

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

RAQUEL LUIZA MAGESTE FONSECA

**SÍNTESE SOL-GEL DE NOVOS MATERIAIS COM ALTA CAPACIDADE DE
CAPTURA DE ÁGUA**

Belo Horizonte - MG
2022

Raquel Luiza Mageste Fonseca

**SÍNTESE SOL-GEL DE NOVOS MATERIAIS COM ALTA CAPACIDADE DE
CAPTURA DE ÁGUA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Nunes

Belo Horizonte - MG
2022

F676s

Fonseca, Raquel Luiza Mageste.

Síntese sol-gel de novos materiais com alta capacidade de captura de água [recurso eletrônico] / Raquel Luiza Mageste Fonseca. – 2022.
1 recurso online (100 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Manuel Houmard.

Coorientador: Eduardo Nunes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 87-100.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Água - Teses. 3. Água - Captação - Teses. 4. Sustentabilidade - Teses. 5. Adsorção - Teses. 6. Porosidade - Teses. 7. Condensação - Teses. 8. Sílica - Teses. 9. Fosfato de cálcio - Teses. 10. Umidade - Teses. I. Houmard, Manuel. II. Nunes, Eduardo. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

“SÍNTESE SOL-GEL DE NOVOS MATERIAIS PARA CAPTURA DE ÁGUA”

Raquel Luiza Mageste Fonseca

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

66ª TESE APROVADA EM 24 DE JUNHO DE 2022 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Julio Cezar Balarini, Professor do Magistério Superior**, em 27/06/2022, às 08:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Henrique Martins Nunes, Professor do Magistério Superior**, em 27/06/2022, às 09:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Katia Cecilia de Souza Figueiredo, Professora do Magistério Superior**, em 27/06/2022, às 09:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Soares Lameiras, Usuário Externo**, em 27/06/2022, às 10:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Manuel Noel Paul Georges Houmard, Professor do Magistério Superior**, em 27/06/2022, às 16:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Orlando Ladeira, Professor do Magistério Superior**, em 29/06/2022, às 14:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luzia Sergina de França Neta, Usuário Externo**, em 29/06/2022, às 20:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1467299** e o código CRC **A8932BB3**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter alcançado esta conquista.

Aos professores Manuel Houmard e Eduardo Nunes pela oportunidade do projeto, paciência e ensinamentos. Ao professor Júlio Balarini pela atenção e dedicação.

Aos amigos que fiz durante este período e que me ajudaram a chegar até aqui, Hugo Palhares, Bruno Gonçalves, Lucas Marlon, Diana Sampaio, Thauanne Mayrink, Pedro Augusto Silva, Pedro Lima Martins de Souza e Ana Paula Weitzel.

Agradeço ao CNPq, a CAPES (PROEX) e a FAPEMIG (APQ-01881-18) pelo apoio financeiro referente a minha bolsa de doutorado, pelas bolsas de iniciação científica dos meus colegas que contribuíram com o trabalho e ao financiamento das pesquisas dos projetos de extensão. Ao Centro de Microscopia da UFMG, agradeço o apoio prestado nas análises de MEV. Agradeço também a Ilda Batista, pelo apoio nos testes de adsorção de N₂, FTIR, ao Luís Carlos e à sua equipe do CDTN pelas análises de DSC. Ao professor Esly da Costa pela atenção e dedicação. Ao professor Rubéns Martins Moreira por sempre me incentivar e mostrar que o caminho árduo pode vir com leveza e grandes ensinamentos. Aos meus professores Vinícius Verna e Zildete Rocha, em memória, por todo o aprendizado, amizade e atenção sempre.

Ao meu companheiro, Matheus, por ser sempre compreensivo, carinhoso e estimulador nas horas difíceis. A minha família, Roseni, João Gomes, Ronaldo, Jalson, Tia Ana e Tia Nei, pelo amor, apoio e por sempre acreditarem em mim.

“Àquele sonho não é um desejo. O desejo não resiste ao calor dos problemas na segunda-feira. O desejo não consegue resistir as vaias, as críticas e as rejeições. Só os sonhos são capazes de nos controlar. Os sonhos conseguem fazer você dar o melhor de si para que a humanidade, que a sociedade seja mais generosa, altruísta e solidária”.

Augusto Cury

RESUMO

Processos baseados em diferentes formas de interação água-sólido, como adsorção e deliquescência, apresentam interações de natureza química ou física interessantes para solucionar ou minimizar problemas em que a umidade é indesejável. De fato, essas propriedades podem ser empregadas no desenvolvimento de novos materiais que apresentam elevada capacidade de captura de água. Os adsorventes mesoporosos e os materiais deliquescentes apresentam expressiva capacidade de captura de água, além de possuírem métodos de preparo relativamente simples. Neste trabalho, foram desenvolvidas duas metodologias para síntese sol-gel de novos materiais com alta capacidade de captação de água. Os materiais produzidos foram: adsorvente de sílica mesoporosa e material deliquescente de fosfato de cálcio (CaP). Os materiais preparados foram caracterizados por meio de técnicas como: difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), sorção de nitrogênio, termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A capacidade de captura de água pelos materiais desenvolvidos foi avaliada utilizando uma câmara climática com temperatura e umidade controladas. Os resultados comprovaram diferentes tipos de interação e desempenho satisfatório na captura de água dos materiais desenvolvidos com relação a uma amostra de sílica comercial, material utilizado como referência nos experimentos. Este estudo traz uma abordagem alternativa aos relatados em diversos trabalhos, onde são utilizados procedimentos complexos e multi-etapas para obtenção de adsorventes para aplicações de captura de água. Além disso, as amostras tanto adsorventes quanto deliquescentes foram preparadas aqui sem a adição de catalisadores ácidos ou básicos. A ausência desses reagentes representa uma vantagem importante em termos de segurança e sustentabilidade ambiental.

Palavras-chave: Captura de água; Adsorção; Mesoporosidade; Deliquescência; Sílica; Fosfato de Cálcio.

ABSTRACT

Techniques based on different forms of water-solid interaction, such as adsorption and deliquescence, present interesting chemical or physical interactions to solve or minimize problems in which moisture is undesirable. In fact, these properties can be used in the development of new materials with high water capture capacity. The mesoporous adsorbents and the deliquescent materials have significant abilities to capture water, in addition to present simple preparation methods. In this work, two methodologies were developed for the synthesis of new materials with high water uptake capacity. The materials produced were mesoporous silica adsorbents and deliquescent calcium phosphate (CaP) materials. The prepared materials were characterized using techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nitrogen sorption, thermogravimetry (TG), differential exploratory calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (MEV). The water capture capacity of the developed materials was evaluated using a climatic chamber with controlled temperature and humidity. The results proved different types of interaction and satisfactory performance about the water capture of the developed materials in relation to a commercial silica sample, material used as reference in the experiments. This study brings an alternative approach to those reported in several works, where complex and multi-step procedures are used to obtain materials for water capture applications or the removal of other contaminants. Furthermore, both adsorbent and deliquescent samples were prepared here without addition of acidic or basic catalysts. The absence of these reagents represents an important advantage in terms of safety and environmental sustainability.

Keywords: Water capture; Adsorption; Mesoporosity; Deliquescence; Sílica; Calcium Phosphate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Os cinco tipos de interação água-sólido	21
Figura 2 - Classificação dos poros em materiais sólidos porosos: fechado (a), poros “cegos” (b) e (f), poro interconectado (e), gargalo (b), cilíndricos (c), afunilados (d) e irregular (f)....	24
Figura 3 - Matriz de tetraedros SiO ₄ na sílica-gel	27
Figura 4 - Teste de adsorção e dessorção de água realizado em câmara úmida para amostras de sílica produzidas por sol-gel com diferentes razões molares TEOS: etanol: H ₂ O: HCl e para uma amostra de sílica-gel comercial	29
Figura 5 - Processo de Deliquescência.....	32
Figura 6 - Conceitual da analogia da força motriz entre (a) temperatura como força motriz para a transferência de energia e (b) potencial químico como força motriz para a transferência de massa	33
Figura 7 - Diferentes rotas pelo método sol-gel	40
Figura 8 - Processo sol-gel para obtenção de gel de fosfato de cálcio, segundo metodologia de Houmard <i>et al.</i> (2012) [29].....	49
Figura 9 - Espectro FTIR das amostras de materiais adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel usando diferentes álcoois: metanol, etanol, isopropanol e tert-butanol, e (a) gelificadas a temperatura de 60°C e (b) 90°C.....	55
Figura 10 - Isoterma de adsorção de nitrogênio das amostras de adsorventes usando quatro tipos de álcoois diferentes e da sílica comercial gelificadas a 60°C (a) e 90°C (b). As inserções representam as mesmas curvas, mas com uma separação na escala para melhor observação. Os símbolos cheios são os de adsorção e os vazios da dessorção.....	56
Figura 11 – MEV de amostras gelificadas a 60°C com diferentes solventes: a) metanol, b) etanol, c) isopropanol e d) tert-butanol e amostras gelificadas a 90°C com diferentes solventes: e) metanol, f) etanol, g) isopropanol e h) tert-butanol.....	59
Figura 12 - Esquema das moléculas alcoólicas utilizadas neste trabalho, incluindo seus respectivos dados de pKa e viscosidade. ♦ WIRANWETCHAYAN <i>et al.</i> (2017) [57], ● WILLIAMS (2022) [121], * BETHESDA (2004) [122], ** EVANS & RIPIN (2022) [123]	61
Figura 13 - Ciclos de sorção de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR em amostras adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol gel a temperatura de gelificação a 60°C, utilizando diferentes álcoois: metanol (■), etanol (●), isopropanol (▲), tert-butanol (▼) e sílica comercial (◆).....	64

Figura 14 - Ciclos de sorção de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR em amostras adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol gel a temperatura de gelificação a 90°C, utilizando diferentes álcoois: metanol (■), etanol (●), isopropanol (▲), tert-butanol (▼) e sílica comercial (◆).....	64
Figura 15 – DRX padrão coletado para os materiais CaP preparados com diferentes razões Ca/P na faixa completa de 2θ (a) e na faixa de 25° a 55° (b).....	72
Figura 16 – Espectros FTIR de amostras obtidas com diferentes razões Ca/P nas condições (a) seca e (b) úmida.....	73
Figura 17 - (a) TG e (b) perfis de DSC das amostras preparadas com diferentes razões Ca/P	74
Figura 18 - Isotermas de adsorção de N ₂ obtidas para as amostras utilizadas neste estudo....	75
Figura 19 - Micrografias de MEV coletadas para as amostras de CaP preparadas usando razões Ca/P de (a) 1,53, (b) 1,58 e (c) 1,67. As barras de escala exibidas nestas imagens correspondem a 2, 10 e 50 μm	76
Figura 20 - Fotografia de uma amostra de CaP após a captura de água, onde é possível observar a formação de uma solução salina aquosa ao redor do sólido	77
Figura 21 - Testes de sorção de água realizados em uma câmara climática de 60 % de UR. A etapa de dessorção foi realizada aquecendo as amostras a 100°C na mufla As amostras aqui estudadas são comparadas com um adsorvente de sílica comercial	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações dos adsorventes comerciais.....	26
Tabela 2 - Volume dos reagentes para o preparo das soluções com razões molares 1/4/4 de Água, Álcool e TEOS.....	47
Tabela 3 - Parâmetros morfológicos avaliados a partir da adsorção de N ₂	57
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção de água das amostras de sílica gelificadas a 60°C – Modelo linearizado	67
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos de adsorção de água das amostras de sílica gelificadas a 90°C – Modelo linearizado	67
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos de adsorção de água das amostras de sílica gelificadas a 60°C – Modelo não-linear.....	69
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos de adsorção de água das amostras de sílica gelificadas a 90°C – Modelo não-linear.....	69
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos de adsorção de água das amostras deliquescentes de CaP - Modelo linearizado	80
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos de adsorção de água das amostras deliquescentes de CaP - Modelo não-linearizado	82

LISTA DE SIGLAS

AC	ângulo de molhabilidade
AC	ângulo de contato
AFM	microscopia de força atômica
AID	ângulo de inclinação definida
Al ₂ O ₃	alumina
BET	Brunauer, Emmett Teller
BzAc	benzoylacetone
C16	hexadeciltrimetoxisilano
Ca(CO) ₃ 4H ₂ O	carbonato de cálcio tetra hidratado
Ca(CO ₃)	carbonato de cálcio
Ca ₃ (PO ₄) ₂	fosfato de cálcio
CaHPO ₄	hidrogênio fosfato de cálcio
CaHPO ₄	mono-hidrogênio fosfato de cálcio
CNT	tetrahidrato de nitrato de cálcio
DAZ	di-hidrato de acetato de zinco
DE	deposição eletroquímica
DQV	deposição química de vapor
DRX	difração de raios-X
DTA	análise térmica diferencial
FTIR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HMTA	hexametenetetramine
MEA	monoetanolamina
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NFs	nanofios
NFs-ZnO	nanofios de óxido de zinco
NO _x	óxidos nitrogenados
-OH	grupo hidroxila
-OR	grupo alcóxido
P(OEt) ₃	fosfito de trietilo
P(OEt) _{3-x} (OH) _x	ésteres fosfóricos
PO ₄ ³⁻	íon fosfato
RMS	raiz do valor quadrático médio
ROH	álcool
Si(OH) ₄	ácido silícico
SiO ₂	sílica
SiO ₂ .nH ₂ O	sílica hidratada
SiO ₄	ortossilicatos
SO _x	óxidos de enxofre

TEOS	tetraetil ortosilicato
TGA	termogravimetria
TiO ₂	dióxido de titânio
VLS	vapor-líquido-sólido
YCl ₃	Hexa hidrato de cloreto de ítrio (III)
yH ⁺	próton
yNO ₃ ⁻	nitratos
ZNH	nitrato de zinco hexahidratado
ZrOCl ₂	cloreto de zirconilo
β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	β fosfato de tricálcio

LISTA DE SÍMBOLOS

D_p	diâmetro de poros
UR_0	umidade relativa característica do sal deliquescente
UR_i	umidade relativa do ambiente
φ	umidade
φ_{Del}	umidade deliquescente
μ	potencial químico
μ_0	potencial químico da água pura
μ_s	potencial químico da solução saturada
R	constante dos gases ideais
T	temperatura
ln	logaritmo de base e
P	pressão
P_s	pressão de vapor da solução saturada na superfície sólida
P_0	pressão de vapor da água pura na atmosfera
P_t	pressão total de vapor de água
f	fugacidade
f_s	fugacidade da espécie em solução líquida
f_0	fugacidade da espécie pura
γ_s	coeficiente de fugacidade
a_s	atividade do sal correspondente
\hat{f}_i^l	fugacidade da espécie i em solução
f_i^o	fugacidade da espécie i pura
k_n	constante de velocidade de n -ésima ordem

k_1	constante de velocidade de primeira ordem
k_2	constante de velocidade de segunda ordem
q_e	quantidade de água adsorvida por unidade de massa de sílica
q_t	quantidade de água adsorvida por unidade de massa de sílica no tempo t
e	número de Euler
m_t	massa avaliada no momento t
m_{seca}	massa da amostra seca
V_{mes}	volume de mesopore
S_p	área superficial específica
\log	função logarítmica
A, B e C	parâmetros constantes específicos para uma determinada substância
Φ	água adsorvida
γ_{sv}	tensão interfacial sólido-vapor

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 MATERIAIS QUE CAPTURAM ÁGUA	21
3.1.1 Adsorventes de água.....	22
3.1.2. Materiais Deliquescentes.....	30
3.2 PROCESSO SOL-GEL.....	39
3.2.1. Definições.....	39
3.2.2 Reações sol-gel.....	42
3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA A PARTIR DO MODELO DE LAGERGREN	44
3.3.1 Modelo de Lagergren	44
3.3.2 Mínimos Quadrados	45
4. METODOLOGIA.....	46
4.1 PROCESSOS QUÍMICOS.....	46
4.1.1 Preparo de material adsorvente de sílica mesoporosa	46
4.1.2 Preparo dos materiais deliquescentes de CaP.....	48
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	50
4.2.1 Caracterização dos adsorventes de sílica.....	50
4.2.2 Caracterização dos materiais deliquescentes de CaP	51
4.3 TESTE DE ADSORÇÃO E MODELAGEM MATEMÁTICA	51
4.3.1 Teste de eficiência dos adsorventes de sílica mesoporosa	52
4.3.2 Teste de eficiência dos materiais deliquescentes de CaP	52
4.3.3 Modelagem matemática	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 MATERIAIS ADSORVENTES DE SÍLICA MESOPOROSA.....	54
5.1.1 Caracterização estrutural	54
5.1.2 Efeito do tipo de solvente	60
5.1.3 Efeito da temperatura de gelificação	62

5.1.4 Teste de Adsorção e Modelagem Matemática.....	63
5.2 MATERIAIS DELIQUESCENTES DE CaP.....	71
5.2.1 Caracterização estrutural	71
5.2.2 Teste de adsorção e modelagem matemática.....	76
6. CONCLUSÕES.....	84
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1. INTRODUÇÃO

Sólidos com alta capacidade de captura de água encontram aplicações relevantes em muitos campos, incluindo armazenamento de gás, alimentos, corrosão de ligas metálicas, sensores, fármacos entre outros. Isso, devido à presença de água poder influenciar na aceleração do crescimento microbiano, dos processos corrosivos e na deterioração de produtos e equipamentos [1-3].

A fase líquida ou sólida que é formada a partir do vapor de água é uma impureza indesejável em correntes de gás, quando ele é comprimido e arrefecido. A água líquida pode acelerar a corrosão, acarretando o bloqueio de válvulas e até mesmo de tubulações [4]. Dessa forma o processo de secagem é de extrema importância para se evitar a condensação e solidificação de água na tubulação de maquinários, eliminar a corrosão nos equipamentos, proteger contra reações químicas indesejáveis, como hidratação e hidrólise, atender às especificações de composição do produto e atender aos requisitos de desumidificação no campo de condicionamento de ar [5].

Técnicas baseadas em diferentes formas de interação água-sólido, como adsorção e deliquescência, são operações de desumidificação que apresentam interações de natureza química ou física de interesse na engenharia química para solucionar ou minimizar problemas.

A adsorção é um processo, no qual ocorre um acúmulo de espécies em uma interface [6]. Já a deliquescência, por sua vez, é um fenômeno que ocorre em substâncias como sais, que adsorvem o vapor de água presente na atmosfera e o condensam ao seu redor, podendo acarretar na dissolução do sal [7]. Os adsorventes mesoporosos e os materiais deliquescentes apresentam expressiva capacidade de captura de água, além de apresentarem processos de fabricação relativamente simples. Também podem ser úteis para solucionar problemas, como a de processos de separação e purificação de gases, devido a questões ambientais [8].

A sílica tem sido reconhecida como um poderoso adsorvente de água, desempenhando um papel importante em tecnologias promissoras e é um material amplamente disponível. A sílica (SiO_2) é constituída por silício e oxigênio, sendo um material versátil utilizado nas mais diversas aplicações [9]. Ela pode ser natural ou sintética, cristalina ou amorfa. A sílica natural pode ser encontrada em solos, rochas, argilas e areias, sob a forma dos silicatos, já a sílica sintética, é amorfa [10]. A sílica gel é caracterizada por: possuir alta porosidade; ser facilmente regenerada; ter alta capacidade de adsorção de água (pode adsorver até 45% da sua própria massa em água); ter baixo custo; e possuir boas propriedades de adsorção. A adsorção de água

na superfície da sílica é geralmente devido à interação entre a molécula de água e o grupo silanol presente em sua estrutura [6].

Os materiais de fosfato de cálcio (CaP) são amplamente utilizados na engenharia de tecidos devido à sua alta biocompatibilidade, bioreabsorção e semelhança de composição com o osso [10-14]. Existem também trabalhos que abordam a aplicação desses materiais para o tratamento de efluentes [15-17]. Esta aplicação tem sido associada à alta capacidade de troca iônica dos materiais de CaP [18]. O estudo anterior, realizado por Houmard *et al.* (2012) [19] mostra que amostras de CaP sintetizadas por tecnologia sol-gel apresentam comportamento peculiar frente às suas secagens.

Está bem estabelecido que o processo sol-gel é comumente usado para preparar uma ampla gama de materiais, incluindo revestimentos, vidros e fibras. Essa rota química pode ser adaptada para desenvolver materiais com propriedades apropriadas às aplicações desejadas [20]. Tal tecnologia apresenta baixo consumo de energia e alta eficiência [21-24]. Tanto a sílica como os CaP são capazes de ser fabricados por processo sol-gel, além de apresentarem alta capacidade de adsorção de água e não serem tóxicos e nem corrosivos [20].

Nesse contexto, considerando os impactos que podem ser gerados a partir do vapor de água em indústrias e laboratórios, aliado a necessidade do desenvolvimento de novas alternativas de materiais para promover a solução, este trabalho propõe a produção de materiais de fácil fabricação, apresentando poucos processos de rotas nas sínteses, sendo estes materiais adsorventes de sílica mesoporosa e deliquescentes de CaP, ambos produzidos pelo método sol-gel. Os mesmos são produtos sustentáveis, uma vez que são preparados sem a adição de agentes ácidos e tóxicos, além de apresentarem característica regenerativa, podendo ser utilizados de forma sucessiva.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de dois novos materiais, sendo eles, um material adsorvente de sílica mesoporosa e o outro deliquescente de CaP, ambos com alta capacidade de captação de água, e sintetizados por meio de processo sol-gel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho podem ser divididos em:

1. Síntese de materiais adsorventes de sílica mesoporosa;
2. Preparo de materiais deliquescentes de fosfato de cálcio (CaP);
3. Caracterização química e estrutural dos materiais sintetizados;
4. Análise de desempenho dos materiais desenvolvidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS QUE CAPTURAM ÁGUA

Sólidos que apresentam alta capacidade de captação e liberação de água possuem relevantes aplicações em muitos campos, incluindo armazenamento de gás e alimentos, em processos de detecção, catálise e em áreas remotas para distribuição de água potável [1-3]. Quando a liberação de água atmosférica é útil, por exemplo, em climas onde há uma grande diferença de temperatura entre o dia e a noite, na qual a água é absorvida à noite e liberada durante o dia, possibilitando o fornecimento de água potável sem o uso de eletricidade [3].

Algumas características especiais da água permitem que sua molécula interaja com sólidos por diferentes formas. Estas interações incluem a adsorção física em poro de tamanho pequeno ($\sim 0,029 \text{ nm}^3$), o que torna a água uma boa penetrante no preenchimento de espaço, e a capacidade de formar extensas redes de ligações de hidrogênio como resultado direto de sua capacidade de atuar como doadora e aceptora de ligação de hidrogênio. Existem cinco tipos de interações sólido-água: (i) adsorção na superfície da partícula do sólido, (ii) condensação capilar, (iii) deliquescência, (iv) formação de hidratos de cristais e (v) absorção de vapores [7]. A Figura 1 apresenta um fluxograma com os diferentes tipos de interação água-sólido.

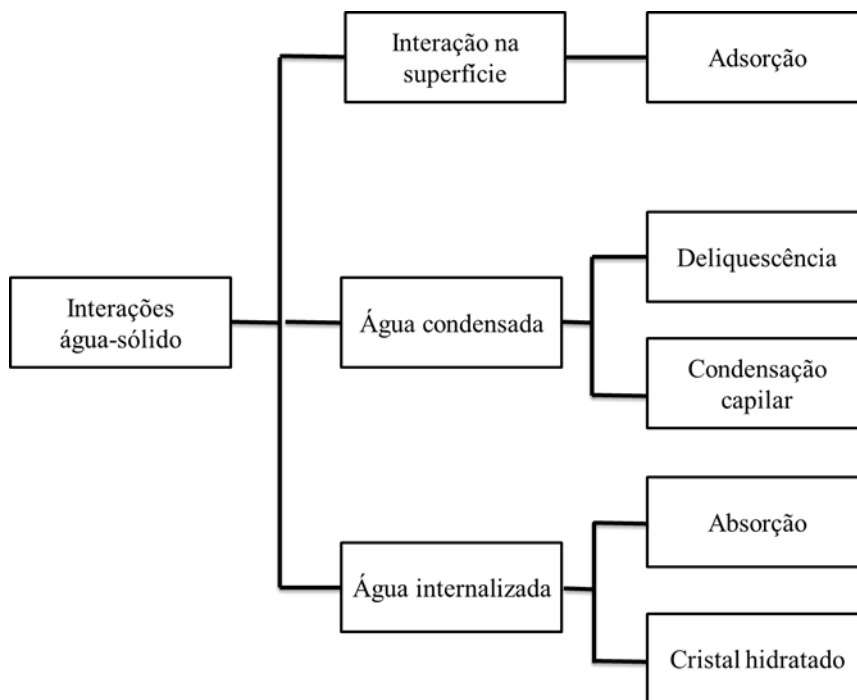


Figura 1 - Os cinco tipos de interação água-sólido
Fonte: adaptado de (Mauer & Taylor, 2010) [7].

Neste trabalho serão abordados os fenômenos de adsorção para a captura de água que ocorre nos materiais de sílica mesoporosa e o de deliquescência para a captura de água que acontece nos materiais de fosfato de cálcio.

Uma preocupação que se tem tido com relação ao desenvolvimento de novos materiais no geral, é a de se ter um produto sustentável, o qual não agrida o meio ambiente e a saúde humana [25]. No caso dos adsorventes e materiais que capturam água, estes por sua vez, quando usados uma ou mais vezes, podem não apresentar mais a eficiência desejada e assim ser substituído por outro, podendo ocorrer isso de forma recorrente, devido a uma demanda industrial, por exemplo. Essas ocorrências levam a um acúmulo de materiais a serem descartados e nem sempre são realizados de forma adequada.

O descarte adequado desses materiais depende de sua fabricação e do que foi adsorvido por eles. Devido o foco deste trabalho ser na produção de materiais que capturam água, sendo este adsorvato, vapor de água, entende-se que a preocupação com o descarte destes materiais seja apenas com relação aos agentes utilizados na síntese dos produtos propostos.

3.1.1 Adsorventes de água

3.1.1.1 Definições

O fenômeno de adsorção se refere ao acúmulo de uma substância em uma interface. Já a absorção é um processo que ocorre quando as moléculas do soluto penetram na camada superficial e adentram na estrutura do sólido. O termo sorção é mais amplo e compreende ambos os fenômenos. Na adsorção, ocorre a interação entre um sólido (adsorvente) e um fluido (adsorvato). Os centros ativos são locais na superfície do adsorvente onde as forças de ligação entre os átomos individuais da estrutura sólida são completamente saturadas. Neste fenômeno, ocorrem diferentes tipos de interação que são responsáveis pelas ligações que mantêm juntos o adsorvente e o adsorvato [26]. A adsorção é uma operação de transferência de massa que explora a capacidade de alguns sólidos em acumular substâncias presentes nos fluidos em sua superfície, realizando assim a separação dos compostos desses fluidos. Quanto maior for a capacidade do fluido (componente) em se depositar sobre a superfície externa do adsorvente, mais favorável será a adsorção.

A abundância das propriedades moleculares da água e sua aparência em tantos sistemas interfaciais, a tornam um dos adsorvatos mais interessantes e importantes. Dependendo do sistema, a água adsorvida pode estar presente como uma molécula ou estar dissociada. Pode se

tornar uma espécie de cátion por aceitar um H^+ ou se tornar um ânion se doar um H^+ [27]. A adsorção tem ganhado espaço como processo de separação e purificação nas últimas décadas e tem sido objeto de interesse de cientistas desde o início do século por apresentar relevância tecnológica em aplicações práticas em indústrias e no meio ambiente [28-32].

No processo de adsorção, pode ocorrer uma adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção). Na fisissorção, nenhuma ligação química é quebrada ou formada e essas ligações na superfície acontecem quando um átomo ou uma molécula é ligada à superfície por forças de van der Waals, incluindo interações ponte de hidrogênio. Na quimissorção, o adsorvato sofre mudanças químicas, onde a molécula ou átomo é ligado à superfície através da sobreposição de orbitais, envolvendo a transferência ou o emparelhamento de elétrons com formação de fortes ligações químicas. A capacidade de um sólido de conseguir adsorver um fluido depende do grau de adsorção no estado de equilíbrio, da temperatura, da pressão e da área efetiva do sólido. É importante considerar alguns fatores como: afinidade adsorvato-adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho das partículas do adsorvente, temperatura, pH e o tempo de contato para se obter uma maior eficiência no processo de adsorção [21].

3.1.1.2 Materiais adsorventes

Alguns materiais com tal propriedade ganham destaque entre os adsorventes industriais, uma vez que atingem alta capacidade de adsorção [33]. Esta capacidade está relacionada com o volume e diâmetro de poro e com a área superficial específica [30]. Os poros podem ser classificados em três tipos, conforme o seu tamanho: microporosos, os quais podem ser utilizados para adsorção de moléculas pequenas, como gases e solventes comuns (diâmetro de poros - $D_p < 2$ nm); mesoporosos, utilizados para adsorção de moléculas maiores, como corantes (2 nm $< D_p < 50$ nm) [26]; e macroporosos utilizados como meio de transporte de moléculas gasosas ($D_p > 50$ nm) [34-35].

A Figura 2 mostra os poros conhecidos como abertos (b, c, d, e, f, g) ou fechados (a), poros “cegos” (b) e (f), os quais possuem apenas uma abertura. Poro interconectado (e), gargalo (b), devido a sua forma, cilíndricos (c), afunilados (d) e irregular (f), são também ilustrados nesta figura [22, 30 e 36].



Figura 2 - Classificação dos poros em materiais sólidos porosos: fechado (a), poros “cegos” (b) e (f), poro interconectado (e), gargalo (b), cilíndricos (c), afunilados (d) e irregular (f)
Fonte: (GOMES, 2011) [36].

Em geral, todo sólido adsorve certa quantidade de fluido, porém, a quantidade adsorvida num estado de equilíbrio depende da temperatura, da pressão e da área superficial efetiva do sólido [37-38]. A adsorção aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura [39-40].

A escolha do adsorvente adequado para uma dada aplicação é uma etapa minuciosa. De acordo com Resende (2014) [6], Mokhatab (2006) [41], Daiminger (2004) [42] e Campbell (1992) [43], para aplicações de adsorventes na desidratação de gases, as seguintes propriedades são desejáveis:

- i) Alta capacidade de adsorção em equilíbrio (alta área superficial específica). Adsorventes comerciais apresentam área superficial específica de $500-800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, o que reduz o volume de adsorvente necessário e a quantidade de calor para a regeneração;
- ii) Fácil regeneração. A baixa temperatura de regeneração minimiza as necessidades energéticas;
- iii) Alta seletividade. Isso minimiza a remoção indesejável de componentes de interesse e reduz os gastos operacionais;
- iv) Boas propriedades mecânicas. Esses fatores diminuem a necessidade de manutenção e minimizam as perdas relacionadas com o tempo de inatividade na produção;
- v) Baixo custo, não corrosivo, não tóxico, quimicamente inerte e de baixas alterações de volume nos processos de adsorção e dessorção de água.

Materiais adsorventes possuem uma variedade de aplicações industriais (Tabela 1). Sílica-gel, alumina ativada, carvão ativado, zeólitos, polímeros e resinas são os adsorventes mais utilizados na indústria. A sílica-gel é o dessecante mais conhecido, adsorve umidade e prolonga a vida útil de objetos, por isso é comumente utilizado para recipientes sensíveis à umidade. Os adsorventes baseados em alumina (Al_2O_3) incluem materiais impuros que ocorrem naturalmente, como bauxita e materiais puros como a alumina ativada, derivada de géis ou minerais cristalinos. É amplamente utilizada como adsorvente seletivo de substâncias químicas, como arsênio, fluoretos e remoção de enxofre. Peneiras moleculares são materiais sólidos, com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias. Estes possuem área superficial elevada e são constituídos de compostos naturais ou sintéticos, como zeólitos, argilas, vidros porosos, carvão ativado [6, 44]. Os zeólitos são um tipo de cristal de aluminosilicato, composto por metais pesados ou alcalinos terrosos e são altamente porosos. Possuem alta afinidade com compostos insaturados e do tipo polar, excelentes na remoção de H_2S , CO_2 , hidrocarbonetos pesados líquidos, desidratação em altas temperaturas, além de serem altamente seletivos [6].

Para aplicação de desidratação de gás, os materiais mais comumente utilizados são os regenerativos, pois podem ser usados para vários ciclos de adsorção-dessorção [6, 45-46]. De acordo com Yamamotoa *et al.* (2012) [47], são as características porosas das partículas sólidas que determinam a eficiência da desidratação. Dentre os mais usados, sólidos porosos (dos quais apresentam áreas superficiais específicas internas de até $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e materiais em pó [6, 37-38].

Tabela 1- Aplicações dos adsorventes comerciais

Tipo	Aplicações típicas
Sílica-gel	<ul style="list-style-type: none"> ● Secagem; ● Dessecante em embalagens; ● Controle de ponto de orvalho de gás natural
Alumina ativada	<ul style="list-style-type: none"> ● Secagem de gases; ● Remoção de odores de gases;
Carvão ativado	<ul style="list-style-type: none"> ● Remoção de odores de gases; ● Recuperação dos vapores de solventes; ● Remoção de SO_x e NO_x; ● Purificação de hélio; ● Limpeza de efluentes gasosos nucleares ● Purificação da água, incluindo a remoção de fenol, compostos halogenados, pesticidas, etc.
Zeólitos	<ul style="list-style-type: none"> ● Secagem de gases; ● Purificação de dióxido de carbono; ● Separação de oxigênio e argônio; ● Remoção de acetileno, propano e butano do ar; ● Separação de olefinas e aromáticos a partir de parafinas, bem como separação de cadeias normais e ramificadas; ● Recuperação de monóxido de carbono e hidrogênio de metano; ● Purificação de efluentes gasosos nucleares; ● Controle de poluição, incluindo a remoção de Hg, NO_x e SO_x, de gases.
Polímeros e Resinas	<ul style="list-style-type: none"> ● Purificação da água, incluindo a remoção de compostos orgânicos persistentes; ● Recuperação e purificação de esteróides, aminoácidos e polipeptídeos; ● Separação de ácidos graxos de água e tolueno; ● Separação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos; ● Recuperação de proteínas e enzimas.

Fonte: adaptado de (THOMAS, 1998 & RESENDE, 2014) [37, 6].

3.1.1.3 Sílica

A sílica (SiO₂) é constituída por silício e oxigênio, sendo um material versátil utilizado nas mais diversas aplicações [9]. A sílica pode ser natural ou sintética, e cristalina ou amorfa. A sílica natural pode ser encontrada em solos, rochas, argilas e areias, sob a forma dos silicatos forsterita (Mg₂SiO₄), caulinita (Al₂O₃.nSiO₂.2H₂O), talco (Mg₃(Si₂O₅)₂(OH)₂), mica (X₂Y₄.₆Z₈O₂₀(OH,F)₄), onde X pode representar potássio (K), sódio (Na), ou cálcio (Ca), o Y pode representar alumínio (Al), magnésio (Mg), ferro (Fe), ou lítio (Li) e Z pode representar silício (Si) ou alumínio (Al), entre outros [48]. Na sílica fabricada sinteticamente destaca-se a sílica-gel, que é uma sílica amorfa [49] e pode ser representada pela fórmula SiO₂.nH₂O [50]. Este material apresenta uma rígida e contínua rede de sílica coloidal na qual tetraedros de SiO₄ hidratados são ligados entre si, como pode ser visto pela Figura 3.

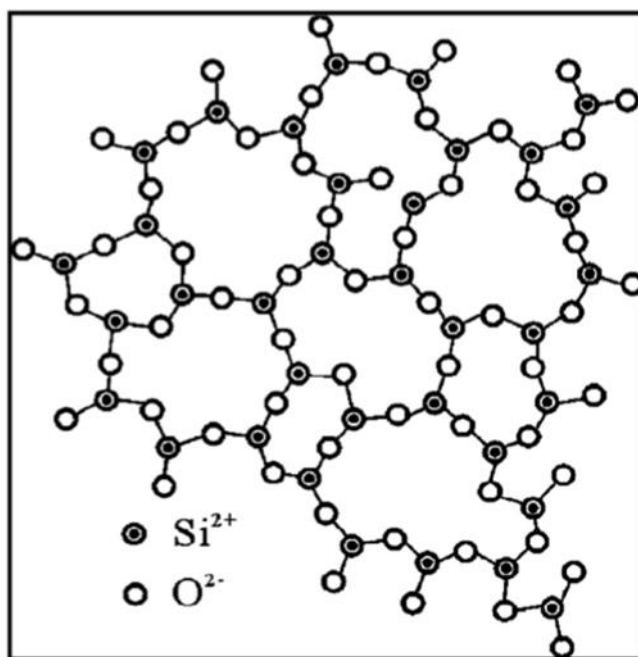


Figura 3 - Matriz de tetraedros SiO_4 na sílica-gel
 Fonte: (YEO *et al.*, 2012) [51].

Dentre as possíveis rotas de produção dos tetraedros de SiO_4 as que são realizadas pelas etapas de reação do silicato de sódio com o ácido sulfúrico são as que mais se destacam na literatura, as quais incluem lavagem para remoção do sulfato de sódio e secagem do hidrogel para produção do adsorvente comercial. O produto contém cerca de 5% de água ligada quimicamente em sua estrutura (grupo hidroxila). Por isso sua polaridade permite formar interações de hidrogênio com óxidos polares, tal como água e álcool [51].

De acordo com Resende (2014) [6], a sílica gel é caracterizada por:

- possuir alta porosidade;
- ser facilmente regenerada;
- ter alta capacidade de adsorção de água (pode adsorver até 45% da sua própria massa em água);
- ter baixo custo;
- e, possuir boas propriedades de adsorção.

A adsorção de água na superfície da sílica é geralmente devido à interação entre a molécula de água e o grupo silanol presente em sua estrutura [52-54]. A sílica pode ser produzida por vários métodos, sendo eles, reação em fase vapor, processo sol-gel e decomposição térmica [55]. O método mais utilizado é o sol-gel, devido ao baixo investimento de capital necessário, uma vez que a síntese pode ocorrer à temperatura ambiente, abaixo

daquelas usadas nos outros métodos [56]. São poucas as desvantagens em relação a outros métodos, como grande contração do material durante o processo de secagem e densificação, e um tempo prolongado para a conclusão do processo [56].

Por meio da rota sol-gel, um bom controle dos parâmetros físico-químicos podem promover propriedades desejadas no sol ou gel, o volume específico de poros, área da superfície específica e a concentração do grupo silanol da mesma podem ser melhorados, aperfeiçoando assim o desempenho dos adsorventes de sílica. De fato, o tamanho e o arranjo dos poros da sílica são fatores-chave para o desenvolvimento de peneiras moleculares (adsorventes) com alta capacidade de adsorção [26].

Mota *et al.* (2017) [26] mostraram que é possível produzir um material de sílica mesoporosa com alta capacidade de adsorção de água controlando o pH do sol. Amostras obtidas a partir de sóis com baixo pH apresentaram alto volume de poros pequenos, enquanto estes preparados sem ácido apresentaram poros maiores. Os autores prepararam amostras de sílica para aplicação de adsorção de água, nas razões de TEOS: etanol: H₂O: HCl de 1: 4: 4: 0, 1: 4: 4: 10⁻³ e 1: 4: 4: 1. O experimento mostrou que o controle do pH da amostra de sol permitiu a preparação de adsorventes de sílica com estrutura de poro adaptada e alta capacidade de adsorção. Durante a adsorção de água foi monitorada em função do tempo, a massa do material e a capacidade de adsorção. Na Figura 4 é possível observar rápidas dessorções (< 2h) e baixas temperaturas de dessorção (cerca de 90°C), tais propriedades mostradas pelos materiais preparados no estudo foram consideradas uma vantagem em aplicações de sorção de água.

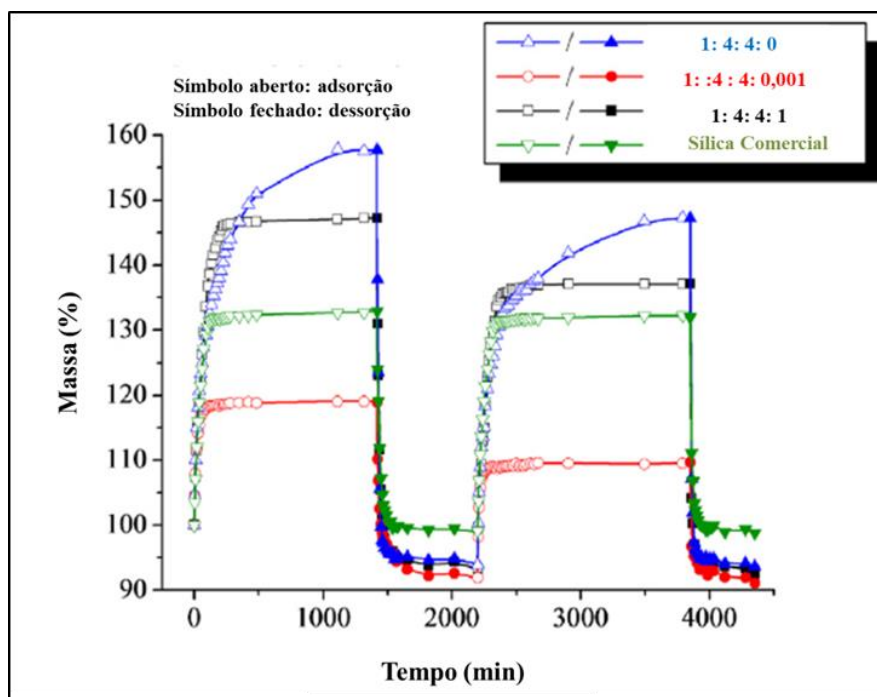


Figura 4 - Teste de adsorção e dessorção de água realizado em câmara úmida para amostras de sílica produzidas por sol-gel com diferentes razões molares TEOS: etanol: H₂O: HCl e para uma amostra de sílica-gel comercial. Fonte: adaptado de (MOTA *et al.*, 2017) [26].

Dentre as propriedades que influenciam a capacidade de adsorção de um sólido, o arranjo e o tamanho de seus poros são os mais importantes, pois as moléculas de água adsorvidas serão alocadas dentro de sua estrutura de poros [26]. Wiranwetchayan *et al.* [57] relataram que o tipo de álcool (metanol, etanol, isopropanol e 1-butanol) utilizado na síntese sol-gel influencia na morfologia de filmes de TiO₂ produzidos pelo método sol-gel. Além disso, Iswar *et al.* (2017) [58] estudaram o efeito dos parâmetros de envelhecimento nas propriedades físico-químicas do aerogel de sílica com ênfase em materiais secos a temperatura ambiente. Esses autores observaram que para temperaturas de envelhecimento mais altas, a área superficial específica diminuiu, assim como a contração linear e a densidade aparente, enquanto o tamanho dos poros dos géis e o volume dos poros aumentaram.

O trabalho de Mota *et al.* (2017) [26] foi um grande motivador para o preparo dos materiais adsorventes de sílica aqui preparados. Devido a proporção ótima encontrada sem o uso de catalisadores pôde ser possível alterar outros parâmetros físico-químicos que ainda não haviam sido estudados, como o tipo do álcool e a temperatura de gelificação.

Dessa forma, embora esses trabalhos apresentem discussões sobre os papéis do tipo de álcool [57] e da temperatura de gelificação [58] na estrutura de poros de materiais sintetizados

por processo sol-gel, ainda falta um estudo sistemático para entender como esses parâmetros podem influenciar na eficiência adsorvente da sílica mesoporosa sintetizada por esta técnica.

3.1.2. Materiais Deliquescentes

3.1.2.1 Definições

A deliquescência é o processo no qual uma substância, em geral sais, absorvem umidade atmosférica, condensam a água absorvida ao seu redor e dissolvem o sal na solução formada. São exemplos de sais deliquescentes: KNO_3 (nitrato de potássio), Na_2SO_4 (sulfato de sódio), CaCl_2 (cloreto de cálcio), KCl (cloreto de potássio), NaCl (cloreto de sódio), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de cálcio), além de outros [7]. De acordo com Becker e Pa (1971) [59], deliquescência é uma tecnologia promissora para desidratação devido ao seu baixo consumo de energia e alta eficiência. No contexto industrial, os materiais deliquescentes apresentam relevância em diversos setores, dentre eles destacam-se a indústria farmacêutica, operações e processos de secagem de gases, alimentícia e agroindústria.

Na indústria farmacêutica, diversos compostos apresentam propriedades deliquescentes. Porém, esta propriedade é prejudicial não apenas para a estabilidade química do composto, que pode sofrer deliquescência, mas também poder fornecer um ambiente solvente para outros componentes. Por isso, é desejável evitar o uso de compostos que irão deliquescer quando expostos à atmosfera durante os processos de produção e armazenamento de fármacos [7].

Sais deliquescentes são amplamente utilizados em processos de secagem e purificação de ar e gases comprimidos [59]. Um exemplo disso são os produtos antimofos e secadores deliquescentes. Os antimofos comerciais são preparados com o sal deliquescente cloreto de cálcio, para uso doméstico (como o uso em armários, guarda-roupas e gavetas), a fim de se evitar mofo, fungos e maus odores causados pelo excesso de umidade. Estes por sua vez apresentam característica regenerativa, o que permite ser utilizado por diversas vezes. Secadores deliquescentes, como o Ponto de Uso (produto industrial), não carecem de energia elétrica e nem mão de obra especializada para sua manutenção. Estes secadores apresentam baixa perda de carga, alta eficiência e elevado rendimento.

Materiais deliquescentes são também bastante utilizados em problemas relacionados à engenharia de alimentos. De fato, a umidade residual de ingredientes alimentícios como, por exemplo, sacarose, glicose, frutose, ácido cítrico, ácido ascórbico, glutamato monossódico, HCl de tiamina, diacetato de sódio e NaCl implicam transformações de fases, afetando a estabilidade

química e física dos alimentos, além de mudanças no fluxo do pó e nas propriedades mecânicas durante a compactação realizada para facilitar a estocagem e manuseio destes [7]. Assim, o uso de material deliquescente permite manter os alimentos isentos de moléculas de água que são prejudiciais para a conservação dos alimentos e a realização de diferentes etapas de conformação necessárias nas indústrias alimentícias.

Substâncias adjuvantes são definidas como qualquer substância adicionada em um herbicida, a qual modifica a atividade dos nutrientes ou as características da solução de pulverização, aumentando a eficiência do produto ou modificando determinadas propriedades da solução, visando facilitar a aplicação ou minimizar problemas. Compostos com propriedades deliquescentes, tais como cloreto de cálcio (CaCl_2), podem ser usados em fertilizantes foliares como umectantes, um tipo de adjuvante com função de retardar a secagem da solução pelo abaixamento do ponto de deliquescência (UR_0) [60]. Quando a umidade relativa do ar for maior que a do ponto de deliquescência (UR_0) do composto aplicado, ele se dissolverá e estará disponível para ser absorvido pela folha. Assim, quanto menor for o ponto de deliquescência em relação à umidade do ar, maior será o tempo de penetração da solução nutritiva na folha [61].

3.1.2.2 Fundamentos termodinâmicos da deliquescência

Deliquescência é uma transição de fase de primeira ordem de um sólido para uma solução, induzida pela captação de água da atmosfera [62]. Esse fenômeno ocorre a uma umidade relativa (UR) característica do cristal (UR_0) [7]. A UR_0 é a UR acima da saturação do sólido por água, a qual depende das propriedades do mesmo e da temperatura do ambiente. A UR é a razão da pressão parcial de água pela pressão de vapor de água, a uma determinada temperatura. A pressão parcial é definida pela espécie i em uma mistura de gases ideais como a pressão que a espécie i exerceria se ela sozinha ocupasse o volume molar da mistura. Já a pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor quando este está em equilíbrio termodinâmico com o líquido que lhe deu origem, causada pelo vapor na mudança de fase.

Quando a umidade relativa do ambiente (UR_i) está abaixo da UR_0 , o material absorve pouca água [63]. Ao aumentar UR para valores acima de UR_0 , o sólido começa a se dissolver e um filme aquoso saturado é formado em torno dele. O processo de captura de água cessa quando as pressões de vapor de água no filme saturado e na atmosfera entram em equilíbrio, isso considerando uma solução ideal, o que não ocorre. Se a pressão de vapor de água na atmosfera aumentar ainda mais, ocorre a dissolução completa do sólido e uma solução saturada será obtida [64-66]. Em outras palavras, a deliquescência envolve a condensação contínua da água e a

dissolução do sólido até dar origem a uma solução aquosa saturada [67]. Um esquema do processo de deliquescência é mostrado na Figura 5, onde φ é a umidade relativa e φ_{Del} é a umidade deliquescente característica do material.

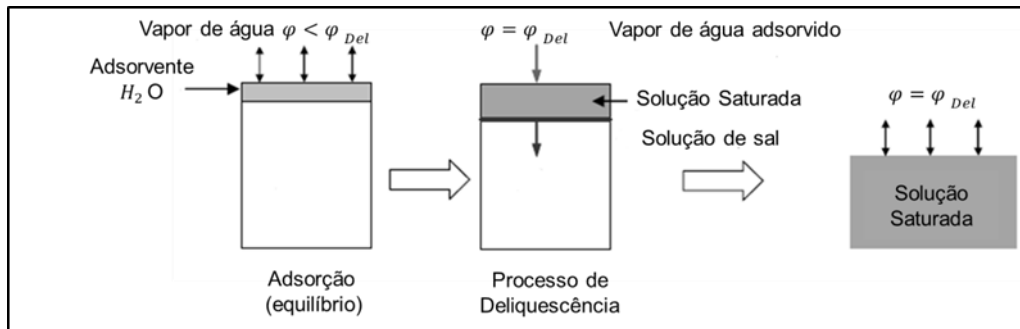


Figura 5 - Processo de Deliquescência

Fonte: Adaptado de (ESPINOSA, *et al.* 2008) [62].

Dessa forma, tem-se que a diferença de umidade do ar com a do sólido é a força motriz responsável pela transferência de massa entre as fases e para que ocorra o fenômeno, assim como a sua continuidade. A deliquescência ocorre até que se cesse o gradiente de umidade, de modo que o sistema atinja o equilíbrio.

Se duas fases encontram-se em equilíbrio, pode-se dizer que os seus potenciais químicos (μ), pressões (P) e temperaturas (T) são iguais. O potencial químico é um conceito da termodinâmica abstrato, pois não pode ser medido diretamente. Porém, a relação entre o potencial químico e o transporte de massa é igual a relação entre a temperatura e o transporte de energia, ou a pressão e o transporte de momento.

A Figura 6 ilustra o conceito da analogia entre (a) temperatura como força motriz para a transferência de energia e (b) potencial químico como força motriz para a transferência de massa.

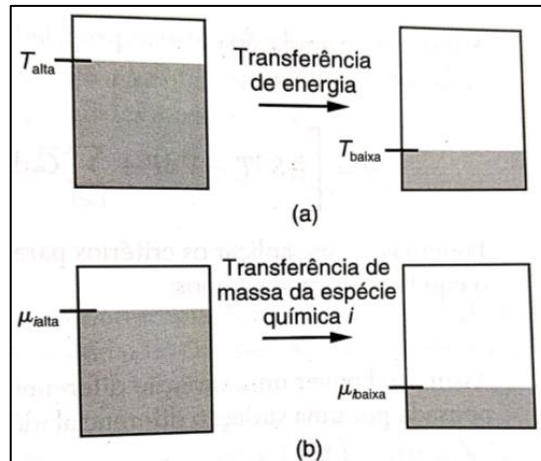


Figura 6 - Conceitual da analogia da força motriz entre (a) temperatura como força motriz para a transferência de energia e (b) potencial químico como força motriz para a transferência de massa
Fonte: (KORETSKY, 2004) [68].

Se um líquido (l) e o seu vapor (v) estão em um recipiente fechado a uma determinada temperatura e $\mu_l > \mu_v$, o líquido se vaporiza e a pressão do vapor aumenta até que a pressão de equilíbrio seja atingida, e assim $\mu_l = \mu_v$. Caso $\mu_l < \mu_v$, o vapor condensa-se e a sua pressão diminui até o ponto de equilíbrio. Com a relação direta entre o potencial químico do vapor e o da fase condensada, a medição das pressões de vapor de equilíbrio é um dos métodos para determinar os potenciais químicos das duas fases [69]. Assim, o potencial químico fornece o critério fundamental para o equilíbrio de fases.

A formação de uma película de solução saturada na superfície dos sólidos solúveis em água com uma pressão de vapor menor do que a da água pura é a base para o processo de deliquescência [70]. Sólidos deliquescentes têm um grande efeito coligativo e sua alta solubilidade em água leva a uma substancial redução na pressão de vapor de água da solução aquosa saturada, comparada com a pressão de vapor de água pura, e isto faz com que a água se condense a uma umidade relativa mais baixa [70-71]. Isto pode ser esclarecido considerando as equações a seguir, onde o potencial químico da água líquida pura está em equilíbrio com seu vapor. Do ponto de vista termodinâmico, os potenciais químicos ($J \cdot mol^{-1}$) da solução saturada (μ_s) e da água pura (μ_0) podem ser expressos pela Equação (1), onde R representa a constante de gás ideal ($8,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T a temperatura (K), P_0 a pressão de vapor da água pura na atmosfera (Pa) e P_s a pressão de vapor da solução saturada na superfície sólida (Pa) [7].

$$\mu_s - \mu_0 = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P_s}{P_0} \right) \quad (1)$$

Pela Equação (1), quando P_s é maior que P_0 ($\mu_s - \mu_0 > 0$, então $\mu_s > \mu_0$), a água tende a se transferir da superfície sólida para a atmosfera. Por outro lado, quando P_0 excede P_s ($\mu_s - \mu_0 < 0$, então $\mu_s < \mu_0$), a condição favorece a condensação da água e, portanto, a formação de um filme de água ao redor do sólido. Uma condição semelhante pode ser alcançada quando o UR está acima de UR_0 . Em outras palavras, a deliquescência envolve a condensação contínua da água e a dissolução do sólido até que dê origem a uma solução aquosa saturada [67].

As forças moleculares são a causa das diferenças dos sistemas reais com relação aos modelos ideais que assumem essas forças como inexistentes ou idênticas entre moléculas, ao ponto de que os desvios são significativos e dependem da pressão, temperatura, concentração e natureza das espécies [68]. Quando se trata de um sistema real na termodinâmica, utiliza-se o termo fugacidade, o qual traz uma função equivalente à pressão para gases não ideais, por conseguinte o coeficiente de fugacidade (f), que indica o quanto o comportamento de um gás se afasta do comportamento de um gás ideal.

No gás ideal as forças intermoleculares são inexistentes e a fugacidade é igual à pressão. As forças atrativas tendem a congrega as moléculas diminuindo a sua tendência de escape, e as repulsivas tendem a dispensá-las, aumentando essa tendência. Se $f < P$ (pressão), as forças dominantes são as atrativas e quando $f > P$ as forças dominantes são as repulsivas [67].

Introduzindo a fugacidade, o potencial químico do sal fica de acordo com a Equação (2).

$$\mu_s = \mu_0 + RT \ln \left(\frac{f_s}{P_0} \right) \quad (2)$$

onde $f_s = \gamma_s P_s$ (fugacidade da espécie em solução líquida), γ_s o coeficiente de fugacidade e P_s a pressão parcial do sal na mistura. Da Equação (2), conclui-se: (i) o potencial químico do sal, a determinada pressão e temperatura, assim como a fugacidade, são independentes do estado padrão. Numa notação geral, o termo logarítmico pode ser escrito como $\ln \left(\frac{f_s}{f_0} \right)$ em que $f_0 = P_0$ para o padrão de gás ideal; (ii) o quociente $\left(\frac{f_s}{f_0} \right)$ pode ser representado por a_s sendo, por definição, a atividade do sal, correspondendo a Equação (3), onde f_0 é a fugacidade da espécie pura.

$$a_s = \frac{f_s}{f_0} \quad (3)$$

A atividade é a fugacidade relativa ao estado padrão. Se $f_0 = 1$ bar, a atividade é numericamente igual a fugacidade, mas enquanto a fugacidade tem dimensões de pressão, a atividade é adimensional. A Equação (2) pode então ser reescrita em termos da atividade, como mostra a Equação (4).

$$\mu_s = \mu_0 + R \cdot T \cdot \ln(a_s) \quad (4)$$

A água no filme de solução saturada terá uma atividade termodinâmica ($a_i = \frac{f_i^l}{f_i^o}$) mais baixa em relação à da água pura, pois $\hat{f}_i^l < f_i^o$. Dessa forma, existe uma força motriz para a condensação da água quando a pressão de vapor excede a P_s , ou correspondente quando a umidade relativa do ambiente excede a UR_0 . A condensação de vapor de água no filme aumenta a pressão de vapor do filme para a pressão de vapor da água circundante. Além disso, a dissolução dos resíduos sólidos até a saturação é alcançada, trazendo a pressão de vapor de volta para UR_0 . Assim, a condensação e a dissolução se alternam até que todo o sólido se dissolva. O equilíbrio do sistema é alcançado quando ocorre a dissolução completa do sal [67].

3.1.2.3 Métodos para observar a deliquescência (UR_0)

A deliquescência é a transformação de um sal no estado sólido para uma solução e pode ser medida por qualquer técnica que seja sensível à transformação de fase. Os métodos para determinar UR_0 de uma substância podem começar com o material em pó. É possível notar uma mudança nas propriedades com o aumento da UR, ou medir a propriedade de uma solução saturada da substância em equilíbrio com o vapor de água.

Métodos que usam materiais particulados tipicamente empregam sorção de umidade gravimétrica. Existem dois tipos de medições que podem ser feitas: a primeira é a medição de taxas de sorção de umidade em umidades relativas fixas acima de UR_0 , a ser determinado e extrapolado para uma taxa de sorção de umidade zero [65, 72-73]. Alternativamente e mais convenientemente, o segundo tipo é uma medição contínua da sorção de massa com o aumento da UR à temperatura ambiente ou em condições controladas, produzindo uma isoterma de sorção de vapor. Um aumento acentuado no ganho de massa é indicativo do evento de deliquescência. A UR_0 específica pode ser encontrada extrapolando as porções lineares da isoterma antes e depois do evento de deliquescência [65]. Ao considerar o processo de deliquescência, uma suposição é que as partículas sólidas são envolvidas por uma solução

saturada a UR_0 [67]. Por definição, a atividade (a), é uma medida do quanto as interações entre moléculas em uma solução ou em um gás não ideal desviam da idealidade e assim é a razão entre a pressão de vapor de uma substância A, por exemplo na solução e a pressão de vapor de A puro. Portanto, medições de saturação de soluções saturadas podem ser usadas para prever a UR_0 . Normalmente, a atividade da água (a_w) na solução é medida assumindo o equilíbrio com o espaço do topo acima da solução. Uma medição do ponto de orvalho do vapor de água contido no topo de cima produz a_w em solução [23, 67, 72-73]. Para usar medições de a_w para prever UR_0 , soluções saturadas da amostra de teste podem ser preparadas misturando o sólido com pequenas quantidades de água destilada ($\sim 250\text{--}500\ \mu\text{L}$), permitindo que a solução de teste se equilibre para garantir a saturação com a fase sólida e registrando a_w [65, 70]. As medições de a_w podem ser registradas ao longo do tempo e plotadas para garantir que o equilíbrio tenha sido atingido. É importante alcançar o equilíbrio antes de registrar a_w e evitar adicionar muita água, diluindo assim o sistema [74-77]. A deliquescência pode ser avaliada visualmente utilizando microscópio com temperatura e umidade controladas. A transformação de amostras de pó iniciais em soluções como resposta ao aumento da umidade e/ou temperatura pode ser registrada para verificar a UR na qual a deliquescência é observada [65].

Outras técnicas como condutividade, medidas de crescimento higroscópico e espectroscopia de infravermelho já foram utilizadas para medir ou monitorar a deliquescência. No entanto, a sua aplicabilidade para misturas de ingredientes alimentícios também pode ser limitada. Yang *et al.* [78] estudaram depósitos de sais e descobriram que um aumento considerável na condutividade ocorre quando o sal se dissolve e se transforma numa solução saturada com UR igual ou superior a UR_0 . Espectros de absorção no infravermelho também foram utilizados para monitorar bandas de vibração de alongamento OH (grupo hidroxila) como indicadores de redes de ligação e água da película fina/multicamada nas superfícies de sais, que podem estar relacionadas com a UR_0 [78-84]. A abordagem de monitorar o crescimento higroscópico da partícula, os diâmetros de mobilidade dos cristais de sal em função da umidade relativa têm sido utilizados para determinar a UR_0 (abaixo de UR_0 quase não há crescimento), bem como identificar que uma a quatro camadas de água é (são) adsorvida(s) em uma superfície de NaCl antes de ocorrer a deliquescência [85].

3.1.2.4 Cinética da Deliquescência

A cinética da deliquescência está relacionada ao valor de UR acima da UR_0 . Quanto maior a UR em relação a UR_0 , mais rápido ocorre o fenômeno. Na UR_i , perto da UR_0 , o processo

de deliquescência pode ser extremamente lento, levando horas ou até dias antes que o sistema atinja o equilíbrio [7]. Van Campen *et al.* (1983a; 1983b; 1983c) [67, 85-86] modelaram a cinética de adsorção em sistemas sólidos deliquescentes de um componente único em uma série de artigos.

No primeiro artigo, Van Campen *et al.* (1983a) [67] modelaram o fenômeno com uma equação de transporte de calor e descreveram quantitativamente a cinética de sorção da água acima da UR_0 . No segundo artigo, Van Campen e colaboradores (1983b) [85] aplicaram o modelo de transferência de massa, onde posteriormente combinaram com o primeiro modelo e no terceiro (Van Campen *et al.* (1983c)) [86], com o objetivo de considerar os efeitos de transferência de calor e massa combinados. Os modelos mostraram que a deliquescência decorre da razão UR_i/UR_0 . Por associarem modelos de transporte de calor e massa, tais modelos são altamente complexos e por isso não serão detalhados neste trabalho.

Como alternativa para estimar a cinética do mecanismo de deliquescência, foram utilizados modelos empíricos baseados na equação de Lagergren, que será mais detalhada adiante.

3.1.2.5 Fosfato de Cálcio

Fosfato de cálcio (CaP) é o nome comumente utilizado para se referir à família dos minerais contendo cátions de cálcio (Ca^{2+}), juntamente com ortofosfato (PO_3^{4-}), metafosfato (PO_3^-), ou pirofosfato ($P_2O_7^{4-}$), ânions e, às vezes, íons de hidrogênio (H^+) ou hidróxido (OH^-). O CaP é a principal forma de cálcio encontrada no leite e no sangue bovino, o principal constituinte inorgânico do osso (aproximadamente 60% em massa) e o principal constituinte do esmalte dentário (cerca de 90%). Os fosfatos de cálcio que apresentam razão atômica (Ca/P) entre 1,5 e 1,67 são chamados de apatitas (por exemplo, hidroxiapatita ou fluorapatita) [86]. Estes materiais são amplamente utilizados na engenharia de tecidos devido à sua alta biocompatibilidade, bioreabsorvibilidade e semelhança de composição com o osso [13-15].

Existem trabalhos que tratam da aplicação destes materiais para o tratamento de águas residuais [16, 18, 88]. Esse comportamento tem sido associado à alta capacidade de troca iônica de materiais de CaP [88]. Estudo anterior, realizado por Houmard *et al.* (2012) [29] mostraram que amostras de CaP sintetizadas por tecnologia sol-gel apresentam comportamento peculiar frente às suas secagens. Foi a partir dessa observação que o grupo de pesquisa começou a pensar na possibilidade dos CaP apresentarem propriedades deliquescentes e a estudá-las. Dessa forma, planejou-se uma avaliação sobre a eficiência desses materiais na captura de água.

Várias técnicas de processamento têm sido usadas para obter amostras de CaP, incluindo síntese sol-gel, técnica hidrotermal, microemulsão, reações em fase gasosa e precipitação. Tais tecnologias apresentam baixo consumo de energia e alta eficiência [21-24].

A síntese hidrotérmica abrange o processo de crescimento de cristais, dando origem a cristais finos e ultrafinos [90]. Normalmente é um processo conduzido em meios aquosos, utilizando vasos de pressão (autoclave) sob temperaturas e pressões controladas. Dessa forma, a temperatura pode ser elevada acima do ponto de ebulição da água, atingindo a pressão de saturação de vapor. A temperatura e a quantidade de solução adicionada à autoclave determinam em parte a pressão interna produzida. É um método amplamente utilizado para a produção de pequenas partículas na indústria cerâmica [15, 90-91]. Na microemulsão, o surfactante é dissolvido em um solvente orgânico e água, resultando na formação de micelas reversas, ou seja, a parte polar das moléculas de surfactante se organizam formando microcavidades contendo água na parte interna das micelas, enquanto a cauda apolar interage com o solvente orgânico na parte externa. As nanopartículas de sílica são formadas dentro dessas microcavidades pela adição controlada de alcóxidos de silício e um catalisador ao meio contendo essas micelas. Os principais desafios desse método são o custo elevado e a remoção do surfactante [91].

3.2 PROCESSO SOL-GEL

3.2.1. Definições

O processo de fabricação sol-gel é utilizado para sintetizar uma vasta gama de materiais incluindo cerâmicas, vidros e fibras. O processo pode ser adaptado para desenvolver diferentes materiais e propriedades, a depender da aplicação desejada [92]. Por definição, o processo sol-gel refere-se a qualquer rota de síntese de materiais, geralmente de óxidos metálicos, onde ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel por meio de reações de hidrólise e condensação [93]. O método sol-gel apresenta muitas vantagens, como baixo custo, simplicidade, alta versatilidade, composição ajustável e baixa temperatura de síntese [94-95]. Com relação as desvantagens, são poucas as circunstâncias com relação aos demais métodos, como já mencionado do item 3.1.1.3.

O interesse pela tecnologia sol-gel surgiu a partir de 1900 [96]. A metodologia leva destaque, pois exige baixo custo financeiro, pois a síntese pode ocorrer à temperatura ambiente, inferiores àquelas usadas em outros métodos [56] e pelo fato das reações químicas acontecerem em soluções alcólicas simples [96]. Os materiais adquiridos neste processo manifestam altas homogeneidade e pureza, podendo ter comportamento químico superficial e porosidade controlada, apresentando características morfológicas com poros específicos, de acordo com as condições adotadas durante o processo.

A preparação de materiais por meio da tecnologia sol-gel envolve três etapas: preparação do sol, a qual pode ocorrer a partir de precursores inorgânicos à base de sais (cloretos, nitratos, sulfetos, entre outros) ou de alcóxidos metálicos; gelificação do sol, a qual pode levar a formação de um gel com baixa ou alta resistência; e remoção do solvente presente nos poros do gel [96].

As reações de hidrólise e condensação dos precursores metálicos, geralmente alcóxidos metálicos, permitem a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel) [96]. Coloide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena que a força gravitacional é desprezível e a interação é devida a forças de pequeno alcance, como atração de van der Waals. A fase dispersa apresenta movimento Browniano, que se comunica por colisões de moléculas em meio dispersivo. O sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, assim os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, a qual ocorre com a alteração apropriada das condições físicas e químicas da suspensão [97]. Um aerossol é uma suspensão de partículas em um gás (a suspensão pode ser

chamada de névoa se a partícula é líquida e de fumaça se elas são sólidas) e a emulsão é uma suspensão de gotículas líquidas em outro líquido [96].

O xerogel ocorre quando a remoção do solvente é feita em temperatura ambiente ou por tratamento térmico [96]. Esta secagem proporciona características específicas nas estruturas, devido à evaporação do solvente e às alterações internas nas estruturas do gel original, com encolhimento parcial da estrutura sólida. O aerogel pode ser obtido pela troca do solvente presente nos espaços vazios do gel por CO₂ líquido. A Figura 7 mostra a diversidade de rotas possíveis de se obter por processo sol-gel.

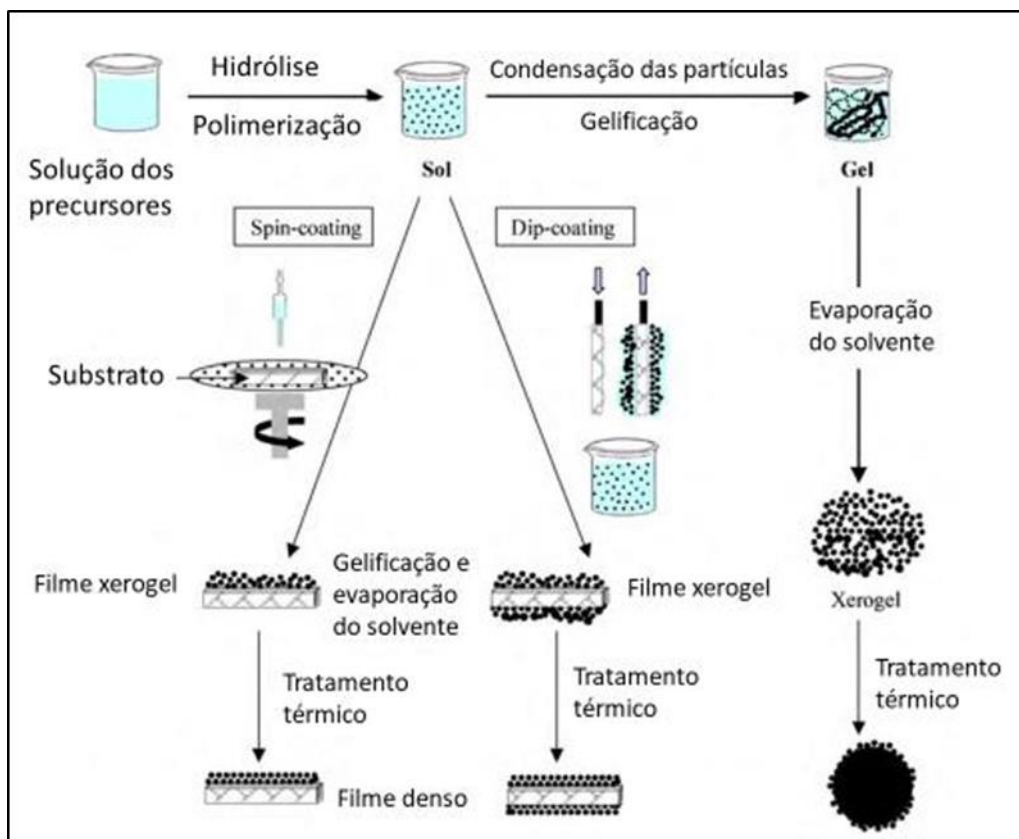


Figura 7 - Diferentes rotas pelo método sol-gel
Fonte: adaptado de (KONDRATIEV, 2017) [98].

Uma das dificuldades envolvidas no procedimento sol-gel de certos sistemas é a sensibilidade à água do precursor. As taxas de hidrólise e condensação podem ser tão altas que as partículas do material podem precipitar assim que a água é adicionada, mesmo sob condições de agitação vigorosa. Quando se busca um maior controle sobre as etapas das reações envolvidas durante a síntese, esse fato não é interessante. Taxas de reação mais baixa podem

proporcionar o alcance de materiais mais particulados e de maior área superficial específica, com grande relevância em processos catalíticos [99-100].

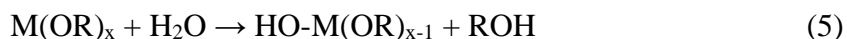
Num processo sol-gel, o precursor inicial para preparação de um coloide consiste num elemento metálico cercado por vários ligantes (sem incluir outros átomos metaloides). É comum os precursores incluírem sais inorgânicos e compostos orgânicos (alcóxidos). Os alcóxidos apresentam a classe de precursores amplamente utilizada em pesquisas sol-gel [96]. Dos diversos metais utilizados no processo sol-gel, destacam-se: metais de transição como Ti, V e Zn entre outros, metais do grupo IIIA (B e Al); e o Si, o mais utilizado. As reações de hidrólise e condensação podem ser explicadas de formas diferentes, devido à diferença de eletronegatividade e aos diversos números de coordenação que podem ser assumidos quando em contato com a água e outros reagentes nucleofílicos. O estudo sobre o processo sol-gel para silicatos pode ser dividido em dois grupos: silicatos aquosos, referente aos estudos de obtenção de géis a partir de sais inorgânicos; e alcóxidos de silício, onde parte dos alcóxidos de silício. O presente trabalho focou nos processos de alcóxidos de silício, por serem mais facilmente controlados [27].

No processo sol-gel, o sol contém geralmente os seguintes componentes: precursor (sal e/ou alcóxido), solvente, água e um catalisador [96]. No trabalho de Mota *et al.* (2019) [101], foi sintetizada sílica sol-gel sem adicionar catalisadores e/ou direcionadores de estrutura, uma vez que essa estratégia foi considerada mais interessante devido à simplicidade, evitando etapas de preparação, além de ser ambientalmente mais amigável.

Estudos têm mostrado que a variação nos parâmetros de síntese causa modificações na estrutura e nas características dos géis formados [96]. Destacam-se entre os parâmetros: o catalisador (ácido ou básico) e solvente utilizado na síntese, razão molar entre água e precursor, tempo de reação e programa de tratamento térmico utilizados nas etapas de envelhecimento e secagem. Todos esses parâmetros podem afetar o gel e assim as características dos poros em razão de apresentarem grande influência nas reações de hidrólise e condensação [101].

3.2.2 Reações sol-gel

Alcóxidos metálico são precursores populares que reagem com água. A reação é chamada de hidrólise, pois o íon hidróxido se torna atraído para o átomo metálico, como ocorre na Equação (5), onde M é um elemento metálico, OR representa o próton ou o ligante, e ROH é um álcool.



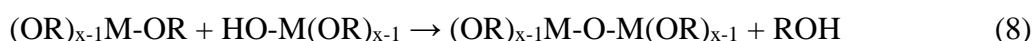
Dependendo da quantidade de água e da catálise presente, a hidrólise pode ser concluída de acordo com a Equação (6), ou interrompida quando o metal é parcialmente hidrolisado, $M(OR)_{x-n}(OH)_n$.



Duas partículas de moléculas hidrolisadas podem se ligar pelas reações de condensação, Equações (7) e (8).



ou



Por definição, a condensação libera uma molécula pequena, tal como água ou álcool. Esse tipo de ligação pode continuar criando amplas moléculas contendo átomo metálico pelo processo de polimerização. Um polímero é uma molécula (macromolécula) formada por milhares de unidades de monômeros que são capazes de formar pelo menos duas ligações [96]. Os alcóxidos são geralmente hidrofóbicos, o solvente tem como função evitar a separação inicial dos reagentes durante o processo sol-gel, assim como controlar a concentração da água e do alcóxido, o que influencia a cinética de gelificação ou precipitação do óxido formado.

Os solventes podem ser polares, apolares, próticos e apróticos. A polaridade é útil para a solvabilidade das espécies nos processos, auxiliando assim na cinética das reações. Quando há prótons ionizáveis, por meio das ligações de hidrogênio, favorece a liberação dos cátions ou ânions pelas espécies da reação. Se há protonação dos solventes, ou ausência desta, pode haver

interferências nas reações inversas de condensação, modificando as características dos géis obtidos [96].

A gelificação é a etapa em que ocorre o crescimento de agrupamentos por condensação das cadeias poliméricas. O gel é formado quando todos esses agrupamentos estiverem ligados em um grande agregado. A elasticidade do gel se deve às ligações formadas entre os agrupamentos e ocorre um aumento da viscosidade do sol. As mudanças reológicas são utilizadas para identificar o ponto de gelação e esse tempo é conhecido como o tempo em que ocorre um aumento da viscosidade do gel [96].

O tempo de gelação de um determinado sol pode variar de alguns minutos a alguns anos, dependendo das condições de preparo. Geralmente, o tempo de gelação pode ser diminuído pelos fatores que aumentam as reações de condensação. Os fatores que influenciam a gelação são: pH, razão solvente/alcóxido, temperatura e concentração de alcóxido [27].

Mesmo após o ponto de gelação, é possível encontrar oligômeros livres que dão continuidade às reações de condensação. Esta etapa do processo se chama envelhecimento [96], que é o enrijecimento da rede com ligações cruzadas adicionais. A taxa de espaçamento entre as estruturas pode ser influenciada pela solubilidade, assim como pela temperatura, pH, concentração e tipo do solvente. E essas outras mudanças estruturais refletirão na etapa de secagem e assim nas propriedades do gel [27].

A etapa de secagem do gel pode ser dividida em três momentos: período de taxa constante, primeiro período de taxa decrescente e segundo período de taxa decrescente. Durante a taxa constante ocorre evaporação, e assim gera um encolhimento do gel diretamente proporcional ao volume do evaporado. Nesta etapa, o gel pode diminuir de tamanho de 5 a 10 vezes. Neste estágio, as forças mais atuantes são as das pressões capilares e osmótica [96]. O gel se torna mais rígido em razão do aumento das ligações primárias até o gel superar a tensão capilar e assim parar de encolher, chamado ponto crítico.

No primeiro período decrescente da secagem, a evaporação do solvente diminui e a secagem pode ser afetada pela temperatura ambiente e pressão de vapor. Quando o ar entra nos poros, devido à saída do solvente, o corpo do gel se torna translúcido. No segundo período decrescente, a pressão capilar diminui e a difusão pode influenciar na evaporação do solvente dos poros mais internos, gerando assim um aumento na opacidade, em razão dos poros saturados conterem ar e outros solventes [96].

3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA A PARTIR DO MODELO DE LAGERGREN

3.3.1 Modelo de Lagergren

O físico sueco, Sten Lagergren, em 1898 desenvolveu um modelo que descreve a cinética de adsorção de um adsorvato proveniente de uma solução aquosa em um substrato sólido. Os experimentos iniciais de Lagergren envolveram carvão mineral como substrato adsorvente e soluções aquosas de ácidos oxálico e succínico, os quais eram os adsorvatos [102]. O grande número de experimentos ainda era composto por ensaios com soluções de sais como: cloreto de sódio – NaCl e nitrato de sódio - NaNO₃, entre outros. Além disso, Lagergren [102] também variou o substrato adsorvente, tendo utilizado carvão mineral e caulim.

Esses experimentos contribuíram para a dedução de um modelo empírico, o qual pode ser generalizado pela Equação (5). Para uma reação de n -ésima ordem, onde q_e e q_t representam, respectivamente, a quantidade de água adsorvida por unidade de massa de sílica ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), no equilíbrio e no tempo t , e k_n é a constante de velocidade, para a adsorção de ordem n [103]. Este parâmetro depende da temperatura, podendo seguir a Lei de Arrhenius.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n \quad (9)$$

A integração da Equação (9) entre $t = 0$ e $t = t$ ($q_0 = 0$ e $q_t = q_t$) leva às Equações (10) e (11) para pseudo-primeira ordem ($n = 1$) e pseudo-segunda ordem ($n = 2$), respectivamente, mais conhecidas como modelo não linear.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (11)$$

As Equações (10) e (11) podem ser linearizadas, conforme expresso nas Equações (12) e (13), para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

No entanto, tem sido relatado que as formas não lineares do modelo de Lagergren (Equações (10) e (11)) são mais adequadas que as linearizadas (Equações (12) e (13)) [27-28], porque permitem um melhor ajuste de diferentes parâmetros [104].

Na equação de Lagergren, é possível observar que a taxa de sorção de água é proporcional à força motriz, ou seja, há diferença entre a capacidade máxima de sorção e a quantidade adsorvida no tempo. Portanto, a diferença nos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem está na sensibilidade do sistema em relação a essa força motriz, um possui um comportamento de primeira ordem e o outro, de segunda ordem. Isso indica que o modelo de pseudo-segunda ordem é muito mais sensível nos tempos iniciais do processo, porém, nos tempos finais, a taxa de sorção cai mais rapidamente do que o de pseudo-primeira. Ou seja, o de pseudo-segunda ordem acelera mais rapidamente no início, mas demora mais a terminar o processo. Já o de pseudo-primeira ordem, embora mais lento no início, pode terminar o processo de sorção antes do pseudo-segunda. Isso faz com que cada um tenha suas vantagens específicas, dependendo do uso ao qual o material for destinado.

As equações descritas acima foram utilizadas para o estudo do comportamento dos materiais adsorventes e deliquescentes produzidos neste trabalho.

3.3.2 Mínimos Quadrados

A Teoria dos mínimos quadrados tornou-se a principal ferramenta para a obtenção de parâmetros a partir de dados experimentais do trabalho de predição das órbitas dos planetas, proposta por Karl Gauss, segundo HSIA (1977) [105]. Existem muitos outros métodos dos mínimos quadrados, porém este citado é o mais conhecido por engenheiros e cientistas. É possível unificar diversas técnicas de identificação de sistemas dentro da teoria dos mínimos quadrados, devido a muitos algoritmos serem utilizados na obtenção de parâmetros para a identificação de sistemas. O processo de estimação dos parâmetros consiste na montagem e resolução de um problema de otimização irrestrito. As variáveis do problema são os parâmetros a serem estimados. Assim, o método dos mínimos quadrados determina o melhor ajuste do modelo aos dados experimentais a partir da minimização dos erros [106].

O método dos mínimos quadrados foi utilizado para determinar o melhor ajuste dos parâmetros aplicados nas equações de Lagergren.

4. METODOLOGIA

4.1 PROCESSOS QUÍMICOS

Os materiais aqui propostos foram preparados em dois laboratórios, sendo eles: Laboratório de Síntese de Materiais e Ensaio Químicos – LASMEQ, do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção e Laboratório de Operações e Processos de Separação - LOPS, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG.

4.1.1 Preparo de material adsorvente de sílica mesoporosa

O preparo das amostras adsorventes de sílica para captura de água baseou-se no protocolo de Mota *et al.* (2017) [26] e Houmard *et al.* (2014) [107], acerca do desenvolvimento de uma rota mais simples de fabricação sol-gel de sílica mesoporosa. Dessa forma, neste trabalho foram sintetizadas amostras de sílica a partir de sóis com pH próximo de neutro. Nessas condições, nenhum agente catalisador foi adicionado ao sol de partida.

A solução foi preparada utilizando tetraetil ortosilicato (TEOS) ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), água deionizada e álcool, mantendo o sistema sob agitação à temperatura ambiente por 30 minutos. A razão molar de TEOS/álcool/água foi mantida a 1/4/4, de acordo com o trabalho de Houmard *et al.* (2014) [107], no qual foi demonstrado que por meio desta proporção poderiam ser sintetizadas amostras de sílica com diferentes tamanhos de poros quando o pH do sol de partida fosse variado.

A fim de se obter um melhor desempenho comparando este trabalho com o de Mota *et al.* (2017) [26], outros parâmetros como temperatura de formação do gel (gelificação) e o tipo de álcool foram avaliados em busca de se estabelecer a melhor rota de síntese para obter materiais com elevada capacidade de captura de água.

4.1.1.1 Preparo das soluções

Foram preparadas oito soluções em frascos reagentes de 100 mL, em duas bateladas distintas (4 amostras gelificadas a 60°C e 4 amostras gelificadas a 90°C) contendo TEOS (Sigma Aldrich / 98%); água (deionizada MiliQ); e álcool (metanol (F Maia/ 98,8%), etanol (F Maia/ 99,5%), isopropanol (Labsynth/ 99,5 %) e tert-butanol (Sigma-Aldrich/ 99%), com

proporções diferentes para cada reagente com razões molares de 1/4/4. As quantidades utilizadas estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Volume dos reagentes para o preparo das soluções com razões molares 1/4/4 de Água, Álcool e TEOS

Tipo do Álcool	Água (mL)	Álcool (mL)	TEOS (mL)
Metanol	7,2	16,2	22,3
Etanol	7,2	23,3	22,3
Isopropanol	6,0	25,5	18,6
Tert-butanol	6,0	31,6	18,6

As quantidades informadas na Tabela 2 foram estabelecidas tanto para a primeira quanto para a segunda batelada, para as quais as soluções foram gelificadas a 60 e 90°C, respectivamente. Cada batelada consistiu na preparação de 4 soluções contendo cada uma um álcool diferente, com a intenção de analisar a possibilidade de se obter um material com tamanhos de poros variáveis em função do álcool usado como solvente ou da temperatura de gelificação.

As soluções foram mantidas sob agitação durante cerca de 30 minutos. A agitação promove o contato das moléculas, acelerando a reação. No caso do uso de metanol, a agitação foi mantida durante cerca de 3 horas até homogeneização da solução, essa diferença pode ser em razão do problema de miscibilidade entre o metanol e o TEOS, ou a alta volatilidade do metanol, ou ao tamanho da molécula do metanol, por ser menor e não conseguir estabilizar o TEOS em solução. Na segunda batelada, esse tempo de agitação para o metanol teve que ser estendido ainda mais devido a solução não ter homogeneizado rapidamente. No final, a amostra sofreu o processo de gelificação espontâneo à temperatura ambiente após agitação a cerca de 3 dias.

4.1.1.2 Processo de gelificação e secagem

Uma vez preparadas, as soluções foram alocadas em estufa para acelerar o processo de síntese das estruturas de sílica até a completa gelificação, processo no qual a solução se transforma em gel. Neste caso, cada batelada foi submetida a uma temperatura diferente: a primeira foi mantida a 24h e a 60°C, a segunda a 24h e a 90°C, ambas ocorreram com os frascos mantidos fechados. Após as 24 horas, os mesmos foram abertos, dando início ao processo de secagem das amostras a 100°C.

4.1.1.3 Lavagem e filtração

Após a gelificação, as amostras foram mantidas na estufa para secagem por 24h com o recipiente aberto. Em seguida foram retiradas da estufa, os frascos foram fechados e esperou-se que resfriassem em condição ambiente. Com o auxílio de uma bomba de vácuo, frasco kitassato, funil de Büchner e filtro de papel, as amostras foram lavadas com água deionizada em abundância para a remoção de impurezas e resíduos alcóxidos provenientes da hidrólise incompleta do TEOS, resquícios não tóxico e não corrosivo. As amostras foram retornadas para a estufa para secarem antes da realização dos testes de desempenho.

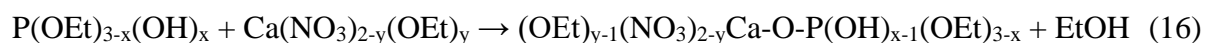
4.1.2 Preparo dos materiais deliquescentes de CaP

A preparação de materiais deliquescentes de CaP foi realizada a partir da metodologia relatada por Houmard *et al.* (2012) [29]. Um fluxograma resumindo o processo foi utilizado e está apresentado na Figura 8. Duas soluções precursoras foram preparadas em paralelo. A solução 1 foi preparada pela dissolução do nitrato de cálcio tetrahidratado (CNT) em etanol absoluto (concentração de 3 M) sob agitação vigorosa em temperatura ambiente.

A solução 2 foi preparada misturando o fosfito de trietilo (P(OEt)₃) em água, com razão molar H₂O/P de 4, e em seguida diluído em etanol absoluto sob agitação vigorosa durante 2 horas, para obter uma concentração igual a 3 M. Ambas as soluções 1 e 2 foram envelhecidas por 2 dias em temperatura ambiente. Durante este tempo, ocorreram reações de hidrólise que levaram à formação de P(OEt)_{3-x}(OH)_x e Ca(NO₃)_{2-y}(OEt)_y, seguindo as Equações (14) e (15).



As soluções 1 e 2 foram misturadas, onde o contato dos reagentes hidrolisados induzem reações de heterocondensação, produzindo uma solução composta por derivados oligoméricos contendo ligações Ca-O-P de acordo com a Equação (16). Misturas com diferentes razões de Ca/P (1,53, 1,58 e 1,67) foram produzidas.



Em seguida, o solvente foi evaporado a 40°C para acelerar as reações de policondensação, resultando em n-oligômeros sólidos contendo ligações (Ca-O-P). As partículas foram secadas a 110°C, cuidadosamente maceradas com um almofariz e peneiradas através de uma malha de 105 µm, obtendo-se assim um particulado de fosfato de cálcio (CaP).

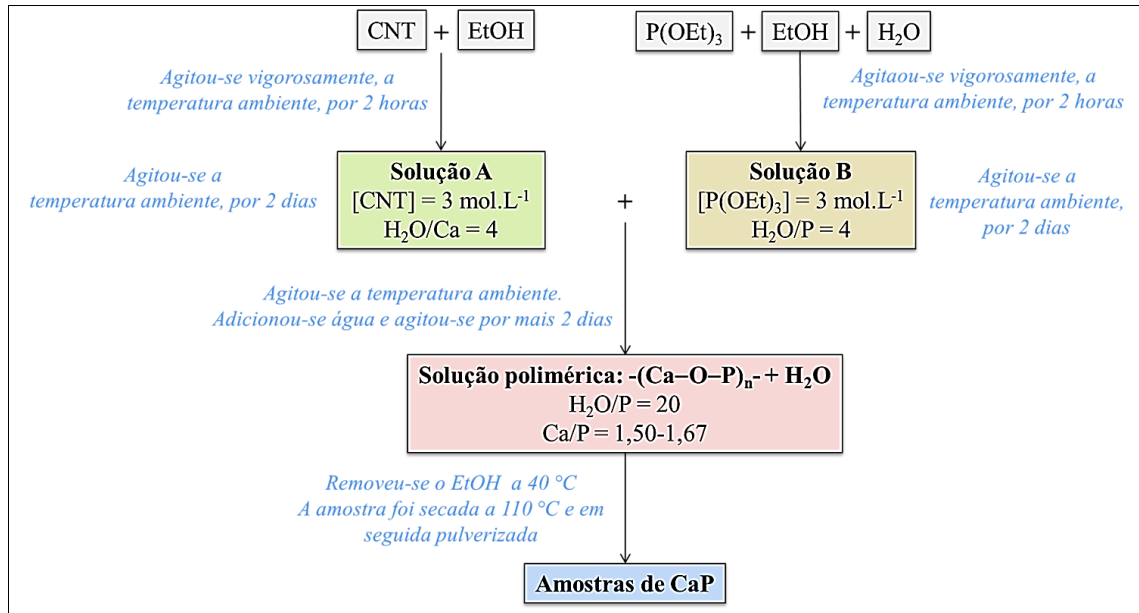


Figura 8 - Processo sol-gel para obtenção de gel de fosfato de cálcio, segundo metodologia de Houmard *et al.* (2012) [29].

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Caracterização dos adsorventes de sílica

As amostras de sílica sol-gel gelificadas a 60°C e 90°C utilizando os diferentes álcoois (metanol, etanol, isopropanol e tert-butanol) foram submetidas às análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a gelificação, as bandas de absorção das amostras foram identificadas pelo FTIR, no espectrômetro Bruker Alpha (90°C) com um módulo de refletância total atenuada (ART). Um cristal de diamante foi usado como elemento de reflexão nestes testes. Os espectros foram tomados na faixa espectral de 4.000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ em resolução de 4 cm⁻¹ e 128 scans. O FTIR foi importante para confirmar a presença de grupos funcionais presentes na estrutura dos adsorventes sintetizados e composições químicas presentes na reação sol-gel, de hidrólise e condensação, como já detalhada nos itens 3.2.2 e 4.1.1.

A adsorção de nitrogênio foi utilizada para avaliar a área superficial específica (m²·g⁻¹), o volume mesoporoso (cm³·g⁻¹) e o diâmetro médio dos poros (Ø_m-nm) dos adsorventes sintetizados usando o aparelho Quantachrome Nova 1200, com erro experimental de 5%. As amostras usadas nesses testes foram previamente desgaseificadas sob vácuo a 150°C por até 12 h. A área superficial específica foi avaliada pelo método multiponto BET (Brunauer-Emmett-Teller). O diâmetro médio dos poros (d_p) foi estimado pela Equação (17), onde V_{mes} e S_p são o volume de mesoporos e a área superficial específica, respectivamente. O V_{mes} foi avaliado a partir das isotermas de adsorção de N₂ coletadas (MOTA *et al.*, 2017) [26].

$$d_p = \frac{4V_{mes}}{S_p} \quad (17)$$

A morfologia das superfícies foi observada pela MEV, na qual foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 6360LV, a uma tensão de aceleração de 20 kV. As amostras foram fixadas nos *stubs* utilizando fita carbono de dupla face e recobertas com filme de carbono com espessura em torno de 10 nm.

4.2.2 Caracterização dos materiais deliquescentes de CaP

As amostras usadas neste estudo foram examinadas por difração de raios-X (DRX), FTIR, termogravimetria (TG), análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), sorção de nitrogênio e MEV. A adsorção de nitrogênio também foi realizada no aparelho Quantachrome Nova 1200 com erro experimental de 5%. As amostras usadas neste teste também foram tratadas e interpretadas como realizado no item 4.2.1.

O difratômetro Siemens D-500 (radiação $\text{CuK}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$) foi utilizado para identificar e quantificar as fases cristalinas. A evidência de adsorção de água foi estudada por análise FTIR, através da presença ou ausência de seu grupo funcional. As amostras foram secadas a 100°C antes do procedimento da análise, que ocorreu em um espectrômetro Bruker Alpha com um módulo de refletância total atenuada (ATR). Um cristal de diamante foi utilizado como elemento de reflexão nestes testes.

TGA e DSC foram realizadas usando os aparelhos DSC-50 e TG-50 Shimadzu para análise térmica das amostras, nas faixas de temperatura de $50\text{-}1000^\circ\text{C}$ e $50\text{-}650^\circ\text{C}$, respectivamente, a fim de identificar as reações químicas ou transições físicas resultantes de mudanças na temperatura das amostras. As análises foram realizadas usando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). A sorção de nitrogênio foi realizada conforme mencionado no item 4.2.1, com as amostras de materiais adsorventes, avaliado pelo método multiponto BET e com a mesma finalidade.

Para observar a morfologia da superfície das amostras foi utilizado o MEV. As amostras com proporções Ca/P iguais a 1,53, 1,58 e 1,67 foram maceradas e posteriormente preparadas no *stub* de forma similar à descrita no item 4.2.1. As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 FEG, a uma tensão de aceleração de 20 kV.

4.3 TESTE DE ADSORÇÃO E MODELAGEM MATEMÁTICA

Para o estudo do comportamento dos materiais adsorventes e deliquescentes avaliou-se o desempenho de sorção desses materiais. Este desempenho foi analisado por meio do teste de sorção de água em condições controladas (câmara climática FANEM 345). Uma amostra de gel de sílica pura comumente empregada em aplicações de desidratação também foi usada neste estudo para fins de comparação. Segundo o fornecedor (Cromoline Química Fina – Brasil), este material possui granulometria de 1 mm a 4 mm e densidade real de $0,74\text{-}0,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. A cinética de adsorção foi examinada pelos modelos de Lagergren. Ambos os procedimentos serão detalhados nos itens 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3 mais adiante.

4.3.1 Teste de eficiência dos adsorventes de sílica mesoporosa

Uma vez que as amostras adsorventes de sílica, de 60°C e 90°C, preparadas com quatro álcoois diferentes foram secadas, as mesmas foram submetidas ao teste de desempenho. Neste teste foi realizada a captura de água, a qual foi feita em câmara climática Fanem 345, a 30°C e 60% de umidade por um período de cerca de 24 horas para cada ciclo de adsorção, enquanto a dessorção ocorreu na estufa a 90°C com duração de cerca de 2 horas. Terminado um ciclo de adsorção, iniciou-se logo em seguida um de dessorção, sendo realizados no total dois ciclos de cada. Os ciclos de adsorção ou dessorção terminaram quando os valores de massa se mantiveram constantes ao longo do tempo. Ambas as etapas de adsorção e dessorção foram realizadas à pressão atmosférica (cerca de 1 bar) e a amostra de sílica comercial foi utilizada, passando pelo mesmo procedimento que as demais para fins de comparação. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos no trabalho de Mota *et al.* (2017) [26], e entre si a fim de analisar qual temperatura de gelificação e também qual álcool utilizado apresentou melhores resultados.

A capacidade de adsorção das amostras testadas foi avaliada pela Equação (17), onde a Massa (%) representa a porcentagem de massa do material com água adsorvida em relação à massa seca, m_t a massa avaliada em um tempo t (miin), m_{sec} a massa da amostra seca (g) e q_t a capacidade de absorção do adsorvente ($mg \cdot g^{-1}$).

$$Massa (\%) = 100 \times \left(1 + \frac{m_t - m_{sec}}{m_{sec}} \right) = 100 \times (1 + q_t) \quad (17)$$

4.3.2 Teste de eficiência dos materiais deliquescentes de CaP

Os testes de sorção de água também foram realizados conforme descrito por Motta *et al.* (2017) [26]. Resumidamente, as amostras examinadas foram inicialmente secadas na estufa a 100°C. Em seguida, foram transferidas para uma câmara climática Fanem 345 e mantidas a 60% UR em temperatura de 25°C, 35°C e 45°C. O ganho de massa exibido pelas amostras testadas foi monitorado ao longo do tempo. A etapa de dessorção foi realizada com aquecimento das amostras a 100°C monitorando a perda de massa em função do tempo. A capacidade de captura de água das amostras testadas também foi avaliada usando a Equação (17).

4.3.3 Modelagem matemática

A taxa de adsorção de massa de vapor de água foi medida para avaliar a eficiência dos materiais adsorventes e deliquescentes produzidos e as curvas de sorção foram ajustadas utilizando a equação de Lagergren para quantificar os parâmetros cinéticos desse processo. Foram utilizadas as ferramentas Excel (2010), para a estimativa dos parâmetros pelo método linearizado, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, (Equações (12) e (13), respectivamente) e Origin Pro 8.5 para a estimativa dos parâmetros e obtenção dos ajustes pelo método não linear, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Equações (10) e (11), respectivamente).

No modelo linearizado, o q_e foi fixado, sendo considerado a quantidade máxima adsorvida de água pelo adsorvente e o equilíbrio, pois após os materiais terem atingido a adsorção máxima, a quantidade adsorvida de água manteve-se estável e não houve mais captura de água.

O modelo não linear, estimado pelo Origin 8.5 teve seu resultado utilizando o método dos mínimos quadrados, no qual a ferramenta estima os parâmetros identificando os menores erros possíveis na diferença entre q_e e q_t , quando não se obtêm os valores de q_e e k_n .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MATERIAIS ADSORVENTES DE SÍLICA MESOPOROSA

5.1.1 Caracterização estrutural

As Figuras 9a e 9b exibem os espectros de FTIR das amostras obtidas a 60°C e 90°C, respectivamente. A banda de absorção em 460 cm^{-1} está relacionada ao modo de vibração das ligações Si-O-Si [108]. As bandas a cerca de 806 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} estão associadas, respectivamente, com modos de estiramento simétrico e assimétrico dessas ligações [109-110]. A banda em 560 cm^{-1} é atribuída à vibração esquelética dos anéis de siloxano [111], que geralmente é observada em materiais tratados termicamente. No entanto, as amostras aqui obtidas não foram tratadas termicamente, aquecidas ou resfriadas de forma controlada para alterar as propriedades físicas e mecânicas. A banda em 960 cm^{-1} é atribuída aos grupos Si-OH [112-113]. A banda larga centrada a cerca de 3470 cm^{-1} é devido aos grupos OH presentes na estrutura da sílica [114]. A observação das bandas de absorção em 960 cm^{-1} e 3470 cm^{-1} revela uma presença significativa de hidroxilas nas amostras de sílica preparadas neste estudo e justifica sua alta afinidade pela água. Não foi observada diferença significativa nos espectros de FTIR dos materiais preparados com diferentes álcoois, revelando que a diferença na estrutura molecular deles não afeta as propriedades químicas do produto final.

Por meio do espectro de FTIR também foi possível observar a ausência de grupos funcionais tóxicos nas amostras adsorventes, o que pode ser uma indicação de que os materiais preparados não apresentam toxicidade.

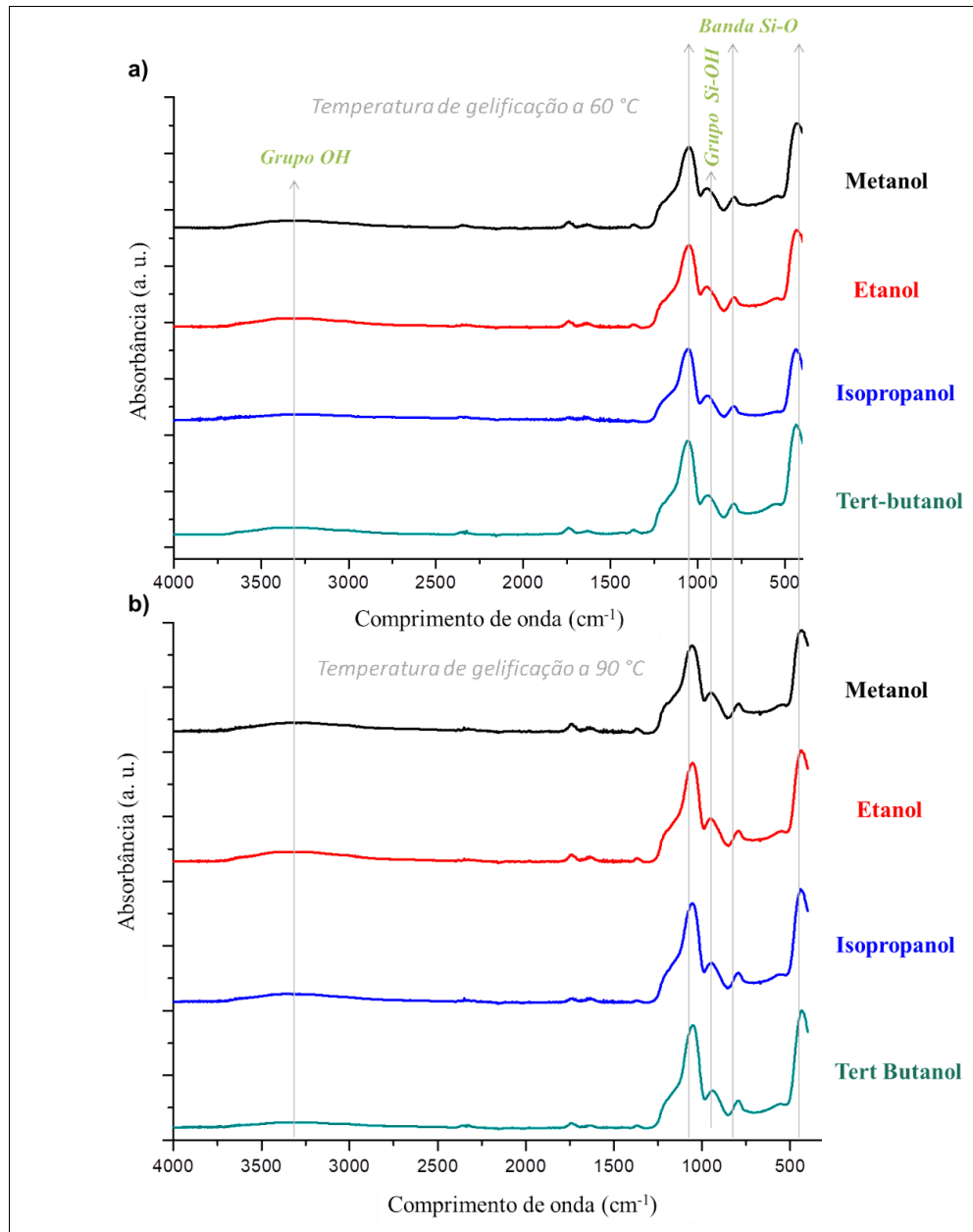


Figura 9 - Espectro FTIR das amostras de materiais adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol-gel usando diferentes álcoois: metanol, etanol, isopropanol e tert-butanol, e (a) gelificadas a temperatura de 60°C e (b) 90°C

As Figuras 10a e 10b mostram as isotermas de adsorção de N_2 obtidas. Laços de histerese atribuídos à condensação capilar de N_2 nos mesoporos são claramente observados nessas isotermas [115]. Na Figura 10a (etapa de gelificação realizada a 60 °C), nota-se que a alça de histerese observada para adsorventes preparados com isopropanol e tert-butanol foram geraram isotermas do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, identificando materiais mesoporosos em sua estrutura. Por outro lado, a amostra obtida com etanol apresenta alça de histerese mais larga quando se considera uma temperatura de gelificação de 90°C (Figura 10b).

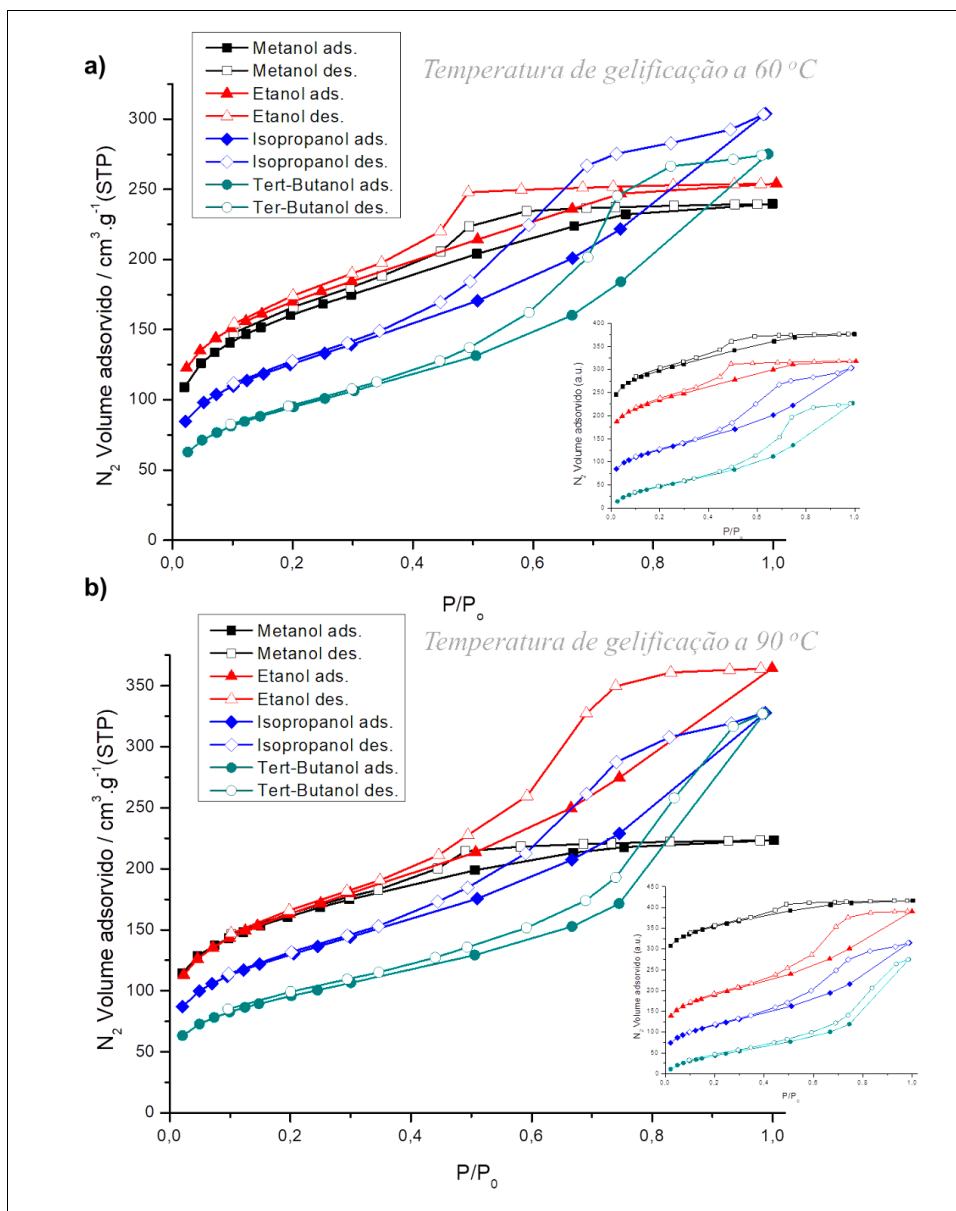


Figura 10 - Isotherma de adsorção de nitrogênio das amostras de adsorventes usando quatro tipos de álcoois diferentes e da sílica comercial gelificadas a 60°C (a) e 90°C (b). As inserções representam as mesmas curvas, mas com uma separação na escala para melhor observação. Os símbolos cheios são os de adsorção e os vazios da dessorção

A Tabela 3 fornece os valores da área superficial específica, volume de poros (V_{mes}) e diâmetro médio de poros (ϕ_m) avaliados com base nas isothermas exibidas na Figura 10. É importante notar que, de acordo com trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa [26,57,101,116], tal síntese processada sem catalisador levaria a uma estrutura de sílica mesoporosa com maior tamanho médio de poro em resposta a uma baixa taxa de hidrólise (Equação 1), a qual favorece as reações de condensação (Equações 2 e 3) que ocorrem em torno de grupos etóxi residuais. Esses grupos são removidos posteriormente, por reação de hidrólise, ou durante a etapa de lavagem, levando à presença de poros maiores nas estruturas da sílica.

O solvente alcoólico utilizado na síntese sol-gel parece afetar principalmente o ϕ_m . Para as duas temperaturas de gelificação utilizadas neste estudo, mas sem considerar as amostras derivadas do solvente metanol, que foram processadas de forma diferente devido ao seu problema de solubilidade, quanto maior a massa molecular, maior é o tamanho da molécula do solvente alcoólico (etanol - gelificado a 60°C $\phi_m = 2,56 \pm 0,23$ nm e gelificado a 90°C $\phi_m = 4,02 \pm 0,41$ nm; isopropanol - gelificado a 60°C $\phi_m = 4,32 \pm 0,40$ nm e gelificado a 90°C $\phi_m = 4,52 \pm 0,49$ nm; tert-butanol - gelificado a 60°C $\phi_m = 5,14 \pm 0,50$ nm e gelificado a 90°C $\phi_m = 6,10 \pm 0,67$ nm).

Tabela 3 - Parâmetros morfológicos avaliados a partir da adsorção de N₂

Temperatura de gelificação	Amostras	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	Volume mesoporoso (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
60°C	Metanol	574 ± 3	0,37 ± 0,02	2,6 ± 0,1
	Etanol	612 ± 3	0,39 ± 0,02	2,0 ± 0,1
	Isopropanol	434 ± 2	0,47 ± 0,02	4,3 ± 0,2
	Tert-butanol	331 ± 2	0,43 ± 0,02	5,1 ± 0,3
90°C	Metanol	560 ± 3	0,34 ± 0,02	2,5 ± 0,1
	Etanol	559 ± 3	0,56 ± 0,03	4,0 ± 0,2
	Isopropanol	449 ± 2	0,51 ± 0,03	4,5 ± 0,2
	Tert-butanol	332 ± 2	0,51 ± 0,02	6,1 ± 0,7
	Sílica comercial	645 ± 3	0,37 ± 0,01	2,3 ± 0,1

Este resultado de diâmetro de poro pode estar relacionado ao fato de que as reações sol-gel ocorrem em solução, o que pode levar ao aprisionamento de algumas moléculas alcoólicas dentro da estrutura sólida ou efeitos esféricos. Como consequência, essas moléculas são removidas durante a etapa de secagem, dando origem a poros na estrutura da sílica. A maior

viscosidade dos álcoois com massas moleculares mais altas também poderia contribuir para aprisionar mais moléculas de solvente e favorecer tal comportamento [117]. Obviamente, este fenômeno também influencia os valores da área superficial e do V_{mes} . De fato, se houver poros maiores na estrutura para um mesmo número de poros no material sólido (não é possível acessar o número de poros com essa técnica), a área superficial específica diminuiria e o V_{mes} poderia aumentar.

Também pode ser observado comparando amostras preparadas em diferentes temperaturas que a variação mais significativa na área superficial específica foi observada quando o etanol foi utilizado como solvente; esta variação foi de cerca de 10% quando a amostra obtida a 60°C é comparada com a preparada a 90°C. Todos os outros solventes deram origem a amostras com área superficial específica semelhante (variação inferior a 5%), independentemente da temperatura de gelificação utilizada. Por outro lado, a temperatura de gelificação teve uma influência mais proeminente sobre V_{mes} e ϕ_m . De fato, exceto quando o metanol é usado como solvente, um aumento na temperatura de gelificação leva a estruturas com maior porosidade em termos de V_{mes} e ϕ_m . O maior aumento nessas propriedades foi observado para o etanol; 44% em V_{mes} e 57% em ϕ_m quando a temperatura de gelificação foi aumentada de 60°C para 90°C. No caso do uso de metanol como solvente, é difícil discutir este efeito devido ao problema de miscibilidade enfrentado durante a etapa sol-gel. No entanto, para os outros três solventes usados, quanto maior a massa molecular do solvente alcoólico, maior foi o ϕ_m quando a temperatura de gelificação foi aumentada para 90°C.

Tais resultados seriam induzidos pela aceleração das reações sol-gel em temperaturas mais altas. De fato, seguindo a linha de pensamento sobre a cinética de reações descrita anteriormente, uma temperatura de gelificação mais baixa permitiria deixar mais tempo para hidrolisar mais moléculas de TEOS e capturar menos grupos residuais etóxi, bem como solvente alcoólico ou moléculas de água, durante a ocorrência das reações de condensação formando a rede de sílica. Como consequência, a temperatura de gelificação mais alta leva a estruturas de sílica com poros mais numerosos e maiores. No caso do material derivado do metanol, a etapa de agitação mais longa, necessária para homogeneizar a solução sol-gel antes da etapa de gelificação na estufa, pode ter promovido significativamente a hidrólise e uma condensação inicial à temperatura ambiente mascarando tal fenômeno.

A Figura 11 representa micrografias de MEV obtidas dos adsorventes preparados. Nestas imagens, são observados aglomerados compostos por partículas densamente compactadas com alguns microns de tamanho. As partículas apresentam morfologia irregular com bordas pontiagudas. Devido ao tamanho muito pequeno dos mesoporos presentes nestas

estruturas de sílica, em acordo com as análises de sorção de nitrogênio (Tabela 3), sua observação por MEV é difícil. No entanto, através das imagens de alta resolução, é possível identificar que as microestruturas das partículas das amostras gelificadas a 90°C são claramente mais irregulares e menos compactadas. Tal observação pode ser consequência do maior volume mesoporoso e maior tamanho médio de poro das amostras produzidas utilizando a temperatura de gelificação de 90°C. Além disso, as amostras derivadas do tert-butanol parecem particulares. De fato, para ambas as temperaturas de gelificação a 60°C e 90°C, são observadas esferas de sílica com morfologia bem definida de aproximadamente 2,5 μm (60°C) e até 5 μm (90°C).

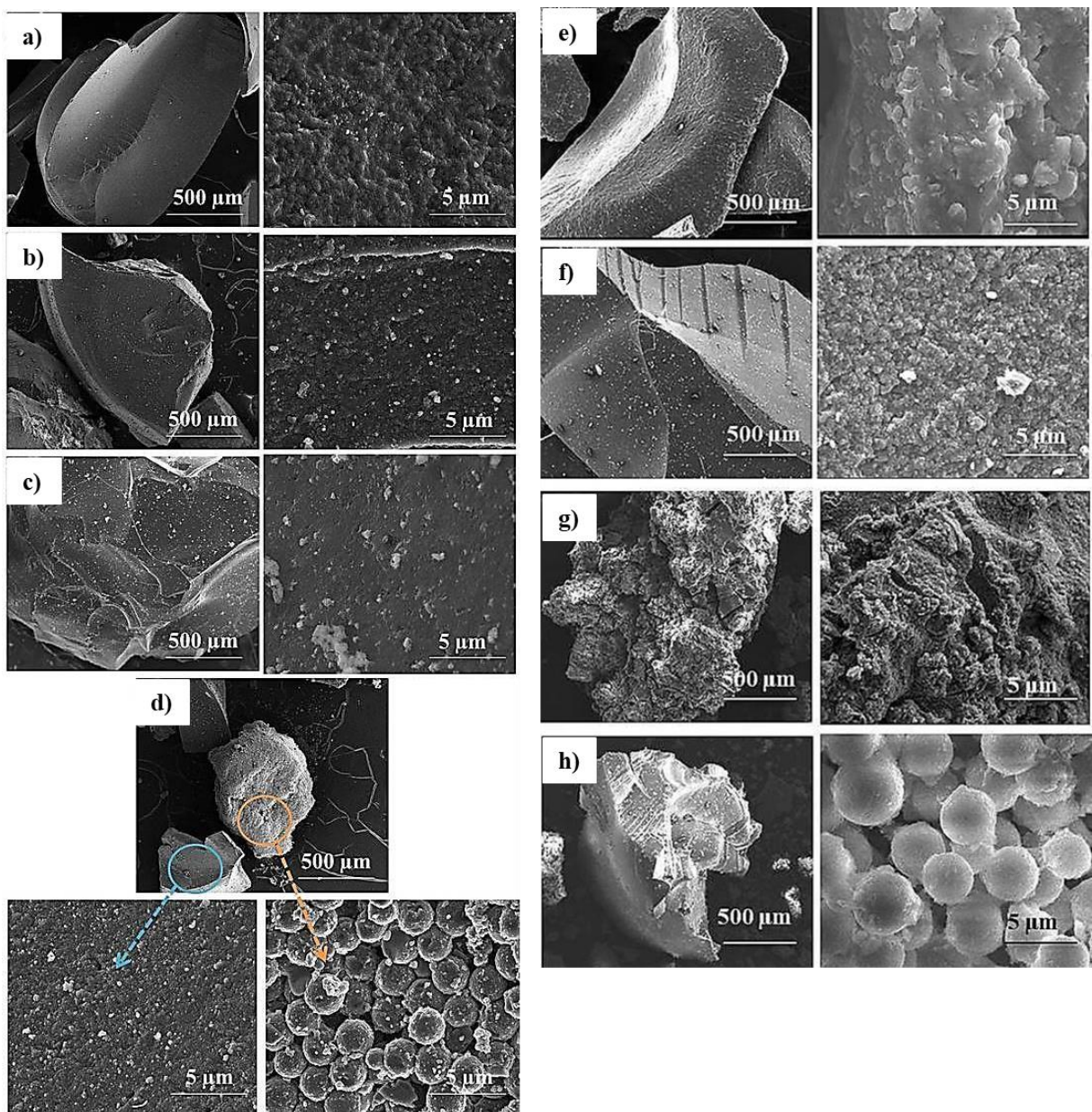


Figura 11 – MEV de amostras gelificadas a 60°C com diferentes solventes: a) metanol, b) etanol, c) isopropanol e d) tert-butanol e amostras gelificadas a 90°C com diferentes solventes: e) metanol, f) etanol, g) isopropanol e h) tert-butanol

Também, na Figura 11d, é possível observar dois tipos de textura na superfície da amostra preparada com tert-butanol. Uma destacada em laranja, onde mostra um material aparentemente poroso com as referidas esferas de sílica bem definidas, e outra superfície (em azul), aparentemente mais lisa, que apresenta partículas menores e compactadas irregularmente. O aparecimento de partículas esféricas maiores em amostras de tert-butanol pode ser explicado pelo fato de sua cadeia carbônica não ser linear. Isso será discutido mais tarde.

5.1.2 Efeito do tipo de solvente

O TEOS é um metalorgânico com quatro grupos alcóxidos ligados ao silício. Ele é um fornecedor de silício e um direcionador de micelas, possui hidrólise controlável e propriedades de polimerização. Os álcoois utilizados possuem cadeias lineares (metanol, etanol e isopropanol) e não lineares (tert-butanol). Por esta razão o TEOS reage de forma diferente com cada solvente. As cadeias lineares possuem baixo volume espacial e a molécula de TEOS reage com suas extremidades, que são bastante polarizadas e livres para interagir facilmente. Estes álcoois de cadeias lineares promovem a distorção das cadeias de TEOS, pois possuem maior mobilidade na rotação e translação das ligações químicas entre C-C e C-H. Por outro lado, o tert-butanol possui um volume espacial maior, com um carbono central blindado por três grupos metil. Nesse caso, os grupos hidroxilas perdem a eficiência de interação com a água e outros grupos (impedimento estérico) e assim conseguem interagir com TEOS para distribuir espacialmente (esfericamente) sua estrutura, na tentativa de estabelecer a ligação química [118-120]. Os dados das fórmulas químicas, viscosidade e pKa dos álcoois foram agrupados para fins de comparação no diagrama da Figura 12. Observa-se que o tert-butanol possui o maior pKa, sendo assim o álcool mais básico entre os demais, o que proporciona a formação de partículas de sílica esféricas, como pode ser visto nas Figuras 11d e 11h.

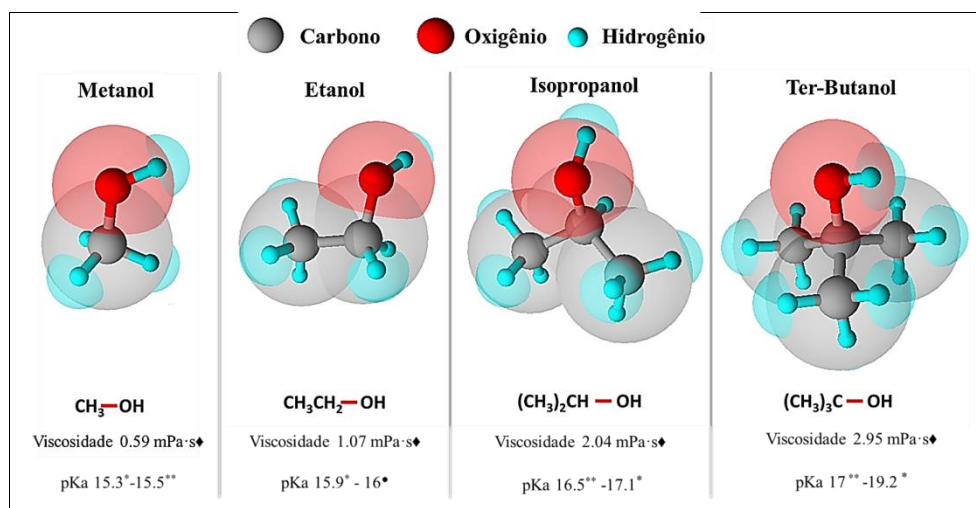


Figura 12 - Esquema das moléculas alcoólicas utilizadas neste trabalho, incluindo seus respectivos dados de pKa e viscosidade. ♦ WIRANWETCHAYAN *et al.* (2017) [57], ● WILLIAMS (2022) [121], * BETHESDA (2004) [122], ** EVANS & RIPIN (2022) [123]

Foi mencionado anteriormente que a síntese produzida com metanol foi mantida por mais tempo (24 horas) do que as demais sob agitação, até que estivesse homogênea. Isso pode ser explicado pelo fato de que mesmo utilizando a mesma proporção de álcool para todas as sínteses, as interações dipolo-dipolo entre metanol e silanol são reduzidas devido à presença de água, o que interfere nas interações apolares das cadeias carbônicas do grupo silanol do TEOS com o metanol [118 120].

Lim *et al.* (2012) [118] sintetizaram nanopartículas de sílica (SNPs) usando diferentes álcoois (metanol, etanol e isopropanol). Eles relataram que quando álcoois com longas cadeias alquílicas foram usados como solvente, o tamanho das SNPs foi aumentado devido às diferentes taxas de hidrólise e condensação para gerar núcleos. Ainda observaram que a razão das diferentes taxas de reação em diferentes solventes foi descrita principalmente como consequência das mudanças de polaridade, grau de ligação de hidrogênio e viscosidade. O solvente com baixa polaridade, baixa capacidade de ligação de hidrogênio e alta viscosidade pode retardar a formação de núcleos levando a um aumento do tamanho final das SNPs. Também foi relatado que as fontes de sílica com os grupos alcóxi longos ou volumosos resultaram em SNPs de maior tamanho devido ao efeito estérico que diminui a taxa de hidrólise. Por outro lado, é bem conhecido na química do silício que os grupos alcóxi de compostos de silício podem ser trocados em solução de álcool, especialmente na presença de catalisadores ácidos ou básicos, e a taxa de hidrólise e reações de condensação também são afetadas pelo caráter de grupos alcóxi.

As observações de Lim *et al.* (2012) [118] são diferentes dos resultados obtidos neste trabalho, pois Lim *et al.* [118] focaram no tamanho da partícula. Porém, os motivos parecem ter algumas semelhanças, uma vez que o foco deste trabalho é sobre o tamanho e volume de poros. De fato, álcoois de cadeia linear mais longa têm maior viscosidade [57], o que favorece um aumento no tamanho dos poros e no volume dos poros nas estruturas de sílica, uma vez que a menor mobilidade do solvente viscoso permite maiores moléculas de álcool durante a formação da rede de sílica a serem aprisionadas.

Quando Wiranwetchayan *et al.* [57] produziram filmes de TiO₂ (anatase) por método sol-gel usando isopropóxido de titânio (IV) como precursor e polivinilpirrolidona (PVP) como um aditivo polimérico dissolvido em solventes alcoólicos diferentes (metanol, etanol, isopropanol e terc-butanol), observaram que o número de carbonos, ponto de ebulição, constante dielétrica e viscosidade de solventes de álcool influenciam muito no tamanho das nanopartículas de TiO₂ sintetizadas. O solvente álcool com um maior ponto de ebulição e viscosidade, e longo comprimento de cadeia de carbono pode levar ao menor tamanho de cristalito. O número de carbonos e a viscosidade do solvente pode desempenhar um papel importante na aglomeração de partículas e tamanho do cristalito.

5.1.3 Efeito da temperatura de gelificação

Durante o processo de envelhecimento, a resistência e a rigidez da estrutura de gel aumentam ao longo das reações de condensação e formação de reticulação de siloxano dentro da rede de gel [124-126]. As moléculas são transportadas para os pescoços interparticulares, entre as partículas primárias de sílica, levando a um estreitamento desses pescoços, que por sua vez produz uma rede de gel mais rígida. Um aumento na temperatura de envelhecimento aumenta a cinética deste processo [116], o que aprisionaria um maior número de moléculas de álcool e água durante a formação da rede de sílica através das reações sol-gel, levando a um maior volume de mesoporos e poros maiores após as etapas de lavagem e secagem. Outro fator que pode ser afetado com o aumento da temperatura é a viscosidade. Em geral, a viscosidade dos líquidos diminui com o aumento da temperatura. Dessa forma, tanto a volatilização, quanto a viscosidade, podem interferir no escape do álcool e no volume de poros gerados.

Assim, de maneira semelhante ao trabalho de Iswar *et al.* (2017) [16], é possível observar pela Tabela 3 que o aumento da temperatura, de 60°C para 90°C, durante o processo de envelhecimento do gel, provoca um aumento no volume do mesoporo e no diâmetro médio dos poros para todas amostras, exceto para o material derivado de metanol, o que pode

acontecer devido a sua volatilidade, uma vez que o metanol é o álcool mais volátil entre os demais, conforme indicado na Figura 12. Tais resultados destacam a importância da temperatura do envelhecimento para aumentar a capacidade da rede de suportar poros maiores durante a secagem à pressão ambiente.

Isso, juntamente com o que foi discutido anteriormente mostra que a cadeia carbônica do solvente alcoólico e suas propriedades influenciaram na formação da estrutura porosa de sílica durante o processo de gelificação. Desta forma, tal estudo mostra claramente que o tamanho de poros, o volume da estrutura adsorvente de sílica e sua consequente capacidade de adsorção, podem ser controlados pelo tipo de álcool e pela temperatura de gelificação utilizada durante a síntese sol-gel.

5.1.4 Teste de Adsorção e Modelagem Matemática

5.1.4.1 Teste de Adsorção de vapor de água

As Figuras 13 e 14 mostram as curvas de sorção de água obtidas neste estudo. Pode-se observar que são mostrados dois ciclos de sorção para cada amostra. Não foram observadas variações significativas nas massas das amostras após a primeira etapa de dessorção para corpos de prova preparados a 60°C ou 90°C, o que poderia indicar que não ocorreram mais alterações em suas estruturas após o primeiro ciclo de dessorção. Com base nesta análise, não foram recolhidos ciclos adicionais de sorção de água.

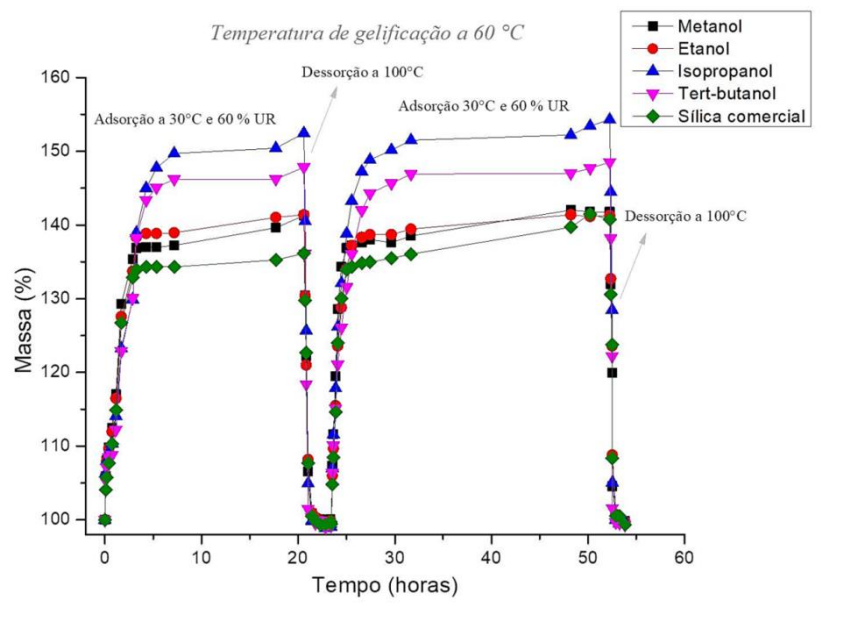


Figura 13 - Ciclos de sorção de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR em amostras adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol gel a temperatura de gelificação a 60°C, utilizando diferentes álcoois: metanol (■), etanol (●), isopropanol (▲), tert-butanol (▼) e sílica comercial (◆)

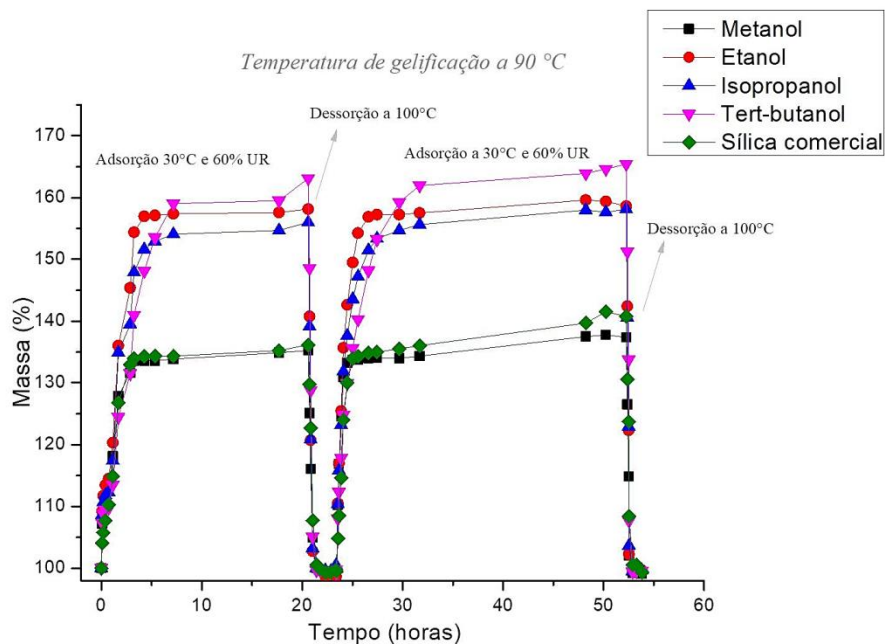


Figura 14 - Ciclos de sorção de água realizados em câmara úmida a 30°C e 60% UR em amostras adsorventes sintetizadas pela tecnologia sol gel a temperatura de gelificação a 90°C, utilizando diferentes álcoois: metanol (■), etanol (●), isopropanol (▲), tert-butanol (▼) e sílica comercial (◆)

A partir das Figuras 13 e 14, e da Tabela 3, nota-se que o comportamento de adsorção das amostras aqui examinadas está intimamente relacionado à sua estrutura de poros. Os

adsorventes preparados com isopropanol e tert-butanol e gelificados a 60°C apresentaram maior capacidade de adsorção de água devido aos seus expressivos V_{mes} e ϕ_m . Os valores de V_{mes} obtidos para as espécies preparados com isopropanol e tert-butanol foram $0,47 \pm 0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,43 \pm 0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto que seus ϕ_m foram $4,32 \pm 0,4 \text{ nm}$ e $5,14 \pm 0,5 \text{ nm}$, respectivamente, como pode ser visto na Tabela 3. Assim, pode-se sugerir que esses materiais apresentam um número significativo de sítios disponíveis para a adsorção de água. A sílica comercial e as amostras obtidas com etanol e metanol apresentaram capacidades de adsorção de água menos intensas devido aos seus V_{mes} e ϕ_m menores.

Na Figura 14, a amostra preparada com tert-butanol e gelificada a 90°C apresentou a maior capacidade de adsorção de água devido aos seus expressivos V_{mes} ($0,51 \pm 0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e ϕ_m ($6,10 \pm 0,67 \text{ nm}$). A sílica preparada com metanol apresentou a menor capacidade de adsorção, o que provavelmente está relacionado aos seus pequenos V_{mes} ($0,34 \pm 0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e ϕ_m ($2,46 \pm 0,27 \text{ nm}$), semelhante à sílica-gel comercial. Vale ressaltar que os materiais derivados de sínteses realizadas com etanol ou isopropanol e gelificados a 90°C apresentaram V_{mes} igual ou superior ao material preparado com tert-butanol na mesma temperatura. No entanto, como o primeiro contém poros maiores que o segundo, é possível que alguns poros com tamanhos superiores à faixa de tamanho de poro acessível por essa técnica (até 150 nm) [127], não tenham sido identificados.

O adsorvente de sílica produzido com etanol e gelificado a 90°C obteve quase o mesmo desempenho apresentado no último estudo [26], cerca de 60% em peso de água adsorvida por massa de adsorvente de sílica (g/g), confirmando a reprodutibilidade do protocolo de síntese. No presente trabalho, a sílica derivada de tert-butanol e gelificada a 90°C consegue capturar uma quantidade maior de água (cerca de 65% em peso) para as mesmas condições de adsorção, sugerindo uma otimização na estrutura de sílica para tal aplicação. Ao pesquisar na literatura sobre adsorventes de vapor de água, muitos trabalhos detalharam procedimentos de adsorção em vácuo aumentando a pressão parcial de vapor de água (P/P_0) até 0,9 à temperatura ambiente (cerca de 3 kPa). Tais condições, onde não há competição entre o ar e o vapor d'água para estar em equilíbrio termodinâmico com o adsorvente, e aumentando a umidade relativa próxima de 100%, favoreceria a quantidade de água adsorvida na superfície do material. Mesmo nessas condições, a maioria dos adsorventes relatados na literatura apresentam menor capacidade de adsorção de vapor d'água do que as medidas aqui com 60% de umidade relativa.

Entre os diferentes estudos, podem ser encontradas capacidades de até 20% em peso para materiais zeólitos [126-129], entre 10% e 50% em peso para materiais de carbono ativado [129-131], cerca de 30-50% em peso para sílica mesoporosa [131-133], e até 63% em peso para

materiais de aluminossilicato ou sílica ativada [129,134]. De acordo com o trabalho de Harding e colaboradores, o carvão ativado derivado de madeira mostrou uma capacidade de adsorção de vapor de água maior do que os materiais de sílica sintetizados neste trabalho, cerca de 80% em peso do peso do material adsorvente para um P/P_0 de cerca de 0,9 [135]. Além disso, ao procurar trabalhos que apresentam cinética de adsorção de vapor de água de materiais de sílica gel em função do tempo para 65% ou 70% de UR, à semelhança deste trabalho, capacidades apenas entre 10% e 45% em peso do peso do adsorvente foram encontrados, dependendo da estrutura mesoporosa das sílicas [136-137]. Wang e colaboradores também mostraram que, quando foi infiltrado sílica ou carvão ativado com CaCl_2 , a capacidade de adsorção de vapor de água aumentou em até 160% em peso a 30°C para 70% de UR [137]. Outros materiais, como compostos deliquescentes, dentre eles CaCl_2 ou CaP possuem alta propriedade de captura de vapor de água, atingindo mais de 200% em peso para condições semelhantes às dos materiais adsorventes aqui preparados [89].

5.1.4.2 Modelagem matemática

Na modelagem matemática, foi utilizada a equação de Lagergren. Nesta etapa, foram realizados os cálculos para avaliar a taxa de adsorção das amostras dos adsorventes de sílica mesoporosas. As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores avaliados, ajustado conforme as Equações (12) e (13), dessa forma, estimou-se os parâmetros k_1 , k_2 , q_1 e q_2 de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, além dos coeficientes de correlação (R^2) obtidos a partir do ajuste linearizado das respectivas curvas com o auxílio da ferramenta Excel (2010).

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção de água das amostras de sílica gelificadas a 60°C – Modelo linearizado

Amostras gelificadas a 60°C	q_e (mg.g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		k_1 (h ⁻¹)	q_1 (mg.g ⁻¹)	R^2	k_2 (x10 ⁻² g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	q_2 (mg.g ⁻¹)	R^2
Metanol	413	0,23 ± 0,01	234 ± 12	0,84	0,27 ± 0,01	417 ± 21	0,99
Etanol	414	0,27 ± 0,01	228 ± 11	0,89	0,25 ± 0,01	435 ± 22	0,99
Isopropanol	525	0,25 ± 0,01	396 ± 20	0,88	0,11 ± 0,005	555 ± 28	0,98
Tert-butanol	578	0,26 ± 0,01	320 ± 16	0,87	0,11 ± 0,005	526 ± 26	0,97
Sílica comercial	362	0,24 ± 0,01	167 ± 8	0,77	0,32 ± 0,01	370 ± 18	0,99

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos de adsorção de água das amostras de sílica gelificadas a 90°C – Modelo linearizado

Amostras gelificadas a 90°C	q_e (mg.g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		k_1 (h ⁻¹)	q_1 (mg.g ⁻¹)	R^2	k_2 (x10 ⁻² g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	q_2 (mg.g ⁻¹)	R^2
Metanol	352	0,25 ± 0,01	147 ± 7	0,82	0,49 ± 0,005	357 ± 18	0,99
Etanol	581	0,29 ± 0,01	262 ± 13	0,76	0,16 ± 0,008	625 ± 31	0,99
Isopropanol	560	0,26 ± 0,01	339 ± 17	0,86	0,14 ± 0,007	588 ± 29	0,98
Tert-butanol	631	0,25 ± 0,01	551 ± 28	0,87	0,06 ± 0,002	714 ± 36	0,96
Sílica comercial	362	0,24 ± 0,01	167 ± 8	0,77	0,32 ± 0,01	370 ± 18	0,99

Como pode ser observado pelas Tabelas 4 e 5, para as duas temperaturas de gelificação (60°C e 90°C) o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou melhores ajustes comparados aos modelos de pseudo-primeira ordem. Conforme já mencionado, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem assume que a etapa determinante da velocidade compreende o mecanismo de interação da água com o adsorvente, sendo dependentes das interações físico-químicas entre o adsorvente-adsorvato [138], o que não seria esperado para essas amostras de adsorventes.

Vale lembrar, que para estes cálculos, o q_e é conhecido e foi escolhido por meio do q_t que foi observado nas curvas de sorção, dos dados experimentais de captura de vapor de água (Figuras 13 e 14), por ter sido o ponto máximo de adsorção e de equilíbrio do processo. Nesse caso, há muitas controvérsias na literatura [104, 139], pois no modelo linearizado, o q_e precisa ser conhecido, porém, em um tempo infinito, o que não é possível de ser observado aqui. Entretanto, devido aos experimentos terem ocorrido em situação controlada, em câmara úmida, e observado o equilíbrio durante mais 1 (um) dia após o sistema ter atingido o equilíbrio, considerou-se que não haveria perturbação no sistema.

Devido à discussão anterior, foram realizados também os cálculos para o encontro dos ajustes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o modelo não-linear, utilizando as Equações (10) e (11), respectivamente, e utilizado o método dos mínimos quadrados, realizado automaticamente pela ferramenta Origin Pro 8.5. Assim, como informado no item 3.3, foram estimados os valores de k_n e q_e , considerando a menor diferença possível, encontrada pelo programa entre q_e e q_t ($[(q_e - q_t)^2]$) (erro quadrático). Dessa forma, foi estimado os parâmetros k_1 , k_2 , q_1 e q_2 de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, além dos coeficientes de correlação (R^2) obtidos a partir do ajuste não-linear. As Tabelas 6 e 7 apresentam estes parâmetros.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos de adsorção de água das amostras de sílica gelificadas a 60°C – Modelo não-linear

Amostras gelificadas a 60°C	q_e (mg.g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		k_1 (h ⁻¹)	q_1 (mg.g ⁻¹)	R^2	k_2 (x10 ⁻² g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	q_2 (mg.g ⁻¹)	R^2
Metanol	413	0,66 ± 0,07	397 ± 12	0,97	0,18 ± 0,04	450 ± 22	0,96
Etanol	414	0,59 ± 0,06	412 ± 12	0,98	0,16 ± 0,04	468 ± 23	0,96
Isopropanol	525	0,36 ± 0,04	529 ± 20	0,97	0,07 ± 0,02	618 ± 39	0,95
Tert-butanol	578	0,39 ± 0,04	488 ± 19	0,97	0,08 ± 0,02	569 ± 40	0,94
Sílica comercial	362	0,64 ± 0,07	362 ± 11	0,98	0,19 ± 0,05	411 ± 23	0,95

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos de adsorção de água das amostras de sílica gelificadas a 90°C – Modelo não-linear

Amostras gelificadas a 90°C	q_e (mg.g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		k_1 (h ⁻¹)	q_1 (mg.g ⁻¹)	R^2	k_2 (x10 ⁻² g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	q_2 (mg.g ⁻¹)	R^2
Metanol	352	0,82 ± 0,1	347 ± 11	0,96	0,3 ± 0,06	385 ± 17	0,95
Etanol	581	0,53 ± 0,06	596 ± 23	0,96	0,09 ± 0,03	679 ± 43	0,94
Isopropanol	560	0,48 ± 0,06	563 ± 22	0,96	0,09 ± 0,02	646 ± 40	0,94
Tert-butanol	631	0,30 ± 0,03	632 ± 25	0,97	0,04 ± 0,01	755 ± 51	0,96
Sílica comercial	362	0,64 ± 0,07	361 ± 11	0,97	0,19 ± 0,05	411 ± 23	0,95

Por meio das Tabelas 6 e 7, observa-se que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste quando comparado ao modelo de pseudo-segunda ordem, baseado no valor de q_t com relação aos q_e , k_n e valor de R^2 . Segundo Toledo e colaboradores [127], o modelo cinético de pseudo-primeira ordem é caracterizado por não compartilhar ou trocar elétrons entre a espécie adsorvida e o adsorvente. Este modelo considera que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios livres, descrevendo um processo de fisissorção.

As amostras com as maiores capacidades de adsorção de água (amostras produzidas com isopropanol e tert-butanol) apresentaram as menores taxas de adsorção (k_1) de acordo com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Esse comportamento pode estar relacionado às menores áreas superficiais específicas obtidas para materiais resultantes de sínteses com esses solventes. Assim, pode-se sugerir que leva mais tempo para preencher a rede de poros desses materiais com água por adsorção capilar.

Sobre a velocidade dos processos de adsorção, o modelo de pseudo-primeira ordem possui uma velocidade mais lenta, uma vez que por ser de primeira ordem apresenta valores menores tanto no início quanto no final do experimento, enquanto que o modelo pseudo-segunda ordem, por ser de segunda ordem, possui valores mais altos no início e assim quando menor, apresenta valores mais baixos de forma mais rápida também.

Os modelos linearizado e o não-linear não podem ter os valores de R^2 comparados, pois calculam e estimam valores de formas diferentes. O modelo linearizado fixa um q_e sugerido (aqui foi fixado um valor deduzido, sem o uso de uma ferramenta) e estimado um k_n , além do y do gráfico gerado para estimação dos valores ser $\ln \frac{q_e - q_t}{q_e}$ e o modelo não-linearizado estima tanto o valor de q_e quanto o valor de k_n , além do y da curva gerada para se obter os parâmetros $\frac{1}{q_e - q_t}$. Dessa forma, é natural que os modelos não-linearizado e linear apresentem valores diferentes.

5.2 MATERIAIS DELIQUESCENTES DE CaP

5.2.1 Caracterização estrutural

As Figuras 15a e 15b exibem os padrões de DRX de amostras de CaP em toda a faixa de 2θ e também de 25 a 55 graus. Os picos de reflexão identificados na Figura 15 estão relacionados a CaHPO_4 (Monetita), Hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), α -TCP (α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (Calcita) de acordo com o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). A Figura 15a evidencia a presença de um amplo halo difuso de cerca de 20 a 60 graus para todos os espectros das amostras. Tal halo poderia sugerir que: i) os materiais estudados são compostos por uma fração significativa de fase amorfa e/ ou ii) a atmosfera úmida pode ter promovido a introdução de água nos materiais. Além disso, quanto menor a relação Ca/P, maior parece ser o volume do halo, o que pode sugerir que materiais com menor relação Ca/P são provavelmente mais amorfos.

Pela Figura 15b, é possível identificar que ambos os materiais com menores razões Ca/P contêm uma única fase cristalina, a Monetita. Ao contrário, a presença de CaHPO_4 é menos perceptível para a relação Ca/P de 1,67, e cristais de HA aparecem na composição desta amostra. A partir da fórmula química do CaHPO_4 , a relação Ca/P esperada para esta fase seria de 1,0 e 1,67 para a fase HA. Dessa forma, é evidente que quanto maior for a razão de Ca/P utilizada durante a etapa de síntese, maior será a fase cristalina. Porém, o fato de as fases cristalinas não corresponderem à relação Ca/P de síntese poderia reforçar a possível presença de fases amorfas na composição dos materiais. Alguns picos de reflexão secundária, que poderiam corresponder às fases α -TCP e Calcita, ambas mais abundantes em Ca do que em Monetita, foram identificadas para a amostra com relação Ca/P de 1,67, podendo sugerir uma leve presença dessas fases no material.

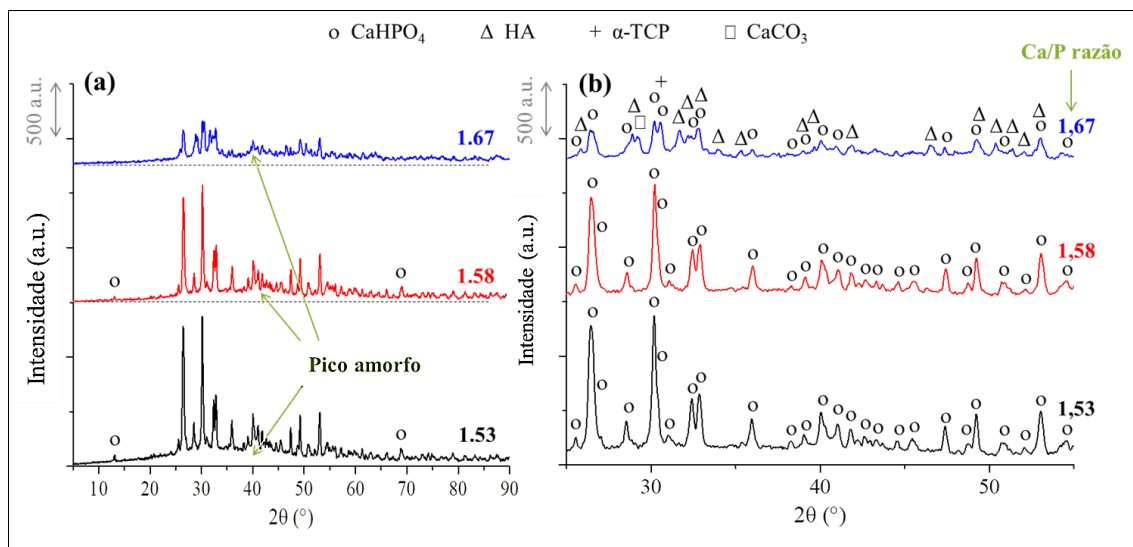


Figura 15 – DRX padrão coletado para os materiais CaP preparados com diferentes razões Ca/P na faixa completa de 2θ (a) e na faixa de 25° a 55° (b)

Os espectros de FTIR coletados para amostras secas e úmidas são mostrados nas Figuras 16a e 16b, respectivamente. As bandas de absorção observadas em 520, 560, 985 e 1030-1130 cm^{-1} foram atribuídas a grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$ [140-142]. As características de 740 a 880 cm^{-1} podem ser devidas a ligações P–O–P [130]. A banda em cerca de 1320 cm^{-1} foi atribuída aos modos de vibração de alongamento assimétrico PO_2 [144]. O duplete em 1450 e 1640 cm^{-1} pode ser relacionado a grupos $(\text{CO}_3)^{2-}$ [142]. As bandas de absorção de cerca de 3.000 a 3.700 cm^{-1} são atribuídas a grupos hidroxila [141, 146-147]. Essas bandas experimentaram um aumento na intensidade ao comparar as amostras úmidas e secas, devido à presença de água nos materiais úmidos. Apesar das alterações observadas nos espectros de FTIR devido à presença de água nas amostras (Figura 16), a estrutura dos materiais preparados pareceu se manter estável após a etapa de captação de água.

Por meio do espectro de FTIR também foi possível observar a ausência de grupos funcionais tóxicos nas amostras, o que pode ser uma indicação de que os materiais preparados sejam atóxicos.

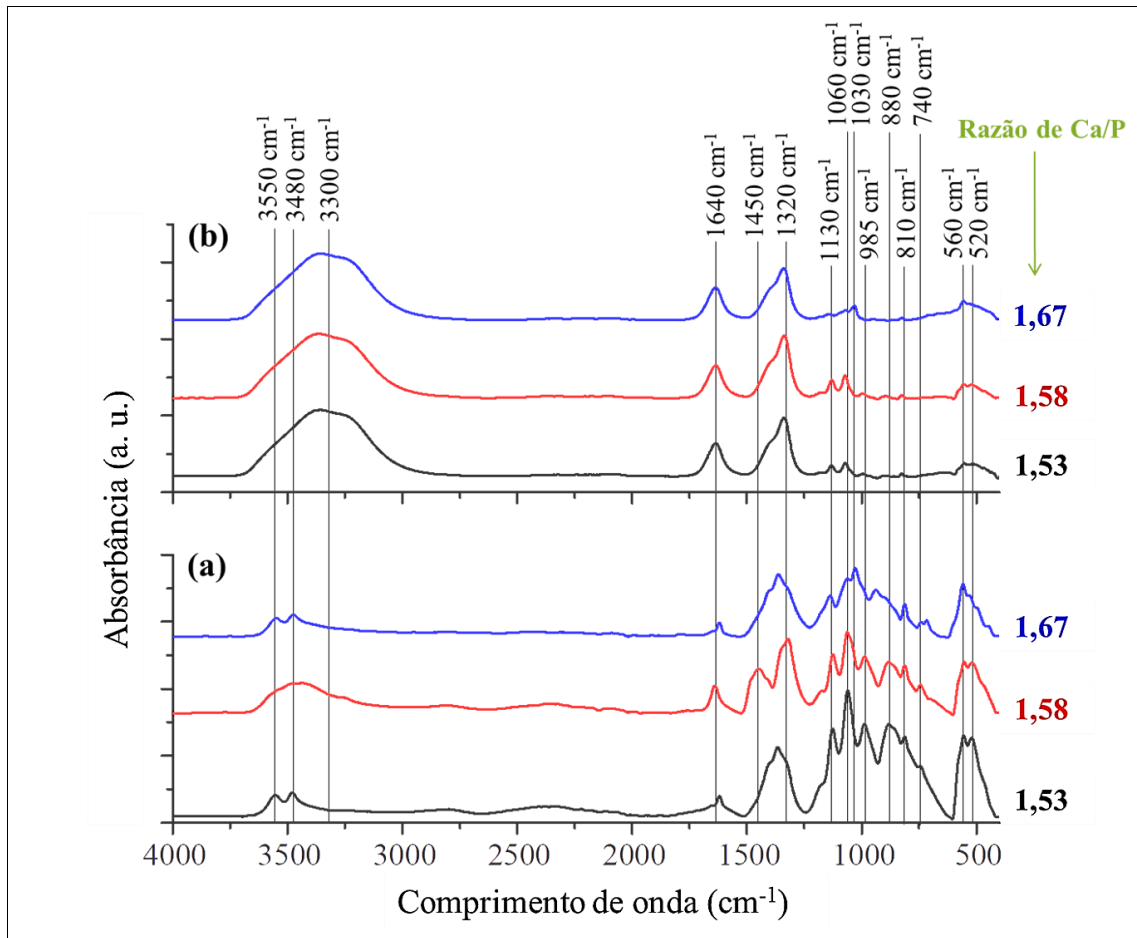


Figura 16 – Espectros FTIR de amostras obtidas com diferentes razões Ca/P nas condições (a) seca e (b) úmida

As Figuras 16a e 17b apresentam as curvas TG e DSC obtidas para as amostras secas preparadas com as diferentes relações Ca/P estudadas neste trabalho. A perda de massa observada em temperaturas de até 150°C deve-se à remoção de água [148-149], que é acompanhada por um pico endotérmico no perfil DSC. O sinal endotérmico a cerca de 200°C pode ser devido à remoção de nitratos [150]. A perda de massa de 400 a 500°C pode estar relacionada à decomposição de resíduos orgânicos, como os precursores de cálcio e fósforo utilizados no processamento sol-gel [149-150]. Além disso, essa perda de massa também pode estar associada à cristalização do β -fosfato tricálcico (β -TCP). Este evento térmico leva a um sinal endotérmico nas curvas DSC. Um pico endotérmico adicional é observado em temperaturas acima de 500°C, o que pode estar associado à formação de hidroxiapatita (HA) [150-151]. Conforme observado na Figura 17b, o pico endotérmico em 400-500°C é menos pronunciado à medida que a relação Ca/P aumenta, enquanto o sinal acima de 500°C torna-se maior quando essa relação aumenta. Houmard *et al.* (2012) [29] investigaram o processo de cristalização de materiais de CaP tratados termicamente em temperaturas de até 1085°C. Eles

relataram que quanto maior a relação Ca/P, maior a concentração de HA e menor a quantidade de β -TCP obtida após a etapa de tratamento térmico desses materiais sintetizados pela técnica sol-gel. Este resultado está de acordo com o comportamento observado na Figura 17b, a qual parece que quanto maior a relação Ca/P, mais pronunciada é a cristalização do HA.

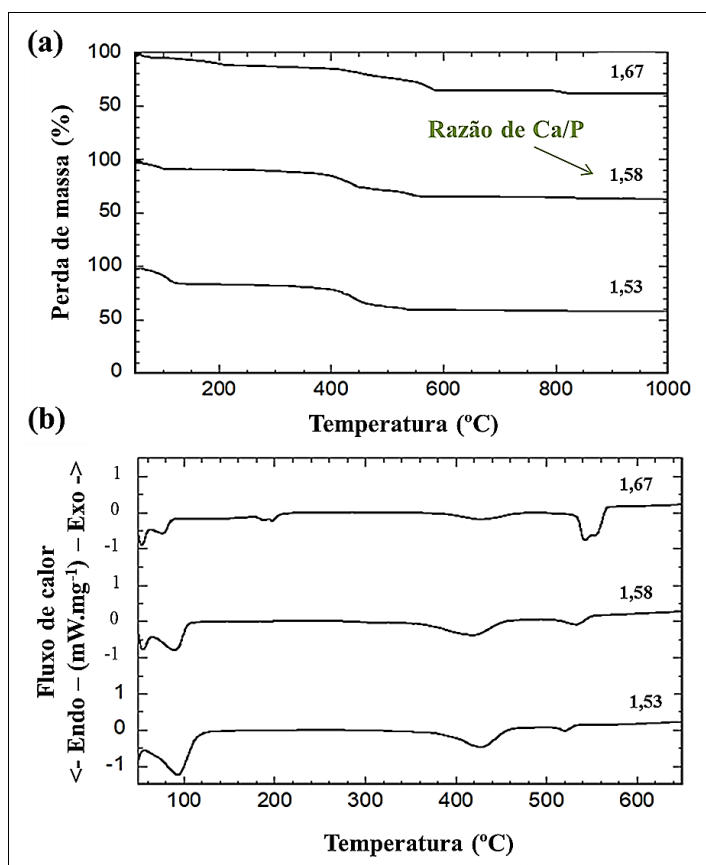


Figura 17 - (a) TG e (b) perfis de DSC das amostras preparadas com diferentes razões Ca/P

A Figura 18 mostra as isotermas de adsorção de N_2 obtidas para as amostras estudadas neste trabalho. Uma alça de histerese atribuída à condensação capilar de nitrogênio nos mesoporos é observada nessas isotermas [34, 152]. A sílica de grau comercial apresentou uma isoterma do tipo IV, onde um platô é alcançado em pressões parciais acima de 0,6. Por outro lado, as amostras de CaP exibiram um aumento contínuo no volume adsorvido de N_2 ao longo da faixa de pressão examinada. Esse aumento contínuo do volume adsorvido revela a presença de macroporos nestes materiais, mas a alça de histerese indica que mesoporos também são observados. Com relação à forma das alças de histerese, observa-se uma alça do tipo H2(b) para a sílica comercial, enquanto uma alça H3 é observada para as amostras de CaP. De acordo com a IUPAC [152], uma alça H2(b) está relacionada ao bloqueio/percolação de poros, enquanto

um laço H3 está presente quando a rede de poros não é preenchida com N₂, revelando a presença de grandes poros nestes materiais.

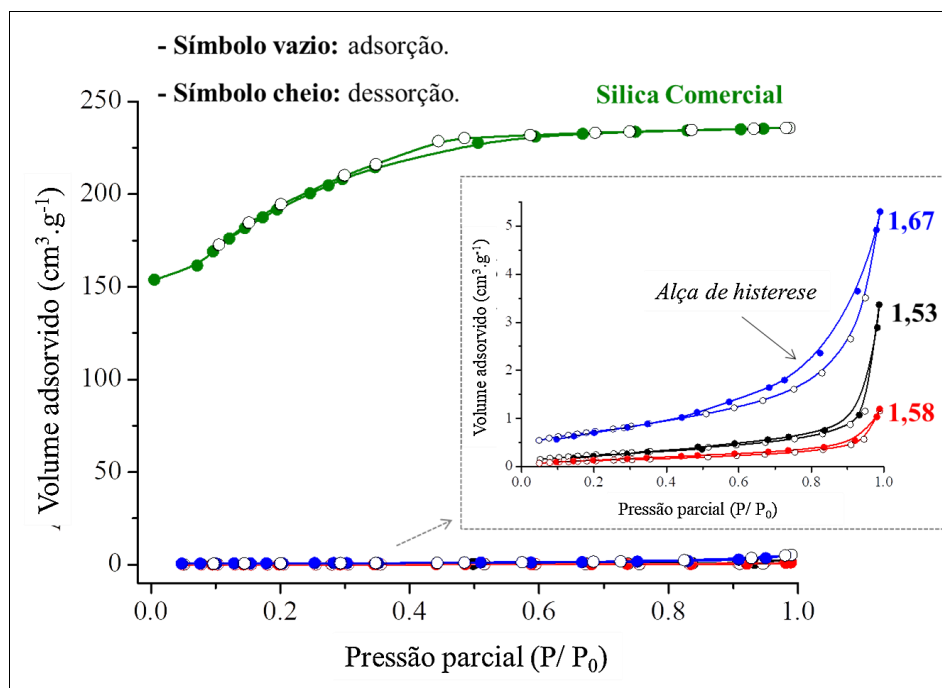


Figura 18 - Isotermas de adsorção de N₂ obtidas para as amostras utilizadas neste estudo

A partir dos dados de adsorção de N₂, foi possível estimar a área superficial específica da sílica comercial ($645 \pm 32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ – área alta), seu volume de mesoporos ($360 \pm 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e tamanho médio dos poros ($2,3 \pm 0,1 \text{ nm}$). Conforme discutido anteriormente, esses resultados estão de acordo com a isoterma de adsorção de N₂ e a alça de histerese exibidas por este material (Figura 18). Uma vez que todas as amostras de CaP têm uma pequena quantidade de N₂ adsorvido, as diferenças na área de superfície específica e volume de poros não foram consideradas significativas. A principal informação a manter aqui é que os materiais de CaP sintetizados neste trabalho quase não possuem mesoporos em suas estruturas. Assim, também é fortemente possível que a adsorção de N₂ nestes testes tenha ocorrido predominantemente entre as partículas trituradas e não dentro de sua estrutura, o que é uma razão adicional para não considerar a variação de tais parâmetros para o CaP estudado neste trabalho.

A Figura 18 mostra micrografias de MEV obtidas para os materiais de CaP preparados. Nestas imagens, são observados aglomerados compostos por partículas densamente compactadas com alguns microns de tamanho. As partículas apresentam uma morfologia irregular com arestas vivas. Correlando os resultados de adsorção de nitrogênio, as partículas aparente ser densas sem evidencia de conter micro ou mesoporos na suas estruturas.

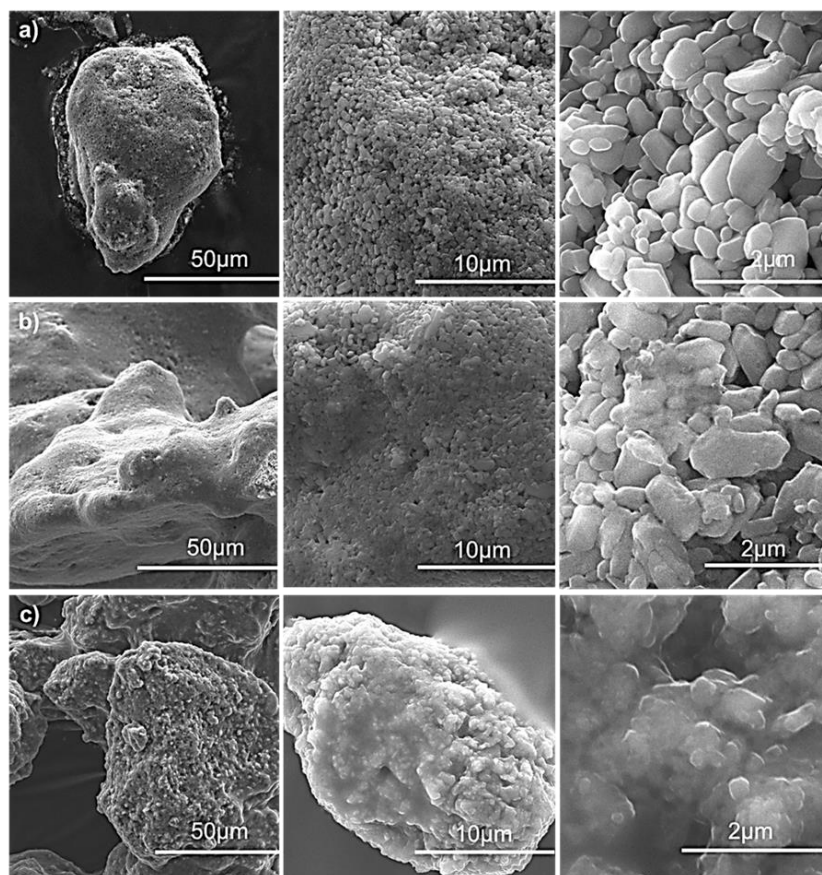


Figura 19 - Micrografias de MEV coletadas para as amostras de CaP preparadas usando razões Ca/P de (a) 1,53, (b) 1,58 e (c) 1,67. As barras de escala exibidas nestas imagens correspondem a 2, 10 e 50 μm

5.2.2 Teste de adsorção e modelagem matemática

5.2.2.1 Teste de adsorção de vapor de água

A Figura 21 apresenta os testes de sorção realizados na câmara climática ajustada para 60% de UR. Três ciclos de adsorção são exibidos nesta Figura, onde a temperatura de teste variou entre 25°C e 45°C. Como mencionado anteriormente, a etapa de dessorção foi realizada aquecendo as amostras a 100°C. Nota-se que as amostras de CaP preparadas neste estudo apresentaram alta capacidade de sorção, atingindo massas de cerca de 350% quando testadas a 25°C. A sílica comercial, por sua vez, apresentou uma capacidade de captura muito menor quando comparada ao material deliquescente. Apesar de suas pequenas porosidades quando comparadas à sílica comercial, os materiais de CaP exibiram uma capacidade muito maior de captura de água. Este resultado sugere que as amostras de CaP sintetizadas neste trabalho não adsorvem água da mesma forma que os adsorventes clássicos vendidos no mercado. De fato, a imagem ilustrada na Figura 20 mostra que as amostras de CaP após capturar água continuam

atraindo água formando um filme aquoso espesso ao redor do material sintetizado. Ao final do processo, as amostras de CaP são completamente submersas em uma solução salina aquosa clara. Tal fenômeno parece indicar que os materiais CaP apresentam comportamento deliquescente conforme já explicado anteriormente. É importante notar que é a primeira vez que materiais CaP, normalmente utilizados para aplicações médicas, são utilizados para captura de água apresentando propriedades deliquescentes. Vale ressaltar que a dessorção foi realizada a 100°C, o que demonstra que a água adsorvida pode ser liberada e o material regenerado utilizando uma temperatura relativamente baixa. Nota-se também que após as etapas de dessorção, a massa das amostras sempre voltava aos seus valores iniciais. Este resultado sugere que não ocorre perda de material durante os sucessivos ciclos de sorção e, como consequência, a amostra pode ser reutilizada várias vezes.

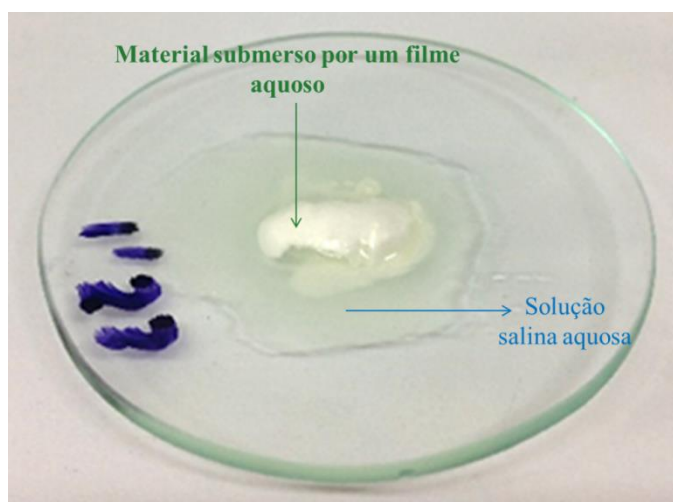


Figura 20 - Fotografia de uma amostra de CaP após a captura de água, onde é possível observar a formação de uma solução salina aquosa ao redor do sólido

Nota-se também que quanto mais baixa a temperatura de teste, mais eficaz é a adsorção de água. A partir da Equação (1) apresentada na seção 3.1.2.2, mostra-se que a deliquescência é favorecida quando a pressão de vapor d'água na atmosfera é aumentada, o que, segundo a Equação (18) de Antoine ($\log\left(\frac{p_s}{p_0}\right) = A - \frac{B}{c+T}$), onde A, B e C são constantes) [153], é observado para temperaturas mais elevadas. Além disso, a UR_0 diminui com o aumento da temperatura devido ao aumento da solubilidade do CaP em água, o que também deve favorecer a deliquescência [154]. O aumento da temperatura eleva a fugacidade da água em solução, facilitando sua transferência de massa para a fase gasosa. Esses argumentos parecem contradizer o comportamento observado na Figura 21, onde a adsorção de água diminuiu com

o aumento da temperatura. No entanto, a deliquescência começa com a adsorção física da água em uma superfície sólida. Está bem estabelecido que esse tipo de adsorção não é favorecido quando a temperatura é aumentada, o que também deve prejudicar o fenômeno de deliquescência [155]. Isso poderia justificar a diminuição da eficácia de sorção das amostras examinadas quando a temperatura de teste aumentou de 25°C para 35°C ou 45°C. O mesmo comportamento é observado para a amostra de sílica comercial, onde não ocorreu deliquescência.

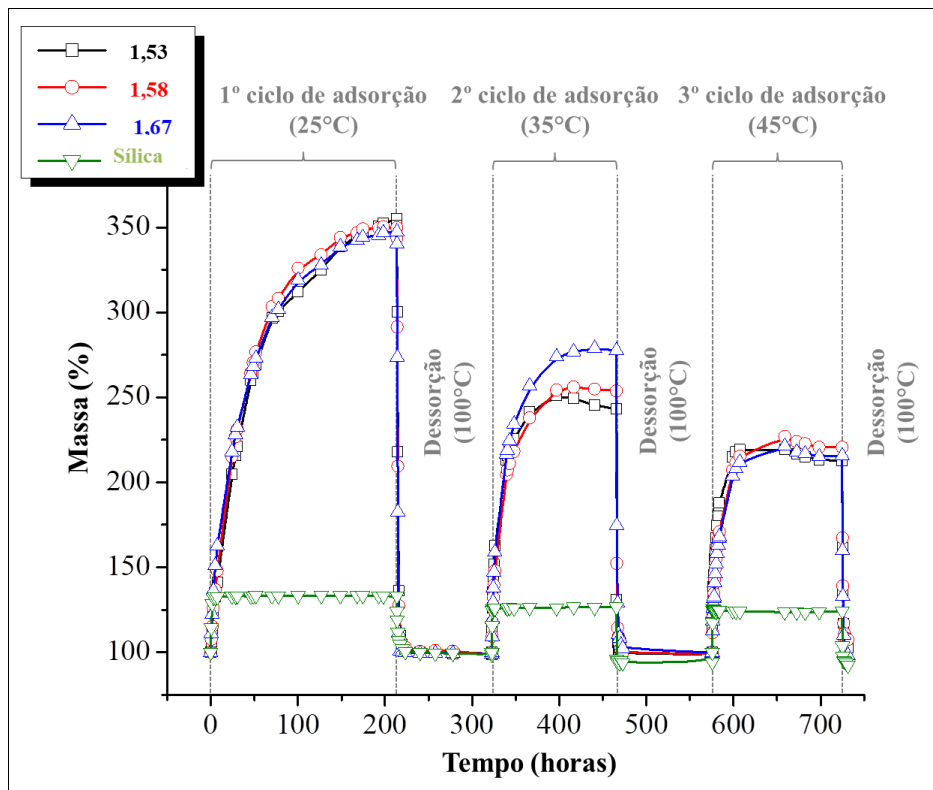


Figura 21 - Testes de sorção de água realizados em uma câmara climática de 60 % de UR. A etapa de dessorção foi realizada aquecendo as amostras a 100°C na mufla. As amostras aqui estudadas são comparadas com um adsorvente de sílica comercial.

O fenômeno da condensação da água também deve ser levado em consideração ao examinar o comportamento da deliquescência. Foi relatado que a fração da superfície sólida coberta por água adsorvida (Φ) é expressa pela Equação (19), onde γ_{SV}^0 e γ_{SV}^α são a tensão superficial da superfície sólida nua e da superfície inteiramente coberta por água, respectivamente. γ_{SV} está relacionado à tensão superficial de uma superfície parcialmente coberta [152]. A presença de água nas superfícies hidrofílicas diminui o γ_{SV} , o que resulta na atração de mais água no sólido. Este fenômeno resulta na formação de uma zona de transição

suave entre uma gota de líquido e o filme líquido adsorvido em tal superfície. Por outro lado, a presença de água nas superfícies hidrofóbicas aumenta o γ_{SV} , inibindo seu umedecimento [151].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^0(1 - \Theta) + \gamma_{SV}^\alpha \Theta \quad (19)$$

5.2.2.2 Modelagem matemática

Para estudar a cinética de deliquescência das diferentes amostras, foi utilizada a equação empírica de Lagergren. Este modelo foi desenvolvido inicialmente para descrever a captura de solutos presentes em uma solução líquida na superfície de amostras sólidas [102]. Dessa forma, por se tratar de um modelo bem conhecido na literatura para tal aplicação, acredita-se que o modelo de Lagergren também possa ser utilizado no estudo das amostras deliquescentes.

A Tabela 8 mostra os valores obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren, pelo método linearizado (Equações (8) e (9)). O valor de q_e foi sugerido e fixado da mesma forma que aconteceu para as amostras adsorventes (item 5.1.4.2), calculadas com o método linearizado. Observa-se que os valores obtidos para R^2 são maiores quando considerado o modelo de pseudo-segunda ordem, revelando que ele se ajustou melhor matematicamente aos testes de adsorção realizados neste estudo. Quando se refere a etapa de adsorção do processo que ocorre na deliquescência, pode se dizer que há uma forte interação entre os materiais examinados e a água. Além disso, nota-se que as capacidades de adsorção no equilíbrio medidas experimentalmente e estimadas a partir do modelo de segunda ordem são geralmente semelhantes, o que reforça que este modelo pode ser utilizado para descrever a adsorção de água nos materiais aqui investigados. A partir da Tabela 8, fica claro que quanto maior a temperatura de teste, menor a quantidade de água captada. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que tanto a adsorção física quanto a condensação da água em superfícies sólidas não são favorecidas quando a temperatura é aumentada. Como a deliquescência começa com a adsorção e continua com a condensação da água, o primeiro processo também é afetado negativamente pelo aumento da temperatura de teste. Pode-se observar também que a cinética de captura aumenta com o aumento da temperatura, o que significa que os valores de equilíbrio são atingidos mais rapidamente. No entanto, menores capacidades de adsorção são obtidas nessas situações.

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos de adsorção de água das amostras deliquescentes de CaP - Modelo linearizado

Amostras	Temperatura (°C)	q _e (mg.g ⁻¹)	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda-ordem		
			k ₁ (×10 ⁻² .h ⁻¹)	q ₁ (mg.g ⁻¹)	R ²	k ₂ (×10 ⁻⁴ g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	q ₂ (mg.g ⁻¹)	R ²
1.53	25	2548	2,0 ± 0,1	2578 ± 129	0,98	0.1 ± 0,005	3007 ± 150	1,00
	35	1512	5,0 ± 0,25	1075 ± 54	0,96	1.7 ± 0,09	1506 ± 75	1,00
	45	1193	20,0 ± 1,0	1197 ± 60	0,93	3.8 ± 0,19	1170 ± 58	1,00
1.58	25	2504	3,0 ± 0,15	2844 ± 142	0,98	0.1 ± 0,005	2918 ± 146	1,00
	35	1560	4,0 ± 0,2	1242 ± 62	0,95	0.8 ± 0,04	1637 ± 82	1,00
	45	1270	7,0 ± 0,35	1065 ± 53	0,99	1.7 ± 0,08	1270 ± 63	1,00
1.67	25	2475	2,0 ± 0,1	2537 ± 127	0,97	0.1 ± 0,005	2767 ± 138	0,99
	35	1789	4,0 ± 0,2	1347 ± 67	0,96	0.7 ± 0,03	1884 ± 94	1,00
	45	1214	8,0 ± 0,4	1030 ± 51	0,99	1.8 ± 0,1	1212 ± 61	1,00
Silica Comercial	25	335	114 ± 6	319 ± 16	0,97	45 ± 2,2	335 ± 17	0,95
	35	267	396 ± 20	280 ± 14	0,94	208 ± 10,4	267 ± 13	0,96
	45	254	509 ± 25	252 ± 13	0,97	315 ± 16	254 ± 13	0,91

O modelo não-linear de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem também foram calculados para os materiais deliquescentes. A Tabela 9 traz os parâmetros estimados pelas Equações (6) e (7).

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos de adsorção de água das amostras deliquescentes de CaP - Modelo não-linearizado

Amostras	Temperatura (°C)	q _e (mg.g ⁻¹)	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda-ordem		
			k _i (×10 ⁻² .h ⁻¹)	q _i (mg.g ⁻¹)	R ²	k ₂ (×10 ⁻⁴ g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	R ²
1.53	25	2548	2,1 ± 0,1	2511 ± 10	1,00	7,2 ± 0,4	3094 ± 0,2	1,00
	35	1512	21,4 ± 1,1	1298 ± 65	0,96	1,4 ± 0,1	1511 ± 75	0,99
	45	1193	22 ± 1,1	1147 ± 57	0,96	2,2 ± 0,1	1282 ± 64	0,99
1.58	25	2504	2,4 ± 0,1	2496 ± 125	1,00	8,72 ± 0,4	3033 ± 152	1,00
	35	1560	8,0 ± 0,4	1472 ± 74	0,97	7,0 ± 0,3	1654 ± 83	0,99
	45	1270	14,5 ± 0,7	1157 ± 58	0,96	1,24 ± 0,1	1339 ± 67	0,98
1.67	25	2475	2,6 ± 0,1	2430 ± 121	0,99	0,1 ± 0,001	2873 ± 144	0,95
	35	1789	7,5 ± 0,4	1703 ± 85	0,96	0,62 ± 0,03	1874 ± 94	0,99
	45	1214	14,2 ± 0,7	1118 ± 56	0,96	1,26 ± 0,1	1294 ± 65	0,98
Silica Comercial	25	335	122 ± 6,1	332 ± 17	0,99	66 ± 3,3	339 ± 17	0,97
	35	267	25561 ± 1278	254 ± 13	0,83	3,0 ± 0,1	268 ± 13	0,97
	45	254	95902 ± 4795	231 ± 11	0,87	174 ± 8,7	306 ± 15	0,99

Nas amostras deliquescentes, tanto para o modelo linearizado quanto para o modelo não linearizado o ajuste foi melhor para os pseudo-segunda ordem. O que pode enfatizar sobre o que já foi discutido anteriormente.

O CaP é reconhecido por sua alta afinidade com a água. Por exemplo, Dördelmann *et al.* (2014) [156] usaram CaP para obter nanopartículas compostas capazes de transportar biomoléculas hidrofílicas e aniônicas, como proteínas e ácidos nucleicos para aplicações de liberação de drogas. Eles observaram que o DNA e o siRNA interagem bem com a superfície das nanopartículas de CaP e atuam tanto como ingrediente ativo farmacêutico quanto como agente estabilizador. Petta *et al.* (2016) [157] prepararam hidrogéis de CaP/hialuronano para administração de drogas. Eles também observaram que as drogas hidrofílicas têm alta afinidade pelo CaP, o que permite sua entrega. No caso de administração de drogas hidrofóbicas, o CaP deve ser modificado quimicamente para melhorar sua afinidade por esses compostos [157]. Park *et al.* (2009) [158] investigaram a osteocondutividade de implantes hidrofílicos de titânio contendo íons fosfato. Foi relatado que a presença de tais íons aumentou muito a osteocondutividade do titânio, o que foi associado ao comportamento hidrofílico do titânio quimicamente modificado.

Como comentário final, vale ressaltar que os materiais de CaP aqui preparados apresentaram alta capacidade de absorção de água devido à sua propriedade de deliquescência, o que é demonstrado pela primeira vez neste estudo [157]. O procedimento de síntese aqui empregado é simples e não requer o uso de reagentes tóxicos como ácidos fortes, bases ou solventes como acetona, o que reforça seu caráter ecológico. É importante ressaltar que, além de possuir alta capacidade de captação de água, o CaP não é prejudicial à saúde humana, comparado com outros materiais deliquescentes. Em geral, os materiais deliquescentes podem dar origem a soluções ácidas na captação de água, o que pode levar à corrosão de equipamentos e outros aparelhos vulneráveis a esse ataque químico. Esses são aspectos relevantes que devem ser levados em consideração ao selecionar o material deliquescente a ser utilizado em diferentes aplicações industriais.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram sintetizados e estudados dois novos materiais com alta propriedade de captação de água sintetizados por meio do método sol-gel, sendo eles: materiais adsorventes de sílica mesoporosa e materiais deliquescentes de fosfato de cálcio. Os materiais aqui fabricados foram caracterizados e testados. Foi demonstrado que ambos possuem capacidade de sorção de água maior do que uma amostra de sílica comercial comumente usada.

Com relação aos materiais adsorventes mesoporosos foi obtido com sucesso amostras de sílica sintetizadas pelo método sol-gel com quatro álcoois diferentes (metanol, etanol, isopropanol e tert-butanol) e gelificadas a 60°C e 90°C, sem o uso de catalisadores. Foi demonstrado que o uso de um solvente alcoólico com maior massa molecular levou a uma estrutura de sílica com poros maiores e conseqüentemente, maior volume específico de poro. Este comportamento foi mais significativo quando a temperatura de gelificação foi aumentada de 60°C para 90°C. Tais modificações estruturais dos adsorventes de sílica poderiam favorecer a capacidade de adsorção de água dos materiais sintetizados, mas com uma ligeira diminuição da cinética de adsorção como evidenciado pelos resultados da modelagem. Como consequência, a amostra com maior capacidade de adsorção de água foi preparada com tert-butanol e gelificada a 90°C, que apresentou uma capacidade de adsorção de água cerca de duas vezes maior que a da sílica comercial. Assim, sugere-se que tanto o tipo de solvente, que possui características físico-químicas diferentes, quanto a temperatura de gelificação podem influenciar na síntese de forma a obter uma estrutura mais adequada quando se deseja alcançar maior capacidade de adsorção de água.

Sobre a segunda parte do trabalho, foi possível obter com sucesso os materiais de CaP com propriedades deliquescentes promissoras. Demonstrou-se que o CaP tem uma capacidade de adsorção de água maior do que uma amostra de sílica comercial comumente usada como adsorvente de água, apesar da baixa área superficial e volume de poros exibidos pelo CaP. Os materiais de CaP atingiram em torno de 350% a mais de sua massa quando testados a 25°C em câmara climática mantida a 60% de UR, enquanto a amostra de sílica atingiu cerca de 140% a mais de sua massa. O aumento da temperatura de ensaio de 25°C para 35°C ou 45°C diminuiu esses valores, provavelmente porque a adsorção e a condensação foram prejudicadas nessas temperaturas. Foi demonstrado por DRX que os materiais aqui preparados são provavelmente compostos por uma importante fração de uma fase amorfa e cristais de monetita. As caracterizações por FTIR sugeriram

que as amostras mantiveram sua integridade estrutural mesmo após adsorção de água, o que explica sua utilização por ciclos sucessivos sem perda de material. Os espectros de FTIR também demonstraram ausência de grupos funcionais tóxicos, o que confirma a toxicidade dos materiais aqui propostos. Isso somado a não terem sido utilizados agentes ácidos nas formulações leva a produtos sustentáveis, uma vez que podem ser regenerados, não sendo necessário o seu descarte e este quando feito, poder ser realizada sem degradar o ambiente.

Este estudo traz uma abordagem alternativa aos relatados em diversos trabalhos, onde são utilizados procedimentos complexos e multi-etapas para obtenção de adsorventes para diferentes aplicações. Além disso, as amostras tanto de adsorventes quanto de deliquescentes foram preparadas aqui sem adição de catalisadores ácidos ou básicos. A ausência desses reagentes representa uma vantagem importante em termos de segurança e sustentabilidade ambiental, além de reforçar a simplicidade e novidade da rota de processamento proposta neste trabalho.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora tenha sido possível observar que os materiais desenvolvidos neste trabalho foram aptos para captura de água, alguns pontos ainda poderiam ser analisados em trabalhos futuros para melhorar o processo como um todo, tais como:

- Usar os materiais adsorventes em aplicações industriais reais usando, leito fixo ou leito fluidizado e realizar testes de adsorção de vapor de água em materiais produzidos com temperatura de gelificação maiores, como por exemplo, 120°C usando reator de tipo autoclave. Seria interessante para averiguar se com esta temperatura seria possível obter poros maiores e assim maior captura de água;
- Aplicar os materiais aqui produzidos de CaP em operação de desumidificação real, para condicionamento do ar e purificação de gases e realizar uma comparação dos materiais de CaP com outros materiais deliquescentes do mercado, uma vez que o material foi comparado com a sílica comercial e esta não apresenta funcionalidade deliquescente;
- Misturar os materiais de CaP com outros materiais deliquescentes afim de estudar os efeitos de uma possível sinergia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FARRUSSENG, D., Metal-organic frameworks: Applications from catalysis to gas storage. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [2] CANIVET, J., FATEEVA, A., GUO, Y., COASNE, B., FARRUSSENG, D., Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications. *Chemical Society Reviews*, 43:5594–5617, 2014. <https://doi.org/10.1039/c4cs00078a>.
- [3] FURUKAWA, H., GÁNDARA, F., ZHANG, Y-B, *et al.*, Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. *Journal American Chemical Society*, 136:4369–4381, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja500330a>.
- [4] KOHL, A. L., NIELSEN, R. B., Gas Purification, Gulf Publishing Co., Houston, 1997.
- [5] SIRCAR, S., RAO, M. B., GOLDEN, T. C., Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. *Surface Science and Catalysis*, 99:3-926, 1996.
- [6] RESENDE, S. F., Síntese de materiais compósitos TiO₂-SiO₂ via sol gel para adsorção de água. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- [7] MAUER, L. J., TAYLOR, L. S., Water-solids interactions: Deliquescence. *Annu Rev Food Sci Technol* 1:41–63, 2010. <https://doi.org/10.1146/annurev.food.080708.100915>.
- [8] KIM, M. B., RYU, Y. K., LEE, C. H., Adsorption Equilibria of Water Vapor on Activated Carbon and DAY Zeolite. *Journal Chemical Engineering Data*, 50:951-955, 2005. <https://doi.org/10.1021/je0495684>.
- [9] NASSAR, J. E.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L., Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 27-31, São Paulo, Jan./Feb. 2002.
- [10] ESTELLA, J., ECHEVERRÍA, J. C., LAGUNA, M., GARRIDO, J. J., Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 102:274–282, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.007>
- [11] YAMABE, S., OKUMOTO, S., PADMANABHAN, R., Sol–Gel Reactions: Theory. *Materials Science and Materials Engineering*, 1-8, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03765-6>.
- [12] MARQUES, C. F., OLHERO, S., ABRANTES, J. C. C., *et al.*, Biocompatibility and antimicrobial activity of biphasic calcium phosphate powders doped with metal ions for regenerative medicine. *Ceramics International*, 43:15719–15728, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.133>.
- [13] DAWOOD, A-E, MANTON, D-J, PARASHOS, P., *et al.*, Biocompatibility and osteogenic/calcification potential of casein phosphopeptide-amorphous calcium

phosphate fluoride. *Journal Endodontics*, 44:452–457, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.joen.2017.11.005>.

[14] ZHAO, M., DAI, Y., LI, X., *et al.*, Evaluation of long-term biocompatibility and osteogenic differentiation of graphene nanosheet doped calcium phosphate-chitosan AZ91D composites. *Materials Science and Engineering C*, 90:365–378, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.082>.

[15] CHEN, X., WRIGHT, J. V., CONCA, J-L, PEURRUNG, L-M, Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite. *Water Air Soil Pollut* 98:57–78, 1997. <https://doi.org/10.1023/A:1026425931811>.

[16] OZAWA, M., SATAKE, K., SUZUKI, S., Removal of aqueous manganese using fish bone hydroxyapatite. *Journal Materials Science Letters*, 22:1363–1364, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1025795529901>.

[17] PLEC, I., DIMOVIC, S., MITRIC, M., Removal of Co²⁺ from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Water Research*, 40:2267–2274, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.031>.

[18] XU, H., YANG, L., WANG, P., YU, L., PENG M., Removal mechanism of aqueous lead by a novel eco-material: Carbonate hydroxyapatite. *Journal Materials Science Technology*, 23:417, 2007.

[29] HOUMARD, M., FU, Q., SAIZ, E., TOMSIA, A. P., Sol-gel method to fabricate CaP scaffolds by robocasting for tissue engineering. *Journal of Materials Science: Materials Medicine*, 23: 921-930, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4561-2>.

[20] BARRACLOUGH, P., HALL, P., The adsorption of water vapor by lithium fluoride sodium fluoride and sodium chloride. *Surface Science*, 46:393–417, 1974. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(74\)90316-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90316-1).

[21] ALLEN, S.; KOUMANOVA, B., Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40:175–192, 2005.

[22] ALVES, C. G. R., Degradação de compostos orgânicos voláteis usando catalisador SBA-15 contendo titânio. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

[23] AYERST, G., Determination of water activity of some hygroscopic food materials by a dew-point method. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 16:71–78, 1965. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740160202>.

[24] BANERJEE, S., DIONYSIOU, D. D., PILLAI, S. C., Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental.*, 176–177:396–428, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>.

- [25] THOMÉ A., Reciclagem Química de Resíduos de Sílica, Vidro, Alumínio e Pilhas Para Produção de Sílicas Mesoporosas Impregnadas com Metais Aplicadas na Síntese Verde de 1,4-Dihidropiridinas. 108 f. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2022.
- [26] MOTA, T. L., OLIVEIRA, A. P. M., NUNES, E. H. M., HOUMARD, M., Simple process for preparing mesoporous sol-gel silica adsorbents with high water adsorption capacities. *Microporous and Mesoporous Materials*, 253: 177-182, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.010>.
- [27] NASCIMENTO, L. T., Filmes anti-refletores de sílica preparados pelo processo sol-gel, 128 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- [28] COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.
- [29] CRINI, G., Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30:38-70, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>.
- [30] DABROWSKI, A., Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93:135-224, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- [31] GURGEL, L. V. A., Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.
- [32] MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1996, 186 p.
- [33] GUPTA, V.K.; KUMAR, R.; NAYAK, A.; SALEH, T. A.; BARAKAT, M. A., Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. *Advances In Colloid And Interface Science*, 193-194:24-34, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.003>.
- [34] SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems: with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 54:2201-2218, 1982. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>.
- [35] CLAUDINO, A., Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.
- [36] GOMES, K. K. P., Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção. 124 f. Tese (Doutorado em

Engenharia Química) - Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

[37] THOMAS, W. J., CRITTENDEN, B., Adsorption Technology & Design, Elsevier, Oxford, 1998.

[38] SHAW, D. J., Introduction to Colloid & surface chemistry, Elsevier Science, Oxford, 1992.

[39] GANDHIDASAN, P., AL-FARAYEDHI, A. A., AL-MUBARAK, A. A., Energy, v. 26 pp. 855, 2001.

[40] Petroleum Extension Service. Field handling of natural gas, The University of Texas at Austin, 1972.

[41] MOKHATAB, S., POE, W. A., SPEIGHT, J. G., Handbook of Natural Gas Transmission and Processing, Elsevier, Oxford, 2006.

[42] DAIMINGER, U., LIND, W., World Refining, v. 14, pp. 32, 2004.

[43] CAMPBELL, J. M., Gas Conditioning and Processing, Campbell Petroleum Series, Norman, OK, 1992.

[44] MASCARENHAS, A. J. S., OLIVEIRA, E. C., Pastore, H. I., Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Edição especial – Maio 2001.

[45] EZZAT, M., AMER, H., NASHED, A. W., *Alexandria Engineering Journal*, v. 50, pp. 431, 2011.

[46] RANJANI, S., MING, S., EDWARD, F., JAMES, P., DUANE, H., Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon, *National Energy Technology Laboratory*, USA, 2005.

[47] YAMAMOTOA, T., KIMB, Y. H., KIMB, B. C., ENDOA, A., N., Thongprachana, T. Ohmoria, *Chemical Engineering Journal*, 181, pp. 443, 2012.

[48] CALLISTER, W. D., Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 817p.

[49] ESTELLA, J., ECHEVERRÍA, J. C., LAGUNA, M., GARRIDO, J. J., Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 102:274–282, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.007>.

[50] KOHL, A. L., NIELSEN, R. B., Gas Purification, Gulf Publishing Co., Houston, 1997.

- [51] YEO, T. H. C., TAN, I. A. W., ABDULLAH, M. O., Renewable and Sustainable, *Energy Reviews*, v. 16, pp. 3355, 2012.
- [52] KLIER, K., SHEN, J-H., ZETTLEMOYER, A-C., Water on silica and silicate surfaces. I. Partially hydrophobic silica. *The Journal Physical Chemistry*, 77: 1458-1465, 1973. <https://doi.org/10.1021/j100630a026>.
- [53] YAMASHITA, K., DAIGUJI, H., Molecular Simulations of Water Adsorbed on Mesoporous Silica Thin Films. *The Journal Physical Chemistry*, 117: 2084-2095, 2013. <https://doi.org/10.1021/jp312804c>.
- [54] TAKEI, T., YAMAZAKI, A., WATANABE, T., CHIKAZAWA, M., Water Adsorption Properties on Porous Silica Glass Surface Modified by Trimethylsilyl Groups. *Journal of Colloid and Interface Science*, 188: 409-414, 1997. <https://doi.org/10.1021/j100819a006>.
- [55] CHAVES, M. R. M., Preparação de Sílica Organofuncionalizada a Partir de Casca de Arroz, Com Capacidade Adsorvente de Íons Metálicos, 120 f. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [56] HENCH, L.L., VASCONCELOS, W., Gel-silica Science. *Annual Review Materials Science*, 20:269-298, 1990. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.20.080190.00141>.
- [57] WIRANWETCHAYAN, O., PROMNOPAS S., THONGTEM, T., CHAIPANICH, A., THONGTEM, S., Effect of alcohol solvents on TiO₂ films prepared by sol-gel method. *Surface and Coatings Technology*, 326: 310-315, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.068>.
- [58] ISMWAR, S., MALFAIT, W. J., BALOG, S., WINNEFELD, F., LATTUADA, M., KOEBEL, M., Effect of aging on silica aerogel properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241: 293-302, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.037>.
- [59] BECKER P. S., KRAUSE, M. C., Patente: Deliquescent desiccant gas dryer and method. Wattsburg, 1-6, 1971.
- [60] FERNANDEZ, V., SOTIROPOULOS, T., BROWN, P., Adubação foliar: fundamentos científicos e técnicas de campo. São Paulo: Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal (Abisolo), 2015.
- [61] BURKHARDT, J., Hygroscopic particles on leaf surfaces: Nutrients or desiccants? *Ecological Monographs*, 80:369-399, 2010. <https://doi.org/10.1890/09-1988.1>.
- [62] ESPINOSA, R. M., FRANKE, L. DECKELMANN, G. Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence. *Construction and Building Materials*, 22:1758-1773, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.05.005>.
- [63] TERESHCHENKO, A. G, Deliquescence: Hygroscopicity of water-soluble crystalline solids. *Journal Pharmaceutical Sciences*, 104:3639-3652, 2005. <https://doi.org/10.1002/jps.24589>.

- [64] THIEL, P. A., MADEY, T. E., The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects. *Surface Science Reports*, 7:211–385, 1987. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(87\)90001-X](https://doi.org/10.1016/0167-5729(87)90001-X).
- [65] SALAMEH, A. K., MAUER, L. J., TAYLOR, L. S., Deliquescence lowering in food ingredient mixtures. *Journal Food Science*, 71:E10–E16, 2006. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.tb12392.x>.
- [66] REPORTS, S. S., HENDERSON, M., NORTHWEST, P., The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects revisited. *Surface Science Reports*, 46:1–308, 2016. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(01\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00020-6).
- [67] VAN CAMPEN, L., AMIDON, G. L., ZOGRAFI, G., Moisture sorption kinetics for water-soluble substances. I: Theoretical considerations of heat transport control. *Journal Pharmaceutical Sciences*, 72:1381–1388, 1983a. <https://doi.org/10.1002/jps.2600721204>.
- [68] KORETSKY, M. D., Engenharia e termodinâmica Química, 2^aed., 2003.
- [69] FERNANDES, F. M. S. S., Potencial Químico, Fugacidade e Atividade. *Revista Ciências Elementar*, volume 5, 2017. doi.org/10.24927/rce2017.053.
- [70] ZOGRAFI, G. States of water associated with solids. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 14:1905–1926, 2008. doi.org/10.3109/03639048809151997.
- [71] ZOGRAFI, G., HANCOCK, B. C. Water-Solid Interactions in Pharmaceutical Systems. Tokyo, JA. New York: Elsevier, 1994.
- [72] KONTNY, M. J., ZOGRAFI, G. Moisture sorption kinetics for water-soluble substances IV: studies with mixtures of solids. *Journal Pharmaceutical Sciences*, 74:124–27, 1985. <https://doi.org/10.1002/jps.2600740204>.
- [73] VAN CAMPEN, L., ZOGRAFI, G., CARSTENSEN, J.T. An approach to the evaluation of hygroscopicity for pharmaceutical solids. *International Journal of Pharmaceutics*, 5, 1–18, 1980. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(80\)90045-9](https://doi.org/10.1016/0378-5173(80)90045-9).
- [74] NORRISH, R. S. An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. *Journal Food Technology*, 1: 25–39, 1966. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1966.tb01027.x>.
- [75] ROSS, K. D., Estimation of water activity in intermediate moisture foods. *Food Technology*, 29:24–34, 1975.
- [76] SLOAN, A. E., LABUZA, T. P. Prediction of water activity lowering ability of food humectants at high aw. *Food Technology*, 41:532–35, 1976. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1976.tb00664.x>.

- [77] VEGA-MERCADO, H., BARBOSA-CANOVAS, G. V. Prediction of water activity in food systems. A review on theoretical models. *Revista Espanhola de Ciencia Tecnologia de Alimentos*, 34: 368–88, 1994.
- [78] YANG, L. T., PABALAN, R. T., BROWNING, L., Experimental determination of the deliquescence relative humidity and conductivity of multicomponent salt mixtures. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXV*, ed. BP McGrail, GA Cragnolino, MRS. Symp. Proc. 713. Warrendale, PA, 2002, p. 135-42.
- [79] CZICZO, D. J., ABBATT, J. P. D., Infrared observations of the response of NaCl, MgCl₂, NH₄HSO₄, and NH₄NO₃ aerosols to changes in relative humidity from 298 to 238 K. *Journal Physical Chemistry A.*, 104:38–47, 2000. <https://doi.org/10.1021/JP9931408>.
- [80] ONASCH, T. B., SIEFERT, R. L., BROOKS, S. D., PRENNI, A. J., MURRAY, B., WILSON, M. A., TOLBERT M. A., Infrared spectroscopic study of the deliquescence and efflorescence of ammonium sulfate aerosol as a function of temperature. *Journal Geophysical Research-Atmos*, v 104 n° D17, p. 21,317–21, 326, 1999.
- [81] CZICZO DJ, NOWAK JB, HU JH, ABBATT JPD. Infrared spectroscopy of model tropospheric aerosols as a function of relative humidity: observation of deliquescence and crystallization. *Journal Geophysical Research-Atmos*, 102:18843–18850, 1997. <https://doi.org/10.1029/97JD01361>.
- [82] FOSTER, M. C., EWING, G. E. Adsorption of water on the NaCl (001) surface. II. An infrared study at ambient temperatures. *The Journal Chemical Physics*, 112:6817–26, 2000. <https://doi.org/10.1063/1.481256>.
- [83] BROOKS, S. D., GARLAND, R. M., WISE, M. E., PRENNI, A. J., CUSHING, M., HEWITT, E., TOLBERT, M. A., Phase changes in internally mixed maleic acid/ammonium sulfate aerosols. *Journal Geophysical Research*, 108:21–23, 2003. <https://doi.org/10.1029/2002JD003204>.
- [84] LIU, Y., LASKIN, A., Hygroscopic properties of CH₃SO₃Na, CH₃SO₃NH₄, (CH₃SO₃)₂Mg, and (CH₃SO₃)₂Ca particles studied by micro-FTIR spectroscopy. *Journal Physical. Chemical A*, 113:15, 31–38, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp8079149>
- [85] VAN CAMPEN, L., AMIDON, G. L., ZOGRAFI, G. Moisture sorption kinetics for water-soluble substances. II: Experimental verification of heat transport control. *Journal Pharmaceutical Sciences*, 72:1388–1393, 1983b. <https://doi:10.1002/jps.2600721205>.
- [86] VAN CAMPEN, L., AMIDON, G. L., ZOGRAFI, G. Moisture sorption kinetics for water-soluble substances. III: Theoretical and experimental studies in air. *Journal Pharmaceutical Sciences*, 72:1394–1398, 1983c. <https://doi.org/10.1002/jps.2600721206>.
- [87] ELIAZ, N., METOKI, N., Calcium Phosphate Bioceramics: A Review of Their History, Structure, Properties, Coating Technologies and Biomedical Applications. *Materials*, 10(4), 334, 2017. doi:10.3390/ma10040334.

- [88] SMIČKLAŠ, I., DIMOVIČ, S., PLEČAŠ, I., MITRIČ, M., Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Water Reserch* 40:2267–2274, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.031>.
- [89] FONSECA, R. L. M., GONÇALVES, B. S., BALARINI, J. C., NUNES, E. H. M., HOUMARD, M., Deliquecent behavior of calcium phosphate materials synthesized by sol-gel technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 97: 404-413, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05425-6>.
- [90] MAO, W., GUO, J., YANG, W., WANG, C., HE, J., CHEN, J., Synthesis of high-quality near-infrared-emitting CdTeS alloyed quantum dots via the hydrothermal method. *Nanotechnology*, 18: 485611, 2007. <https://10.1088/0957-4484/18/48/485611>.
- [91] RAHMAN, I. A.; VEJAYAKUMARAN, P.; SIPAUT, C. S.; ISMAIL, J.; CHEE, C. K. Sizedependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 114: 328–332, 2009, <https://10.1016/j.matchemphys.2008.09>.
- [92] OKUMOTO, S., YAMABE, S., PADMANABHAN E. R., Sol–Gel Reactions: Theory. *Materials Science and Materials Engineering*, 1-8, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03765-6>.
- [93] PALHARES, H. G., Otimização das propriedades fotocatalíticas de nanocompósitos $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ sintetizados por tecnologia sol-gel e processo hidrotermal. 2019, 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.
- [94] WANG, J., SHAW, L. L., Synthesis of high purity hydroxyapatite nanopowder via sol–gel combustion process. *Journal Materielas Science: Materials in Medicine* 20:1223–1227, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3685-x>.
- [95] FERNÁNDEZ-PACHECO, R., MARQUINA, C., GUPTA, R., KUMAR, A. Bioactive materials for biomedical applications using sol – gel technology. *Biomed Matereials*, 3:034005, 2008. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/3/3/034005>.
- [96] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W., Sol-gel Science. Academic Press, Londres, p. 907. 1990.
- [97] ALLAFAYA, A. A. S., KUBOTA, L. T., A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Quimica Nova*, 25:835-841, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000500020>.
- [98] KONDRATIEV, V. I., Processing and characterization of transparent electrode materials. 2017. 62 F. Tese (Doutorado em Filosofia em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Tartu, Tartu, 2017.
- [99] WANG, Z-M., LIN, Y. S., Sol-gel-Derived Alumina-Supported Copper Oxide Sorbent for Flue Gas Desulfurization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37:4675-4681, 1998. <https://doi.org/10.1021/ie980343u>.

- [100] TINGHONG, H., JIAN, M., XIAODONG, Z. MINGJING, T., STM and STS investigation of Ce-doped TiO₂ nanoparticles. *Rare Metals*, 25:331-336, 2006. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(06\)60063-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(06)60063-6).
- [101] MOTA, T. L. R., GOMES, A-L. PALHARES, H. G., NUNES, E-H. M., HOUMARD, M., Influence of the synthesis parameters on the mesoporous structure and adsorption behavior of silica xerogel fabricated by sol-gel technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 92: 681-694, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05131-y>.
- [102] LAGERGREN, S., About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39, 1898.
- [103] HO, Y.S., Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59:171–177, 2004. doi:10.1023/b:scie.0000013305.994.
- [104] MOUSSOUT, H., AHLAFI, H., AAZZA, M., MAGHAT, H., Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science*, 4: 244-254, 2018.
- [105] HSIA, TIEN. C., *System Identification*, D. C. Heath and Company, Estados Unidos, 1977.
- [106] BRANDOLT, H. G., Simulação de escoamento em dutos por caracterização de eventos. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- [107] HOUMARD, M. NUNES, E. H. M., VASCONCELOS, D. C. L., BERTHOMÉ, G. JOUD, J-C., LANGLET, M., VASCONCELOS, W. L., Correlation between sol-gel reactivity and wettability of silica films deposited on stainless steel. *Applied Surface Science*, v. 289, p. 218-223, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.137>.
- [108] INNOCENZI, P., FALCARO, P., GROSSO, D., BABONNEAU, F., Order – Disorder Transitions and Evolution of Silica Structure in Self-Assembled Mesostructured Silica Films Studied through FTIR Spectroscopy. *Journal Physics Chemical B*, 107:4711-4717, 2003. <https://doi.org/10.1021/jp026609z>.
- [109] ROMÁN, J., PADILLA, S., VALLET-REGÍ, M., Sol-Gel Gasses as precursors of Bioactive Glass Ceramics. *Chemistry of Materials*, 15: 798-806, 2003. <https://doi.org/10.1021/cm011165p>.
- [110] JUNG, H. Y., GUPTA, R. K., OH, E. O., KIM, Y., H., WHANG, C.M., Vibrational spectroscopic studies of sol-gel derived physical and chemical bonded ORMOSILs. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351: 372-379, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.004>.

- [111] YOSHINO, H., KAMIYA, K., NASU, H., IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO₂ gels in the early stage of conversion to glasses. *Journal Non-Crystalline Solids*, 126: 68-78, 1990. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)91024-L](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)91024-L).
- [112] TAYLOR, D. J., FABES, B. D., Laser processing of sol-gel coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147: 457-462, 1992. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80658-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80658-1).
- [113] YU, M., JAMBHRUNKAR, S., THORN, P., CHEN, J., GU, W., YU, C., Hyaluronic acid modified mesoporous silica nanoparticles for targeted drug delivery to CD44-overexpressing cancer cells. *Nanoscale*, 5: 178-183, 2013. <https://doi.org/10.1039/c2nr32145a>.
- [114] ALMEIDA, R. M., PANTANO, C. G., Structural investigation of silica gel films by infrared. *Journal of Applied Physics*, 68: 4225-4232 1990. <https://doi.org/10.1063/1.346213>.
- [115] SING, K. S. W., Reporting physisorption data for gas/ solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 57: 603-619, 1985. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [116] ISWAR, S., MALFAIT, W. J., BALOG, S., WINNEFELD, F., LATTUADA, M., KOEBEL, M., Effect of aging on silica aerogel properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241: 293-302, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.037>.
- [117] SING, K. S. W., Physisorption of Nitrogen by Poreous Materials. *Journal Porous Materials*, 2: 5-8, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF00486564>.
- [118] LIM, J., HA, S-W, LEE, J-K., Precise Size-control of Silica Nanoparticles via Alkoxy Exchange Equilibrium of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) in the Mixed Alcohol Solution. *Bull. Korean Chemical Society*, 33: 1067-1070, 2012. <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.3.1067>.
- [119] HRISTOV, D. R., MAHON, E., DAWSON, K. A., Controlling aqueous silica nanoparticle synthesis in the 10-100 nm range. *Journal Chemical Communications*, 2015. <https://10.1039/c5cc06598d>.
- [120] WINKLER, R., RÉ, E., ARRACHART, G., PELLET-ROSTAIN, S., Impact of Solvent Structuring in Water/ ter-butal Mixture on the Assembly of Silica Nanoparticles to Aerogels. *Langmuir*, American Chemical Society, 35: 7905-7915, 2019. <https://hal.umontpellier.fr/hal-02161599>.
- [121] WILLIAMS, R., Compilation of pKa values, Available in: https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka/pka_data/pka-compilation-williams.pdf, Accessed in 02/13/2022, 09:18 am.
- [122] BETHESDA (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information, 2004. PubChem [Internet]. Available

in: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methanol>. Accessed in 02/13/2022, 09:00 am.

[123] EVANS, D., RIPIN, D. H., Compilation of pKa values. 2005 Available in: https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka/pka_data/evans_pKa_table.pdf, Accessed in: 02/13/2022, 09:12 am.

[124] SCHERER, G. W., Aging and drying of gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100: 77-92, 1988. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90008-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90008-7).

[125] DAVIS, J. P., JEFFREY BRINKER, C., SMITH, D. M., Pore structure evolution in silica gel during aging/ drying I. Temporal and thermal aging. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 142: 189-196, 1992. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80025-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80025-0).

[126] DAVIS, J. P., JEFFREY BRINKER, C., SMITH, D. M., ASSINK, A., Pore structure evolution in silica gel during aging/drying II. Effect of pore fluids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 142: 197-207, 1992. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80026-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80026-2).

[127] TOLEDO, T. V., BELLATO, C. R., PESSOA, K. D., FONTES, M. P. F., Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using the calcined magnetic composite hydrotalcite-iron oxide: kinetic and thermodynamic equilibrium. *Química Nova*, 36: 419-425, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000300012>.

[128] DAWOUD, B., Water vapor adsorption kinetics on small and full scale zeolite coated adsorbents: a comparison. *Applied Thermal Engineering*, 50: 1645-1651, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.07.013>.

[129] RIBEIRO, A. M., SAUER, T.P., GRANDE, C.A., MOREIRA, R.F.P.M., LOUREIRO, J.M., RODRIGUES A. E., Adsorption equilibrium and kinetics of water vapor on different adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47: 7019-7026, 2008. <https://doi.org/10.1021/ie701732x>.

[130] ASHLEIGH, J., FLETCHER, YAPRAK, U., THOMAS, M., Role of Surface Functional Groups in the Adsorption Kinetics of Water Vapor on Microporous Activated Carbons. *J. Phys. Chem. C.*, 111:8349-8359, 2007. <https://doi.org/10.1021/jp070815v>.

[131] JIA, L., YAO, X., MA, J., LONG, C., Adsorption kinetics of water vapor on hypercrosslinked polymeric adsorbent and its comparison with carbonaceous adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241: 178-184, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.028>.

[132] SUN, B., CHAKRABORTY, A., Thermodynamic frameworks of adsorption kinetics modeling: Dynamic water uptakes on silica gel for adsorption cooling applications. *Energy*, 84: 296-302, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.02.101>.

[133] MOHAMMED, R.H., MESALHY, O., ELSAYED, M., HOU, S., SU, M., CHOW, L. C., Physical properties and adsorption kinetics of silica-gel/water for

adsorption chiller. *Applied Thermal Engineering*, 137: 368-376, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.03.088>.

[134] WEI, X., WANG, W., XIAO, J., ZHANG, L., CHEN, H., DING, J., Hierarchically porous aluminosilicates as the water vapor adsorbents for dehumidification. *Chemical Engineering Journal*, 228: 1133-1139. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.062>.

[135] Harding, A. W., Foley, N. J., Norman, P. R. Francis, D. C., Thomas, K. M., Diffusion Barriers in the Kinetics of Water Vapor Adsorption/Desorption on Activated Carbons. *Langmuir* 14: 3858-3864, 1998. <https://doi.org/10.1021/la971317o>.

[136] WANG, J. Y., WANG, R. Z., WANG, L. W., Water vapor sorption performance of ACF-CaCl₂ and silica gel-CaCl₂ composite adsorbents. *Applied Thermal Engineering*, 100: 893-901, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.02.100>.

[137] LI, XIN, LI, Z., XIA, Q., XI, H., Effects of pore sizes of porous silica gels on desorption activation energy of water vapour. *Applied Thermal Engineering*, 27: 869-876, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.09.010>.

[138] BASTOS, A. C., Adsorção de Metais em Solução Aquosa Pelos Processos de Batelada e Coluna de Leito Fixo Utilizando Silsesquioxano Funcionalizado Com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, 114f. Tese - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais - Faculdade de Engenharia –UNESP – Campos de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2015.

[139] QIU, H., LV, L., PAN, B-C., ZHANG, Q-J, ZHANG, W-M., ZHANG, Q-X., Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10:716-724, 2009. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>.

[140] RAYNAUD, S., CHAMPION, E., BERNACHE-ASSOLLANT, D., THOMAS, P., Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. *Biomaterials*, 23:1065–1072, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00218-6).

[141] VARMA, H. K., BABU S. S., Synthesis of calcium phosphate bioceramics by citrate gel pyrolysis method. *Ceram Int* 31:109–114, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.03.041>.

[142] MOBASHERPOUR, I., HESHAJIN, M. S., KAZEMZADEH, A., ZAKERI, M. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. *Journal Alloys and Compounds*, 430:330–333, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.018>.

[143] BEKIARIS, G., PELTRE, C., JENSEN, L. S., BRUUN, S., Using FTIR-photoacoustic spectroscopy for phosphorus speciation analysis of biochars. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, 168:29–36, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.05.049>.

[144] ELBATAL, H. A., KHALIL, E. M. A., HAMDY, Y. M., In vitro behavior of bioactive phosphate glass-ceramics from the system P₂O₅-Na₂O-CaO containing titania.

Ceramics International, 35:1195–1204, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.06.004>.

[145] MEEJOO, S., MANEEPRAKORN, W., WINOTAI, P., Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating. *Thermochimica Acta* 447:115–120, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.04.013>.

[146] FATHI, M. H., HANIFI, A., MORTAZAVI, V., Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. *Journal of Materials Processing Technology*, 202:536–542, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.004>.

[147] CHUKANOV, N. V., CHERVONNYI, A. D., Some general aspects of the application of IR spectroscopy to the investigation of minerals. *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*, 1–49, 2016.

[148] VICTORIA, E. C., GNANAM, F. D., Synthesis and characterisation of biphasic calcium phosphate. *Trends in Biomaterials Artificial Organs* 16:12–14, 2002

[149] BROCKNER, W., EHRHARDT, C., GJIKAJ, M., Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimical Acta* 456:64–68, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.01.031>.

[150] ANJANEYULU, U., PATTANAYAK, D. K., VIJAYALAKSHMI, U., Snail shell derived natural hydroxyapatite: Effects on NIH-3T3 cells for orthopedic applications. *Materials and Manufacturing Processes*, 31:206–216, 2016. <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1070415>.

[151] TAKAHASHI, K., HAYAKAWA, T., YOSHINARI, M., et al., Molecular precursor method for thin calcium phosphate coating on titanium. *Thin Solid Films*, 484:1–9, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.12.052>.

[152] THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., 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*, 87:1051–1069, 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

[153] THOMSON, G. W., The Antoine Equation for Vapor-Pressure Data. *Chemical Reviews*, 38:1–39, 1946. <https://doi.org/10.1021/cr60119a001>.

[154] YAO, W., YU, X., LEE, J. W., YUAN, X., SCHMIDT, S. J., Measuring the Deliquescence Point of Crystalline Sucrose as a Function of Temperature Using a New Automatic Isotherm Generator. *International Journal Food Properties*, 14:882–893, 2009. <https://doi.org/10.1080/10942910903474393>.

[155] TAYLOR, R. M.; KUENNEN, R. W., Removing Lead in Drinking Water with Activated Carbon. *Environment. Progress*, 13:65–71, 1994. <https://doi.org/10.1002/ep.670130124>.

[156] DÖRDELMANN, G., KOZLOVA, D., KARCZEWSKI, S., LIZIO, R., KNAUER, S., EPPLE, M., Calcium Phosphate Increases the Encapsulation Efficiency of Hydrophilic Drugs (Proteins, Nucleic Acids) into Poly (d,l-Lactide-Co-Glycolide Acid) Nanoparticles for Intracellular Delivery. *Journal Materials. Chemical. B* 2014, 2:7250–7259. <https://doi.org/10.1039/c4tb00922c>.

[157] PETTA D., FUSSELL, G., HUGHES, L., et al., Calcium phosphate/thermoreponsive hyaluronan hydrogel composite delivering hydrophilic and hydrophobic drugs. *Journal Orthopaedic Translation*, 5:57–68, 2016 <https://doi.org/10.1016/j.jot.2015.11.001>.

[158] PARK, J. W., JANG, J. H., LEE, C. S., HANAWA, T., Osteoconductivity of hydrophilic microstructured titanium implants with phosphate ion chemistry. *Acta Biomater*, 5:2311–2321, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.02.026>.