 2020 dois dos dez medicamentos mais vendidos no país possuem dipirona em sua composição: Dorflex® (segunda posição no ranking) e a Novalgina® (nona posição) (GUIA DA FARMÁCIA, 2020). Os mais populares medicamentos que possuem dipirona sódica como princípio ativo possuem baixo custo e podem ser adquiridos no Brasil sem a necessidade de prescrição médica. Porém, devido a sua relação com discrasias sanguínea, a utilização desse fármaco é atualmente proibida em países como Japão, Estados Unidos, Austrália, Suécia, entre outros (GUIMARÃES *et al.*, 2021).

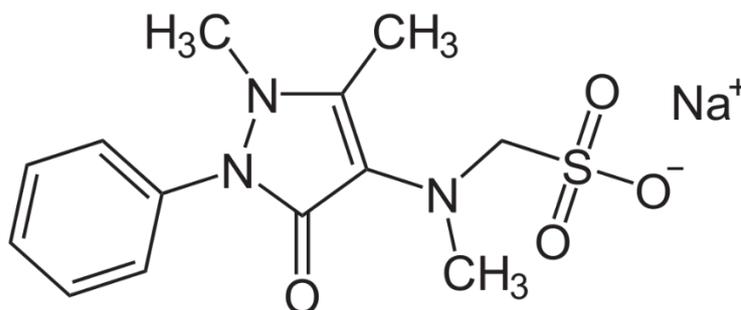


Figura 2 - Representação da estrutura química da dipirona sódica.

Apesar da dipirona ser amplamente utilizada em alguns países da União Europeia, no Brasil e em demais países da América Latina, relatos na literatura a respeito da sua detecção em efluentes aquáticos e de seus impactos na fauna e na flora ainda são raros. Gómez *et al.* (2007) monitoraram a presença de diferentes compostos orgânicos em uma estação de tratamento de águas residuais no sul da Espanha. A planta estudada localiza-se em uma região próxima a um hospital e realiza o descarte direto das águas tratadas no oceano. Nessa avaliação, a dipirona mostrou-se como um dos fármacos mais comumente detectados. Concentrações de $71 \mu\text{g.L}^{-1}$ foram registradas no influente da estação de tratamento e, mesmo após o processo de limpeza das águas, a presença de dipirona foi identificada no efluente da estação em concentrações de $4,9 \mu\text{g.L}^{-1}$. É importante destacar que, após ser ingerida, a dipirona sódica se hidrolisa rapidamente, tendo como produto principal o metabólito N-metil-4-aminoantipirina (4-MAA). Porém, em efluentes hospitalares é comum a detecção da dipirona não hidrolisada, uma vez que a administração intravenosa desse fármaco torna sua hidrólise mais lenta. A presença dos metabólitos da dipirona em estações de tratamentos e águas fluviais é relatada na literatura em concentrações consideravelmente altas ($< 20 \text{ ng.L}^{-1}$ a 930 ng.L^{-1}) (GÓMEZ *et al.*, 2007). Pesquisas brasileiras apontam a detecção de dipirona tanto em esgoto bruto quanto em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs). Souza (2011) relatou uma concentração de dipirona de $2,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ a $8,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ em esgoto bruto de Fortaleza e região metropolitana, enquanto em efluente de ETEs a concentração medida foi de $1,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ a $2,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ (SOUZA, NEYLIANE COSTA DE, 2011). Em um estudo realizado em Campinas, Ghiselli (2006) identificou a presença de dipirona em concentrações de $36,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ em esgoto bruto e de $23,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ em efluentes de ETEs (GHISELLI, 2006). Nota-se que, após o tratamento das águas residuais, a presença de dipirona ainda pode ser observada (SOUZA; AQUINO; SILVA, 2020).

Mesmo em concentrações da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$, a presença de dipirona em meios aquáticos prejudica a fauna. Pamplona *et al.* (2011) avaliou os efeitos causados em peixes da espécie *Rhamdia quelen* expostos a concentrações de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$, $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $50 \mu\text{g.L}^{-1}$. Como resultado, concluiu-se que a constante liberação de dipirona no ambiente aquático causou efeitos tóxicos para os organismos. Estes efeitos estão relacionados principalmente a danos ao DNA, aos rins e ao fígado de peixes, mesmo no grupo exposto a mais baixa concentração de dipirona sódica. Os autores afirmam que a dipirona gera subprodutos ainda mais tóxicos

e danosos a fauna aquática (ARAÚJO; WOLFF; CARISSIMI, 2019; PAMPLONA *et al.*, 2011).

3.3. MATERIAIS ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE FÁRMACOS

Os possíveis materiais a serem utilizados como adsorventes são vários, como carvão ativado de origem mineral, animal ou vegetal, resina de troca iônica, nanotubos de carbono, quitosana, cinzas volantes e resinas orgânicas. Alguns materiais são chamados adsorventes de baixo custo por serem encontrados em abundância na natureza ou serem subprodutos de processos industriais. Além disso, esses materiais são geralmente descartados e não requerem muitas etapas de processamento antes de serem utilizados como adsorventes. Exemplos de adsorventes de baixo custo são raízes, argilas, partes de plantas, resíduos de frutas, cascas, algas, musgos, cabelos e queratina (QUESADA *et al.*, 2019).

Uma revisão da literatura feita por Quesada *et al.* (2019) reúne informações sobre adsorventes de baixo custo testados *in natura*, tratados termicamente ou em forma de carvão ativado na adsorção de fármacos. Alguns materiais chegam a remover até 98% da substância em solução, como é o caso da utilização de cortiça como carvão ativado para adsorver acetaminofeno e cafeína *in natura* para adsorver ibuprofeno. Outro exemplo bem-sucedido relatado na literatura é a utilização de casca de coco como carvão ativado para adsorção de diclofenaco, onde 100% do fármaco foi removido da solução (QUESADA *et al.*, 2019).

Apesar dos materiais adsorventes encontrados na literatura apresentarem alta eficiência na remoção de fármacos de soluções, podem ser apontados fatores que dificultam sua aplicação em estações de tratamento de esgoto e água. Primeiramente, poucos estudos analisam a remoção de fármacos de efluentes reais, a maioria deles usa soluções preparadas em laboratório. Isso se torna um problema uma vez que nos cursos d'água as substâncias farmacêuticas não se encontram sozinhas e, portanto, todos os contaminantes presentes competem no processo de adsorção. Outro fator a ser apontado é a regeneração do material adsorvente para um novo ciclo, tópico pouco comentado na literatura recente relacionada a

adsorção de fármacos, gerando dúvidas sobre a resistência e a durabilidade dos materiais estudados (QUESADA *et al.*, 2019).

3.4. CONTAMINAÇÃO POR CORANTES

A poluição provocada por corantes despejados nos ambientes aquáticos é motivo de preocupação. Utilizados em larga escala nas indústrias têxteis, corantes como o azul de metileno, preto de eriocromo T, azul de timol, carmim, vermelho índigo, e rodamina B são também aplicados nas indústrias de papel, alimentícia, na produção de plásticos, de cosméticos, na indústria de tintas e de curtimento de couro (MAGDY; ALTAHER, 2018). Mais de 100000 corantes diferentes estão comercialmente disponíveis, e cerca de 700000 toneladas destes materiais são produzidas por ano em todo o mundo (VACCHI *et al.*, 2016). Avaliações estatísticas revelam que o descarte de corantes têxteis não-biodegradáveis em corpos d'água chega a 1000 toneladas anualmente (KAVIL *et al.*, 2020). Estudos recentes relatam que de 70 produtos químicos descartados pelas indústrias de corantes têxteis em corpos d'água, 30 não eram tratáveis. Ao atingirem os meios aquáticos, os corantes prejudicam consideravelmente a transmissão de luz solar dentro dos corpos d'água devido a sua coloração inerente. A redução da luz solar afeta negativamente a atividade fotossintética dos organismos aquáticos, processo de produção de energia necessário para sua sobrevivência (CHAN *et al.*, 2011). Quando presentes em meios aquáticos, os corantes são oxidados biologicamente, consumindo o oxigênio dissolvido na água. Este processo pode causar danos à saúde humana e de animais. Quando inalados, os corantes podem levar a dificuldade de respirar, náuseas e irritação de pele (SEN; AFROZE; ANG, 2010). Além disso, corantes utilizados principalmente pela indústria têxtil têm sido classificados como cancerígenos pela norma europeia de ecologia têxtil (SHEN *et al.*, 2015).

Várias abordagens podem ser adotadas quando se trata da remoção de corantes em meios aquosos. Algumas delas são a fotocatalise (ALAHMADI; AMIN; MOHAMED, 2020; GONÇALVES; PALHARES; *et al.*, 2019; GONÇALVES; SILVA; *et al.*, 2019; MIRSADEGHI *et al.*, 2021; PALHARES *et al.*, 2020), a filtração (BENKHAYA *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2020), e adsorção (LIU; LI; SINGH, 2021; MOTA *et al.*, 2019). No entanto, alguns inconvenientes como a liberação de sub-produtos prejudiciais e a impossibilidade de

regeneração dos materiais que promovem a remoção dos corantes representam um desafio. Podem ser encontrados relatados na literatura um vasto número de pesquisas relacionadas a contaminação por corantes. Apesar disso, esse problema ambiental demonstra-se bastante atual. Em matéria publicada pela CNN Style em setembro de 2020, Helen Regan apresenta um panorama da poluição de águas fluviais em Bangladesh, o segundo maior centro de indústrias de vestuário no mundo. Moradores da região relatam a diminuição drástica da população de peixes, a coloração forte das águas dos rios e até mesmo episódios de febre e irritações cutâneas em pessoas que entraram em contato com águas contaminadas. Além disso, a presença de corantes têxteis foi detectada em vegetais e frutas cultivadas na região (REGAN, 2020).

Dentre os corantes encontrados em efluentes industriais, o azul de metileno (AM) é considerado um modelo em estudos associados ao desenvolvimento de técnicas de remoção de contaminantes orgânicos de soluções aquosas. Apesar de não possuir alta toxicidade, o AM possui intensa coloração inerente e, portanto, causa danos quando em ambientes aquáticos (EREN *et al.*, 2010; YAGUB *et al.*, 2014). A **Figura 3** exibe a representação da estrutura química do AM.

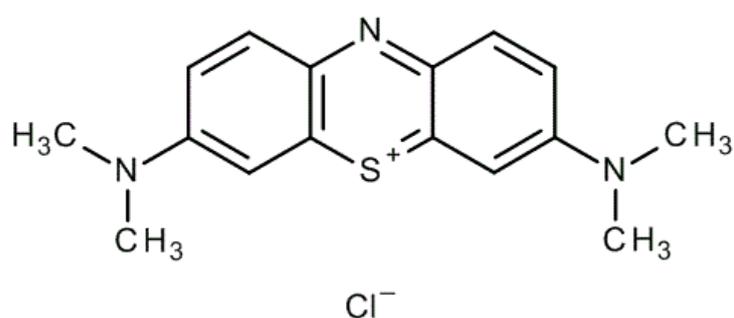


Figura 3 - Representação da estrutura química do AM.

3.5. PROCESSO DE ADSORÇÃO

3.5.1. Definição

A adsorção consiste no processo de acúmulo de uma espécie na interface entre duas fases. A substância a se acumular é chamada adsorvato, enquanto o sólido onde ocorre a adsorção é chamado adsorvente. A interface onde ocorre o acúmulo pode ser entre uma fase líquida e uma fase sólida ou entre uma fase gasosa e uma fase sólida (YAGUB *et al.*, 2014). O transporte do adsorvato até a interface do adsorvente ocorre, principalmente, pelo processo de difusão. Portanto, geralmente, as espécies que se concentram mais rapidamente na interface são aquelas presentes na fase menos densa entre as duas fases, onde a difusão é mais rápida (LEJA, 1982).

O processo de adsorção se dá através de quatro etapas consecutivas, representadas na Figura 4. Considerando uma interface sólido-líquido onde o adsorvato encontra-se na fase líquida e o adsorvente representa a fase sólida, na primeira etapa, ocorre o transporte das moléculas de adsorvato presentes na solução aquosa até o filme estagnado de líquido existente em torno do material sólido (1). Em seguida, ocorre a chamada difusão externa que consiste no transporte das espécies através do filme estagnado de líquido (2). A terceira etapa consiste no transporte difusivo através dos poros internos do adsorvente (3a) e/ou ao longo da parede dos poros (3b), processo conhecido como difusão intrapartícula. Na última etapa, ocorre a fixação da molécula de adsorvato em um dos sítios disponíveis na partícula adsorvente (4) (WEBER; SMITH, 1986).

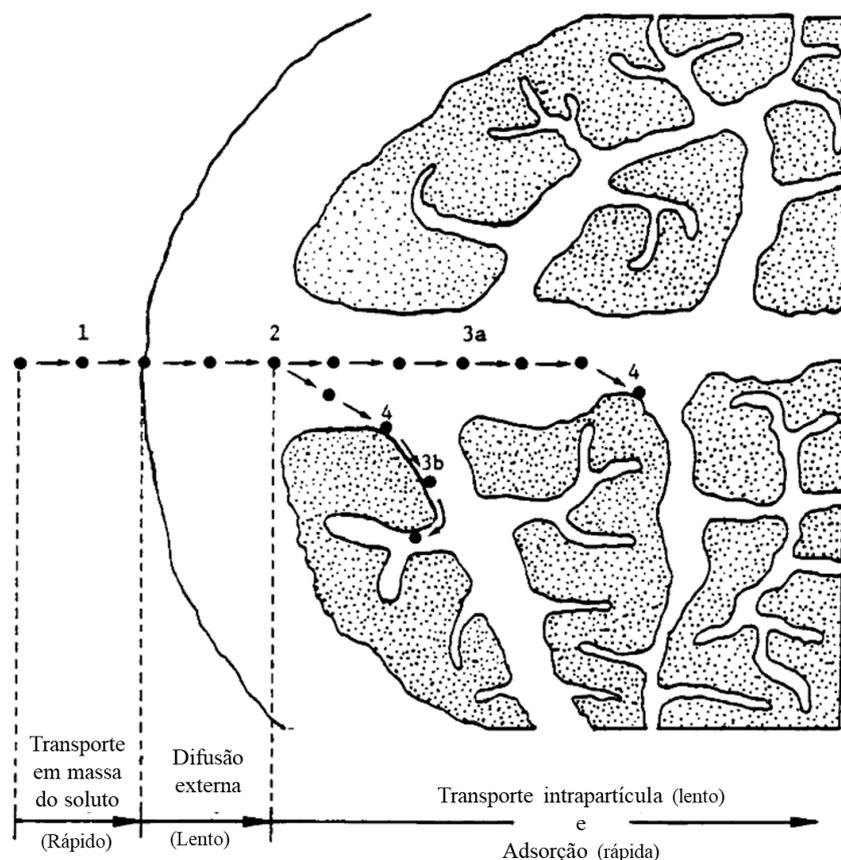


Figura 4 - Etapas do processo de adsorção. Fonte: WEBER; SMITH, 1986 (adaptado).

3.5.2. Adsorção física e química

O processo de adsorção pode ser classificado como físico ou químico. Na adsorção química ou quimissorção ocorre a formação de ligações químicas associadas ao compartilhamento de elétrons entre os íons do adsorvente e do adsorvato. Portanto, por se dar a partir de ligações covalentes ou iônicas que ocasionam a formação de outras substâncias na superfície, a adsorção química é irreversível. Por outro lado, a adsorção física ou fisissorção é de origem eletrostática e, portanto, apenas ligações de Van der Waals são estabelecidas entre o adsorvente e o adsorvato. Sendo assim, por envolver ligações fracas, esse processo é, em geral, reversível (YAGUB *et al.*, 2014).

Além de serem utilizadas em processos industriais, para fins de separação e purificação, recuperação de compostos químicos, catálise e tratamento de resíduos, a adsorção é conhecida por representar um método eficaz para fins de remediação ambiental. As técnicas

de adsorção são amplamente utilizadas para remover determinados contaminantes químicos das águas, especialmente para aqueles os quais os tratamentos biológicos convencionais de águas residuais não são eficazes. Os processos que envolvem adsorção física, por exemplo, fornecem uma alternativa atraente para o tratamento de águas poluídas, uma vez que a etapa de dessorção é fundamental para a reutilização do adsorvente. Quando comparada a outras técnicas, a adsorção mostra um desempenho aprimorado, maior flexibilidade e simplicidade de projeto, menor custo inicial e maior facilidade de operação. Além disso, a técnica não produz substâncias nocivas (JENA; BASU; DE, 2004; MOTA *et al.*, 2017; YAGUB *et al.*, 2014).

É necessário que alguns fatores sejam levados em consideração durante o processo, uma vez que podem interferir na eficiência de adsorção. Dentre esses fatores, podemos destacar a afinidade adsorvato-adsorvente, a área superficial do adsorvente, o tamanho da partícula adsorvente, a temperatura do meio, o pH do meio e o tempo de contato entre a partícula adsorvente e as espécies de adsorvato (KOUMANOVA; ALLEN, 2005).

3.5.3. Fatores que influenciam na adsorção

3.5.3.1. pH da solução

Um dos principais fatores que influenciam na capacidade de um adsorvente utilizado no tratamento de águas superficiais é o pH da solução. Conforme o pH do meio é alterado, são observadas variações no grau de ionização da molécula de adsorvato, além de alterações nas propriedades superficiais do adsorvente, alterando a taxa de adsorção (SALLEH *et al.*, 2011; YAGUB *et al.*, 2014). O efeito do pH da solução no processo de adsorção pode ser estudado preparando a solução adsorvente-adsorvato com dose fixa de adsorvente e concentração de contaminante, mas com pH diferente adicionando soluções de NaOH (1 M) ou HCl (1 M) e agitando até o equilíbrio (SALLEH *et al.*, 2011). Outro fator determinante para a capacidade de adsorção de um material é o pH onde sua carga superficial é nula, chamado ponto de carga zero (PCZ). A ocorrência de interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato

é dependente da carga superficial do material adsorvente, propriedade que varia com o pH da solução e depende do PCZ do material (QUESADA *et al.*, 2019).

BUI; CHOI (2009) avaliaram os efeitos da mudança de pH do meio na eficiência de adsorção de produtos farmacêuticos na sílica SBA-15. A concentração de adsorvente no meio foi fixada e a variação do pH ocorreu entre 3 e 9. O percentual de adsorção de cada um dos produtos farmacêuticos foi medido em cinco diferentes valores de pH da solução contendo o adsorvato. Foram analisadas a capacidade de remoção de cinco produtos farmacêuticos através da adsorção em sílica SBA-15: carbamazepina, ácido clofíbrico, diclofenaco, ibuprofeno e cetoprofeno. Na Figura 5 é apresentado o percentual de adsorção para cada produto farmacêutico nos diferentes valores de pH testados (BUI; CHOI, 2009).

Para a carbamazepina, observa-se uma diminuição no percentual de adsorção a medida em que o pH é aumentado. Por se tratar de uma substância neutra na faixa de pH testada ($pK_a = 13,9$), sua interação com a sílica SBA-15 não é eletrostática, envolvendo apenas ligações de hidrogênio. Para valores de pH menores do que 4,0, valor do PCZ da sílica SBA-15, a ligação de hidrogênio estabelecida entre o adsorvente e o adsorvato é favorecida. Conseqüentemente, para valores de pH acima de 4,0, o percentual de adsorção da carbamazepina diminui. Os demais produtos farmacêuticos possuem valores de pK_a que estão inclusos na faixa de pH testada. O ácido clofíbrico ($pK_a = 3,0$), adsorve na superfície da sílica SBA-15 por meio de interações eletrostáticas ou não, dependendo do pH da solução. Para valores de $pH < 3,0$, suas moléculas são neutras e interagem com a superfície da sílica de maneira não eletrostática, apresentando comportamento semelhante à carbamazepina. Por outro lado, para valores de $pH > 3,0$, o ácido clofíbrico possui carga negativa. A medida em que o pH da solução aumenta, ultrapassando o valor do PCZ da sílica (4,0), a superfície do adsorvente torna-se cada vez mais negativa. Portanto, quanto maior o pH da solução, maior a repulsão entre o ácido clofíbrico e a sílica SBA-15. O mesmo fenômeno ocorre com o cetoprofeno, ibuprofeno e diclofenaco, que possuem pK_a em torno de 5,0 (BUI; CHOI, 2009)

Observando o comportamento dos produtos farmacêuticos diante da variação de pH, conclui-se que ao utilizar adsorventes para tratamento de águas contaminadas, é preciso levar em consideração o valor de pKa do contaminante e, então, identificar se ocorrerá uma interação eletrostática ou não no processo de adsorção. Além disso, é preciso levar também em consideração o PCZ do material adsorvente, identificando assim sua carga superficial para concluir se ocorrerá ou não uma atração eletrostática adsorvente-adsorvato.

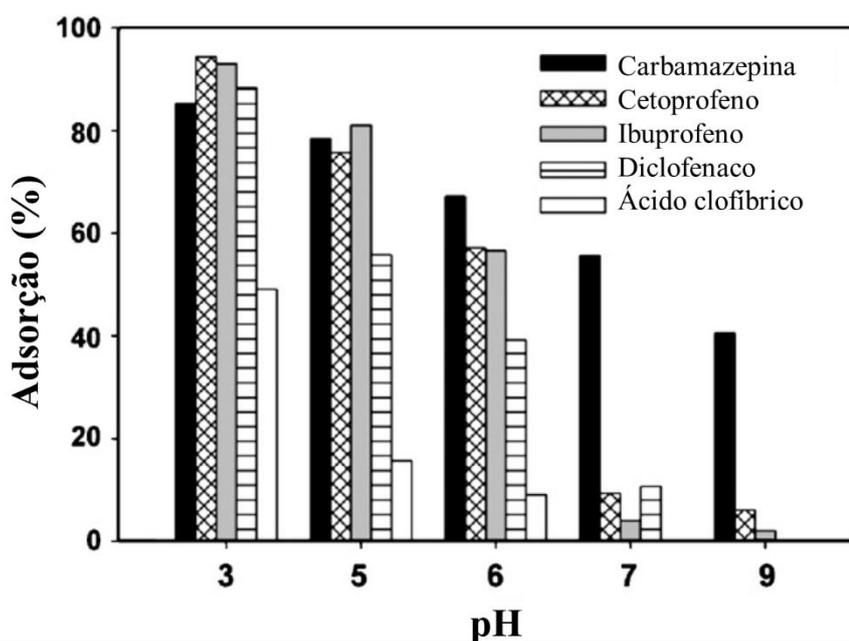


Figura 5 - Adsorção de produtos farmacêuticos em sílica SBA-15 em função do pH. Fonte: BUI; CHOI, 2009 (adaptado).

3.5.3.2. Dosagem do adsorvente

O estudo da dosagem ótima do adsorvente é fundamental para determinar sua capacidade e a quantidade mínima desse material necessária para adsorver um contaminante (YAGUB *et al.*, 2014). A verificação desse efeito pode ser realizada mediante preparação de soluções contendo diferentes concentrações do adsorvente e verificação do tempo necessário para que o equilíbrio seja alcançado (SALLEH *et al.*, 2011). Geralmente, em uma dose mais baixa de adsorvente a área disponível para adsorção é menor, o que facilita sua saturação.

Na

Figura 6 é apresentado o efeito da dosagem de adsorvente em sua capacidade de adsorção. Foi utilizado como adsorvente sílica gel SBA-15 para a adsorção de cinco fármacos. Observa-se que a capacidade de adsorção aumenta significativamente à medida que a concentração de adsorvente é maior. Os maiores percentuais de adsorção estão relacionados à maior dosagem do adsorvente. Quando a concentração de sílica SBA-15 atingiu o valor de $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ a remoção de ácido clofibríco, diclofenaco, carbamazepina, ibuprofeno e cetoprofeno alcançada foi de 62,5%, 66,7%, 84,4%, 95,1% e 91,2%, respectivamente (BUI; CHOI, 2009).

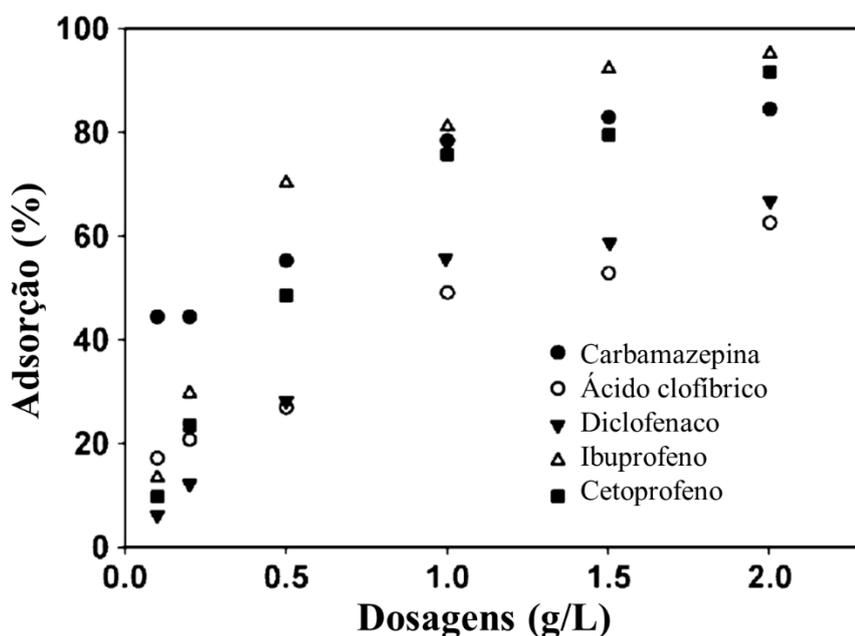


Figura 6 - Efeitos da massa de sílica SBA-15 na adsorção de fármacos. Fonte: BUI; CHOI, 2009 (adaptado).

3.5.3.3. Temperatura

A adsorção pode ser um processo endotérmico ou exotérmico. Para fazer a caracterização do processo quanto às alterações causadas pela variação da temperatura, é preciso que o adsorvente seja colocado em contato com a solução de adsorvato em diferentes temperaturas, mantendo-se constantes a massa de adsorvente, a concentração e o volume da solução. O processo deve ser acompanhado em intervalos determinados até atingir o equilíbrio

(BULUT; AYDIN, 2006). Caso o processo seja endotérmico, o aumento de temperatura irá gerar uma maior mobilidade das moléculas do contaminante e um aumento na concentração de sítios ativos disponíveis para a adsorção (AL-GHOUTI *et al.*, 2005; OFOMAJA; HO, 2006; YAGUB *et al.*, 2014). Porém, caso o processo seja exotérmico, as forças de adsorção entre as moléculas do contaminante e os sítios ativos são enfraquecidas com o aumento da temperatura, reduzindo a capacidade de adsorção do material (OFOMAJA; HO, 2006; YAGUB *et al.*, 2014).

Na Figura 7 é apresentada, em três diferentes temperaturas, a capacidade do nanotubo de carbono em adsorver Pb^{2+} . O gráfico mostra que para um aumento da temperatura de 7 °C para 48 °C ocasionou um aumento da capacidade de adsorção de Pb^{2+} de 30 mg.g^{-1} para 35 mg.g^{-1} , aproximadamente. Portanto, é possível concluir que esse processo é de natureza endotérmica (LI *et al.*, 2005).

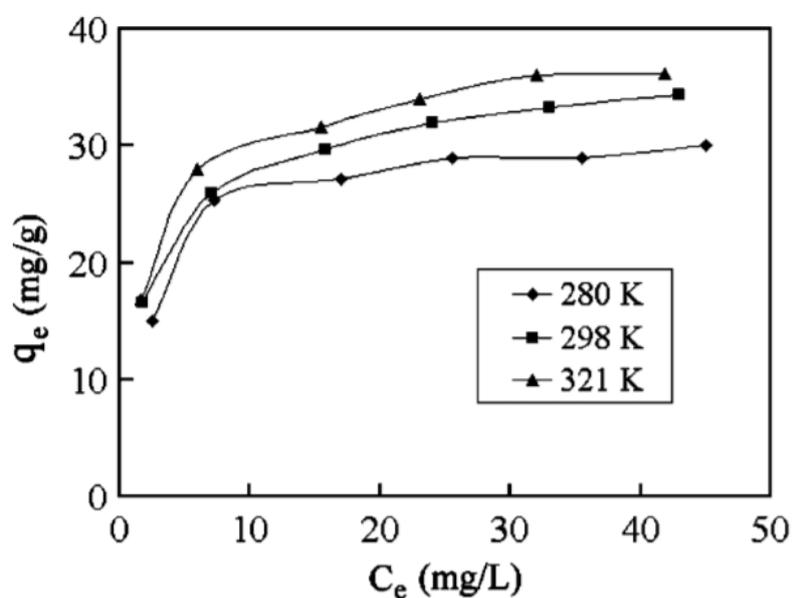


Figura 7 - Isotermas de adsorção de Pb^{2+} em nanotubos de carbono em diferentes temperaturas. Fonte: LI *et al.*, 2005 (adaptado).

3.6. DESSORÇÃO

A eficiência de um material adsorvente não depende apenas da sua capacidade de adsorção. Nesse sentido, seu comportamento durante a dessorção também deve ser considerado, uma vez que essa etapa permite que o material adsorvente seja descarregado e possa ser utilizado novamente. É importante destacar que a dessorção do fármaco, gerando sua liberação da estrutura da sílica gel, é parte fundamental no processo de administração de medicamentos, uma vez que, em alguns casos, o resultado esperado para o tratamento só será alcançado caso essa etapa ocorra de maneira eficiente (ANDRADE *et al.*, 2013). Em outros processos que envolvem a adsorção, como no tratamento de águas contaminadas, a etapa da dessorção pode ser considerada fundamental para garantir a utilização do material adsorvente em vários ciclos de tratamento.

Na literatura, apenas alguns trabalhos estudam a etapa de dessorção no que se trata de adsorção de fármacos (QUESADA *et al.*, 2019). Ariful Ahsan *et al.* (2018) citam a regeneração do material adsorvente à base de folhas de chá para adsorção de sulfametoxazol. Depois de cada ciclo, a regeneração aconteceu utilizando etanol e após o terceiro ciclo, a capacidade de adsorção foi reduzida de aproximadamente 90 para 82 mg.g⁻¹. Portanto, existe a possibilidade do material ser utilizado repetidas vezes para adsorver o fármaco, garantindo a aplicabilidade do processo (AHSAN *et al.*, 2018). Em outro estudo, Chakraborty *et al.* (2018) utilizaram um bioadsorvente à base de biochar de casca da árvore *Aegle marmelos* durante quatro ciclos de adsorção de ibuprofeno. Após o quarto ciclo, o material atingiu 74% de dessorção e a quantidade adsorvida se manteve em aproximadamente 60% do valor inicial. Zbair *et al.* (2018) avaliaram também a redução dos parâmetros estruturais após cinco ciclos de remoção de sulfametoxazol utilizando um adsorvente à base de casca de amêndoa. A capacidade de adsorção decresceu apenas 7% ao longo dos ciclos e observou-se uma redução de área superficial e volume de poros de apenas 1274 m².g⁻¹ para 1134 m².g⁻¹ e 1,67 m².g⁻¹ para 1,43 m³.g⁻¹, respectivamente (ZBAIR; AIT AHSAINI; ANFAR, 2018).

Em alguns casos, alterações no processamento do material adsorvente são feitas para que a dessorção ocorra com facilidade. Um exemplo é a possibilidade de funcionalização da sílica gel quando almejar-se grande eficiência na etapa de dessorção.

3.7. REGENERAÇÃO TÉRMICA

O acúmulo de contaminantes adsorvidos na superfície dos materiais adsorventes leva a uma redução gradual da sua capacidade de adsorção até a saturação. O principal objetivo da regeneração é remover as substâncias adsorvidas e recuperar a capacidade de adsorção original do material. Uma ineficiente etapa de regeneração pode representar um grande empecilho devido à inviabilidade econômica da aplicação de materiais adsorventes que não podem ser reutilizados.

Durante a regeneração, além da eliminação do adsorvato, deve-se buscar a não alteração da estrutura de poros do material. A eficiência de regeneração (RE) pode ser calculada comparando a capacidade de adsorção do material regenerado (q_{reg}) com a capacidade de adsorção do material original (q_{orig}), como mostra a Equação (1) (SALVADOR *et al.*, 2015).

$$RE (\%) = \frac{q_{reg}}{q_{orig}} \cdot 100 \quad (1)$$

A regeneração térmica consiste basicamente no aquecimento dos materiais adsorventes, promovendo a energia necessária para a remoção ou degradação do adsorvato retido. Rong A. *et al.* (2017) estudaram a regeneração térmica de amostras de sílica gel utilizadas na adsorção de tolueno. A mesma concentração de tolueno (609 ppm) e três diferentes temperaturas de regeneração (313 K, 323 K e 333 K) foram adotadas. Foi observado que a adsorção residual após o processo de regeneração térmica foi de 20,4 % para a maior temperatura, ou seja, $RE = 79,6\%$, o que pode ser considerado um valor razoável que

possibilita a reutilização do material. Na

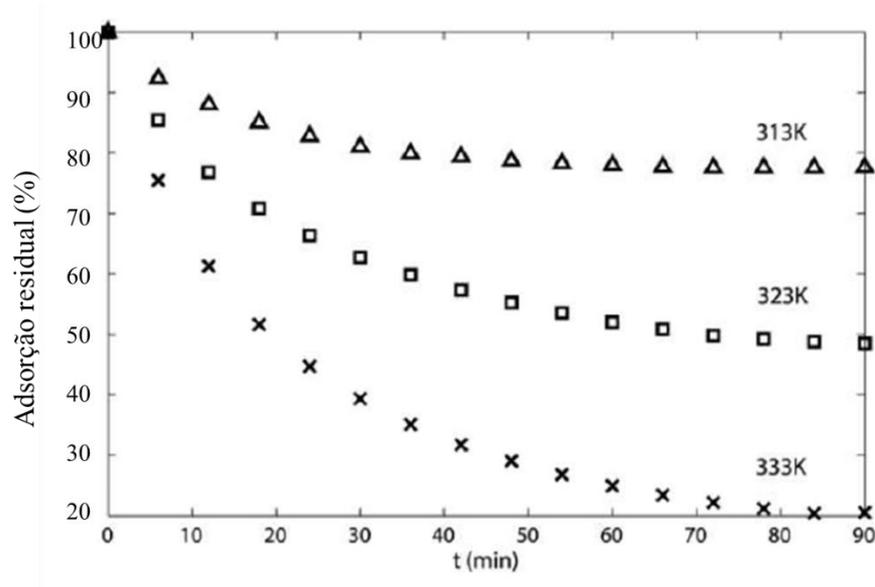


Figura 8 são demonstradas as curvas de dessorção térmica de tolueno que exibem a fração da massa anteriormente adsorvida que foi dessorvida em função do tempo (A *et al.*, 2017).

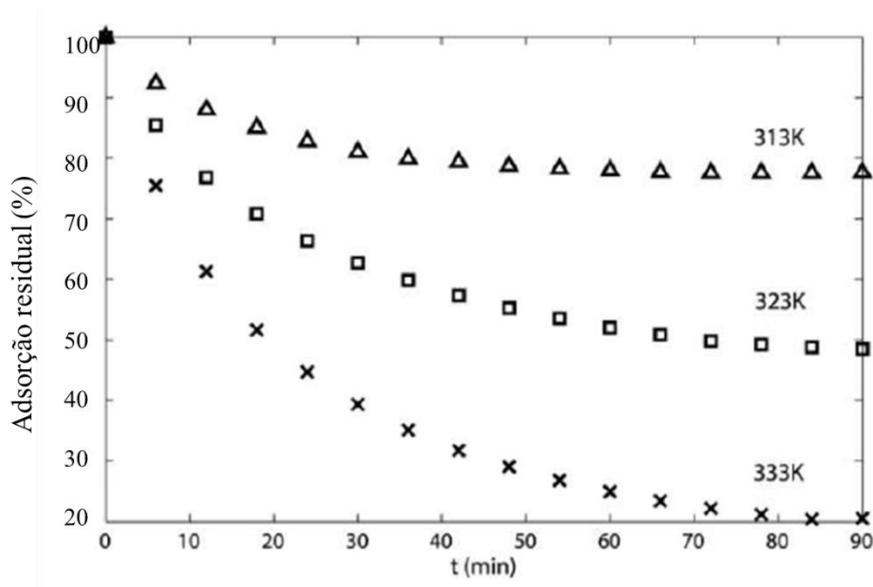


Figura 8 - Curvas de dessorção térmica de tolueno em sílica gel. Fonte: A *et al.*, 2017 (adaptado).

Sigot *et al.* (2014) promoveram a regeneração de sílica gel aquecendo o material a 300 °C por 24h com o objetivo de dessorver octametilciclotetrasiloxano. Posteriormente, o material foi reutilizado em um novo ciclo de adsorção. Observou-se que a regeneração da sílica gel foi parcial, e o processo de adsorção subsequente mostrou capacidade reduzida em 90% (SIGOT *et al.*, 2014).

O potencial de reutilização do nanocompósito sílica/pentóxido de nióbio para adsorção de AM e doxíciclina foi testado. Após um primeiro ensaio de adsorção, o material adsorvente foi aquecido a 500 °C e, posteriormente, utilizado em um novo ciclo de adsorção. Ao todo, foram feitos três ciclos de adsorção-dessorção. Em um primeiro ensaio de adsorção de AM, foi alcançada a remoção de 92 ± 1 %. Esse percentual foi reduzido a 85 ± 3 % no segundo ciclo e a 79 ± 2 % no último ciclo. Para a doxíciclina, os percentuais de adsorção foram de $(66 \pm 1)\%$, $(50 \pm 2)\%$ e $(46 \pm 1)\%$ no primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente. Nota-se uma redução na capacidade de adsorção de AM e doxíciclina de, aproximadamente, 13% e 20%, respectivamente, valores que, apesar de consideráveis, mostram que este material pode ser reutilizado para remoção de ambos os contaminantes. Concluiu-se que tal redução ocorre devido à provável redução de área superficial do adsorvente ocasionada pelo aquecimento a 500 °C (LIMA, 2020).

3.8. SÍLICA GEL

3.8.1. Estrutura

A sílica, cuja fórmula química é SiO_2 , é um composto presente no grupo dos materiais silicatos, uma vez que é constituída principalmente por silício e oxigênio. Os átomos de oxigênio, localizados nos vértices dos tetraedros de SiO_4^{4-} , são compartilhados por tetraedros adjacentes, formando a rede tridimensional característica da sílica (CALLISTER, 2012). Os silicatos são considerados como as substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte para fabricação de uma variedade de materiais com aplicações diversas (NASSAR; SERRA, 2000). A sílica, por exemplo, é a matéria prima básica para a produção de vidros. A sílica natural pode ser encontrada em solos, rochas, argilas e areia, sob a forma dos silicatos forsterita, caolinita, talco, mica, entre outros (CALLISTER, 2012). A sílica pode ser fabricada sinteticamente a partir de diferentes métodos que produzem materiais com diferentes propriedades. Dentre as sílicas sintetizadas, destaca-se a sílica gel simples (ESTELLA *et al.*, 2007) e com superfície funcionalizada (SHI *et al.*, 2011). Através do arranjo estrutural, que leva a formação desses materiais de sílica, podem ser obtidas estruturas cristalinas ou amorfas (KINGERY, 1977).

A estrutura da sílica pode se organizar de forma cristalina ou ser amorfa. Na sílica cristalina esses tetraedros são arranjados tridimensionalmente de maneira regular e ordenada. A sílica apresenta três diferentes formas polimórficas: quartzo, cristobalita e tridimita. Na natureza ela pode ser encontrada em solos, rochas, argilas e areia sob a forma de silicatos. A sílica amorfa, ao contrário da cristalina, possui estrutura desordenada na qual os tetraedros SiO_4 são arranjados de forma irregular (CALLISTER, 2012; KINGERY, 1977). A representação das estruturas da sílica amorfa e cristalina são apresentadas na Figura 9.

Um exemplo de um material amorfo sintético é a sílica gel, preparada através do processo sol-gel a partir de reações de hidrólise e condensação utilizando uma substância precursora de silício, na presença de água e etanol. O produto formado a partir da síntese é altamente poroso (COSTA *et al.*, 1997; YEO; TAN; ABDULLAH, 2012).

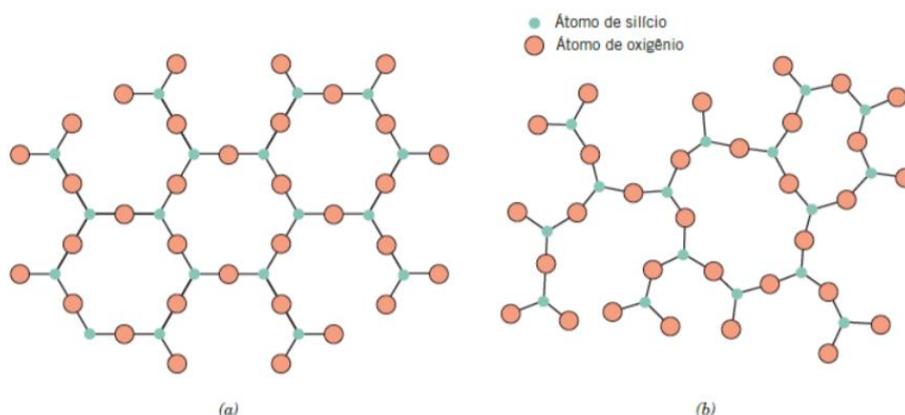
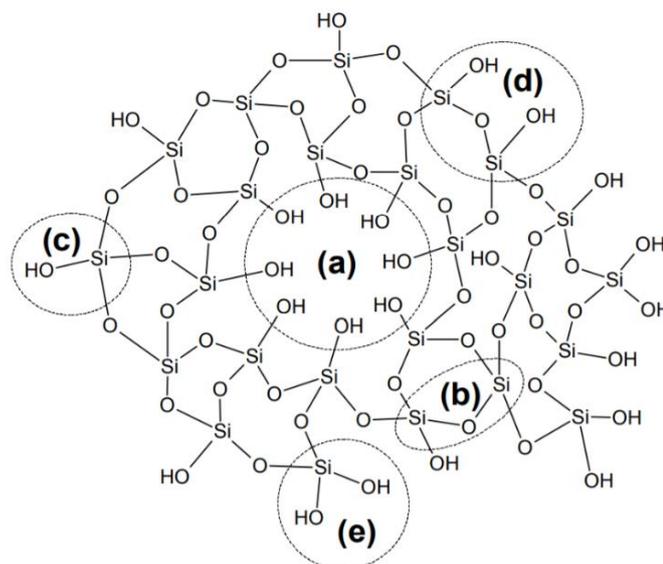


Figura 9 - Representação estrutural da sílica cristalina (a) e amorfa (b). Nota-se que a sílica cristalina possui estrutura ordenada de longo alcance. Fonte: CALLISTER, 2012.

A sílica gel consiste em uma rígida e contínua rede de sílica (SiO_2) conectada a grupos SiO_4 hidratados (WANG, L. W.; WANG; OLIVEIRA, 2009; YEO; TAN; ABDULLAH, 2012), que estão distribuídos aleatoriamente e unidos por pontes de siloxanos (Si-O-Si) no seu interior. Além disso, a estrutura da sílica gel contém grupos silanóis superficiais que funcionam como centros de adsorção. Devido à polimerização incompleta do sol de sílica,

pode ocorrer a formação de três grupos distintos: silanóis isolados (c), vicinais (d) e geminais



(e), representados na

Figura 10 onde o poro da partícula de sílica gel está identificado por (a) e um exemplo de ponte de siloxano (Si-O-Si) está identificada por (b) (COSTA, 2007; COSTA *et al.*, 1997; PRADO; FARIA; PADILHA, 2005).

Os grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel possuem sensibilidade para participar das reações que possibilitam modificar quimicamente essa matriz. Tal característica é apontada como uma das principais propriedades da sílica gel, uma vez que permite a fabricação de um novo material e, conseqüentemente, um amplo campo de aplicações. Um exemplo de utilização da sílica gel que possui considerável interesse é nos processos de adsorção (JOSÉ; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, 2005; NASSAR; SERRA, 2000; PRADO; FARIA; PADILHA, 2005).

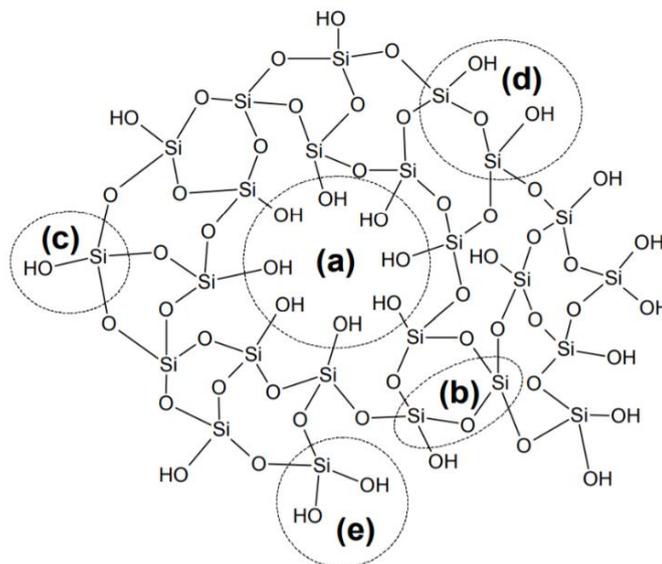


Figura 10 - Representação da sílica gel com destaque para um possível poro da partícula (a), pontes de siloxanos (Si-O-Si) (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vizinhos (d) e silanóis geminais (e). Fonte: COSTA, 2007.

Além da presença de grupos silanóis na superfície hidrofílica da estrutura da sílica gel, que garantem sua alta reatividade química (RAFATULLAH *et al.*, 2010), esses materiais apresentam elevada área superficial específica (100 a $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), textura porosa com diâmetros de poro variando entre $0,7 \text{ nm}$ e 3 nm (WANG, L. W.; WANG; OLIVEIRA, 2009; YEO; TAN; ABDULLAH, 2012), estabilidade mecânica e cerca de 5% de água ligada quimicamente (RAFATULLAH *et al.*, 2010; YEO; TAN; ABDULLAH, 2012). A eliminação de grupos silanóis da superfície da sílica gel a torna pouco reativa e pode ocorrer a partir de tratamentos térmicos agressivos (AIROLDI; DE FARIAS, 2000; COSTA *et al.*, 1997).

3.8.2. Síntese sol-gel da sílica

O processo sol-gel é um método muito utilizado na preparação de materiais cerâmicos devido à possibilidade de obtenção de materiais com alta homogeneidade e pureza, com porosidade, tamanho e forma de poros controladas pelas mudanças das variáveis no processo de síntese (XI; LIANGYING; SASA, 1995). Além disso, o custo do processamento sol-gel é relativamente baixo quando comparado a outros métodos, uma vez que as reações de hidrólise presentes nas sínteses podem ocorrer em temperaturas próximas à ambiente e as

reações de condensação ocorrem em soluções alcoólicas simples (CIRIMINNA *et al.*, 2011; MOTA *et al.*, 2019).

No ano de 1900, época na qual inúmeros avanços na ciência eram observados, a tecnologia sol-gel passou a ser reconhecida e estudada (CIRIMINNA *et al.*, 2013). Entre 1912 e 1915, o aluno de doutorado Walter A. Patrick desenvolveu o método sol-gel de forma rápida e econômica, sintetizando a sílica gel em grande escala a partir do silicato de sódio (Na_2SiO_3). Além da eficiência como agente desumidificador, a sílica gel desenvolvida apresentou desempenho comprovado na adsorção de “gás mostarda” [$\text{S}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$], sendo aplicada em máscaras de gás para utilização pelos soldados durante a Primeira Guerra Mundial. Essa descoberta foi patenteada em 1919 (PATRICK, 1919).

O processo sol-gel é um método de síntese no qual ocorre a transformação do sistema sol, que consiste em uma suspensão sólida de partículas coloidais ou poliméricas com dimensões entre 1 nm e 100 nm dentro de um líquido, para o sistema gel, caracterizado pelo arranjo estrutural rígido das partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), com a fase líquida imobilizada nos seus interstícios. Os géis coloidais são

formados por uma agregação linear das partículas primárias,

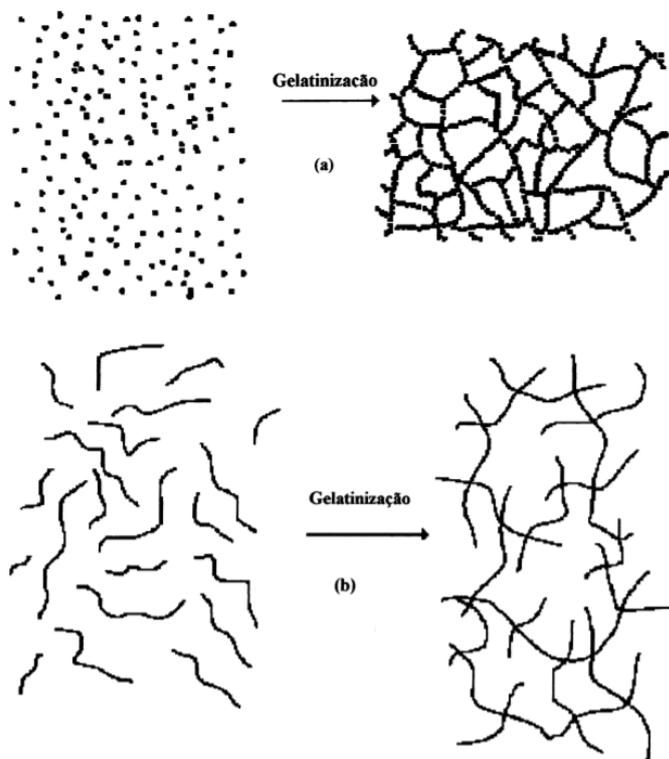
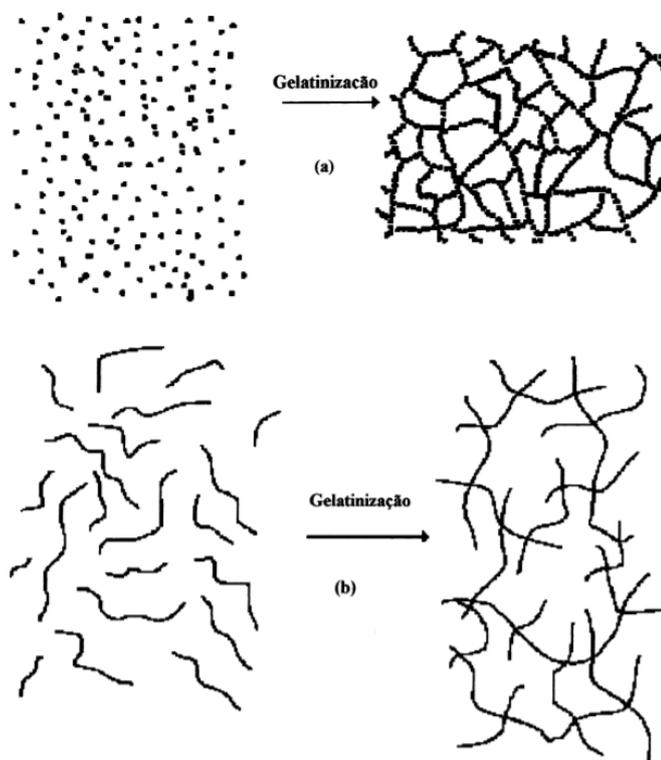


Figura 11(a), e só serão obtidos, caso as condições físico-químicas da suspensão passem por modificações adequadas. Já os géis poliméricos são formados por meio de soluções nas quais



ocorrem reações de polimerização,

Figura 11(b) (ALFAYA; KUBOTA, 2002; BRINKER; SCHERER, 1990; RESENDE, 2014; HIRATSUKA *et al.*, 1995).

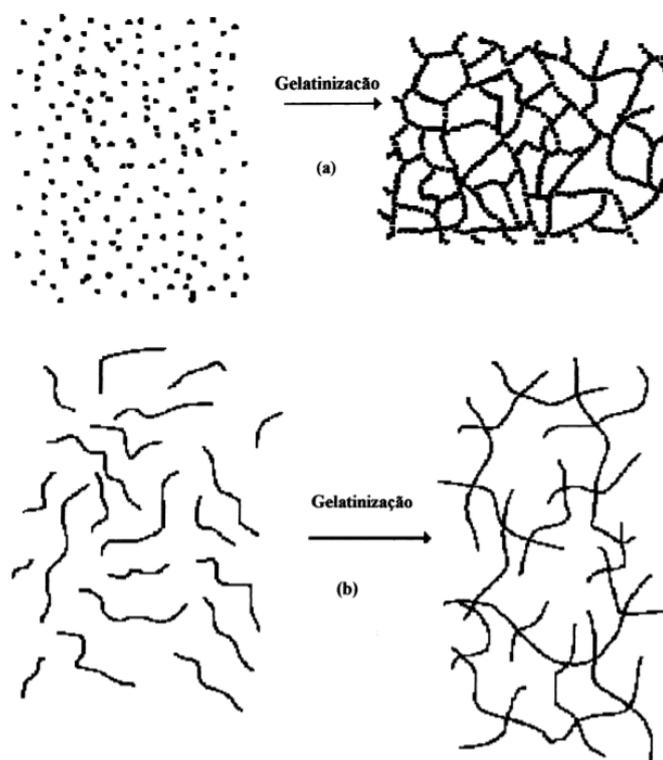


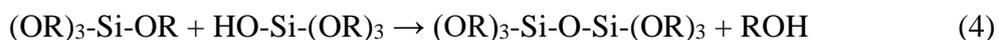
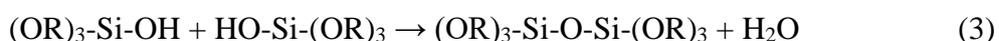
Figura 11 - Representação da transição sol-gel: (a) formação de gel coloidal e (b) formação de gel polimérico. Fonte: ALFAYA; KUBOTA, 2002.

A preparação de materiais através da tecnologia sol-gel envolve três etapas. A primeira delas consiste na preparação do sol. Sua obtenção pode ocorrer a partir de precursores inorgânicos à base de sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc) ou à base de alcóxidos. Na segunda etapa ocorre a gelificação do sol, que pode levar a formação de um gel fraco ou forte. Após um tempo de gelificação bastante prolongado, um gel rígido com rede encolhida é obtido. As reações químicas que provocam a gelificação podem ter seguimento mesmo quando se observa o ponto de gel (ALFAYA; KUBOTA, 2002a; SCHERER, 1990). A terceira e última etapa do processo consiste na remoção do solvente presente nos poros do gel. Essa etapa define se o produto final será um xerogel ou um aerogel. Caso a remoção do solvente seja feita em temperatura ambiente, será produzido um xerogel. Este método de secagem pode provocar uma alteração interna na estrutura do gel original, devido à elevada tensão interfacial principalmente nos vazios ou poros muito pequenos gerada pela presença de uma interface líquido/vapor (CIRIMINNA *et al.*, 2013; MROWIEC-BIAŁOŃ *et al.*, 1997;

SCHERER, 1990; ZANTO; AL-MUHTASEB; RITTER, 2002). Quando a remoção do solvente presente dentro dos poros do gel ocorre a partir da sua substituição por CO₂ líquido, produz-se um aerogel (MROWIEC-BIAŁOŃ *et al.*, 1997). Depois que tal substituição é feita, o material é submetido a condições supercríticas de temperatura e pressão a ausência de uma interface líquido-vapor. O método de secagem supercrítica não altera a estrutura interna do gel, na qual não é observado também o encolhimento dos vazios ou poros internos (CIRIMINNA *et al.*, 2013; SCHERER, 1990; ZANTO; AL-MUHTASEB; RITTER, 2002).

3.8.3. Reações sol-gel

As reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel ocorrem em duas etapas, de acordo com as reações 2, 3 e 4 (SCHERER, 1990):



A primeira reação (2) representa a hidrólise onde o TEOS pode ser utilizado como precursor de sílica. Os grupos R, OR e ROH representam o etil, etóxi e etanol, respectivamente (HOUMARD *et al.*, 2014). O principal produto dessa etapa é um grupo reativo com o silanol (Si-OH). As reações (3) e (4) consistem na condensação dos grupos silanóis, quando ocorre a formação das ligações em ponte Si-O-Si (HOUMARD *et al.*, 2014; RESENDE *et al.*, 2014), com liberação de água na reação (2) e de álcool na reação (3) (ALFAYA; KUBOTA, 2002; SCHERER, 1990).

As reações de hidrólise e condensação são consideradas lentas, principalmente pela baixa polaridade da ligação Si-O nos alcóxidos de silício (CIRIMINNA *et al.*, 2013). Sendo assim podem ser utilizados catalisadores capazes de melhorar a cinética das reações do processo.

Além disso, a utilização de catalisadores de diferentes naturezas permite a obtenção de materiais com estruturas finais diferentes, sendo possível adaptar propriedades como tamanho e forma dos poros (CIRIMINNA *et al.*, 2011, 2013; SOLER-ILLIA; AZZARONI, 2011; XI; LIANGYING; SASA, 1995).

Um exemplo da influência da natureza do catalisador é o efeito pH sobre as reações envolvidas no processo. Em condições ácidas, a hidrólise dos alcóxidos de silício ocorre em maior velocidade que a condensação. Dessa forma, os géis produzidos consistem em partículas altamente uniformes, de tamanhos menores e organização de longo alcance. Nesse caso, o produto se assemelha aos géis poliméricos (CIRIMINNA *et al.*, 2011, 2013; SOLER-ILLIA; AZZARONI, 2011; XI; LIANGYING; SASA, 1995). Porém, caso as reações ocorram a pH próximo ao valor de PCZ da sílica (entre 2 e 3), a ausência de cargas superficiais leva a uma cinética de policondensação muito lenta. Sendo assim, as cadeias -Si-O-Si reagem de maneira mais ordenada, dando origem a um material de estrutura mais compacta e bem menos porosa. Materiais sintetizados a pH neutro ou básico apresentam reações de hidrólise mais lentas do que as reações de condensação. Sendo assim, a condensação das moléculas parcialmente hidrolisadas é favorecida, levando a um encapsulamento de radicais $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ na matriz de sílica durante o processo de gelificação. Esses grupos etóxi são removidos posteriormente ao reagirem com o excesso de água ou durante a lavagem, formando poros grandes na rede do material (MOTA *et al.*, 2019).

Além da natureza do catalisador, outros parâmetros como os precursores de sílica, a concentração dos reagentes, o volume de água, o solvente, o tempo, a temperatura e as condições de lavagem e secagem também exercem influência nas características dos materiais formados (CIRIMINNA *et al.*, 2013; JOSÉ; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, 2005). De acordo com as condições escolhidas pode-se obter materiais com propriedades específicas e utilizá-lo em determinadas áreas de aplicação como revestimentos, adsorção, cromatografia, separação, biotecnologia, conservação de energia, sistemas de ar condicionado, entre outras (CAO *et al.*, 2011; CIRIMINNA *et al.*, 2013).

3.8.4. Sílica gel funcionalizada

A sílica gel tem como importante característica a presença de grupos hidroxilas na sua superfície capazes de interagir com certos tipos de moléculas, possibilitando sua alta capacidade de adsorção. Além disso, os grupos hidroxila superficiais exercem a função de sítios ativos onde ocorrem reações de modificação da superfície do material. Sendo assim, a sílica gel é o principal suporte inorgânico utilizado nessas reações. A imobilização de grupos funcionais na superfície da sílica possui inúmeras aplicações químicas, uma vez que oferece possibilidades de adaptação do material (NASSAR; SERRA, 2000). Podem ser modificadas a composição química, tamanho dos poros e características estruturais da sílica gel, dependendo das propriedades desejadas (IZQUIERDO-BARBA *et al.*, 2009). A sílica funcionalizada é caracterizada como um material híbrido orgânico-inorgânico por possuir propriedades multifuncionais (JOSÉ; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, 2005).

A funcionalização da sílica gel é utilizada para otimizar inúmeros processos químicos. Um desses processos é a incorporação e liberação de fármacos na estrutura da sílica gel. ANDRADE, *et al.* (2013) testaram a funcionalização da sílica SBA-16 com propil trietoxissilano (PTES) para administração de medicamentos. O fármaco modelo incorporado na estrutura da sílica funcionalizada foi o atenolol, medicamento utilizado para controlar doenças cardiovasculares. Os desempenhos quanto a incorporação e liberação do atenolol da sílica SBA-16 (não funcionalizada) e da sílica SBA-16-PTES (funcionalizada) foram comparados. Apesar da sílica SBA-16 ter apresentado maior taxa de incorporação do fármaco, a sílica SBA-16-PTES apresentou melhores resultados quanto à liberação dessa

substância (ANDRADE *et al.*, 2013). Na

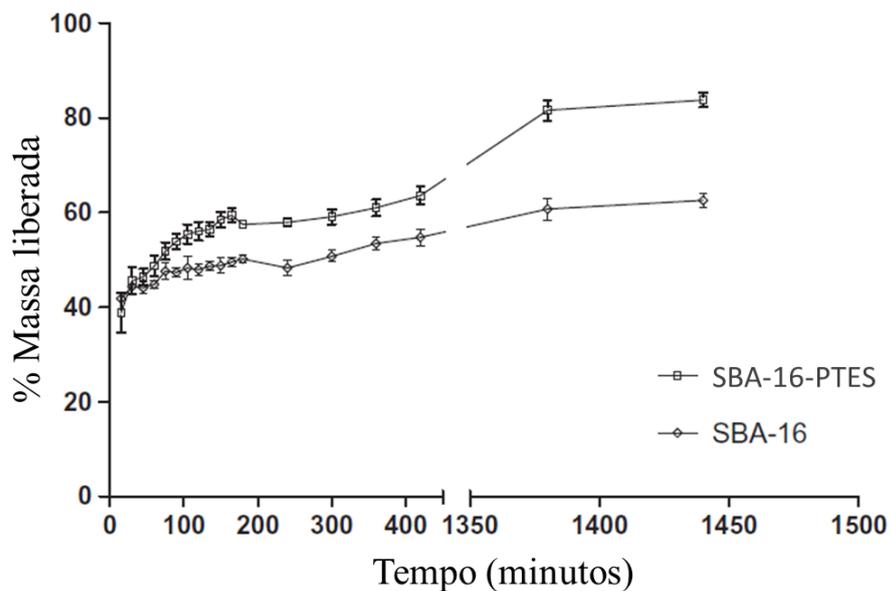


Figura 12 são exibidos os percentuais de liberação de ambas amostras.

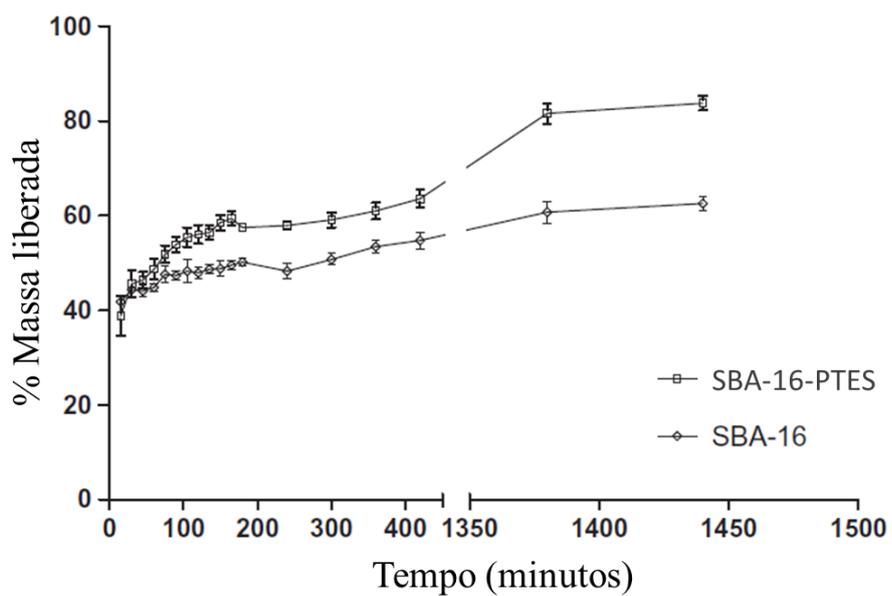


Figura 12 - Perfis cinéticos de liberação do atenolol adsorvido em amostras de sílica SBA-16 e sílica funcionalizada SBA-16-PTES. Fonte: ANDRADE *et al.*, 2013 (adaptado).

4. METODOLOGIA

Na **Figura 13** encontra-se representado um fluxograma das etapas realizadas durante esse estudo, incluindo as sínteses das amostras, os testes de adsorção e regeneração e as caracterizações.

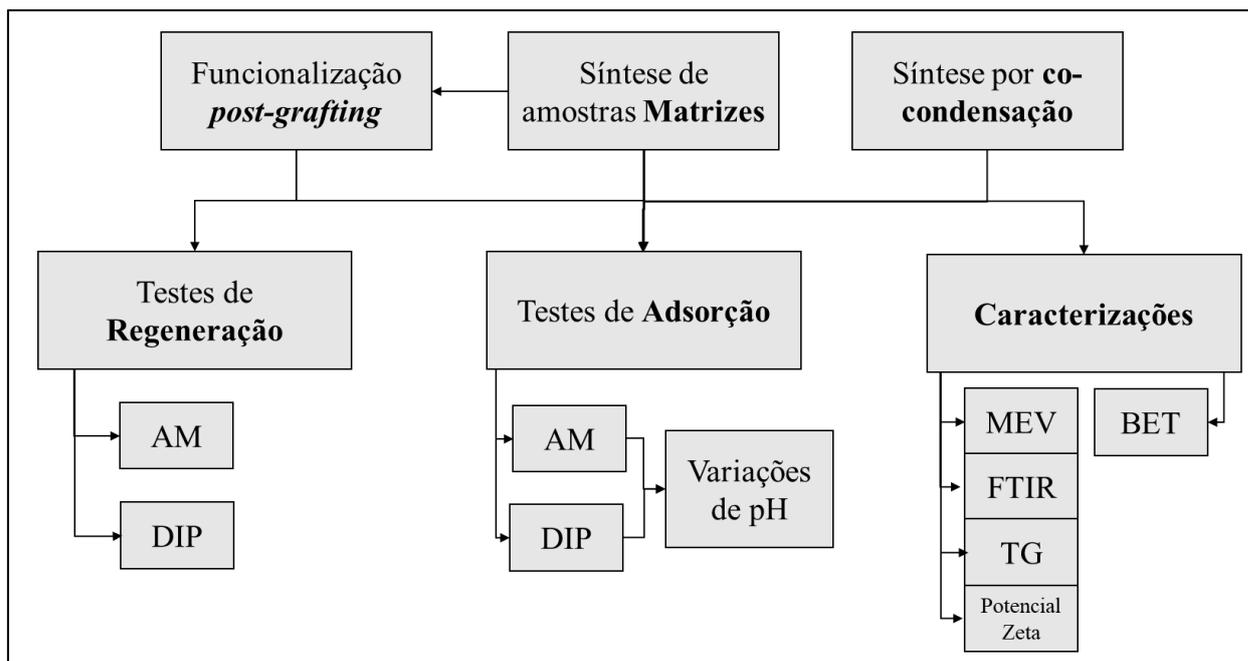


Figura 13 - Fluxograma de metodologia.

4.1. MATERIAIS

Durante as sínteses sol-gel dos materiais adsorventes, foram utilizados como principais reagentes Tetraetilortossilicato (TEOS, Sigma-Aldrich, 98 vol.%), etanol absoluto (EtOH, Fmaia, 99,5 vol.%) e água ulltrapura Milli-Q (H₂O). Para sintetizar a amostra de referência, também se fez o uso de ácido clorídrico (HCl, Panreac, 37 vol.%) e de um agente direcionador de rede, o copolímero tribloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (Pluronic® F127, Sigma-Aldrich, M = 12,600 g.mol⁻¹). Para funcionalização da superfície com grupos amino, 3-aminopropiltrióxissilano (APTES, Merck, ≥ 98 vol.%) foi utilizado dissolvido em Tolueno anidro (Tol, Synth, 99,9 vol.%). Para realização dos testes de adsorção, foram utilizados como adsorbatos o Azul de Metileno (AM) (Synth) e a Dipirona Sódica (DIP) (Hebei Jiheng Pharmaceutical).

4.2. SÍNTESE DOS ADSORVENTES DE SÍLICA SOL-GEL

Seguindo uma metodologia similar à descrita por Mota *et al.* (2019), uma solução contendo etanol e água deionizada Milli-Q foi preparada em temperatura ambiente e sob agitação (MOTA *et al.*, 2019). Posteriormente, o precursor de sílica, TEOS, foi lentamente adicionado ao frasco contendo a solução. A proporção TEOS:EtOH:H₂O foi ajustada a 1: 4:

x, onde o valor de x foi de 4, 10 ou 20, produzindo três diferentes amostras matrizes. Diferentemente de Mota *et al.* (2019), as soluções foram agitadas em temperatura ambiente durante 24 h, o que favorece a completa hidrólise do precursor de sílica antes da condensação acontecer. As amostras foram, então, envelhecidas em frascos fechados por 24 h a 90 °C. Os géis obtidos foram lavados com H₂O a fim de que grupos etóxi residuais fossem eliminados. Em seguida, as amostras foram secas a 80 °C por 4 dias. Para manter um padrão de granulometria, as amostras foram cominuídas em um almofariz de ágata. É importante destacar que as amostras matrizes foram produzidas sem a adição de catalisadores e sem a necessidade de uma etapa de tratamento térmico.

Para fins de referência, uma amostra de sílica mesoporosa com estrutura de poros ordenada, a sílica SBA-16 (SBA-16, Santa Barbara Amorphous), foi também sintetizada durante esse estudo. A escolha desse material foi feita por se tratar de um tipo de adsorvente amplamente utilizado para promover a remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosa (AKHTAR; AMIN; SHAHZAD, 2015; CHAUDHURI *et al.*, 2016). A amostra SBA-16 foi obtida conforme descrito a seguir. Primeiramente, o copolímero tribloco poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), Pluronic® F127, foi dissolvido em uma solução de H₂O e HCl em temperatura ambiente sob agitação durante 2 h, sendo a concentração de HCl nesse solução igual a 1,5 mol.L⁻¹. Em seguida, o precursor de sílica TEOS foi adicionado lentamente à solução sob agitação em temperatura ambiente. Tais condições foram mantidas por 24 h. A relação molar adotada durante a síntese foi de 1 TEOS: 147 H₂O: 4 HCl: 0,008 F127. Posteriormente, o sol passou pela etapa de envelhecimento ao ar a 90 °C durante 24 h. O sólido obtido foi lavado com H₂O e EtOH e, então, seco ao ar durante a noite a 80 °C. Para promover a remoção do Pluronic® F127 da estrutura da sílica, a amostra passou por uma etapa de tratamento térmico a 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, durante 6 h. A remoção do direcionador de poros é uma etapa fundamental para que o material final obtido possua uma estrutura mesoporosa ordenada e com poros livres.

4.3. FUNCIONALIZAÇÃO DAS MATRIZES

Amostras funcionalizadas contendo amina foram preparadas com o objetivo de aumentar a afinidade química da sílica sol-gel com AM e DIP (CARVALHO, THIAGO O. *et al.*, 2011; KARIM *et al.*, 2012). O APTES (3-aminopropiltriétoxissilano) foi empregado como fonte de aminas nestas sínteses. Foram utilizadas duas abordagens diferentes para incorporar os grupos de aminoácidos na sílica: *post-grafting* e co-condensação.

4.3.1. *Post-grafting*

A funcionalização através do método *post-grafting* tem como objetivo adicionar grupos funcionais na superfície do material. O processo, que se trata de uma espécie de banho, ocorre após a síntese completa das amostras e, por isso, apenas a superfície do material é funcionalizada com os grupos químicos, sem sofrer alterações na matriz.

O método *post-grafting* foi conduzido da seguinte forma: as matrizes de sílica previamente preparadas foram inicialmente mantidas sob agitação em uma solução aquosa de HCl 0,2 mol. L⁻¹ a 80 °C durante 2 h, lavadas com H₂O, e secas ao ar a 60 °C durante 10 h. Esta etapa foi relatada na literatura como sendo essencial para ativar a sílica antes de incorporar grupos de amino em sua superfície (DE O. N. RIBEIRO *et al.*, 2019). Em seguida, 1 g de sílica foi adicionado a uma solução contendo 5 mL de APTES e 100 mL de Tolueno anidro. Esta mistura foi mantida sob agitação a 80 °C por cerca de 6 h. O excesso de APTES presente na superfície da sílica foi removido por filtração a vácuo com Tolueno e EtOH. O excesso de APTES pode causar bloqueio da estrutura dos poros de sílica, o que poderia afetar negativamente sua capacidade de adsorção. Os materiais foram posteriormente a 60 °C por 24 h.

4.3.2. Co-condensação

No processo de funcionalização por co-condensação, são utilizados dois diferentes precursores de silício. Sendo assim, as amostras produzidas possuem uma matriz híbrida. Nesse caso, os grupos funcionais adicionados podem ser encontrados em toda a estrutura do material, ou seja, tanto na matriz quanto na superfície.

O método de co-condensação foi realizado seguindo uma metodologia semelhante à sugerida por Barczak *et al.* (2018). Nesse caso, o preparo se inicia de maneira semelhante à síntese das matrizes puras: em uma mistura de H₂O e EtOH, foi adicionado TEOS lentamente em temperatura ambiente e sob agitação. O mesmo ocorre para a amostra referência, SBA-16_Co: primeiramente, ocorre a dissolução do Pluronic® F127 em uma solução de H₂O e HCl e, em seguida, TEOS é adicionado lentamente também em temperatura ambiente e sob agitação. Após cerca de 40 minutos, o APTES é adicionado às soluções, conforme sugerido por Barczak *et al.* (2018). O intervalo adotado entre a adição dos monômeros foi adotado com o intuito de facilitar a formação inicial de uma rede de sílica com base de TEOS antes da adição do APTES, garantindo assim uma maior ordenação da estrutura e diminuindo o efeito de ruptura que pode ser causado pela adição do segundo monômero (BAI *et al.*, 2012; BARCZAK; WIERZBICKA; BOROWSKI, 2018). A razão molar de TEOS: APTES foi ajustada para 9: 1. A solução preparada foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 24 h. A remoção do Pluronic® F127 da amostra SBA-16_Co foi realizada utilizando EtOH absoluto em um equipamento de ultrassom de bancada (Hielscher UP200S) operando a 24 kHz por cerca de 40 min. Foram utilizados 200 mL de EtOH para cada grama de sílica produzida. As amostras obtidas neste trabalho estão resumidas na Tabela 1. O acrônimo MESO foi adotado por se tratarem de amostras de sílica mesoporosa.

Tabela 1 - Identificação das amostras preparadas nesse estudo.

		Amostra	Razão molar
Matrizes de sílica		MESO A	1 TEOS: 4 EtOH: 4 H ₂ O
		MESO B	1 TEOS: 4 EtOH: 10 H ₂ O
		MESO C	1 TEOS: 4 EtOH: 20 H ₂ O
		SBA-16	1 TEOS: 147 H ₂ O: 4 HCl: 0,008 F127
Amostras contendo amina	<i>Post-grafting</i>	MESO A_Gra	1 TEOS: 4 EtOH: 4 H ₂ O + APTES (banho)
		MESO B_Gra	1 TEOS: 4 EtOH: 10 H ₂ O + APTES (banho)
		MESO C_Gra	1 TEOS: 4 EtOH: 20 H ₂ O + APTES (banho)

	SBA-16_Gra	1 TEOS: 147 H ₂ O: 4 HCl: 0,008 F127 + APTES (banho)
	MESO A_Co	0,9 TEOS: 0,1 APTES: 4 EtOH: 4 H ₂ O
Co- condensação	MESO B_Co	0,9 TEOS: 0,1 APTES: 4 EtOH: 10 H ₂ O
	MESO C_Co	0,9 TEOS: 0,1 APTES: 4 EtOH: 20 H ₂ O
	SBA-16_Co	0,9 TEOS: 0,1 APTES: 147 H ₂ O: 4 HCl: 0,008 F127

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.4.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram conduzidas em um espectrômetro Bruker Alpha utilizando um acessório atenuado de reflexão total (ATR) e um cristal de diamante como elemento refletor. Os espectros foram obtidos na faixa compreendida entre 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras. A realização dessa técnica permitiu identificar os principais grupos funcionais presentes nos adsorventes de sílica sintetizados, tanto nas amostras matrizes quanto nas amostras funcionalizadas com grupos amino.

4.4.2. Adsorção de Nitrogênio

Os ensaios de adsorção de nitrogênio nos materiais adsorventes sintetizados foram realizados em equipamento Quantachrome Nova 2200e. Os materiais foram previamente degaseificados sob vácuo a 110 °C por aproximadamente 24 h. Estes testes foram conduzidos dentro de um erro experimental de 5%. A área superficial específica (ASE – m².g⁻¹) dos materiais examinados foi avaliada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller). O diâmetro médio dos poros (ϕ – nm) foi avaliado utilizando a Equação (5), onde V_{mes} (cm³.g⁻¹) é o volume específico dos mesoporos avaliados pelo método BET.

$$\phi = \frac{4V_{mes}}{SSA} \quad (5)$$

4.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram conduzidas em um microscópio Shimadzu SSX-550 a uma tensão de aceleração de 15 kV. As amostras examinadas foram previamente revestidas com fina camada de ouro para evitar o acúmulo de cargas superficiais durante o ensaio. O intuito da realização dessa análise foi observar diferenças na morfologia das diferentes amostras sintetizadas nesse estudo.

4.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi conduzida no Centro de Microscopia da UFMG utilizando a amostra referência, SBA-16, com o intuito de observar sua estrutura ordenada de poros. Um microscópio Tecnai G2-20 SuperTwin foi utilizado a uma tensão de aceleração de 200 kV. A amostra analisada foi previamente dispersada em EtOH e passou pelo processo de sonicação durante 5 minutos em temperatura ambiente. Então, a suspensão obtida foi gotejada em grades revestidas de carbono e seca em temperatura ambiente.

4.4.5. Difração de Raios X (DRX)

Assim como a Microscopia Eletrônica de Transmissão, a Difração de Raios X foi realizada com o intuito de evidenciar a ordenação na estrutura de poros da amostra referência, SBA-16. Durante a técnica, adotou-se um baixo ângulo de incidência dos raios X, entre 0,4° e 4°, para que fossem gerados picos relacionados a periodicidade da estrutura de poros e não da rede atômica, uma vez que a sílica gel é um material amorfo. O ensaio foi feito no difratômetro Philips-Panalytical PW 1710, utilizando $\text{CuK}\alpha$ como fonte de radiação (1,54 Å) e operando a 40 kV e 30 mA.

4.4.6. Análise de Potencial Zeta

Devido à grande influência das cargas superficiais dos materiais adsorventes em seus respectivos desempenhos no processo de adsorção, fez-se necessária realização do teste de Potencial Zeta. Suspensões aquosas contendo as amostras preparadas neste trabalho em concentração de 50 mg.L^{-1} foram utilizadas para a determinação dos valores de Potencial Zeta utilizando um sistema Brookhaven ZetaPlus. Estes testes foram realizados com pH variando de cerca de 3 a 9 e utilizando cloreto de sódio (NaCl, Êxodo Científica) como o eletrólito (10 mM). As amostras analisadas foram inicialmente dispersas em uma solução aquosa de NaCl previamente preparada. Após a estabilização, o pH foi ajustado gotejando soluções aquosas de hidróxido de amônio (NH_4OH , Sigma-Aldrich, 28,0-30,0 vol.%) e ácido nítrico (HNO_3 , Fmaia, 65 vol.%) previamente preparadas e com uma concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.4.7. Análise Termogravimétrica (TG)

Com o objetivo de confirmar a presença de grupos amino na superfície das amostras de sílica gel funcionalizadas e avaliar suas respectivas concentrações, a TG foi realizada em um analisador térmico Shimadzu DTG-60H a $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ sob fluxo de nitrogênio (20 mL.min^{-1}). A partir da Equação (6), onde “Perda” representa a perda de massa percentual observada na faixa de temperatura entre $390 \text{ }^\circ\text{C}$ e $650 \text{ }^\circ\text{C}$, é possível obter a concentração de grupos amino ($C - \text{mmol.g}^{-1}$). Para a realização dos cálculos, assumiu-se que os grupos amino removidos das amostras nessa faixa de temperatura possuem um peso molecular de cerca de 58 g/mol ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) (DE O. N. RIBEIRO *et al.*, 2019). Além disso, foi feita uma comparação com a perda de massa observada nessa faixa de temperatura para as amostras não funcionalizadas, uma vez que outros grupos orgânicos também degradam entre $390 \text{ }^\circ\text{C}$ e 650°C .

$$C = \frac{\text{Perda}}{100} \times \frac{1 \text{ mol}}{58 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \quad (6)$$

4.5. TESTES DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorção foram conduzidos utilizando as 12 amostras sintetizadas como materiais adsorventes com o objetivo principal de avaliar suas respectivas capacidades de adsorção e estudar a cinética do processo. Os materiais foram colocados em contato com soluções de azul de metileno (AM) e dipirona (DIP) sob agitação e a remoção desses compostos orgânicos foi medida durante aproximadamente 4 dias. A concentração da solução de adsorvato adotada foi de 100 mg.L^{-1} para que o equilíbrio do processo de adsorção fosse atingido em tempo inferior a uma semana. Mota *et al.* (2019) demonstraram que, utilizando uma concentração da solução de AM de 30 mg.L^{-1} , o equilíbrio levou aproximadamente 15 dias para ser atingido. Nesse estudo, materiais adsorventes semelhantes aos sintetizados nesse estudo foram empregados para promover a remoção. A dosagem de adsorvente foi ajustada para $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ durante os testes. Os testes foram conduzidos utilizando frascos fechados em temperatura ambiente e sob constante agitação. As soluções de AM e DIP apresentaram valores de pH em torno de 6.

A concentração das soluções durante os testes foi determinada por espectroscopia UV-Vis em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 a uma resolução de 0,5 nm. Para estabelecer a correlação entre concentração e absorvância, uma curva de calibração foi construída para ambos os adsorvatos utilizados nos testes. Constatou-se que, para concentrações menores que 150 mg.L^{-1} , o ajuste linear das curvas possui valores maiores que 0,999. A absorção de luz a 235 nm e 664 nm foi usada como referência para DIP e MB, respectivamente.

As alíquotas coletadas das soluções foram centrifugadas a 3400 rpm durante 10 min para evitar interferências associadas às partículas em suspensão e, em seguida, foram transferidas para cubetas de quartzo e examinadas por espectroscopia UV-Vis. Nos testes com AM, o sobrenadante livre de partículas foi diluído com água deionizada para possibilitar a passagem de luz pela solução, tornando viável a realização da análise no UV-Vis. Cada 1 mL de solução foi diluído com 9 mL de H_2O .

A adsorção destes contaminantes ($q_t - \text{mg.g}^{-1}$) foi calculada a partir da Equação (7), onde C_i e C_t representam a concentração inicial e concentração no tempo t (mg.L^{-1}) destes compostos, V o volume de solução (L), e m a massa de sílica (g) (MOTA *et al.*, 2019).

$$q_t = (C_i - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (7)$$

4.5.1. Cinética de adsorção

O modelo cinético de Lagergren foi aplicado às curvas experimentais com o intuito de estudar o comportamento de adsorção dos materiais quanto ao mecanismo e à taxa de adsorção. Conhecer a cinética de adsorção representa um passo importante na investigação da possibilidade de utilizar um material adsorvente em uma determinada aplicação (BAEK *et al.*, 2018; CAROTENUTO; CAMERLINGO, 2020; HUANG *et al.*, 2013; MOTA *et al.*, 2017). Este procedimento foi realizado através da aplicação destes modelos aos dados de adsorção coletados. A Equação (8) representa a equação de Lagergren, onde k_n é a taxa constante para a adsorção de ordem n (min^{-1}), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), e q_t é a capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g^{-1}) (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n \quad (8)$$

A integração da Equação (4) entre $t = 0$ e $t = t$ ($q_0 = 0$ e $q_t = q_t$) dá origem às Equações (9) e (10) para as leis de pseudo-primeira ordem ($n = 1$) e de pseudo-segunda ordem ($n = 2$), respectivamente.

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (9)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (10)$$

Ao linearizar as equações (9) e (10), as Equações (11) (pseudo-primeira ordem) e (12) (pseudo-segunda ordem) são obtidas.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (11)$$

$$\frac{t}{q_t - q_e} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (12)$$

Ao plotar $\ln(q_e - q_t)$ e $1/(q_e - q_t)$ em função do tempo, k_1 e k_2 podem ser obtidos aplicando a regressão linear nas curvas obtidas. Os valores do coeficiente de determinação, R^2 , obtidos para regressões feitas nas curvas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens foram analisados a fim de apontar qual modelo se encaixa melhor no processo de adsorção de AM e DIP na superfície das amostras de sílica gel mesoporosas estudadas.

4.5.2. Testes de adsorção com alteração de pH

Alterações no pH do meio podem gerar grandes impactos no desempenho das amostras durante os processos de adsorção. Ao avaliar a capacidade de adsorção das diferentes amostras em diferentes valores de pH, é possível encontrar uma condição ótima de aplicação do material visando a captura de determinado contaminante. Sendo assim, as amostras que apresentaram melhores desempenhos em adsorção nos testes sem alteração de pH, foram selecionadas e então avaliadas em soluções ácidas, neutras e básicas. Cada amostra de adsorvente testada foi colocada em contato com volumes iguais de soluções de AM ou DIP em pH 3, 7 e 9, utilizando três frascos fechados. Com exceção do pH, os parâmetros dos testes prévios foram mantidos. Ou seja, os experimentos ocorreram em temperatura ambiente, sob agitação, adotando uma concentração inicial da solução de contaminante de 100 mg.L^{-1} e uma dosagem de adsorvente de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Para atingir o pH desejado foram utilizados hidróxido de amônio (NH_4OH , Sigma-Aldrich, 28,0-30,0 vol.%) e ácido nítrico (HNO_3 , Fmaia, 65 vol.%) a uma concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A variação da concentração das soluções durante os testes foi avaliada por espectroscopia UV-Vis e a capacidade de adsorção dos materiais em cada valor de pH foi calculada a partir da Equação (7).

4.5.3. Regeneração dos adsorventes

As amostras que demonstraram maiores capacidades de adsorção foram colocadas em contato com soluções de AM e DIP, onde foram adotados os valores de pH que se mostraram mais favoráveis à remoção de cada um dos contaminantes do meio. Após 120 minutos, os materiais eram acondicionados em mufla, onde a regeneração ocorria por meio de aquecimento a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por cerca de 15 minutos, completando, assim, um ciclo. Em seguida, a amostra era novamente colocada em contato com a solução do contaminante iniciando outro

ciclo de adsorção. As concentrações das soluções após o contato com as amostras de sílica gel foram avaliadas por espectroscopia UV-Vis e suas respectivas capacidades de adsorção foram calculadas por meio da Equação (7).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A MET foi realizada para as amostras SBA-16 a fim de observar o ordenamento dos poros em sua estrutura. Na

Figura 14 são exibidas as micrografias obtidas. Observa-se que este material tem uma rede de poros altamente ordenada, o que está de acordo com estudos anteriores (MOTA *et al.*, 2019). Apenas a amostra referência, SBA-16, apresentou uma rede ordenada de poros, conforme o esperado uma vez que o direcionador de poros Pluronic[®] F127 não foi utilizado nas sínteses das demais amostras.

Através do ensaio de DRX conduzido em baixo ângulo, entre 0° e 4°, é confirmada a presença da ordenação entre os poros. Na Figura 15 é demonstrado o padrão obtido, onde pode ser observado um pico de difração a aproximadamente 0,80° (2 θ) associado a dois pequenos picos entre 1,25° e 2°. Esses picos foram indexados como reflexões dos planos (110), (200) e (211), característicos da estrutura da sílica SBA-16 (TSAI *et al.*, 2016).

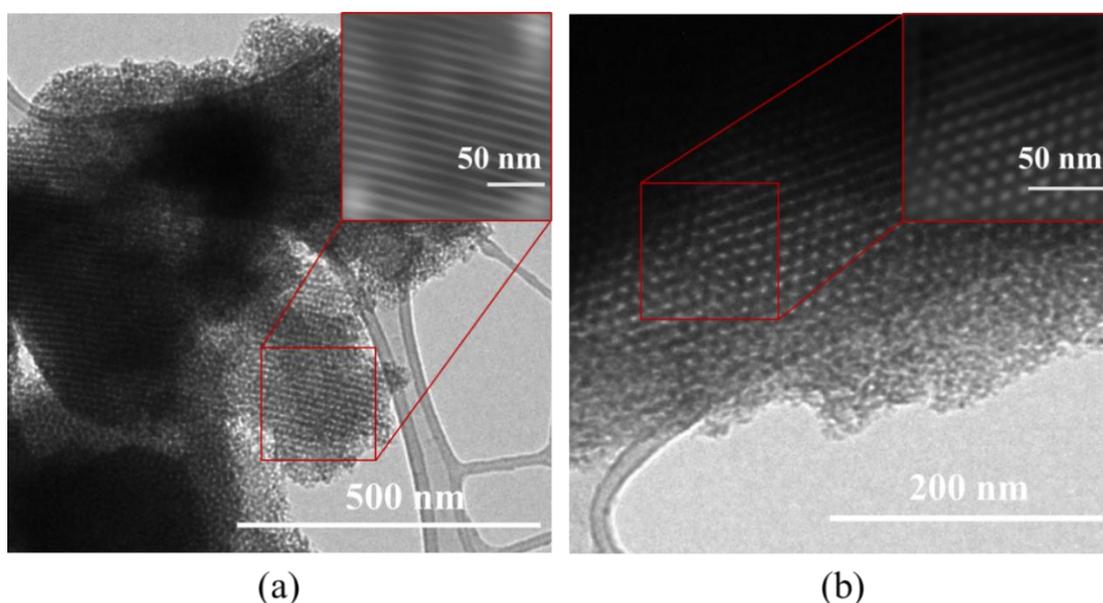


Figura 14 - MET da amostra SBA-16 evidenciando a ordenação da estrutura de poros.

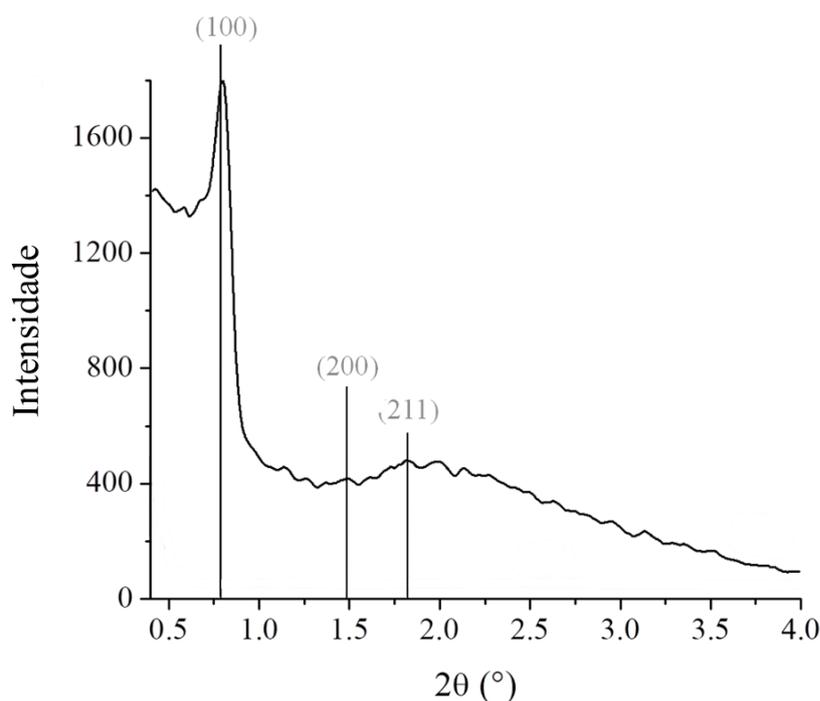


Figura 15 - Padrão DRX obtido para a amostra SBA-16.

Na Figura 16 é exibido um típico espectro de FTIR obtido neste estudo. As bandas em torno de 460 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} foram atribuídas a ligações Si-O (JUNG *et al.*, 2005). A presença destas bandas revela que as amostras obtidas nesse trabalho são sílicas. A banda em 560 cm^{-1} e 960 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, à vibração de anéis de siloxanos e à presença de grupos silanóis na superfície do material (YOSHINO; KAMIYA; NASU, 1990). As bandas em 690 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} e 1435 cm^{-1} são atribuídas a ligações N-H, grupos CH_3 e ligações C-C (ATAOLLAHI *et al.*, 2018; HAN; LIN; ZHANG, 2002). A observação das bandas em 1366 cm^{-1} e 1435 cm^{-1} para amostras puras pode ser relacionada a resíduos orgânicos derivados do processo sol-gel. A banda em 1215 cm^{-1} está associada a vibrações de ligações C-H (BIANCHINI *et al.*, 2007). A banda em 1630 cm^{-1} está associada à água fisicamente adsorvida na sílica (ALMEIDA; PANTANO, 1990). A banda em 1737 cm^{-1} é relacionada às ligações C=O dos grupos carboxila associados aos grupos silanóis (BASYUK, 1994). As bandas em 2870 cm^{-1} e 2930 cm^{-1} aparecem devido ao alongamento das ligações C-H de grupos aminopropil do APTES (MALLAKPOUR; NIKKHOO, 2013). A banda em 2970 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico das ligações CH_2 (HAN; LIN; ZHANG, 2002; THIELEMANN; WEINBERG; HESS, 2011). A banda em 3020 cm^{-1} se deve a ligações C-H nos anéis aromáticos (HARTONO *et al.*, 2016). A banda centrada em

3300 cm^{-1} é atribuída a grupos hidroxila e amino presentes na estrutura da sílica (ALMEIDA; PANTANO, 1990; BOIS *et al.*, 2003).

Observa-se na Figura 16 que a faixa de absorção a 960 cm^{-1} é mais evidente para a sílica pura do que para as amostras funcionalizadas com aminas. Este resultado revela que os grupos Si-OH foram consumidos com a incorporação de grupos amino à matriz de sílica (ABDULLAH; SULAIMAN; KAMARUDDIN, 2009). Conforme relatado na literatura, os grupos silanóis e os grupos amino possuem boa afinidade, o que permite que a modificação química da superfície da sílica por meio da adição de aminas ocorra (JUNGHAK-SUNG; MOONDOO-SIK; LEEJIN-KYU, 2012). A observação de bandas atribuídas ao APTES (2870 cm^{-1} e 2930 cm^{-1}) nos espectros de materiais carregados com amina revela que tais grupos foram incorporados com sucesso à sílica. No entanto, estas bandas de absorção mostraram-se mais visíveis para amostras preparadas por co-condensação do que para materiais que passaram pelo processo *post-grafting*. Tal observação já era esperada, uma vez que o processo de co-condensação dá origem a estruturas com maiores concentrações de grupos amino quando comparado ao processo de *post-grafting*.

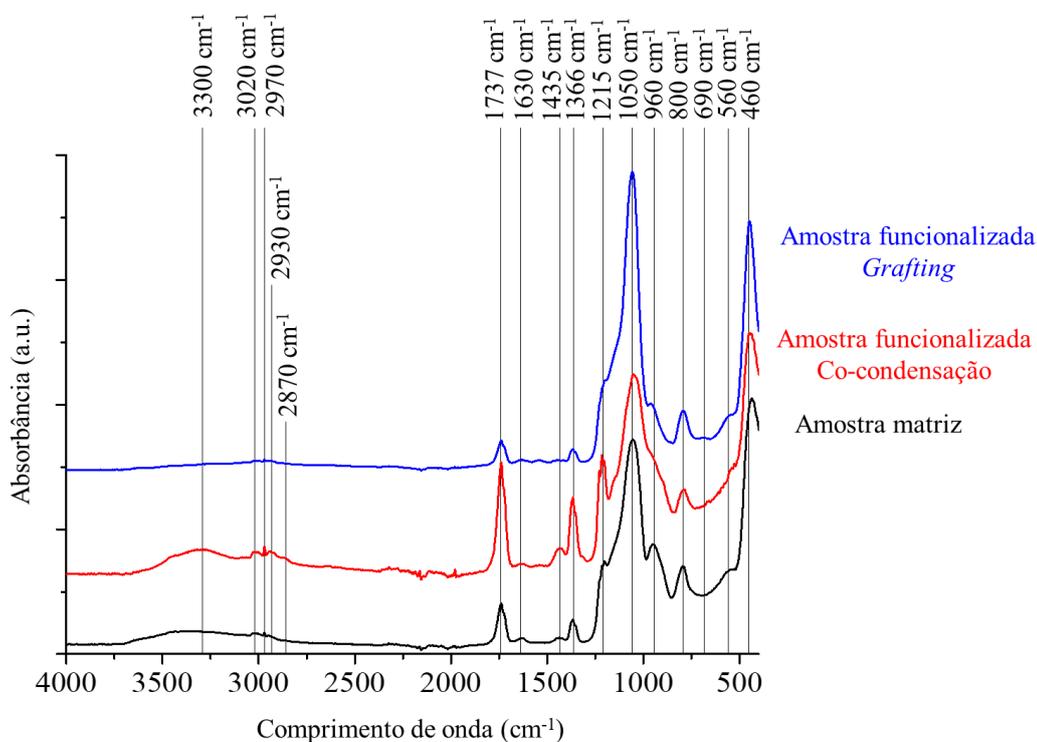


Figura 16 - Típico espectro de FTIR das amostras preparadas nesse estudo.

A TG das amostras sintetizadas nesse estudo foi realizada e os termogramas obtidos estão exibidos na Figura 17. As análises foram feitas utilizando as amostras matrizes, as amostras preparadas pelo método de co-condensação e as amostras submetidas ao processo *post-grafting*. Para cada um desses grupos de amostra, foi representado na Figura 17 um termograma típico. Observa-se que a amostra contendo amina preparada por co-condensação apresentou a maior perda de massa (mais de 30%), seguida pelo material submetido a *post-grafting* ($\approx 17\%$) e pela sílica pura ($\approx 11\%$). A concentração de grupos de amino nas amostras funcionalizadas foi avaliada com base na perda de massa observada na faixa de temperatura entre 390 °C e 650 °C e a partir da Equação (6). A Tabela 2 mostra as concentrações de grupos amino em mmol.g^{-1} exibida pelos materiais funcionalizados. Observa-se que as amostras preparadas por co-condensação apresentaram uma concentração maior de grupos de amino do que as funcionalizadas por *post-grafting*.

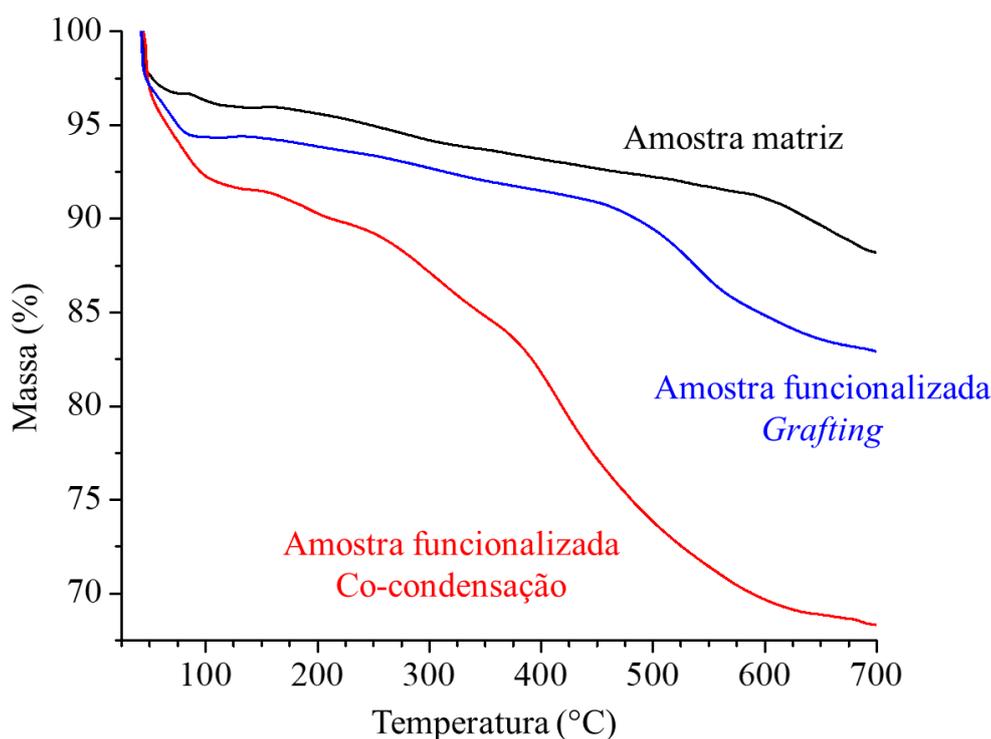


Figura 17 - Termogramas típicos das amostras preparadas nesse estudo.

Tabela 2 - Concentração de grupos amino em mmol.g^{-1} nas amostras funcionalizadas por co-condensação e post-grafting.

Amostra	Concentração de grupos amino (mmol.g^{-1})
MESO A_Gra	0,821
MESO B_Gra	1,203
MESO C_Gra	1,011
SBA-16_Gra	1,403
MESO A_Co	1,4
MESO B_Co	2,209
MESO C_Co	2,147
SBA-16_Co	2,346

Na Figura 18 são representadas as isotermas de adsorção de N_2 obtidas neste estudo. De acordo com a classificação da IUPAC, estas isotermas foram identificadas como tipo IV e são comumente associadas a sólidos mesoporos (THOMMES *et al.*, 2015). Para a amostra SBA-16, na Figura 18a, observa-se um ciclo de histerese atribuído à condensação capilar de N_2 em mesoporos. Entretanto, tal histerese não se mostra evidente para as amostras MESO A, MESO B e MESO C. Este resultado revela que a amostra SBA-16 tem um volume maior de mesoporos do que as outras matrizes de sílica aqui preparadas. Como demonstrado na Figura 18b, SBA-16_Co e SBA 16_Gra exibiram um loop de histerese mais estreito e uma menor capacidade de adsorção de moléculas N_2 do que SBA-16: $115 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, $164 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, e $356 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ para SBA-16_Co, SBA-16_Gra, e SBA-16, respectivamente. Este comportamento pode estar relacionado ao bloqueio parcial da rede de poros da sílica, uma vez que grupos amino foram incorporados em sua estrutura. Uma tendência semelhante também foi observada para a amostra MESO C, que apresentou uma isoterma do tipo IV, enquanto a amostra MESO C_Co não exibida no gráfico, apresentou uma isoterma do tipo III, o que indica que o material analisado pode ser classificado como macroporoso (THOMMES *et al.*, 2015).

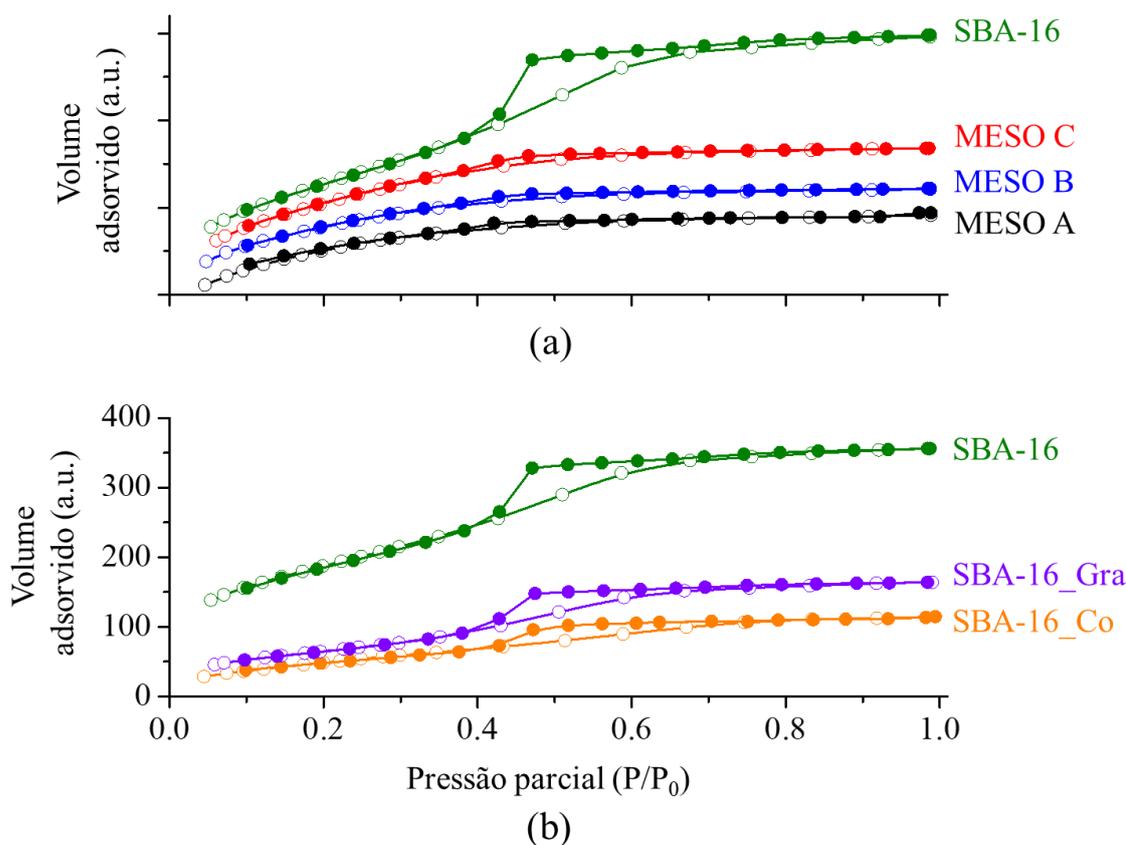


Figura 18 - Isotermas de adsorção de N₂ das amostras MESO A, MESO B, MESO C, SBA-16, SBA-16_Gra e SBA-16_Co preparadas nesse estudo.

A Tabela 3 apresenta os valores relacionados às propriedades estruturais das amostras obtidos pela análise de adsorção de N₂. As amostras matrizes exibiram estruturas mesoporosas e tamanhos médios de poros (ϕ) entre $(2,3 \pm 0,2)$ nm e $(3,3 \pm 0,2)$ nm. De acordo com a IUPAC, os sólidos mesoporos têm tamanhos médios de poros que variam de 2 nm a 50 nm (ROUQUEROL *et al.*, 1994; THOMMES *et al.*, 2015). Além disso, estes materiais mostraram ASE variando de (561 ± 28) m².g⁻¹ a (705 ± 35) m².g⁻¹ e V_{mes} de $(55 \pm 3) \cdot 10^{-2}$ cm³.g⁻¹. Como mencionado anteriormente, os loops de histerese observados na Figura 18 aparecem devido à condensação capilar de N₂ nos mesoporos. Observa-se que o método *post-grafting* causou uma grande diminuição na ASE e no V_{mes} para as matrizes de sílica pura, ocasionando uma redução na área disponível para adsorção de contaminantes devido à presença de grupos amino. A presença destes grupos químicos também ocasionou um pequeno aumento no ϕ . As amostras obtidas pela co-condensação de TEOS e APTES exibiram ASE menor do que suas matrizes de sílica pura correspondentes, além de V_{mes} e ϕ

maiores, com exceção da amostra SBA-16_Co que mostrou um V_{mes} menor do que a amostra SBA-16.

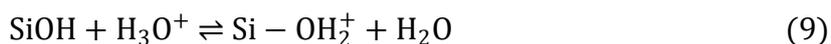
Tabela 3 - Propriedades estruturais avaliadas pela análise de adsorção de N_2 utilizando o método BET. ASE: área superficial específica. V_{mes} : volume específico de mesoporos. ϕ : tamanho médio dos poros.

Amostra	ASE ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{mes} ($\times 10^{-2} cm^3 \cdot g^{-1}$)	ϕ (nm)
MESO A	561 ± 28	32 ± 2	$2,3 \pm 0,2$
MESO B	634 ± 32	36 ± 2	$2,3 \pm 0,2$
MESO C	705 ± 35	41 ± 2	$2,4 \pm 0,2$
SBA-16	677 ± 34	55 ± 3	$3,3 \pm 0,2$
MESO A_Gra	333 ± 17	23 ± 1	$2,7 \pm 0,2$
MESO B_Gra	36 ± 2	$3,3 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,3$
MESO C_Gra	337 ± 17	22 ± 1	$2,7 \pm 0,2$
SBA-16_Gra	247 ± 12	25 ± 1	$4,1 \pm 0,3$
MESO A_Co	83 ± 4	78 ± 4	$37,6 \pm 2,6$
MESO B_Co	104 ± 5	92 ± 5	$35,3 \pm 2,4$
MESO C_Co	99 ± 5	104 ± 5	$42,0 \pm 3,0$
SBA-16_Co	198 ± 10	18 ± 1	$3,6 \pm 0,3$

O método *post-grafting* utilizado neste estudo consistiu em banhar as amostras de sílica previamente preparadas em uma solução de APTES e tolueno. O excesso de APTES foi posteriormente removido por filtração a vácuo com EtOH e tolueno. A remoção do APTES é uma etapa essencial, pois sua presença em altas concentrações pode causar o bloqueio da estrutura porosa da sílica, afetando negativamente suas propriedades de adsorção. Como o APTES entra em contato com as amostras de sílica após a síntese completa de sua estrutura, é esperada a presença de grupos amino apenas na superfície externa e nas paredes dos poros dos materiais preparados por este método. Por outro lado, o método de co-condensação se

baseia na reação simultânea entre o TEOS e o APTES, onde ambos os reagentes atuam como precursores de sílica, estruturando a rede dos materiais obtidos. Sendo assim, nas amostras preparadas pelo método de co-condensação, os grupos amino podem ser observados não apenas na superfície da sílica como também imobilizados dentro de sua rede estrutural (CALVO *et al.*, 2009). Este comportamento justifica a maior concentração de grupos amino em amostras preparadas por co-condensação do que em amostras que foram submetidas ao método *post-grafting*. Tais concentrações maiores de aminas nessas amostras podem justificar seus valores de ASE menores em comparação com as matrizes de sílica pura (Tabela 3). No entanto, as amostras preparadas por co-condensação apresentaram, no geral, valores de V_{mes} e ϕ maiores do que suas matrizes. Conforme relatado na literatura, o APTES apresenta reações rápidas de hidrólise devido a presença dos grupos amino em sua estrutura (BAI *et al.*, 2012), propriedade que afeta o processo de co-condensação devido à forte interação entre as aminas e os silicatos formados durante o processo sol-gel (MARIA CHONG; ZHAO, 2003). Portanto, é plausível que os materiais preparados pela co-condensação de TEOS e APTES tenham estruturas de poros diferentes daquelas observadas nas matrizes de sílica pura. Com o objetivo de combinar suas distintas reatividades, o APTES foi adicionado à solução sol-gel 40 minutos depois do TEOS.

Na Figura 19 são exibidas as curvas de Potencial Zeta obtidas para uma amostra matriz de sílica pura e para as amostras funcionalizadas com aminas. A amostra matriz apresentou um ponto de carga zero (PCZ) em torno de pH 3,4. O PCZ de sílica é relatado na literatura entre pH 2,0 e 3,0 (JAFARI DAGHLIAN SOFLA; JAMES; ZHANG, 2018), valores coerentes com o resultado obtido nesse estudo. A pH abaixo do PCZ, a sílica torna-se protonada, ou seja, apresenta cargas superficiais positivas (Equação (9)). A pH acima do PCZ, a sílica encontra-se desprotonada e, portanto, possui superfície negativamente carregada (Equação (10)) (ANTONIO ALVES JÚNIOR; BAPTISTA BALDO, 2014).



A funcionalização das amostras com grupos amino deslocou o PCZ de sílica para valores de pH mais altos. Materiais contendo aminas preparados por *post-grafting* e co-condensação exibiram um PCZ em torno de 6,0 e 8,0, respectivamente. Como mostrado na Figura 17, as

amostras derivadas da rota de co-condensação apresentaram uma concentração maior de grupos de amino do que as amostras submetidas ao *post-grafting*. Pode ser sugerido que a presença das cargas positivas dos grupos amino neutralizou as cargas negativas dos grupos hidroxila presentes na estrutura da sílica, causando a mudança observada no PCZ. É possível encontrar na literatura estudos que relatam um comportamento semelhante de amostras de sílica funcionalizadas com amina (WU *et al.*, 2006; ZELENÁK *et al.*, 2018). Em pH acima do PCZ, os grupos amino são desprotonados, levando a potenciais Zeta negativos.

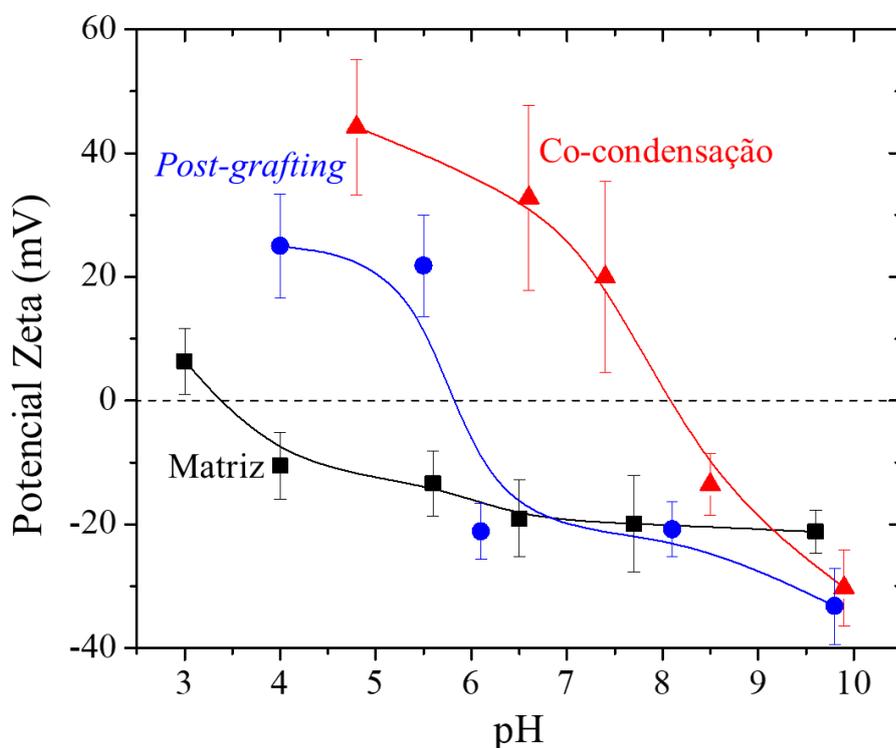


Figura 19 - Curvas de Potencial Zeta típicas das amostras obtidas nesse estudo.

Na Figura 20 são exibidas as micrografias obtidas pelo MEV das amostras SBA-16, MESO C, MESO C_Gra e MESO C_Co sintetizadas neste estudo. A amostra referência, SBA-16, apresenta uma ampla distribuição granulométrica e uma aparência porosa. A micrografia dessa amostra exibe partículas com tamanhos tanto menores que 50 μm quanto maiores que 400 μm . Observa-se que a amostra MESO C também possui uma ampla distribuição granulométrica e partículas com formas irregulares. A amostra MESO C, após sua síntese completa, foi moída em um almofariz de ágata, o que explica a ampla variedade de tamanho entre os grãos e sua forma rugosa. Nenhuma mudança evidente no tamanho e na morfologia

das partículas foi observada após a etapa de *post-grafting* (MESO C_Gra). Entretanto, a co-condensação de TEOS e APTES teve um efeito significativo nestas propriedades; observa-se que a amostra MESO C_Co possui partículas mais finas quando comparada às outras amostras, além de grãos com formas distintas. Este efeito pode estar relacionado às reações de hidrólise e condensação que ocorrem de forma mais rápida quando o APTES é adicionado à solução sol-gel inicial, levando a estruturas macroporosas que fissuram facilmente durante a etapa de secagem e, portanto, dão origem a partículas mais finas.

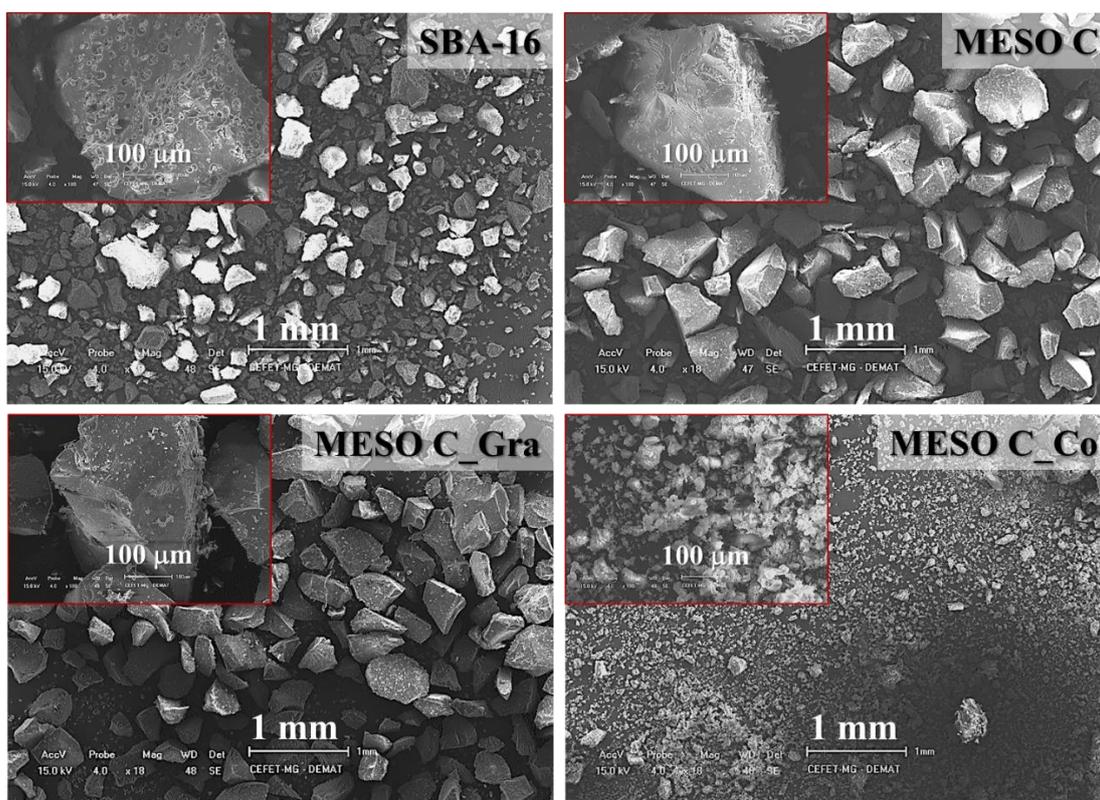


Figura 20 - Micrografias MEV das amostras SBA-16, MESO C, MESO C_Gra e MESO C_Co.

5.2. TESTES DE ADSORÇÃO

5.2.1. Adsorção de Azul de Metileno

Na

Figura 21 são exibidas as curvas de adsorção obtidas para matrizes de sílica pura. O pH da solução de AM contendo as amostras matrizes estabilizou em cerca de 4,5. Já com a adição das amostras contendo aminas, o pH da solução de AM se manteve em cerca de 7,5. Tal

comportamento pode ser justificado pelos valores de pKa dos grupos silanóis, presentes na superfície da sílica, e do APTES, utilizado para obter as amostras funcionalizadas. Os valores de pKa do grupo silanol e do APTES relatados na literatura possuem valor de 5,6 e 10,6, respectivamente. Sendo assim, a um pH abaixo do valor de pKa, as espécies encontram-se protonadas, enquanto a um pH acima do valor de pKa, as espécies encontram-se desprotonadas. Portanto, ao adicionar as amostras matrizes de sílica pura na solução de AM, inicialmente a pH 7,0, a desprotonação dos grupos silanóis ocorre, aumentando a concentração de íons H_3O^+ no meio e ocasionando a redução do pH da solução, que se estabiliza em 4,5. Por outro lado, a adição de amostras contendo APTES à solução de AM a pH 7,0, causa a protonação dos grupos amino, deslocando o pH para 7,5 (CRUDDEN *et al.*, 2017).

Observa-se na

Figura 21 que a amostra MESO C apresentou a maior capacidade de adsorção (26 mg.g^{-1}), seguida por SBA-16 (24 mg.g^{-1}), MESO A (21 mg.g^{-1}) e MESO B (18 mg.g^{-1}). As linhas sólidas foram calculadas através da aplicação do modelo cinético Lagergren aos dados experimentais. Como pode ser observado na Tabela 4, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais obtidos, uma vez que os valores de R^2 são maiores que 0,9. O bom ajuste pode ser observado na

Figura 21, onde as linhas sólidas encontram-se próximas aos pontos referentes aos dados experimentais. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem não se ajustou bem aos dados experimentais e, portanto, não foi levado em consideração.

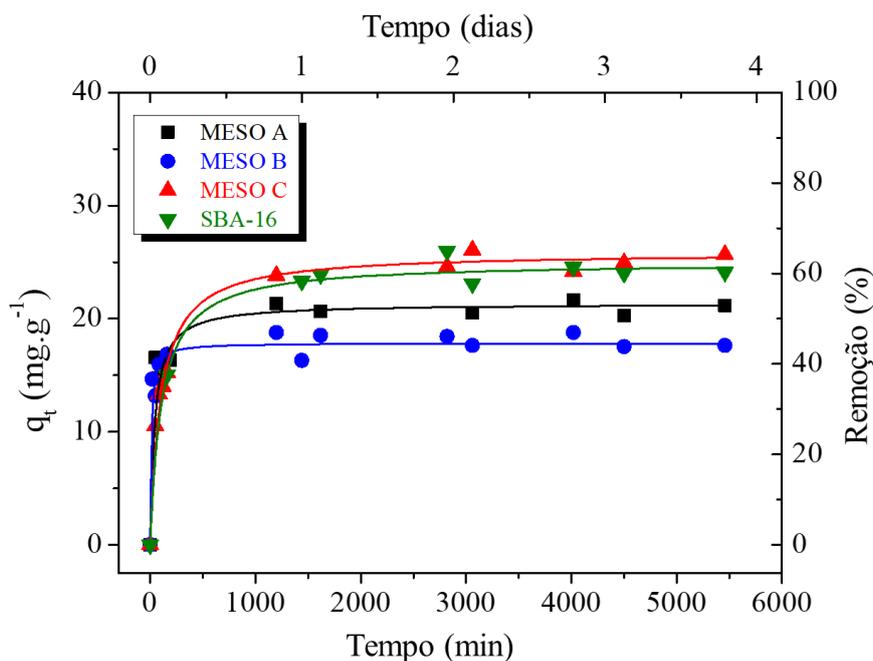


Figura 21 - Adsorção de AM utilizando as amostras MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16 produzidas nesse estudo.

Tabela 4 - Parâmetros avaliados após a aplicação das leis cinéticas pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren às curvas de adsorção de AM obtidas neste estudo.

Amostra	q_{exp} (mg.g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		k_1 ($\times 10^{-4}$ min ⁻¹)	q_1 (mg.g ⁻¹)	R^2	k_2 ($\times 10^{-4}$ min ⁻¹)	q_2 (mg.g ⁻¹)	R^2
MESO A	20,9	7	5,6	0,55	11	21,3	0,99
MESO B	17,9	5	2,6	0,41	59	17,8	1,00
MESO C	25,5	7	15,4	0,85	4	25,9	1,00
SBA-16	24,2	8	17,9	0,60	4	23,2	0,99
MESO A_Gra	21,9	13	13,8	0,96	5	22,2	1,00
MESO B_Gra	7,3	10	2,3	0,74	10	7,4	0,99
MESO C_Gra	28,8	15	14,0	0,77	16	28,7	1,00
SBA-16_Gra	6,2	12	4,6	0,85	2	7,4	0,99
MESO A_Co	3,2	8	3,0	0,81	6	3,4	0,93
MESO B_Co	7,2	6	4,5	0,56	7	7,0	0,95
MESO C_Co	1,7	6	1,1	0,50	18	1,9	0,91
SBA-16_Co	9,4	9	14,6	0,50	3	10,8	0,99

Pode ser observado na

Figura 21 e na Tabela 4 que tanto a amostra MESO C quanto a amostra referência SBA-16 apresentaram uma taxa de adsorção lenta $4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ e altas capacidade de adsorção de $25,5 \text{ mg.g}^{-1}$ e $24,2 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. A amostra MESO A exibiu uma taxa de adsorção intermediária, de $11 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, e uma capacidade de adsorção de $20,9 \text{ mg.g}^{-1}$. MESO B foi a amostra pura com a taxa de adsorção mais rápida, apresentando valor de $59 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, e capacidade de adsorção de $17,9 \text{ mg.g}^{-1}$, a menor entre as amostras matrizes. Nota-se da Tabela 3 que MESO C e SBA-16 foram as matrizes de sílica com a maior ASE ($705 \pm 35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $677 \pm 34 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e maior V_{mes} , ($(41 \pm 2) \times 10^{-2} \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e $(55 \pm 3) \times 10^{-2} \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), o que pode contribuir para a melhoria da capacidade de adsorção exibida por estes materiais. Entretanto, amostras que possuem maiores valores de ASE e V_{mes} exigem mais tempo para alcançarem o equilíbrio de adsorção, justificando a lenta taxa de adsorção de MESO C e SBA-16. Este comportamento é particularmente verdadeiro para os materiais preparados neste estudo devido ao seu tamanho relativamente pequeno de poros, na faixa de 2-3 nm, que é apenas duas vezes maior que as moléculas AM ($\approx 1,4 \text{ nm}$) (HOCK; ZAINI, 2020). Estas propriedades tornam a difusão das moléculas AM na estrutura dos poros de sílica um processo lento.

É importante notar que as amostras matrizes foram preparadas seguindo um procedimento simples onde não foi usado nenhum catalisador ácido ou básico, agente direcionador de poros, ou tratamento térmico. Por outro lado, o SBA-16 foi obtido após o uso do HCl como catalisador e o Pluronic® F127 como modelo. Além disso, uma etapa de tratamento térmico a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h no ar foi aplicada para remover o F127® da rede de sílica e permitir a fabricação de amostras com uma estrutura mesoporosa aberta e ordenada. A ausência de tais etapas na preparação das amostras matrizes pode representar uma vantagem importante em termos de economia de energia e tempo, além de ser uma rota de síntese verde, que elimina a obtenção de subprodutos derivados do uso de catalisadores ou surfactantes.

Na Figura 22 são exibidas as curvas de adsorção obtidas para MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16 antes e depois de sua funcionalização com grupos amino pelos métodos *post-grafting* e co-condensação. Constatou-se que as amostras MESO A e MESO C, após serem submetidas ao processo de *post-grafting*, apresentaram maiores capacidades de adsorção. Conforme descrito na Tabela 4, MESO A exibiu q_{exp} de $20,9 \text{ mg.g}^{-1}$, enquanto para MESO

A_Gra o valor de q_{exp} foi de 21,9 mg.g⁻¹. MESO C e MESO C_Gra apresentaram valores de capacidade de adsorção de 25,5 mg.g⁻¹ e 28,8 mg.g⁻¹, respectivamente. Para ambas as famílias, as amostras sintetizadas pelo processo de co-condensação exibiram pior desempenho, apresentando valores baixos de capacidade de adsorção (MESO A_Co: 3,2 mg.g⁻¹ e MESO C_Co: 1,7 mg.g⁻¹). As amostras MESO B e SBA-16 comportaram-se de maneira diferente, apresentando diminuições em suas respectivas capacidades de adsorção após a adição de amins pelo processo *post-grafting*. As amostras preparadas por co-condensação, nesse caso, também exibiram piores desempenhos. Os valores obtidos de q_{exp} para as amostras MESO B, MESO B_Gra e MESO B_Co foram de 17,9 mg.g⁻¹, 7,3 mg.g⁻¹ e 7,2 mg.g⁻¹, respectivamente. A amostra SBA-16 apresentou um valor de q_{exp} de 24,2 mg.g⁻¹, enquanto SBA-16_Gra e SBA-16_Co exibiram valor de q_{exp} de 6,2 mg.g⁻¹ e 9,4 mg.g⁻¹, respectivamente.

Como mostrado na Tabela 3, as amostras MESO B e SBA-16 sofreram reduções nos valores de ASE e V_{mes} após o processo de *post-grafting*. A amostra MESO B_Gra, sofreu uma redução de 94% na ASE e uma redução de 91% no V_{mes} quando comparada a MESO B. A amostra SBA-16_Gra, sofreu uma redução nos valores de ASE e V_{mes} de 64% e 55%, respectivamente, quando comparada a SBA-16. Por outro lado, as amostras MESO A e MESO C sofreram reduções menores nos valores dessas propriedades após o processo de *post-grafting*. MESO A apresentou uma redução de 41% na ASE e uma redução de 28% no V_{mes} . Para MESO C, os valores de ASE e V_{mes} reduziram em 52% e 46%, respectivamente. Já era esperado observar uma redução nessas propriedades após o processo de *post-grafting* devido ao bloqueio parcial da estrutura de poros causado pela adição de grupos amino. Porém, MESO B e SBA-16 apresentaram reduções mais drásticas de ASE e V_{mes} , o que certamente afetou negativamente o desempenho das amostras MESO B_Gra e SBA-16_Gra. Foi observado na Tabela 2 que MESO B_Gra e SBA-16_Gra são as amostras funcionalizadas por *post-grafting* com a maior concentração de amins (1,2 mmol.g⁻¹ e 1,4 mmol.g⁻¹), o que corrobora com a suposição de bloqueio da estrutura dos poros de sílica por grupos amino nestes materiais.

O fato de as amostras MESO A_Gra e MESO C_Gra apresentarem melhores desempenhos do que suas matrizes, apesar dos menores valores de ASE e V_{mes} , pode ser justificado pelas cargas superficiais dos materiais durante os experimentos. Durante os testes realizados com

as amostras matrizes, foram registrados valores de pH por volta de 4,5. Nessa faixa de pH, conforme mostrado na Figura 19, o potencial Zeta dessas amostras encontra-se em torno de -10 mV. Já nos testes utilizando as amostras submetidas ao *post-grafting*, o pH estabilizou em 7,5, valor onde essas amostras possuem potencial Zeta de aproximadamente -20 mV. Por ter uma superfície mais negativamente carregada, as amostras submetidas ao *post-grafting* podem apresentar melhor desempenho em adsorção quando comparada as suas matrizes, uma vez que a atração eletrostática entre essas amostras e as moléculas de AM é maior. O mesmo não foi observado para as amostras MESO B_Gra e SBA-16_Gra quando comparadas às suas respectivas matrizes. Nesse caso, a maior força motriz de adsorção existente nas soluções contendo as amostras preparadas por *post-grafting* pode não ter compensado as altas reduções em ASE e V_{mes} apresentadas por tais amostras quando comparadas a MESO B e SBA-16.

A incorporação de grupos amino na estrutura de sílica por co-condensação diminuiu significativamente a capacidade de adsorção de MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16. MESO A apresentou uma capacidade de adsorção de 20,9 mg.g⁻¹, enquanto MESO A_Co exibiu capacidade de adsorção de 3,2 mg.g⁻¹. MESO B e MESO B_Co apresentaram valores de q_{exp} de 17,9 mg.g⁻¹ e 7,2 mg.g⁻¹, respectivamente. MESO C, apresentou capacidade de adsorção de 25,5 mg.g⁻¹ e para MESO C_Co esse valor foi de 1,7 mg.g⁻¹. Para SBA-16 o valor de q_{exp} foi de 24,2 mg.g⁻¹ e de 9,4 mg.g⁻¹ para MESO C_Co. Devido as diferenças na reatividade do TEOS e do APTES, as amostras produzidas por co-condensação possuem uma estrutura de poros distinta, com reduzidos valores de ASE, fazendo com que o seu desempenho em adsorção seja prejudicado. Comparando matrizes de sílica pura com as amostras MESO A_Co, MESO B_Co, MESO C_Co e SBA-16_Co, são notadas reduções de 85%, 83%, 86% e 71% nos valores de ASE, respectivamente.

Em relação ao SBA-16_Co, também vale a pena notar que ele foi preparado usando uma razão molar de (TEOS + APTES): H₂O de 1: 147, enquanto as demais amostras foram derivadas de soluções com menores concentrações de água, com razão de (TEOS + APTES): H₂O de 1: 4, 1: 10 e 1: 20. Consequentemente, a falta de H₂O nas soluções usadas para preparar MESO A_Co, MESO B_Co e MESO C_Co levou a materiais mais densos, mostrando uma área menor disponível para adsorção. Observa-se na Tabela 3 que os valores de ASE corroboram com tal hipótese, uma vez que SBA-16_Co possui o maior valor para

essa propriedade. MESO A_Co, MESO B_Co, MESO C_Co e SBA-16_Co apresentaram capacidades de adsorção de cerca de $3,2 \text{ mg.g}^{-1}$, $7,2 \text{ mg.g}^{-1}$, $1,7 \text{ mg.g}^{-1}$ e $9,4 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Também vale a pena considerar que o pH da solução AM após a adição de amostras carregadas com aminas se estabilizou em cerca de 7,5. Como observado na Figura 19, a este pH o potencial Zeta de amostras preparadas por co-condensação foi positivo, o que poderia inibir a adsorção das moléculas de AM por estes materiais, uma vez que o AM apresenta pKa abaixo de 1,0 e, portanto, uma superfície positivamente carregada a pH 7,5 (DISANTO; WAGNER, 1972). A adsorção observada pode ter sido sustentada unicamente por interações fracas de Van der Waals entre as porções apolares das moléculas de AM e APTES.

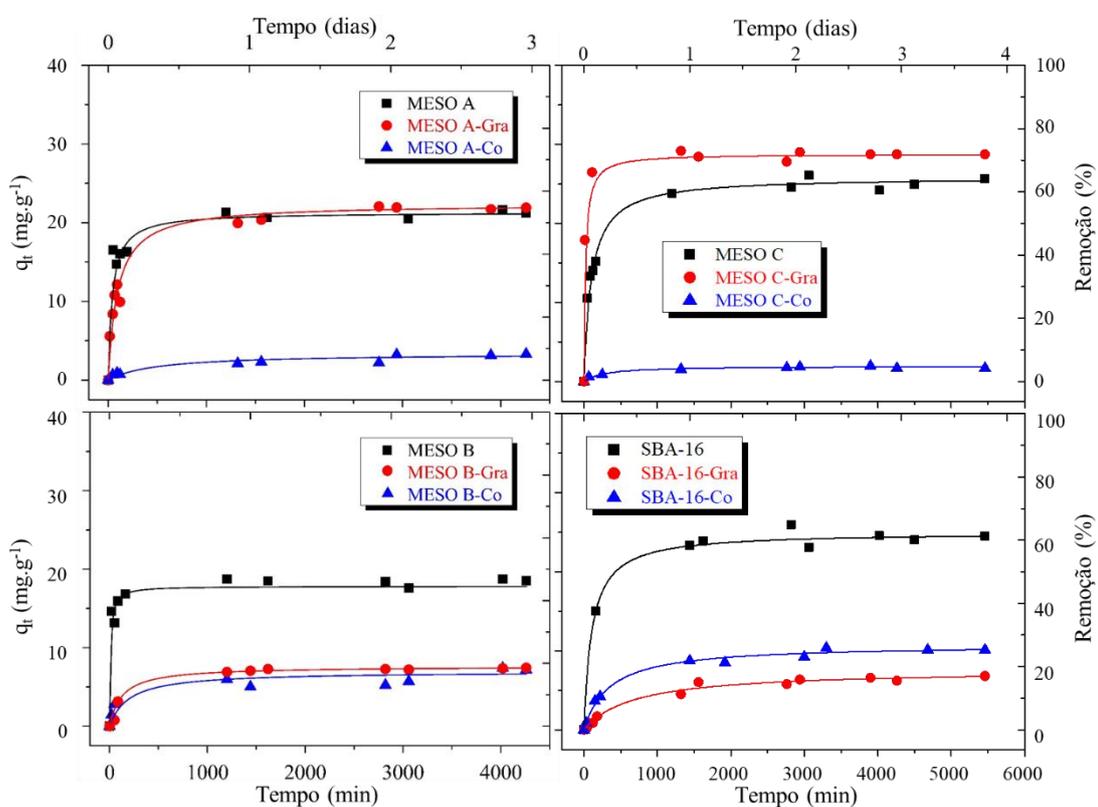


Figura 22 - Comparação entre as curvas de adsorção de AM das amostras MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16 e suas respectivas amostras funcionalizadas com amina por post-grafting (MESO_Gra) e co-condensação (MESO_Co).

5.2.2. Adsorção de Azul de Metileno em diferentes valores de pH

As matrizes de sílica que apresentaram os melhores desempenhos nos testes anteriores, MESO C e SBA-16 (

Figura 21) foram avaliadas utilizando soluções AM com diferentes valores de pH. Além disso, as demais amostras da família MESO C, as amostras MESO C_Gra e MESO C_Co, também tiveram seus desempenhos avaliados. Na Figura 23 são exibidas as curvas de adsorção para MESO C e SBA-16 utilizando soluções com pH de 3,0, 4,5, 7,0 e 9,0. Observa-se que ambas as amostras tiveram um aumento notável na capacidade de adsorção quando o pH da solução foi aumentado de 3,0 para 4,5, 7,0, ou 9,0. MESO C apresentou as seguintes capacidades de adsorção a pH 3,0, 4,5, 7,0 e 9,0: 10,2 mg.g⁻¹, 25,5 mg.g⁻¹, 36,9 mg.g⁻¹ e 37,2 mg.g⁻¹, respectivamente. A amostra SBA-16 mostrou as seguintes capacidades de adsorção: 19,7 mg.g⁻¹ (pH 3,0), 24,2 mg.g⁻¹ (pH 4,5), 37,4 mg.g⁻¹ (pH 7,0), e 37,1 mg.g⁻¹ (pH 9,0). Além disso, a cinética de adsorção foi muito acelerada com o aumento do pH da solução. De acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem descrito na Equação (12), as taxas de adsorção do MESO C e SBA-16 a pH 9,0 foram de $1,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Como o AM, na forma de cloridrato, possui estrutura catiônica, a força motriz para adsorver é maior para superfícies com carga negativa. Tal cenário é observado para o pH acima do PCZ da sílica devido a sua desprotonação, que foi avaliada neste trabalho como sendo cerca de pH 3,4. Consequentemente, a pH 4,5, 7,0 ou 9,0, a superfície de sílica é carregada negativamente, favorecendo a adsorção de moléculas AM. Em pH 7,0 e 9,0, a carga negativa na superfície de sílica é consideravelmente alta, o que fez com que MESO C e SBA-16 mostrassem uma adsorção rápida e alta; é importante observar que o comportamento de adsorção destes materiais foi semelhante em pH 7,0 ou 9,0, uma vez que os potenciais Zeta das amostras nesses valores de pH são muito próximos. Em pH 3,0 a amostra encontra-se protonada, ou seja, sua superfície possui cargas positivas, o que prejudica a adsorção do AM.

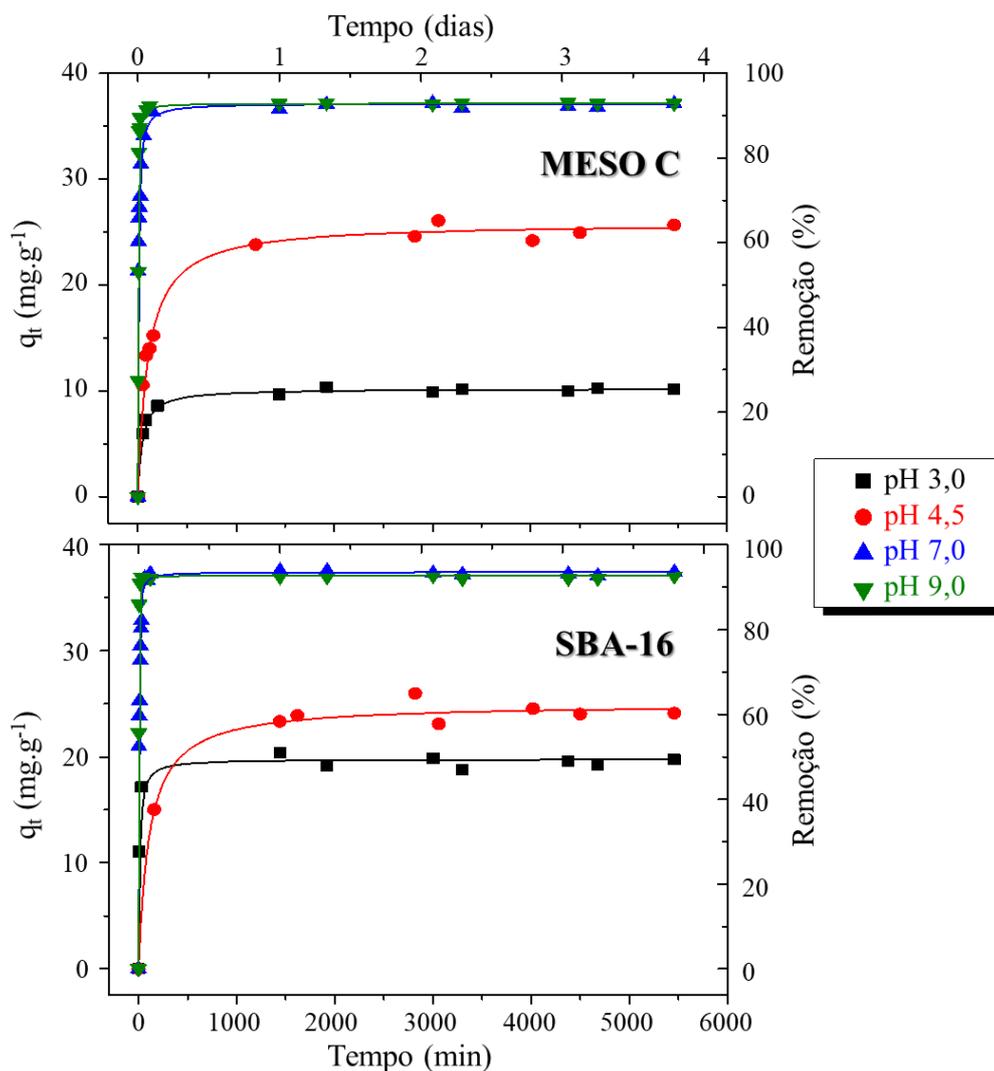


Figura 23 - Curvas de adsorção de AM das amostras MESO C e SBA-16 em meios com pH 3,0, 4,5, 7,0 e 9,0.

Na Figura 24 são representadas as curvas de adsorção de AM para MESO C_Gra e MESO C_Co em diferentes valores de pH. Nota-se que a amostra MESO C_Co exibe uma baixa capacidade de adsorção em todos os valores de pH testados quando comparada as demais amostras da família MESO C. Como observado na Figura 19, a incorporação de grupos amino nas amostras sílica mudou seu PCZ para valores de pH maiores. Os materiais funcionalizados com aminas preparados por *post-grafting* e co-condensação mostraram PCZs em torno de 6,0 e 8,0, respectivamente. Este comportamento justifica a baixa capacidade de adsorção das amostras preparadas por co-condensação. Em valores de pH abaixo de 8,0, a superfície dessas amostras encontra-se carregada positivamente e

ligeiramente negativa em pH acima deste valor. Sendo assim, em pH 3,0 e 7,0, a adsorção de AM é desfavorecida devido à ausência de atração eletrostática entre o corante e os materiais adsorventes. Em pH igual a 9,0, a amostra desempenhou sua melhor performance entre os três valores de pH testados. Ainda assim, MESO C_Co apresentou uma baixa capacidade de adsorção quando comparada a MESO C_Gra. Como o PCZ dessa amostra encontra-se por volta de 8,0, a pH 9,0 a força motriz para adsorver o AM mostra-se baixa. Em pH 3,0, 7,0 e 9,0, as capacidades de adsorção de MESO C_Co foram, aproximadamente, $3,5 \text{ mg.g}^{-1}$, $1,7 \text{ mg.g}^{-1}$, $10,7 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente.

Observando a Figura 24, também constata-se que a amostra MESO C_Gra apresentou seu melhor desempenho a pH 9,0, onde exibiu capacidade de adsorção de $34,4 \text{ mg.g}^{-1}$. Em pH igual a 3,0 e 7,0 a amostra apresentou capacidades de adsorção de $3,2 \text{ mg.g}^{-1}$ e $28,8 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. O PCZ registrado para essa amostra encontra-se em torno de 6,0, como pode ser observado na Figura 19. Portanto, em valores de pH menores que 6,0, MESO C_Gra possui superfície carregada positivamente, prejudicando a adsorção de AM. Em pH 7,0 e 9,0, a adsorção de AM é favorecida pela presença de cargas superficiais negativas na amostra. Em pH 7,0, o potencial Zeta registrado para essa amostra foi de, aproximadamente, -20 mV , enquanto que em pH 9,0, encontra-se por volta de -25 mV , o que pode justificar o melhor desempenho de adsorção de AM em pH 9,0.

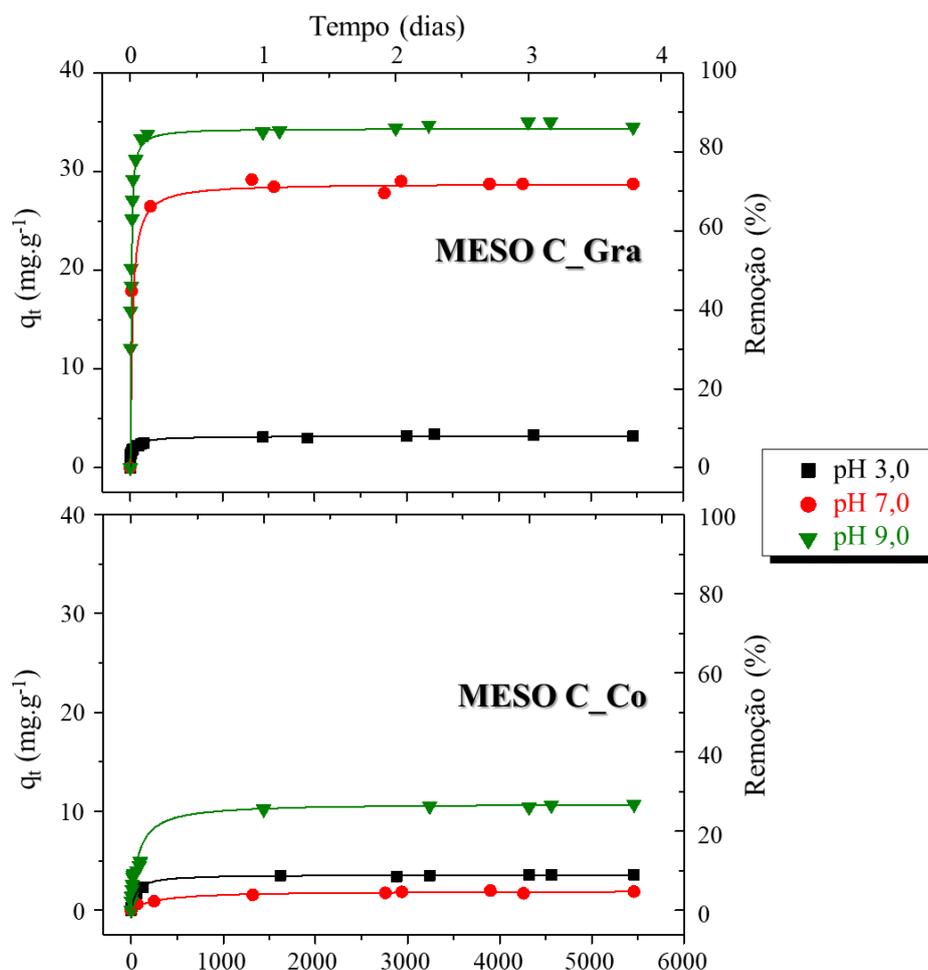


Figura 24 - Curvas de adsorção de AM das amostras MESO C_Gra e MESO C_Co em meios com pH 3,0, 7,0 e 9,0.

As amostras MESO C e SBA-16, quando em pH 9,0 e 7,0, respectivamente, mostraram os melhores desempenhos entre as amostras testadas em diferentes valores de pH (MESO C, pH 9,0 = 37,2 mg.g⁻¹ e SBA-16, pH 7,0 = 37,4 mg.g⁻¹). A diferença entre as capacidades de adsorção das amostras nessas condições é de apenas 0,5%. Mais uma vez é importante destacar que o preparo da amostra MESO C não envolve a utilização de catalisadores ou direcionadores de poros e não demanda uma etapa de tratamento térmico, diferentemente da síntese da amostra referência SBA-16. Além disso, trata-se de uma amostra de sílica pura não funcionalizada com amina. Outro fator a ser destacado é que, em pH 7,0, a amostra MESO C apresentou uma capacidade de adsorção apenas 0,8% menor do que em pH 9,0 (MESO C, pH 7,0 = 36,9 mg.g⁻¹). Considerando-se todos estes fatores, a amostra MESO C

mostra-se mais promissora por apresentar uma síntese verde e um desempenho satisfatório em pH neutro.

5.2.3. Estudo da Adsorção de Dipirona

Na Figura 25 são exibidas as curvas de adsorção de DIP obtidas para as amostras MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16. O modelo cinético de Lagergren foi aplicado aos dados experimentais, como pode ser observado na Tabela 5, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou bem aos pontos coletados, exibindo coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,9 para todas as amostras analisadas. A partir desse ajuste, foram obtidas as curvas sólidas demonstradas no gráfico da Figura 25. As amostras MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16 apresentaram capacidades de adsorção de $8,4 \text{ mg.g}^{-1}$, $8,1 \text{ mg.g}^{-1}$, $8,5 \text{ mg.g}^{-1}$ e $14,5 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Conforme exibido na Tabela 3, MESO C e SBA-16 apresentam os maiores valores de ASE, V_{mes} e ϕ dentre as amostras aqui estudadas, o que justifica o fato de apresentarem melhores desempenhos em adsorção. A referência, SBA-16, destaca-se das demais na adsorção de DIP. Apesar de essa amostra possuir uma ASE menor do que a MESO C, seus altos valores de V_{mes} e ϕ podem contribuir para seu melhor desempenho em adsorção.

Sabe-se que o pH do meio se estabilizou em 7,0 durante os testes de adsorção de DIP, e que, portanto, as superfícies das amostras matrizes encontravam-se carregadas negativamente, uma vez que o PCZ estimado para essas amostras é de, aproximadamente, 3,4. Conforme relatado na literatura, a DIP possui pKa por volta de 4,0 (LICONA *et al.*, 2018; MODESTO *et al.*, 2021). A equação Henderson-Hasselbalch (PO; SENOZAN, 2001) estabelece uma relação entre pH e pKa como demonstrado na Equação (13), onde $[A^-]$ e $[HA]$ são as concentrações das formas desprotonadas e protonadas de uma espécie ácida.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (13)$$

De acordo com a Equação (13), a $\text{pH} = 4,0$, 50% dos grupos de sulfito presentes no DIP são desprotonados, enquanto 50% são protonados. Assim, a pH acima de 4,0, um número significativo de grupos funcionais de DIP são desprotonados, revelando que as moléculas do fármaco têm uma superfície com carga negativa. Dessa forma, a $\text{pH} 7,0$ a superfície das

moléculas de DIP e das amostras matrizes de sílica encontram-se carregadas negativamente, fazendo com que a força motriz de adsorção seja baixa. Apesar disso, por se tratarem de amostras com altos valores de ASE, MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16 apresentaram percentuais de remoção de DIP entre 20% e 35%, valores que podem ser considerados razoáveis dadas as condições eletrostáticas supracitadas.

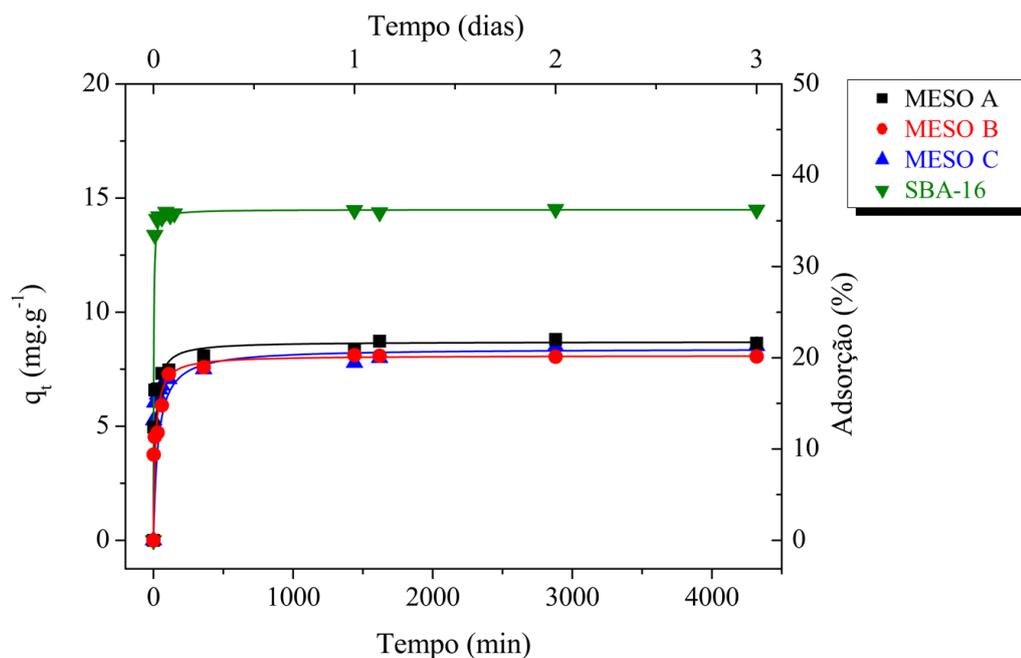


Figura 25 - Adsorção de DIP utilizando as amostras MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16 produzidas nesse estudo.

Tabela 5 - Parâmetros avaliados após a aplicação das leis cinéticas pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren às curvas de adsorção de DIP obtidas neste estudo.

Amostra	q_{exp} (mg.g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		k_1 ($\times 10^{-4}min^{-1}$)	q_1 (mg.g ⁻¹)	R^2	k_2 ($\times 10^{-4}min^{-1}$)	q_2 (mg.g ⁻¹)	R^2
MESO A	8,4	8	2,1	0,69	47	8,2	0,99
MESO B	8,1	21	2,9	0,90	39	8,1	1,00
MESO C	8,5	9	2,2	0,68	36	8,5	1,00
SBA-16	14,5	9	0,5	0,39	153	14,5	1,00
MESO A_Gra	4,8	7	4,1	0,94	6	5,1	0,96
MESO B_Gra	1,9	14	1,1	0,87	65	1,9	1,00
MESO C_Gra	6,2	17	1,8	0,66	55	6,3	1,00
SBA-16_Gra	4,2	5	2,8	0,79	10	4,4	0,91
MESO A_Co	2,1	5	1,1	0,75	31	2,2	0,96
MESO B_Co	3,3	5	1,8	0,62	21	3,5	0,96
MESO C_Co	3,2	9	2,4	0,82	18	3,5	0,99
SBA-16_Co	5,0	5	5,2	0,84	9	5,1	0,95

Com o intuito de comparar as amostras matrizes de sílica pura e as amostras funcionalizadas com amina por *post-grafting* e por co-condensação, as curvas de adsorção de DIP de todas as amostras produzidas nesse estudo encontram-se exibidas na Figura 26. As amostras MESO A e MESO C comportaram-se de maneiras semelhantes: as amostras matrizes apresentaram maiores capacidades de adsorção (MESO A: 8,4 mg.g⁻¹ e MESO C: 8,5 mg.g⁻¹), seguidas das amostras funcionalizadas com amina. As amostras preparadas por *post-grafting* exibiram melhores desempenhos do que as amostras sintetizadas por co-condensação. MESO A_Gra e MESO C_Gra mostraram q_{exp} de 4,8 mg.g⁻¹ e 6,2 mg.g⁻¹, respectivamente. MESO A_Co e MESO C_Co, por sua vez, apresentaram capacidades de adsorção de 2,1 mg.g⁻¹ e 3,2 mg.g⁻¹. Assim como foi observado na adsorção de AM, a funcionalização das amostras com grupos amina interferiu negativamente na adsorção de DIP devido à grande redução na ASE que ocorreu principalmente nas amostras preparadas por co-condensação, onde foram notadas reduções de 85% e 86% em MESO A_Co e MESO C_Co, respectivamente. Conforme discutido anteriormente, MESO B e SBA-16 apresentaram reduções mais drásticas em ASE após o processo de *post-grafting* do que MESO A e MESO C (94% e 64% *versus* 41% e 52%). Não coincidentemente, MESO B_Gra e SBA-16_Gra foram as amostras que exibiram maior concentração de grupos amino entre

as amostras MESO_Gra ($1,2 \text{ mmol.g}^{-1}$ e $1,4 \text{ mmol.g}^{-1}$). A presença de aminas parece ter bloqueado a estrutura de poros dessas amostras.

As amostras preparadas por co-condensação das famílias MESO B e SBA-16 demonstraram maiores capacidades de adsorção do que as amostras preparadas por *post-grafting*. No caso da família MESO B, a amostra MESO B_Co demonstrou menor redução na ASE do que a amostra MESO B_Gra quando comparadas à matriz (83% e 94%, respectivamente), o que pode ter contribuído para seu melhor desempenho. Já na família SBA-16, a redução observada na ASE para as amostras de co-condensação foi maior do que a redução observada para as amostras preparadas por *post-grafting* em relação a amostra matriz (71% e 64%, respectivamente). Ainda assim, a amostra SBA-16_Co demonstrou maior q_{exp} do que a amostra SBA-16_Gra ($5,0 \text{ mg.g}^{-1}$ e $4,2 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente). Tal comportamento pode ser justificado pela presença de cargas superficiais positivas nas amostras de co-condensação em pH 7,0. O fato de que, a esse valor de pH, as moléculas de DIP encontram-se desprotonadas ($\text{pK}_{\text{aDIP}} \approx 4,0$), somado a menor redução de ASE apresentada por SBA-16_Co quando comparada as demais amostras de co-condensação, pode ter contribuído para que essa amostra apresentasse um melhor desempenho do que a SBA-16_Gra.

De maneira geral, esperava-se encontrar melhores resultados para as amostras funcionalizadas preparadas por co-condensação, devido à presença de cargas superficiais positivas em pH 7,0 (Figura 19). Porém, conforme observado na Tabela 3, foram registrados baixos valores de ASE para essas amostras, o que revela que a área disponível para ocorrer a adsorção das moléculas de DIP é limitada. Devido a essas condições, mesmo que exista uma força motriz de adsorção, um desempenho significativo na remoção de DIP não pôde ser observado.

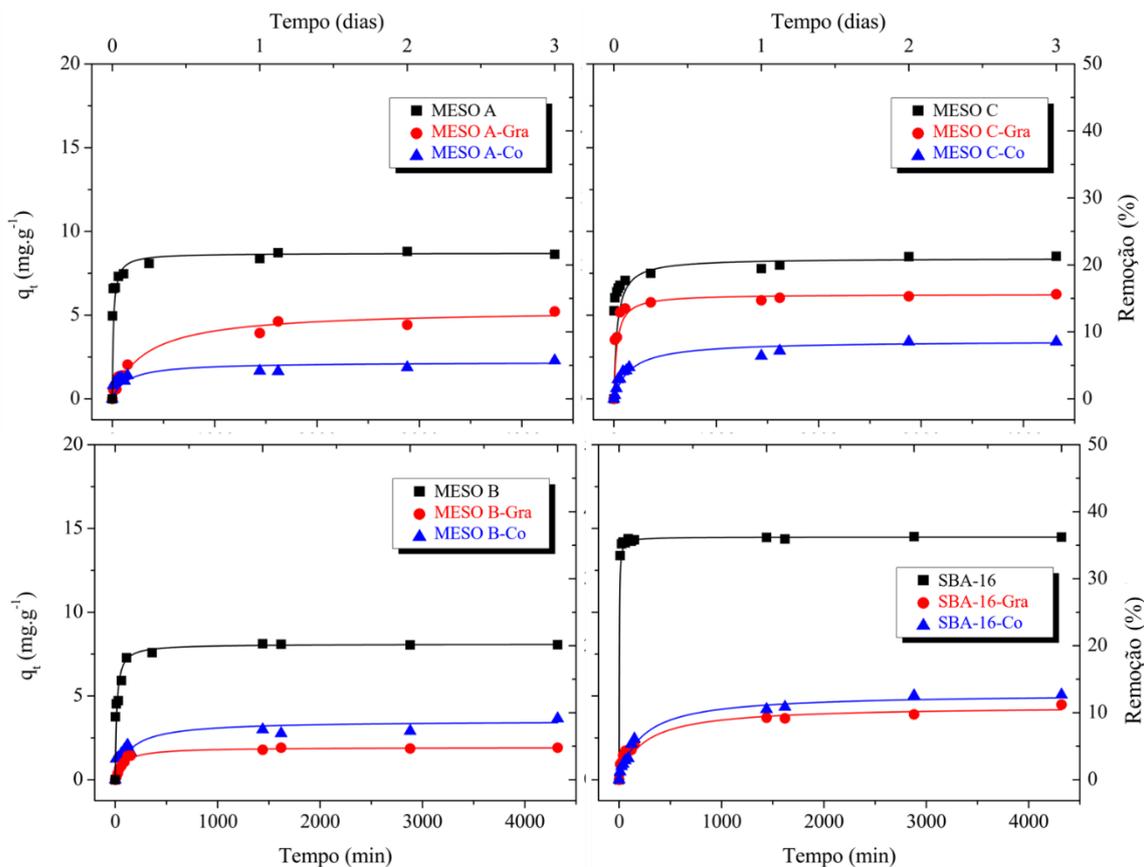


Figura 26 - Comparação entre as curvas de adsorção de DIP das amostras MESO A, MESO B, MESO C e SBA-16 e suas respectivas amostras funcionalizadas com amina por post-grafting (MESO_Gra) e co-condensação (MESO_Co).

5.2.4. Adsorção de DIP com mudança de pH

Entre as amostras matrizes produzidas neste estudo, os melhores desempenhos em adsorção de DIP foram exibidos por SBA-16, amostra referência, e por MESO C. Como SBA-16 foi produzida apenas para fins de comparação, a amostra MESO C foi escolhida dentre as amostras matrizes para ser aplicada nos testes realizados em meios com diferentes valores de pH. Esses testes também foram realizados utilizando a amostra MESO C_Gra, que apresentou o melhor desempenho entre as amostras que passaram por *post-grafting*. Devido ao baixo desempenho apresentado pelas amostras produzidas por co-condensação, nenhum material do tipo MESO_Co foi aplicado nesses testes.

Na Figura 27 são exibidas as curvas de adsorção de DIP obtidas para as amostras MESO C e MESO C_Gra. Assim como foi feito nos testes anteriores, as linhas sólidas foram

calculadas através da aplicação do modelo cinético Lagergren aos dados experimentais. O melhor ajuste foi obtido novamente para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Dos gráficos apresentados na Figura 27, é possível notar que, para a amostra MESO C, o melhor desempenho foi registrado a pH 7,0 ($q_{exp} = 8,5 \text{ mg.g}^{-1}$). A pH 3,0 e 9,0 essa amostra apresentou capacidades de adsorção de $1,0 \text{ mg.g}^{-1}$ e $3,3 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Conforme discutido anteriormente, de acordo com a Equação (13), a pH 3,0, um número significativo de grupos funcionais das moléculas de DIP estão protonados, uma vez que seu pK_a possui valor por volta de 4,0. Uma vez que o PCZ das matrizes de sílica é atingido quando o pH do meio é de cerca de 3,4, em pH 3,0 a carga elétrica superficial dessas amostras encontra-se quase nula. A falta de cargas superficiais sobre a sílica e o caráter neutro da DIP a este pH podem ter inibido a adsorção em MESO C. Por outro lado, a pH 9,0, o processo de adsorção é desfavorecido devido à desprotonação excessiva dos grupos de sulfito (SO_3^{2-}) da DIP (HOCK; ZAINI, 2020; LAGERGREN, 1898), levando a uma grande concentração de moléculas na forma aniônica que são repelidas dos sítios de adsorção negativamente carregados na superfície da sílica. Levando em consideração os desempenhos da amostra MESO C em diferentes valores de pH apresentados, o meio de pH 7,0 pode ser tomado como referência na aplicação dessa amostra para fins de adsorção.

A amostra MESO C_Gra apresentou valores de capacidade de adsorção a pH 3,0, 7,0 e 9,0 foram de $0,8 \text{ mg.g}^{-1}$, $6,2 \text{ mg.g}^{-1}$ e $6,8 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Como mencionado anteriormente, a pH 3,0 as moléculas de DIP encontram-se protonadas. Além disso, a esse pH a superfície das amostras de *post-grafting* exibe valores positivos de potencial Zeta e, portanto, encontra-se positivamente carregada (Figura 19). Considerando essas condições, a adsorção de DIP é desfavorecida pela ausência de força motriz eletrostática. A amostra apresentou capacidades de adsorção semelhantes a pH 7,0 e 9,0. A esses valores, MESO C_Gra possui superfície carregada negativamente e as moléculas de DIP estão desprotonadas, o que desfavorece a adsorção. Apesar disso, a presença de ligação química entre o imidazol, anel aromático presente na molécula de DIP, e as aminas presentes na superfície da sílica pode ter possibilitado a adsorção notada.

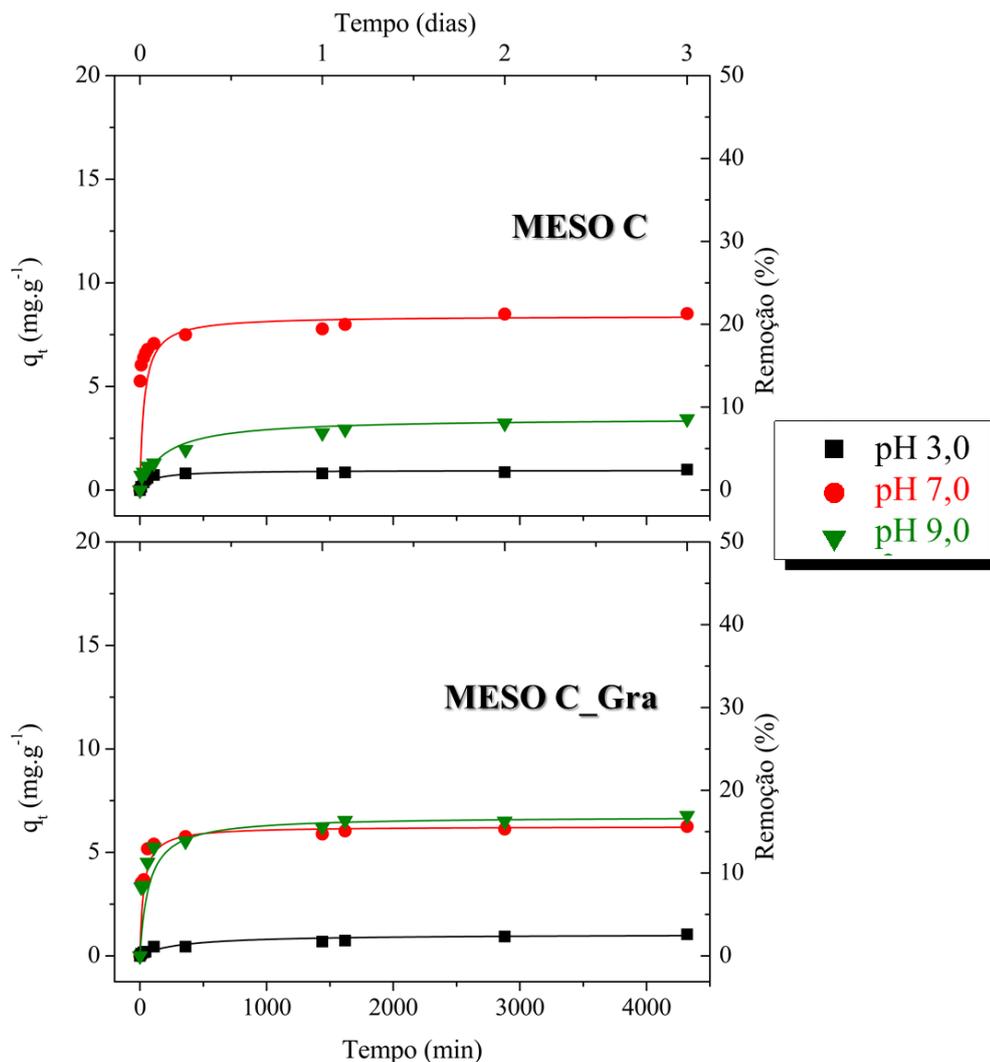


Figura 27 - Curvas de adsorção de DIP das amostras MESO C e MESO C_Gra em meios com pH 3,0, 7,0 e 9,0.

5.2.5. Comparação entre AM e DIP

Tanto para a adsorção de AM quanto para adsorção de DIP, a amostra produzida que apresentou desempenho mais próximo ao da amostra referência, SBA-16, foi a amostra MESO C. Os valores de adsorção avaliados em pH 7,0 foram de 36,9 mg.g⁻¹ (AM) e 8,5 mg.g⁻¹ (DIP). Os pesos moleculares de AM e DIP são, respectivamente, 333,34 g.mol⁻¹ e 319,85 g.mol⁻¹. Considerando esses pesos moleculares, as capacidades de adsorção do MESO C a pH 7,0 foram cerca de 110 μ mol.g⁻¹ para AM e 26,6 μ mol.g⁻¹ para DIP. Esta diferença pode estar relacionada às distintas estruturas moleculares e ao comportamento químico destes poluentes. Apesar da menor capacidade de adsorção de DIP exibida pelas amostras aqui preparadas, pode ser considerado que a utilização destes materiais para

promover a remoção deste poluente dos meios aquosos é possível. Nos testes realizados neste estudo, adotamos intencionalmente a utilização de poluentes com comportamentos diferentes para que a versatilidade dos adsorventes produzidos fosse avaliada, uma vez que tal abordagem ainda não foi relatada na literatura.

5.3. REGENERAÇÃO DOS MATERIAIS

Com o objetivo de investigar a regeneração térmica dos materiais adsorventes à base de sílica preparados neste trabalho, realizamos o tratamento térmico destes materiais após os testes de adsorção. Assim, os adsorventes utilizados foram tratados termicamente a 450 °C durante 15 min em ar. Os testes anteriores realizados nesse estudo revelaram que, utilizando temperaturas abaixo de 450 °C, as amostras não eram regeneradas de maneira satisfatória. Assim, o tratamento térmico foi mantido o mais curto quanto possível para inibir a mudança da rede de poros de sílica durante esta etapa. A amostra escolhida para ser utilizada nos testes de regeneração foi a amostra MESO C por ter apresentado melhor desempenho em adsorção de AM e DIP dentre as amostras produzidas nesse estudo, desconsiderando a amostra SBA-16 que foi preparada apenas para servir como referência. As melhores condições de adsorção observadas durante os testes foram adotadas. Ou seja, a adsorção de AM foi realizada a pH 9,0 e a adsorção de DIP foi realizada a pH 7,0. Em todos os ciclos a adsorção foi feita por 2 h. Na Figura 28 é exibida a eficiência de remoção avaliada para MESO C após quatro ciclos de adsorção-dessorção. A eficiência desta amostra mudou de 94,0% para 92,3% para AM e de 21,0% para 19,4% para DIP. Este resultado revela que os adsorventes aqui preparados podem ser facilmente regenerados após uma etapa de adsorção por tratamento térmico a 450 °C por curtos períodos de 15 min. O uso de um tempo de regeneração curto é uma vantagem estratégica em termos de economia de energia e tempo.

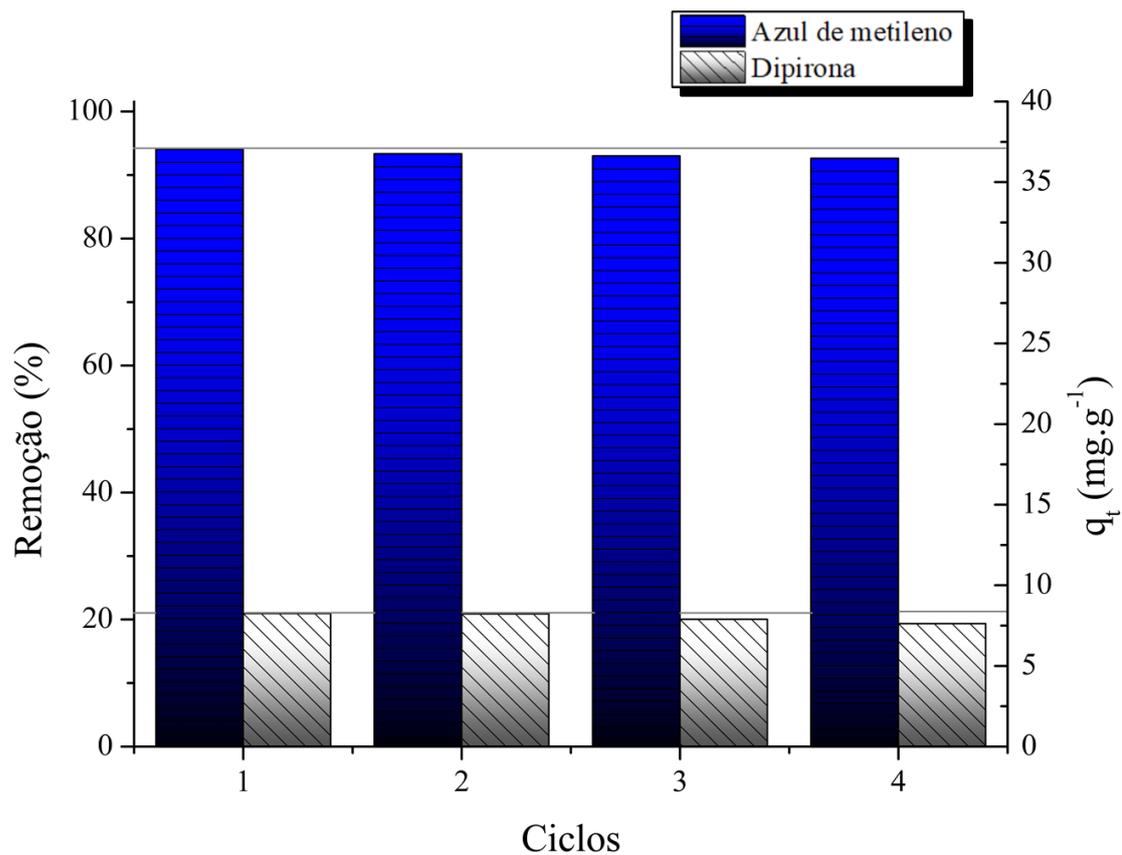


Figura 28 - Ciclos de adsorção de AM e DIP utilizando a amostra MESO C.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, as amostras matrizes adsorventes à base de sílica foram preparadas por uma rota de síntese verde, sem o uso de catalisadores, surfactantes ou sem necessidade de uma etapa de tratamento térmico. A amostra referência, SBA-16, foi sintetizada de maneira satisfatória, apresentando uma rede ordenada de poros. A etapa de síntese se mostrou adequada para todas as amostras matrizes, onde foi identificada uma rede de mesoporos com valores de ASE de $(561 \pm 28) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $(705 \pm 35) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A incorporação de grupos amino nas amostras foi bem sucedida e foi adotada com o objetivo de investigar a influência destes grupos químicos no comportamento de adsorção. As amostras funcionalizadas por co-condensação de TEOS e ATPES apresentaram cargas de amins maiores do que os materiais submetidos ao processo de *post-grafting*. Foi identificada uma redução nos valores ASE de 41% a 94% após o processo de *post-grafting*. As amostras produzidas por co-condensação, tiveram uma redução de 71% a 86% em seus valores de ASE quando comparadas as amostras matrizes. O V_{mes} e o ϕ foram maiores nas amostras preparadas por co-condensação em comparação com as demais em função das rápidas reações de hidrólise que ocorrem na presença de APTES. A presença de grupos amino em sílica mudou seu PCZ de cerca de pH 3,4 para 6,0 ou 8,0, o que teve um efeito significativo no comportamento de adsorção dos adsorventes preparados.

MESO C, que foi preparada utilizando uma razão molar de 1 TEOS: 4 APTES: 20 H₂O, foi a matriz de sílica com maior capacidade de adsorção AM a pH 4,5. Entretanto, a mudança do pH da solução AM teve um efeito significativo em seu comportamento de adsorção; a pH 3,0, 4,5, 7,0 e 9,0 as capacidades de adsorção avaliadas para MESO C foram de 10,2 mg.g⁻¹, 25,5 mg.g⁻¹, 36,9 mg.g⁻¹, e 37,2 mg.g⁻¹, respectivamente. Estes valores correspondem a eficiências de remoção de 25,5%, 63,8%, 92,3%, e 93,0%. As demais matrizes de sílica também apresentaram notáveis capacidades de adsorção de AM. Dentre as amostras funcionalizadas com amina, MESO A_Gra e MESO C_Gra exibiram melhores desempenhos em adsorção de AM do que suas respectivas amostras matrizes. As amostras MESO_Co apresentaram baixo desempenho em adsorção devido à alta redução de ASE.

Nos testes de adsorção de DIP, MESO C também exibiu o melhor desempenho dentre as amostras matrizes, com exceção da amostra referência, SBA-16, atingindo uma capacidade de adsorção de $8,5 \text{ mg.g}^{-1}$ (21,5 %) a pH 7,0. A funcionalização com grupos amino e a mudança do pH do meio não promoveram melhores desempenhos em adsorção de DIP em nenhuma das amostras testadas. De maneira geral, a adição de aminas por *post-grafting* causou um bloqueio da estrutura de poros dos materiais produzidos e, apesar da afinidade entre grupos amino e contaminantes, a funcionalização não beneficiou o processo de adsorção.

A amostra MESO C, de melhor desempenho, foi regenerada com sucesso após um tratamento térmico a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 min, o que permite que seja utilizada em ciclos sucessivos de adsorção. A redução na capacidade de adsorção observada após quatro ciclos de regeneração foi de, aproximadamente, apenas 1,7%, e, além disso, o tempo necessário para regenerar os materiais é curto.

Posto isso, conclui-se que os materiais produzidos desempenharam uma boa performance na adsorção de AM e DIP. O caráter ambientalmente amigável dessas amostras pode ser apontado como sua principal vantagem, uma vez que possui síntese simples, com ausência de subprodutos derivados de catalisadores ou surfactantes, e pode ser regenerada com sucesso. Além disso, essas amostras podem ser aplicadas em ambiente de pH neutro, eliminando a necessidade de manipulação do pH do meio para que se atinja uma boa performance de adsorção. A soma de tais características torna coerente a utilização desses materiais visando reparações ambientais nos sistemas aquosos. Tal reparação pode ser facilitada a partir do desenvolvimento de um produto que possibilite que um efluente contaminado entre em contato com as amostras aqui produzidas, permitindo também que estas amostras sejam posteriormente retiradas do meio de forma eficiente para que sua recuperação seja realizada.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado, podem ser sugeridos trabalhos futuros a serem executados com o objetivo de dar sequência às discussões aqui propostas. Diante do potencial apresentado pelas amostras matrizes, seria interessante executar o aperfeiçoamento da etapa de funcionalização por *post-grafting* e co-condensação, de forma que as propriedades estruturais não sejam drasticamente atingidas. Outro ponto a ser estudado, é a possibilidade de desenvolvimento de um produto que possa ser aplicado em ambientes reais e de amostras com maiores tamanhos, o que facilitaria sua retirada via filtração após ser aplicada em meios aquosos. Além disso, a capacidade de adsorção de outros fármacos pode ser estudada, assim como a capacidade de dessorção dos materiais produzidos, visando sua aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A, Rong *et al.* Kinetics Study of Gas Pollutant Adsorption and Thermal Desorption on Silica Gel. *Applied Sciences*, v. 7, n. 6, p. 609, 12 jun. 2017.

ABDULLAH, A Z; SULAIMAN, N S; KAMARUDDIN, A H. Biocatalytic esterification of citronellol with lauric acid by immobilized lipase on aminopropyl-grafted mesoporous SBA-15. *Biochemical Engineering Journal*, v. 44, n. 2–3, p. 263–270, 2009.

AHSAN, Md Ariful *et al.* Biosorption of bisphenol A and sulfamethoxazole from water using sulfonated coffee waste: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018.

AIROLDI, Claudio; DE FARIAS, Robson Fernandes. *O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. Química Nova*, 2000.

AKHTAR, Javaid; AMIN, Nor Aishah Saidina; SHAHZAD, Khurram. A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *New pub: Balaban*, v. 57, n. 27, p. 12842–12860, 8 jun. 2015.

AL-GHOUTI, M. *et al.* Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005.

ALAHMADI, Nadiyah; AMIN, M.S.; MOHAMED, R.M. Facile synthesis of mesoporous Pt-doped, titania-silica nanocomposites as highly photoactive under visible light. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 6, p. 14093–14102, 1 nov. 2020.

ALFAYA, Antonio A.S.; KUBOTA, Lauro T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, 2002a.

ALFAYA, Antonio A.S.; KUBOTA, Lauro T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, 2002b.

ALMEIDA, Rui M.; PANTANO, Carlo G. Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 1990.

ANDRADE, Gracielle Ferreira *et al.* Mesoporous silica SBA-16 nanoparticles: Synthesis, physicochemical characterization, release profile, and in vitro cytocompatibility studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013.

ANTONIO ALVES JÚNIOR, José; BAPTISTA BALDO, João. The behavior of Zeta potential of silica suspensions. *New Journal of Glass and Ceramics*, v. 4, n. 2, p. 29–37, 2014.

ARAÚJO, Ronaldo Kanopf De; WOLFF, Delmira Beatriz; CARISSIMI, Elvis. Fármacos em águas residuárias: efeitos ambientais e remoção em wetlands construídos. *Revista DAE*, v. 67, n. 218, p. 137–155, 2019.

ATAOLLAHI, Narges *et al.* Properties of anion exchange membrane based on polyamine: Effect of functionalized silica particles prepared by sol–gel method. *Solid State Ionics*, v. 322, p. 85–92, 2018.

AUS DER BEEK, Tim *et al.* Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016.

BAEK, Woohyeon *et al.* Cation exchange of cesium and cation selectivity of natural zeolites: Chabazite, stilbite, and heulandite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 264, p. 159–166, 1 jul. 2018.

BAI, Shiyang *et al.* Hydrolysis controlled synthesis of amine-functionalized hollow ethane-silica nanospheres as adsorbents for CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 151, p. 474–480, 2012.

BARCZAK, Mariusz; WIERZBICKA, Marlena; BOROWSKI, Piotr. Sorption of diclofenac onto functionalized mesoporous silicas: Experimental and theoretical investigations. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 264, p. 254–264, 1 jul. 2018.

BASYUK, V. A. Infrared spectra of carboxylic compounds on silica surfaces at 1500–1800 cm⁻¹. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1994.

BENKHAYA, Said *et al.* Synthesis of new low-cost organic ultrafiltration membrane made from Polysulfone/Polyetherimide blends and its application for soluble azoic dyes removal. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 3, p. 4763–4772, 1 maio 2020.

BIANCHINI, D. *et al.* Vibrational spectra of silsesquioxanes impregnated with the metallocene catalyst bis(η 5-cyclopentadienyl)zirconium(IV) dichloride. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007.

BOGER, Beatriz *et al.* Micro-poluentes emergentes de origem farmaceutica em matrizes aquosas do Brasil – Uma revisão sistemática. *Ciência e Natura*, v. 37, n. 3, 2015.

BOIS, Laurence *et al.* Functionalized silica for heavy metal ions adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 221, n. 1–3, p. 221–230, 2003.

BONETTO, L. R. *Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã*. 2016. Universidade de Caxias do Sul, UCS- RS, Caxias do Sul, 2016.

BOTELHO, Stephanie Ferreira; MARTINS, Maria Auxiliadora Parreiras; REIS, Adriano Max Moreira. Análise de medicamentos novos registrados no Brasil na perspectiva do Sistema Único de Saúde e da carga de doença. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 23, n. 1, p. 215–228, jan. 2018.

BUI, Tung Xuan; CHOI, Heechul. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 2009.

BULUT, Yasemin; AYDIN, Haluk. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 2006.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução*, 2012.

CALVO, Alejandra *et al.* Chemical reactivity of amino-functionalized mesoporous silica thin films obtained by co-condensation and post-grafting routes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 121, n. 1–3, p. 67–72, 2009.

CAO, Wei *et al.* Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: Preparation, characterization and adsorption performance. *Carbohydrate Polymers*, v. 85, p. 571–577, 2011.

CAROTENUTO, G.; CAMERLINGO, C. Kinetic investigation of water physisorption on natural clinoptilolite at room temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 302, p. 110238, 1 ago. 2020.

CARVALHO, Ana Carla Coleone De. *A presença de fármacos e cafeína em água superficial e destinada ao consumo humano*. 2020. 212 f. 2020.

CARVALHO, Thiago O. *et al.* Calorimetric studies of removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs diclofenac and dipyron from water. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, n. 2, p. 475–481, 5 jan. 2011.

CHAN, Samuel Hong Shen *et al.* *Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology: John Wiley & Sons, Ltd.*

CHAUDHURI, Haribandhu *et al.* SBA-16: Application for the removal of neutral, cationic, and anionic dyes from aqueous medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016.

CIRIMINNA, Rosaria *et al.* From molecules to systems: Sol-gel microencapsulation in silica-based materials. *Chemical Reviews*, 2011.

CIRIMINNA, Rosaria *et al.* *The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. Chemical Reviews*, 2013.

COSTA, J. R. *Nitrogênio e enxofre como precursores para a síntese de sílica gel e de sílicas*. 2007. Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2007.

COSTA, T. M.H. *et al.* Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997.

CRUDDEN, Cathleen M. *et al.* Silicon-on-insulator ring resonators as Micro-Optical devices for phosphate sensing. 26 jun. 2017: Optical Society of America, 26 jun. 2017. p. JTu5A.26.

DE AQUINO, Daniela Silva. *Por que o uso racional de medicamentos deve ser uma prioridade? Ciencia e Saude Coletiva: ABRASCO - Associação Brasileira de Saúde Coletiva*.

DE O. N. RIBEIRO, Jéssica *et al.* Role of the type of grafting solvent and its removal process on APTES functionalization onto SBA-15 silica for CO₂ adsorption. *Journal of Porous Materials*, v. 26, n. 6, p. 1581–1591, 10 maio 2019.

DISANTO, Anthony R.; WAGNER, John G. Pharmacokinetics of highly ionized drugs II: Methylene blue—absorption, metabolism, and excretion in man and dog after oral administration. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 61, n. 7, p. 1086–1090, 1 jul. 1972.

EREN, E. *et al.* Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Desalination*, 2010.

ESTELLA, Juncal *et al.* Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007.

GHISELLI, Gislaine. Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas : Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PFHP).

GÓMEZ, M. J. *et al.* Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, v. 66, n. 6, p. 993–1002, 1 jan. 2007.

GONÇALVES, Bruno S.; PALHARES, Hugo G.; *et al.* Effect of the carbon loading on the structural and photocatalytic properties of reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposites prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 6, p. 6262–6274, 1 nov. 2019.

GONÇALVES, Bruno S.; SILVA, Lucas M.C.; *et al.* Solvent effect on the structure and photocatalytic behavior of TiO₂-RGO nanocomposites. *Journal of Materials Research*, v. 34, n. 23, p. 3918–3930, 1 dez. 2019.

GUIMARÃES, Flávia de Paula Gonçalves *et al.* Política de proibição da dipirona: uma reflexão / Dipyron ban policy: a reflection. *Brazilian Journal of Health Review*, v. 4, n. 3, p. 11007–11019, 20 maio 2021.

GUPTA, V. K.; SUHAS. *Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. Journal of Environmental Management*, 2009.

HAN, Yinhua; LIN, Jun; ZHANG, Hongjie. Photoluminescence of organic-inorganic hybrid SiO₂ xerogels. *Materials Letters*, 2002.

HARTONO, Sandy Budi *et al.* Amine functionalized cubic mesoporous silica nanoparticles as an oral delivery system for curcumin bioavailability enhancement. *Nanotechnology*, 2016.

HOCK, Pua Eng; ZAINI, Muhammad Abbas Ahmad. Zinc chloride-activated glycerine pitch distillate for methylene blue removal—*isotherm, kinetics and thermodynamics. Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 40, p. 1–12, 2020.

HOUWARD, M. *et al.* Correlation between sol-gel reactivity and wettability of silica films deposited on stainless steel. *Applied Surface Science*, 2014.

HUANG, Hui *et al.* Adsorption kinetics and thermodynamics of water-insoluble crosslinked β -cyclodextrin polymer for phenol in aqueous solution. *Macromolecular Research* 2013 21:7, v. 21, n. 7, p. 726–731, 9 fev. 2013.

IZQUIERDO-BARBA, Isabel *et al.* Influence of mesoporous structure type on the controlled delivery of drugs: Release of ibuprofen from MCM-48, SBA-15 and functionalized SBA-15. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009.

JAFARI DAGHLIAN SOFLA, Saeed; JAMES, Lesley Anne; ZHANG, Yahui. Insight into the stability of hydrophilic silica nanoparticles in seawater for enhanced oil recovery implications. *Fuel*, v. 216, p. 559–571, 2018.

JENA, Pravat Ranjan; BASU, Jayanta Kumar; DE, Sirshendu. A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes. *Chemical Engineering Journal*, 2004.

JOSÉ, Nadia Mamede; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, Luís Antônio. *Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações*. *Química Nova*, 2005.

JUNG, H. Y. *et al.* Vibrational spectroscopic studies of sol-gel derived physical and chemical bonded ORMOSILs. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005.

JUNGHAK-SUNG; MOONDOO-SIK; LEEJIN-KYU. Quantitative analysis and efficient surface modification of silica nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, 1 jan. 2012.

KARIM, A. H. *et al.* Amino modified mesostructured silica nanoparticles for efficient adsorption of methylene blue. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012.

KAVIL, Yasar N *et al.* The removal of methylene blue as a remedy of dye-based marine pollution: a photocatalytic perspective. *Research on Chemical Intermediates*, v. 46, n. 1, p. 755–768, 2020.

KINGERY, W. D. Introduction to Ceramics. *Journal of The Electrochemical Society*, 1977.

KOSTICH, Mitchell S.; BATT, Angela L.; LAZORCHAK, James M. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. *Environmental Pollution*, v. 184, p. 354–359, 2014.

KOUMANOVA, B; ALLEN, S J. Decolourisation of Water / Wastewater Using Adsorption (Review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2005.

LAGERGREN, S.Y. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handlingar*, 1898.

LEONARDI, Egle; MATOS, Júlio. Indústria Farmacêutica tem Crescimento Acelerado. **ICTQ**, 2020. Disponível em: <<https://ictq.com.br/industria-farmaceutica/1380-industria-farmaceutica-tem-crescimento-acelerado>>. Acesso em: 20 de jul. de 2021.

LI, Geng Ying; WANG, Pei Ming; ZHAO, Xiaohua. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, v. 43, n. 6, p. 1239–1245, 2005.

LI, Yan Hui *et al.* Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes. *Water Research*, 2005.

LICONA, K. P.M. *et al.* Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. *Journal of Water Process Engineering*, v. 25, p. 195–204, 1 out. 2018.

LIU, Guoqiang; YANG, Ru; LI, Min. Liquid adsorption of basic dye using silica aerogels with different textural properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010.

LIU, Jin Lin; WONG, Ming Hung. *Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. Environment International.*

LIU, Xu Jing; LI, Ming Fei; SINGH, Sandip K. Manganese-modified lignin biochar as adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 12, p. 1434–1445, 1 maio 2021.

MAGDY, Y.H.; ALTAHER, H. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 1, p. 834–841, 1 fev. 2018.

MALLAKPOUR, Shadpour; NIKKHOO, Elham. Production and characterization of nanocomposites based on poly(amide-imide) containing 4,4'-methylenebis(3-chloro-2,6-diethylaniline) using nano-TiO₂ surface-coupled by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Progress in Organic Coatings*, 2013.

MARIA CHONG, A. S.; ZHAO, X. S. Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 46, p. 12650–12657, 2003.

MERCADO farmacêutico cresce 13,6% impulsionado por associativismo. **Medicina S/A**, 2020. Disponível em: <<https://medicinasa.com.br/mercado-farmacautico-cresce/>>. Acesso em: 10 de ago. de 2021.

MIRSADEGHI, Somayeh *et al.* Superior degradation of organic pollutants and H₂O₂ generation ability on environmentally-sound constructed Fe₃O₄-Cu nanocomposite. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 14, p. 808–821, 1 set. 2021.

MODESTO, Helen R *et al.* Activated carbon production from industrial yeast residue to boost up circular bioeconomy. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, n. 19, p. 24694–24705, 2021.

MOTA, T. L. R. *et al.* Simple process for preparing mesoporous sol-gel silica adsorbents

with high water adsorption capacities. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017.

MOTA, T. L. R. *et al.* Influence of the synthesis parameters on the mesoporous structure and adsorption behavior of silica xerogels fabricated by sol–gel technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019.

MROWIEC-BIAŁOŃ, Julita *et al.* Effective Inorganic Hybrid Adsorbents of Water Vapor by the Sol-Gel Method. *Chemistry of Materials*, 1997.

NASSAR, Eduardo José; SERRA, Osvaldo Antonio. Propriedades fotofísicas de Eu^{3+} e Tb^{3+} imobilizados em sílica gel funcionalizada com β -dicetonas. *Química Nova*, 2000.

OFOMAJA, Augustine E.; HO, Yuh Shan. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments*, 2006.

OS Riscos da Automedicação Aumentaram Com a Pandemia. **Copass Saúde**, 2021. Disponível em: <<https://copass-saude.com.br/posts/os-riscos-da-automedicacao-aumentaram-com-a-pandemia>>. Acesso em: 5 de ago. de 2021.

PALHARES, Hugo Guimarães *et al.* Clarifying the roles of hydrothermal treatment and silica addition to synthesize TiO_2 -based nanocomposites with high photocatalytic performance. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 95, n. 1, p. 119–135, 25 mar. 2020.

PAMPLONA, J. H. *et al.* Subchronic effects of dipyrone on the fish species *Rhamdia quelen*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 74, n. 3, p. 342–349, 1 mar. 2011.

PO, Henry N.; SENOZAN, N. M. The Henderson-Hasselbalch equation: Its history and limitations. *Journal of Chemical Education*, v. 78, n. 11, p. 1499–1503, 2001.

PRADO, Alexandre G.S.; FARIA, Elaine A.; PADILHA, Pedro M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Química Nova*, 2005.

QUADRA, Gabrielle R. *et al.* Investigation of medicines consumption and disposal in

Brazil: A study case in a developing country. *Science of the Total Environment*, 2019.

QUESADA, Heloise Beatriz *et al.* *Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. Chemosphere*, 2019.

RAFATULLAH, Mohd *et al.* *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. Journal of Hazardous Materials*, 2010.

REGAN, Helen. Asian rivers are turning black. And our colorful closets are to blame. **CNN Style**, 2020. Disponível em: <https://edition.cnn.com/style/article/dyeing-pollution-fashion-intl-hnk-dst-sept/index.html>. Acesso em: 27 de jul. de 2021.

RESENDE, S. F. *et al.* Simple sol-gel process to obtain silica-coated anatase particles with enhanced TiO₂-SiO₂interfacial area. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014.

ROUQUEROL, J. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1 jan. 1994.

SAAD, Naim *et al.* Surface-functionalized silica aerogels and alcogels for methylene blue adsorption. *RSC Advances*, 2015.

SALES, José A.A.; AIROLDI, Claudio. Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3- glycidoxypropyltrimethylsiloxane + propane-1,3-diamine immobilized on silica gel. *Thermochimica Acta*, 2005.

SALLEH, Mohamad Amran Mohd *et al.* *Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. Desalination*, 2011.

SALVADOR, Francisco *et al.* *Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration. Microporous and Mesoporous Materials: Elsevier.* , 15 jan. 2015.

SANGHI, Rashmi; VERMA, Preeti. Decolorisation of aqueous dye solutions by low-cost adsorbents: A review. *Coloration Technology*, 2013.

SCHERER, C.J Brinker and G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing*, 1990.

SEN, Tushar Kanti; AFROZE, Sharmeen; ANG, H. M. Equilibrium, Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Pine Cone Biomass of *Pinus radiata*. *Water, Air, & Soil Pollution* 2010 218:1, v. 218, n. 1, p. 499–515, 30 out. 2010.

SHEN, Bing *et al.* Toxicity induced by Basic Violet 14, Direct Red 28 and Acid Red 26 in zebrafish larvae. *Journal of Applied Toxicology*, v. 35, n. 12, p. 1473–1480, 1 dez. 2015.

SHI, Wenping *et al.* High performance adsorbents based on hierarchically porous silica for purifying multicomponent wastewater. *Journal of Materials Chemistry*, 2011.

SIGOT, Léa *et al.* Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane on silica gel for biogas purification. *Fuel*, v. 135, p. 205–209, 2014.

SOLER-ILLIA, Galo J.A.A.; AZZARONI, Omar. *Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks*. *Chemical Society Reviews*, 2011.

SOUZA, Cássia Cabral; AQUINO, Sergio Francisco; DE QUEIROZ SILVA, Silvana. *Toxicological tests applied to the analysis of water contaminated by drugs*. *Engenharia Sanitaria e Ambiental: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES*.

SOUZA, Neyliane Costa De. Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais. p. 166, 2011.

TERTYKH, V. A.; BELYAKOVA, L. A.; VARVARIN, A. M. Study of interaction between trimethyl-substituted silanes and silica surface. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1989.

THIELEMANN, Jörg P.; WEINBERG, Gisela; HESS, Christian. Controlled Synthesis and Characterization of Highly Dispersed Molybdenum Oxide Supported on Silica SBA-15. *ChemCatChem*, 2011.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TSAI, Cheng Hsun *et al.* Functionalization of cubic mesoporous silica SBA-16 with carboxylic acid via one-pot synthesis route for effective removal of cationic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 2016.

VACCHI, Francine Inforçato *et al.* Occurrence and risk assessment of an azo dye – The case of Disperse Red 1. *Chemosphere*, v. 156, p. 95–100, 1 ago. 2016.

WANG, Jun *et al.* Targeted eco-pharmacovigilance for ketoprofen in the environment: Need, strategy and challenge. *Chemosphere*, 2018

WANG, L. W.; WANG, R. Z.; OLIVEIRA, R. G. A review on adsorption working pairs for refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated carbon adsorption: The state of the art, 1986.

WU, Zhijian *et al.* Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 304, n. 1, p. 119–124, 2006.

XI, Yao; LIANGYING, Zhang; SASA, Wang. Pore size and pore-size distribution control of porous silica. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 1995.

XU, Yuanyuan *et al.* Flexible, fouling-resistant and self-cleaning Ti₃C₂T_x-derived hydrophilic nanofiltration membrane for highly efficient rejection of organic molecules from wastewater. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 5, p. 11675–11686, 1

set. 2020.

YAGUB, Mustafa T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014.

YEO, T. H.C.; TAN, I. A.W.; ABDULLAH, M. O. *Development of adsorption air-conditioning technology using modified activated carbon - A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012.

YOSHINO, Hiroyuki; KAMIYA, Kanichi; NASU, Hiroyuki. IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO₂ gels in the early stage of conversion to glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990.

ZANTO, Emily J.; AL-MUHTASEB, Shaheen A.; RITTER, James A. Sol-gel-derived carbon aerogels and xerogels: Design of experiments approach to materials synthesis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002.

ZBAIR, Mohamed; AIT AHSAINI, Hassan; ANFAR, Zakaria. Porous carbon by microwave assisted pyrolysis: An effective and low-cost adsorbent for sulfamethoxazole adsorption and optimization using response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, 2018.

ZELEŇÁK, Vladimír *et al.* Ordered cubic nanoporous silica support MCM-48 for delivery of poorly soluble drug indomethacin. *Applied Surface Science*, v. 443, p. 525–534, 2018.