

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Adriana Barbosa Salviano

**MODIFICAÇÃO DOS MESOPOROS DA SÍLICA MCM-41 COM
OXI-HIDRÓXIDO DE FERRO E CÁLCIO PARA APLICAÇÃO EM
PROCESSOS DE ADSORÇÃO**

Belo Horizonte

2017

UFMG/ICE_x/DQ. 1244^a

D. 562^a

Adriana Barbosa Salviano

**MODIFICAÇÃO DOS MESOPOROS DA SÍLICA MCM-41 COM
OXI-HIDRÓXIDOS DE FERRO E CÁLCIO PARA APLICAÇÃO
EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO**

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

Belo Horizonte

2017

S184m
2017
T

Salviano, Adriana Barbosa

Modificação dos mesoporos da sílica MCM-41 com oxi-hidróxido de ferro e cálcio para aplicação em processos de adsorção [manuscrito] / Adriana Barbosa Salviano. 2017.

[xvi], 121 f. : il.

Orientadora: Maria Helena Araújo.

Coorientador: Rochel Montero Lago.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Sílica - Teses 3. Hidróxido de cálcio - Teses 4. Hidróxidos - Teses 5. Adsorção - Teses 6. Antibióticos - Teses 7. Esterificação (Química) - Teses 8. Biodiesel - Teses I. Araújo, Maria Helena, Orientadora II. Lago, Rochel Montero, Coorientador III. Título.

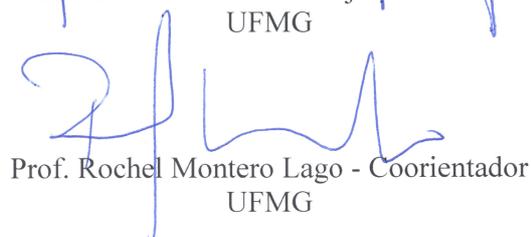
CDU 043

"Modificação dos Mesoporos da Sílica MCM-41 com Oxi-Hidróxido de Ferro e Cálcio para Aplicação em Processos de Adsorção"

Adriana Barbosa Salviano

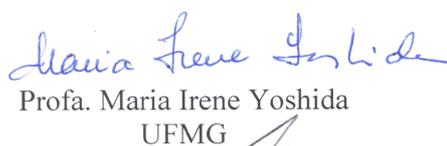
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

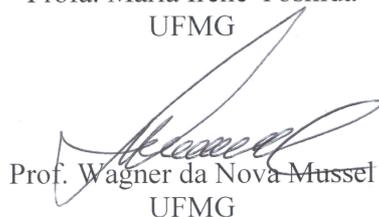

Profa. Maria Helena de Araujo - Orientadora
UFMG


Prof. Rochel Montero Lago - Coorientador
UFMG


Profa. Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira
UFSC


Profa. Melissa Gurgel Adeodato Vieira
FEQ/UNICAMP


Profa. Maria Irene Yoshida
UFMG


Prof. Wagner da Nova Mussel
UFMG

Belo Horizonte, 27 de setembro de 2017.

“Os caminhos que conduzem o homem ao saber são tão maravilhosos
quanto o próprio saber” (Johannes Kepler).

Agradecimentos

Embora a escrita da tese seja um trabalho solitário, a sua construção foi coletiva e fruto da colaboração de pessoas que me acolheram e me desejaram o bem.

Meus sinceros agradecimentos à professora Dr^a. Maria Helena Araújo por ter acreditado no meu potencial e assumido minha orientação.

Ao professor Dr. Rochel Montero Lago pela coorientação, constante apoio e incentivo.

Aos professores Dr. Marcelo G. Rosmaninho e Dr^a. Ana Paula de C. Teixeira pelos ensinamentos.

À Raquel V. Mambrini, Aline A.S. Oliveira e Amanda R. Martins que entenderam minhas limitações e me ajudaram a dar os primeiro passos.

Aos colegas do Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm), em especial Arthur G. da Silva, Deise M. Perígolo, Fernanda G. de Mendonça, Thérèse E. Cibaka, Samara B. Bonjardim, Clayton M. de Souza e Olivia de S.H. Santos, pelo companheirismo.

Aos amigos Sara S. Vieira e Marcos R.N. Pereira pela amizade e parceria.

Às amigas Mariana R.D. Santos e Mariana de S. Gomes pela amizade, cumplicidade e por tornarem minha caminhada mais leve com as nossas “quintas-feiras da alegria”.

Aos meus pais e irmãos pelo constante apoio e encorajamento.

Ao meu marido, Ivo Salviano Rosa, pelo companheirismo, incentivo e principalmente por entender a minha ausência e esforço para chegar até aqui.

Aos que não estão citados aqui, mas que, de alguma forma, contribuíram para que este projeto se realizasse.

Resumo

Neste trabalho foram preparados adsorventes baseados em MCM-41 tratada a 550 – 900 °C e impregnada com ferro ou cálcio e tratados a diferentes temperaturas, que foram caracterizados por: difração de raios X, adsorção/dessorção de N₂, espectroscopia nas regiões do infravermelho e Raman, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, Mössbauer, redução à temperatura programada e potencial zeta.

Inicialmente são apresentados os resultados de adsorção de antibióticos β-lactâmicos nos materiais baseados em MCM-41 impregnada com diferentes proporções de ferro (5-50% em massa). Com esses resultados foi possível estabelecer que tanto o teor de Fe quanto a temperatura de tratamento dos materiais afetam fortemente a adsorção de antibióticos, sendo que os melhores resultados foram obtidos para a amostra 20Fe150 (20% de Fe tratada a 150 °C), *ca.* 12, 16 e 26 mg g⁻¹, para cefalexina, ceftriaxona e amoxicilina (AMX), respectivamente. A partir dos estudos de adsorção de antibióticos e dos experimentos de adsorção competitiva (AMX/fosfato e H₂O₂) foi possível propor que as moléculas de antibiótico são provavelmente adsorvidas por complexação em espécies superficiais de Fe³⁺. Esses mesmos materiais também foram aplicados em ensaios de adsorção do corante modelo azul de metileno (AM) e mais uma vez o material que apresentou os melhores resultados foi 20Fe150, *ca.* 104 mg_{AM} g⁻¹. A partir dos ensaios de adsorção de AM foi possível concluir que as moléculas de corante são adsorvidas por meio de interações eletrostáticas e de hidrogênio.

Os materiais produzidos a partir do tratamento térmico da MCM-41 a diferentes temperaturas foram testados como adsorventes de fosfato (PHO). A temperatura de tratamento da MCM-41 afeta de forma significativa o seu ordenamento de poros e a sua capacidade de adsorção de PHO, com os melhores resultados obtidos para a amostra 550/MCM (MCM-41 tratada a 550 °C), *ca.* 61 mg_{PHO} g⁻¹.

Por fim, são apresentados os materiais obtidos a partir da impregnação de hidróxido de cálcio (5-50% em massa) na MCM-41 e os resultados dos ensaios de adsorção de ácido oleico (AO) e produção de biodiesel. Tanto o teor de Ca quanto a temperatura de tratamento dos adsorventes afetaram a remoção de AO, com os melhores resultados obtidos para a amostra 20Ca200 (20% de Ca tratada a 200 °C), *ca.* 1,6 mol_{AO} mol_{Ca}⁻¹. A partir dos resultados é possível sugerir que as moléculas de AO complexam com espécies superficiais de Ca²⁺, dando origem ao oleato de cálcio, que pode ser facilmente separado. Dessa forma, estes materiais podem ser utilizados como “armadilha” para

ácidos graxos livres, permitindo, síntese de biodiesel a partir de óleos ácidos, usando o catalisador homogêneo básico NaOH.

Palavras-chave: MCM-41; oxi-hidróxido de ferro; hidróxido de cálcio; adsorção; amoxicilina; azul de metileno; fosfato; ácido oleico; transesterificação; biodiesel.

Abstract

In this work, adsorbents based on MCM-41 treated at 550 – 900 °C, impregnated with iron or calcium were treated at different temperatures and characterized by different techniques: powder XRD, superficial area BET, infrared, Raman, scanning and transmission electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, programmed temperature reduction and zeta potential.

The β -lactam antibiotics adsorption results on MCM-41 impregnated with different iron proportions (5-50% wt) are presented. The obtained results suggest that both the Fe content and the treatment temperature of the materials strongly affect the antibiotics adsorption, and the best results were obtained for the 20Fe150 sample (20% Fe treated at 150 ° C), *ca.* 12, 16 and 26 mg g⁻¹, for cephalexin, ceftriaxone and amoxicillin (AMX), respectively. From the antibiotic adsorption studies and competitive adsorption experiments (AMX/phosphate and H₂O₂) it was possible to propose that the antibiotic molecules are probably adsorbed by complexation on Fe³⁺ surface species. These materials were also applied for the in adsorption of the model dye methylene blue (MB) and again the material that showed the best results was 20Fe150, *ca.* 104 mg_{MB} g⁻¹. From the MB adsorption assays, it was possible to conclude that the dye molecules are adsorbed by electrostatic and hydrogen interactions.

Subsequently, the adsorbents produced from the treatment of MCM-41 at different temperatures were tested as phosphate (PHO) adsorption. The treatment temperature of MCM-41 significantly affects its pore arrangement and its adsorption capacity of PHO, with the best results obtained for the 550/MCM-41 sample (MCM-41 treated at 550 °C), *ca.* 61 mg_{PHO} g⁻¹.

Finally, the materials obtained from the impregnation of calcium (5-50% wt) in the MCM-41 and the results of the oleic acid adsorption (OA) and biodiesel production tests are presented. Both the Ca content and the treatment temperature of the adsorbents affected OA removal, with the best results obtained for the 20Ca200 sample (20% Ca treated at 200 ° C), *ca.* 1.6 mol_{OA} mol_{Ca}⁻¹. From this results it was possible to suggest that the OA molecules complex with superficial Ca²⁺ species, giving rise to calcium oleate, which can be easily separated. Thus, these materials can be used as a "trap" for free fatty acids, allowing the synthesis of biodiesel from acid oils, using the basic homogeneous NaOH catalyst.

Keywords: MCM-41; iron oxide/hydroxide; calcium hydroxide; adsorption; amoxicillin; methylene blue ; phosphate; oleic acid; transesterification; biodiesel.

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Parâmetros hiperfinos determinados para as fases de ferro das séries Fe150, Fe200, Fe300 e Fe400.	40
Tabela 3.2. Área superficial específica e volume de poro da MCM-41 e das series Fe150, Fe200, 20Fe300 e 20Fe400.	48
Tabela 3.3. Comparação da capacidade de adsorção (mg g^{-1}) de AMX em vários adsorventes.....	69
Tabela 3.4. Parâmetros cinéticos da adsorção de PHO em 20Fe150.....	71
Tabela 3.5. Parâmetros do ajuste isotérmico dos diferentes modelos à adsorção de PHO em 20Fe150.....	73
Tabela 3.6. Comparação da capacidade de adsorção (mg g^{-1}) de AM em vários adsorventes.....	81
Tabela 4.1. Área superficial específica e volume de poro da MCM-41 tratada a diferentes temperaturas.....	90
Tabela 4.2. Ajuste de modelos cinéticos à adsorção de PHO em 550/MCM-41.....	95
Tabela 4.3. Parâmetros do ajuste isotérmico dos diferentes modelos à adsorção de PHO em 550/MCM-41.....	97
Tabela 5.1. Área superficial específica e volume de poro da MCM-41, da série Ca200, e das amostras impregnadas com 20% de cálcio e tratadas a diferentes temperaturas.	108

Lista de Figuras

Figura 1.1. Fases da família M41S: MCM-41, MCM-48 e MCM-50.....	2
Figura 1.2. Esquema de formação de micela.....	3
Figura 1.3. Mecanismo de formação da MCM-41.....	5
Figura 1.4. Rotas de contaminação do ambiente com antibióticos.....	6
Figura 1.5. Fórmula estrutural e dimensões da amoxicilina.....	7
Figura 1.6. Fórmula estrutural e dimensões do azul de metileno.....	9
Figura 2.1. Adsorventes baseados em sílica mesoporosa MCM-41.....	23
Figura 2.2. Esquema do sistema de calcinação da matriz mesoporosa MCM-41..	24
Figura 2.3. Montagem utilizada para a decomposição do peróxido de hidrogênio.....	29
Figura 3.1. Espectroscopia Mössbauer das séries Fe150 e Fe200.....	38
Figura 3.2. Espectroscopia Mössbauer das amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a 300 e 400 °C.....	39
Figura 3.3. Fases de ferro determinadas por espectroscopia Mössbauer para as amostras Fe150, Fe200, Fe300 e Fe400.....	39
Figura 3.4. Difratoformas de raios X da MCM-41 e das séries (A) Fe150 e (B) Fe200.....	41
Figura 3.5. Difratoformas de raios X da MCM-41 e das amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a diferentes temperaturas.....	42
Figura 3.6. Imagens micrográficas de varredura da matriz MCM-41 e das séries Fe150 e Fe200.....	43
Figura 3.7. Isoterma de adsorção / dessorção de N ₂ para MCM-41 e para série Fe150.....	45
Figura 3.8. Isoterma de adsorção / dessorção de N ₂ para MCM-41 e para série	

Fe200.....	45
Figura 3.9. Isoterma de adsorção / dessorção de N ₂ para MCM-41 e para as amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a diferentes temperaturas.....	46
Figura 3.10. Área superficial e volume de mesoporos da matriz MCM-41 e das séries Fe150, Fe200, Fe300 e Fe400.....	46
Figura 3.11. Distribuição de tamanho de poros, obtida pelo método BJH, para a MCM-41 e para série Fe150.....	47
Figura 3.12. Distribuição de tamanho de poros, obtida pelo método BJH, para a MCM-41 e para série Fe200.....	47
Figura 3.13. Distribuição de tamanho de poros, obtida pelo método BJH, para a MCM-41 e para as amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a diferentes temperaturas.....	48
Figura 3.14. Espectros infravermelho das amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a diferentes temperaturas.....	49
Figura 3.15. Espectros Raman das amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a diferentes temperaturas.....	50
Figura 3.16. Curvas TPR do padrão hematita e da série de materiais impregnados com ferro e tratados a 150 °C.....	51
Figura 3.17. Curvas TPR do padrão hematita e da série de materiais impregnados com ferro e tratados a 200 °C.....	52
Figura 3.18. Efeito das variações da proporção m/m de ferro e do pH na adsorção de amoxicilina.....	53
Figura 3.19. Efeito da variação da temperatura de calcinação dos adsorventes na adsorção de amoxicilina.....	55
Figura 3.20. Potencial zeta da MCM-41 e das amostras 5Fe150, 50Fe150, 5Fe200 e 50Fe200.....	55
Figura 3.21. Estrutura e especiação da molécula de amoxicilina em função do pH do meio.....	56

Figura 3.22. Efeitos da presença da AMX na decomposição do H ₂ O ₂ e do PHO na adsorção da AMX pelo material 20Fe150.....	57
Figura 3.23. Estrutura dos antibióticos amoxicilina, cefalexina e ceftriaxona.....	58
Figura 3.24. Adsorção de β-lactâmicos pela MCM-41 pura e pelo adsorvente 20Fe150 em pH 7.....	58
Figura 3.25. Efeito da área superficial na adsorção de AMX nos diferentes compósitos.....	59
Figura 3.26. Adsorção de amoxicilina, normalizada pela área superficial, nos materiais 20Fe tratados a diferentes temperaturas.....	60
Figura 3.27. Adsorção de fosfato na sílica MCM-41 pura e impregnada com os diversos teores de ferro e tratadas a temperaturas de 150, 200, 300 e 400 °C.....	61
Figura 3.28. Isotherma de adsorção/dessorção de N ₂ do 20Fe150 antes e depois da adsorção de fosfato.....	62
Figura 3.29. Distribuição do tamanho de poro, obtida pelo método BJH, para 20Fe150 antes e depois da adsorção de fosfato.....	62
Figura 3.30. Espectro infravermelho do material 20Fe150 antes e depois da adsorção de fosfato.....	63
Figura 3.31. Efeito da variação do pH na adsorção de fosfato na MCM-41 pura e nos compostos 20Fe tratados a diferentes temperaturas.....	64
Figura 3.32. Especificação do fosfato em função do pH.....	64
Figura 3.33. Efeito da presença de fosfato na decomposição do peróxido com 20Fe150.....	65
Figura 3.34. Efeito da área superficial na adsorção de PHO nos diferentes compósitos.....	66
Figura 3.35. Adsorção de PHO por área nos compósitos preparados a 150, 200, 300 e 400 °C em pH 7.....	67
Figura 3.36. Eficiência da adsorção de fosfato versus tamanho de cristalito da	

Fe ₂ O ₃ para os diferentes materiais.....	68
Figura 3.37. Representação esquemática das fases de Fe presentes na superfície da MCM-41 do processo de adsorção de PHO.....	69
Figura 3.38. Ajuste de modelos cinéticos à adsorção de PHO em 20Fe150.....	70
Figura 3.39. Ajuste de modelos isotérmicos à adsorção de PHO em 20Fe150.....	72
Figura 3.40. Adsorção de azul de metileno na sílica MCM-41 pura e impregnada com 20% de ferro e tratada a 150, 200, 300 e 400 °C, em pH 10.....	74
Figura 3.41. Efeito da variação do pH na adsorção de azul de metileno na 20Fe150.....	74
Figura 3.42. Ligação de hidrogênio entre espécies superficiais FeO _x (OH) _y e as moléculas de azul de metileno.....	75
Figura 3.43. Cargas superficiais dos oxi-hidróxidos de ferro.....	75
Figura 3.44. Potencial zeta da MCM-41 e das amostras 20Fe150, 20Fe200, 20Fe300 e 20Fe400.....	76
Figura 3.45. Efeito da área superficial na adsorção de AM nos diferentes compósitos.....	77
Figura 3.46. Adsorção do AM por área na MCM-41 e nos compósitos preparados a 150, 200, 300 e 400 °C, em pH 10.....	78
Figura 3.47. Eficiência da adsorção de azul de metileno <i>versus</i> tamanho de cristalito da Fe ₂ O ₃ para os diferentes materiais.....	79
Figura 3.48. Ajuste de modelos cinéticos à adsorção de AM em 20Fe150.....	79
Figura 3.49. Eficiência do reuso do 20Fe150 na adsorção de azul de metileno....	80
Figura 4.1. Difração de raios X a baixo ângulo dos materiais 550/MCM-41, 700/MCM-41 e 900/MCM-41.....	87
Figura 4.2. Imagens por microscopias eletrônicas de varredura (A) e transmissão (B) da MCM-41 tratada à diferentes temperaturas.....	89

Figura 4.3. Isoterma de adsorção / dessorção de N ₂ para MCM-41 tratada a diferentes temperaturas.....	90
Figura 4.4. Distribuição de tamanho de poros, obtida pelo método BJH, para a MCM-41 tratada a diferentes temperaturas.....	91
Figura 4.5. Adsorção de PHO em MCM-41 tratada a diferentes temperaturas, SiO ₂ comercial, em pH 7.....	92
Figura 4.6. Distribuição de tamanho de poro obtida pelo método BJH e Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para 550/MCM-41 antes e depois da adsorção de fosfato.....	92
Figura 4.7. Adsorção e preenchimento dos poros da MCM-41.....	93
Figura 4.8. Efeito da variação do pH na adsorção de fosfato em 550/MCM-41.....	93
Figura 4.9. Ajuste de modelos cinéticos à adsorção de PHO em 550/MCM-41.....	94
Figura 4.10. Ajuste de modelos isotérmicos à adsorção de PHO em 550/MCM-41.....	96
Figura 4.11. Possíveis interações entre silicatos e fosfato.....	98
Figura 4.12. Possíveis formas das estruturas superficiais dos silicatos.....	98
Figura 5.1. Difratomogramas de raios X da MCM-41 e da série Ca200.....	103
Figura 5.2. Difratomogramas de raios X da MCM-41 e das amostras impregnadas com 20% de cálcio e tratadas a diferentes temperaturas.....	104
Figura 5.3. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para MCM-41 e para série Ca200.....	105
Figura 5.4. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para MCM-41 e para as amostras impregnadas com 20% de cálcio e tratadas a diferentes temperaturas...	105
Figura 5.5. Área superficial e volume de mesoporos da matriz MCM-41, da série Ca200 e para as amostras impregnadas com 20% de cálcio e tratadas a diferentes temperaturas.	106
Figura 5.6. Esquema do processo de impregnação da matriz MCM-41 com	

cálcio	107
Figura 5.7. Distribuição de tamanho de poros, obtidos pelo método BJH, para a MCM-41 e para série Ca200.....	107
Figura 5.8. Distribuição de tamanho de poros, obtidos pelo método BJH, para a MCM-41 e para as amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a diferentes temperaturas.....	108
Figura 5.9. Imagens micrográficas de varredura da matriz MCM-41 e da série Ca200.....	109
Figura 5.10. Efeito da variação da proporção m/m de cálcio na remoção de AO...	110
Figura 5.11. Efeito da variação da temperatura de calcinação dos adsorventes reativos na remoção de AO.....	111
Figura 5.12. Espectros FTIR do 20Ca200 antes e depois do processo de remoção de AO.....	112
Figura 5.13. Padrão DRX e micrografia MEV do oleato de cálcio.....	113
Figura 5.14. Eficiências molares de remoção de AO com a série de materiais Ca200.....	114
Figura 5.15. Porcentagem de óleo recuperado depois do processo de remoção de AO com 20Ca200 e Ca(OH) ₂	114
Figura 5.16. Produção de biodiesel (A) com e (B) sem o adsorvente reativo 20Ca200 a 75 °C.....	115

Sumário

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
1. Introdução.....	2
1.1. Sílica Mesoporosa MCM-41.....	2
<i>Síntese da MCM-41.....</i>	<i>3</i>
1.2. Antibiótico Amoxicilina e Contaminação Ambiental.....	5
1.3. Fosfato: Importância na Agricultura e Contaminação Ambiental.....	7
1.4. Corantes: Importância na Indústria e Contaminação Ambiental.....	8
1.5. Ácidos Graxos Livres e Produção de Biodiesel.....	10
1.6. Objetivos.....	11
<i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>11</i>
Referências.....	12
CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL.....	22
2. Reagentes.....	23
2.1. Síntese das Sílicas Mesoporosas.....	24
2.2. Impregnação dos Sítios Metálicos de Complexação	25
2.3. Difração de Raios X.....	25
2.4. Medida de Área superficial por Adsorção/Dessorção de N ₂	26
2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	26
2.6. Espectroscopia na Região do Raman.....	26
2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
2.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	27
2.9. Espectroscopia Mössbauer.....	27

2.10. Redução à Temperatura Programada.....	27
2.11. Potencial Zeta.....	28
2.12. Espectroscopia de UV-Vis.....	28
2.12.1. Adsorção de Antibiótico.....	28
<i>Adsorção Competitiva – Efeito da Adição de Fosfato na Adsorção de Amoxicilina.</i>	
<i>Adsorção Competitiva – Decomposição do Peróxido de Hidrogênio na Presença de Amoxicilina.....</i>	29
2.12.2. Remoção de Fosfato.....	29
<i>Adsorção Competitiva – Decomposição do Peróxido de Hidrogênio na Presença de Fosfato.....</i>	30
<i>Estudo Cinético da Adsorção de Fosfato.....</i>	30
<i>Isotherma de Adsorção de Fosfato.....</i>	31
2.12.3. Adsorção de Corante.....	32
<i>Reuso do Catalisador na Adsorção de Corante.....</i>	32
2.13. Adsorção Reativa de Ácidos Graxos Livres.....	32
2.14. Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Ácidos.....	33
Referências.....	34
CAPÍTULO 3. ADSORÇÃO DE ANTIBIÓTICOS β-LACTÂMICOS E CORANTE EM $\text{FeO}_x(\text{OH})_y/\text{MCM-41}$.....	35
3. Resumo.....	36
3.1. Síntese dos Catalisadores.....	37
3.2. Espectroscopia Mössbauer.....	37
3.3. Difração de Raios X.....	40
3.4. Microscopia de Eletrônica de Varredura.....	42

3.5. Medida de Área superficial por Adsorção/Dessorção de N ₂	44
3.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	49
3.7. Espectroscopia na Região do Raman.....	50
3.8. Redução à Temperatura Programada.....	51
3.9. Ensaios de Adsorção de Amoxicilina.....	53
3.10. Ensaios de Adsorção Competitiva Entre a Amoxicilina e o Fosfato.....	56
3.11. Ensaios de Adsorção de Outros Antibióticos.....	58
3.12. Ensaios de Adsorção de Fosfato.....	61
<i>Estudo Cinético de Adsorção de Fosfato em 20Fe150.....</i>	<i>69</i>
<i>Isoterma de Adsorção de Fosfato em 20Fe150.....</i>	<i>71</i>
3.13. Ensaio de Adsorção de Corante.....	73
3.14. Considerações Finais.....	81
Referências	81
CAPÍTULO 4. ADSORÇÃO DE FOSFATO EM MCM-41.....	85
4. Resumo.....	86
4.1. Tratamentos Térmicos da MCM-41.....	87
4.2. Difração de Raios X a Baixo Ângulo.....	87
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão.....	88
4.4. Medida de Área superficial por Adsorção/Dessorção de N ₂	89
4.5. Ensaios de Adsorção de Fosfato.....	91
<i>Estudo Cinético da Adsorção de Fosfato em 550/MCM-41.....</i>	<i>94</i>
<i>Isoterma de Adsorção de Fosfato em 550/MCM-41.....</i>	<i>95</i>
<i>Cálculos Teóricos Preliminares Sobre o Mecanismo de Adsorção de Fosfato na Superfície da Sílica.....</i>	<i>97</i>

4.5. Considerações Finais.....	98
Referências.....	99
CAPÍTULO 5. ADSORÇÃO REATIVA DE ÁCIDO OLEICO EM CaO_x(OH)_y/MCM-41 E PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	100
5. Resumo.....	101
5.1. Síntese dos Catalisadores.....	102
5.2. Difração de Raios X.....	102
5.3. Medida de Área superficial por Adsorção/Dessorção de N ₂	104
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	109
5.5. Ensaio de Remoção de Ácido Oleico.....	110
5.6. Ensaio de Produção de Biodiesel.....	115
5.7. Considerações Finais.....	116
Referências.....	116
CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS FUTURAS...	118
ANEXO.....	121

Lista de Abreviação

MCM-41	<i>Mobil Composition of Mater N° 41.</i>
TEOS	Tetraetilortosilicato.
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio.
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamônio.
CMC	Concentração crítica micelar.
DRX	Difração de raios X.
BET	Brunauer, Emmett e Teller.
BJH	Barrett, Joyner e Halenda.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MET	Microscopia eletrônica de transmissão.
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho.
TPR	Redução à temperatura programada.
PCZ	Potencial zeta.
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível.
AMX	Amoxicilina.
PHO	Fosfato.
AM	Azul de metileno.
AO	Ácido oleico.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

1.1. Sílica Mesoporosa MCM-41

Materiais mesoporosos são, segundo a IUPAC, aqueles classificados com diâmetros entre 2 e 50 nm [1]. O primeiro registro de material mesoporoso de que se tem notícia foi uma patente depositada em 1969 por Chiola, Ritsko e Vanderpool [2], porém em razão da limitação das técnicas analíticas da época, os autores não foram capazes de reconhecer as notáveis características de seus produtos. A introdução de agregados micelares como agentes direcionadores estruturais possibilitou, em 1992, a síntese de uma nova família de compostos de sílica mesoporosa e aluminossilicatos, designada como M41S [3]. A família de materiais M41S (Figura 1.1) é constituída por três membros básicos: MCM-41 que possui fase hexagonal, MCM-48 que possui fase cúbica e MCM-50 material de fase lamelar de pouca estabilidade [3].

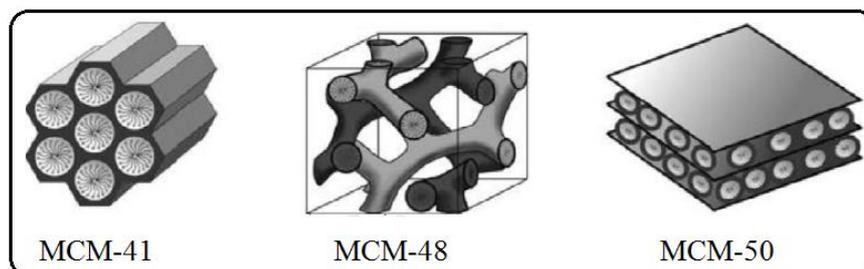


Figura 1.1. Fases da família M41S: MCM-41, MCM-48 e MCM-50 [3].

Os materiais mesoporosos são tipicamente amorfos e apresentam poros espaçados irregularmente com estreita distribuição de tamanhos [4]. Idealmente, os materiais mesoporosos devem apresentar ainda alta estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica. Esses materiais possuem uma vasta aplicação como catalisadores e adsorventes, em função de sua porosidade associada à elevada área superficial [5].

Da classe dos materiais porosos, a peneira molecular MCM-41 (*Mobil Composition of Mater N° 41*) é um dos mais estudados. Essa sílica apresenta arranjo de canais hexagonais com poros unidirecionais, uniformes e não interligados. Esse material apresenta algumas características interessantes para aplicações adsorptivas e catalíticas [6

- 12], tais como, poros de forma bem definida e estreita distribuição de tamanho (1,5 - 10 nm), possibilidade de ajuste do tamanho de poro, grande volume de poro (acima de 1 cm³), elevada área superficial (700 - 1500 m²g⁻¹), alta densidade de grupos silanóis internos (40 - 60%), superfície passiva para modificação, além de boa estabilidade térmica, hidrotérmica, mecânica e acidez. Esta matriz pode ser preparada a partir de uma variedade de condições experimentais variando-se o pH, a concentração, a composição, a temperatura e o tempo de síntese [13, 14].

Síntese da MCM-41

Durante a síntese da MCM-41 são utilizados quatro reagentes: uma fonte de sílica, um agente mineralizante, um solvente e o surfactante, peça chave para formação dos materiais mesoporosos.

O surfactante, também chamado de direcionador de estrutura [15], é formado por moléculas anfifílicas, que apresentam capacidade de interagir com compostos apolares e polares e controlar o tamanho do poro desejado. O grupo hidrofílico do surfactante, cabeça, é carregado positivamente, já o grupo hidrofóbico, cauda, é carregado negativamente. Em água, acima da concentração crítica micelar (CMC) os surfactantes formam micelas (50 a 120 monômeros) nas quais os grupos hidrofóbicos se orientam para o interior da micela enquanto os grupos hidrofílicos permanecem na parte externa, onde ocorre a hidratação (Figura 1.2) [16].

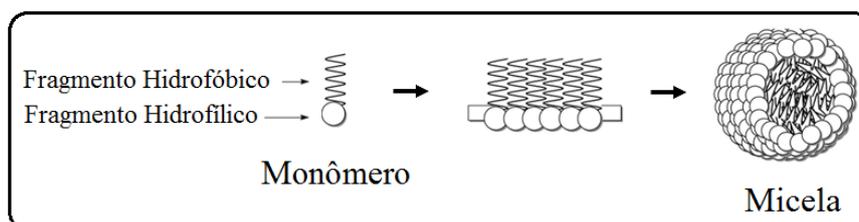
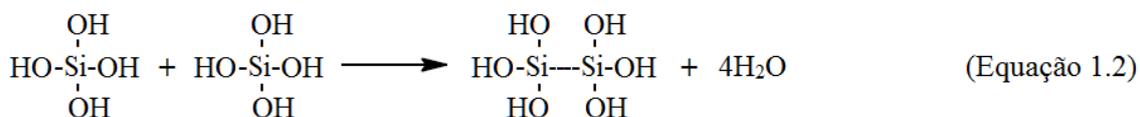
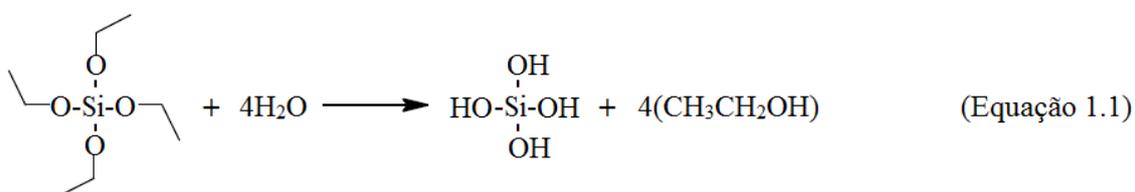


Figura 1.2. Esquema de formação de micela.

A fonte de sílica é a unidade de construção das paredes da MCM-41 e o agente mineralizante tem a função de mineralizar a sílica em espécies solúveis. Depois de solubilizadas, as espécies de sílica associam-se com as moléculas do surfactante

formando mesofases periódicas. Os agentes mineralizantes podem ser básicos ou ácidos, tais como o NaOH, N(CH₃)₄OH (TMAOH), HCl, HBr, etc [4].

O método mais empregado para a síntese da MCM-41 e de outros mesoporosos é o sol-gel, o qual permite a obtenção, a baixas temperaturas, de materiais homogêneos e com maior pureza, por meio de agentes direcionadores, responsáveis pelo esqueleto inorgânico [17]. Outra vantagem dessa técnica é a possibilidade de sintetizar uma grande variedade de materiais porosos, com características diferentes e controladas, a partir de variações do pH, da temperatura e tipo de solvente utilizado. Os processos químicos básicos para formação dos materiais a partir desse método envolvem a hidrólise do precursor (Equação 1.1), seguida da policondensação das moléculas hidrolisadas para a formação da rede de silício (Equação 1.2).



A síntese original da MCM-41 [3] foi realizada em meio aquoso alcalino (pH > 8) e o mecanismo proposto para justificar a formação das mesoestruturas foi baseado no mecanismo de formação dos cristais líquido, tendo como base a semelhança entre o ordenamento da fase cristalina, formada por interações eletrostáticas entre o surfactante (carregado positivamente) e o silicato (carregado negativamente), dos materiais mesoestruturados. A formação da estrutura mesoporosa híbrida orgânica/inorgânica pode ser pensada de duas formas (Figura 1.3): a partir da organização prévia do surfactante na fase cristal líquido (via 1) e subsequente condensação da sílica em torno do conjunto micelar; ou a partir de um processo cooperativo (via 2) onde a interação do silicato com as micelas do surfactante direciona o processo de auto-organização e formação do arranjo hexagonal. A última etapa de ambas as vias do mecanismo é a remoção do surfactante, geralmente por meio de calcinação (aquecimento do material sob corrente de nitrogênio, oxigênio ou ar, para queimar a matéria orgânica) [3, 16].

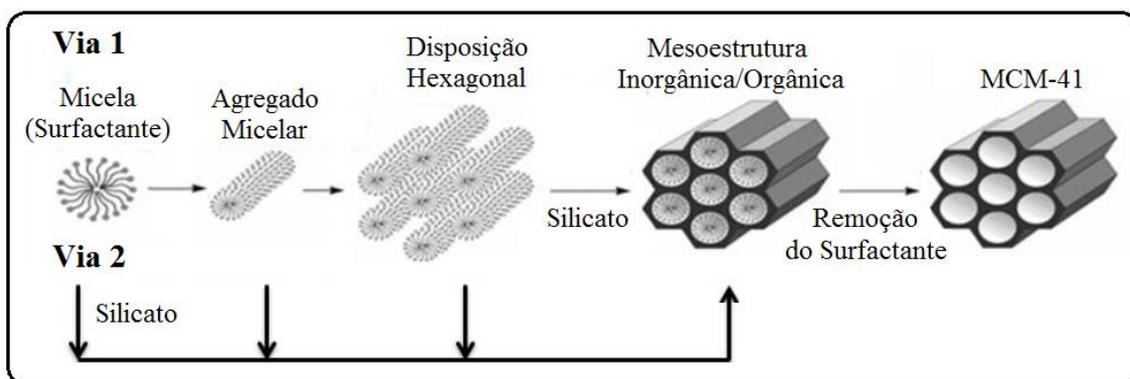


Figura 1.3. Mecanismo de formação da MCM-41 [18].

Neste trabalho, os mesoporos da MCM-41 foram modificados para a adsorção de diferentes moléculas, *i.e.* antibiótico amoxicilina, ácido oleico e fosfato. A seguir, será apresentada uma revisão sobre a importância de cada uma dessas espécies químicas.

1.2. Antibiótico Amoxicilina e Contaminação Ambiental

Antibióticos são substâncias que atuam seletivamente inibindo o crescimento ou eliminando microorganismos. O uso de antibióticos tem crescido rapidamente e o interesse em estudar a ocorrência e o destino desses fármacos no ambiente tem se tornado uma preocupação mundial em função do seu potencial efeito genotóxico, toxicidade aquática, aumento da resistência de bactérias patogênicas e potenciais efeitos de desregulação endócrina [19 - 21].

Atualmente, os antibióticos mais utilizados pertencem à classe β -lactama, responsáveis por muitos casos de contaminação do solo, sedimentos efluentes de tratamento de esgoto (ETEs) e águas superficiais e subterrâneas [22 - 24].

A entrada de antibióticos no meio ambiente se dá de diversas formas (Figura 1.4), tais como, excreção, resíduos da indústria farmacêutica e hospitalar, disposição inadequada de medicamentos, aplicação direta no corpo hídrico para prevenir e tratar infecções de organismos aquáticos e a partir do lodo de ETE's, que são comumente utilizados como fertilizantes [25].

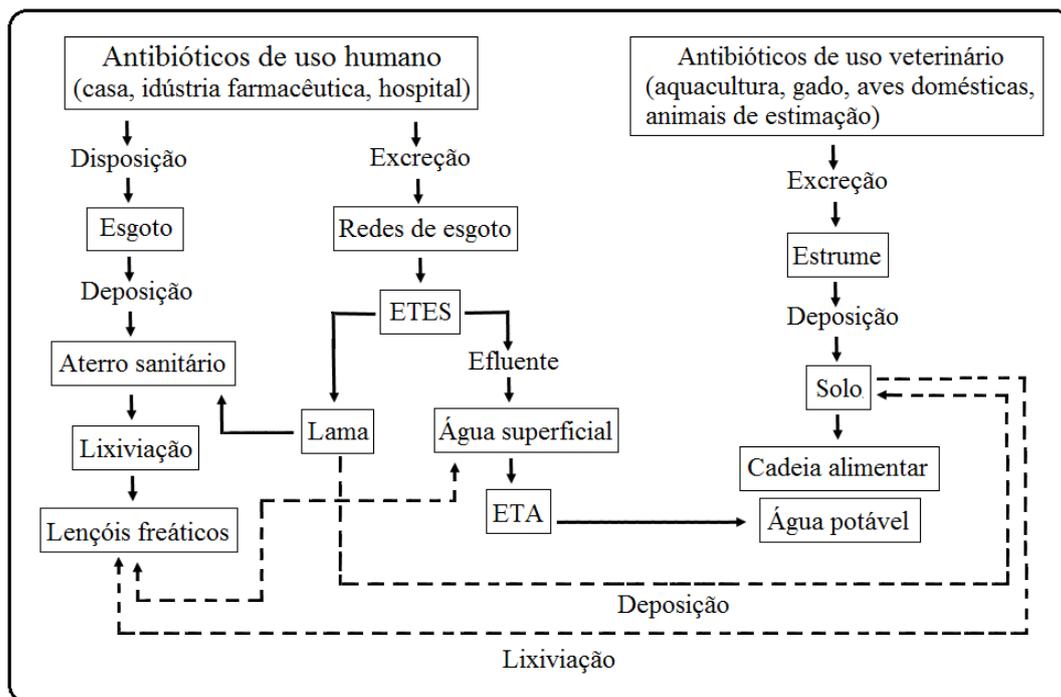


Figura 1.4. Rotas de contaminação do ambiente com antibióticos [25].

Os processos convencionais de tratamento de águas residuais não são eficientes para remover antibióticos, devido à sua complexidade e hidrossolubilidade e baixos teores [22]. Foram descritas diferentes metodologias de tratamento para a remoção de antibióticos, *e.g.* Fenton [26], ozonólise [27], oxidação catalítica [28] e tratamento biológico [29]. Os processos de adsorção também têm sido intensamente investigados para a remoção de diferentes antibióticos e mostraram resultados promissores [30]. A adsorção de β -lactâmicos a partir de águas residuais tem sido realizada com carvão ativado [31], nanotubos de carbono [32, 33], grafeno [34], zeólita modificada com TiO_2 [28] e óxido de ferro suportado em alumina [35] e a principal vantagem desse método é o fato do contaminante ser removido do meio sem a geração de analitos potencialmente tóxicos.

Devido ao tamanho relativamente grande dos antibióticos, hormônios e outras moléculas de destruição endócrinas, materiais microporosos têm capacidades de adsorção limitada [36 - 37] e o uso de materiais mesoporosos para melhorar a adsorção tem sido investigado [38]. Materiais mesoporosos de elevada área superficial, tais como MCM-41 foram estudados como adsorventes para diferentes antibióticos, *e.g.* tetraciclina [39], amicacina [40], enrofloxacina e norfloxacina [41], cefalosporina [42].

Outra abordagem para melhorar a eficiência de adsorção de antibióticos é utilizar sítios de complexação baseados em óxido de metais de transição [28, 34, 43].

A amoxicilina (Figura 1.5), antibiótico pertencente ao grupo das β -lactamas, foi escolhida como composto de estudo, em razão de sua disseminação por vários meios aquáticos e por ser um composto amplamente prescrito em clínica geral para tratamento de infecções urinária, de pele, tecidos moles, ouvido e do trato respiratório, gonorreia e gastrite [28, 30].

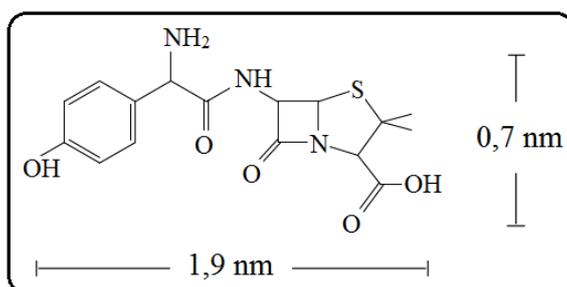


Figura 1.5. Fórmula estrutural e dimensões da amoxicilina [31].

Trabalhos recentes em nosso grupo com óxido de ferro suportado em Al_2O_3 [35] mostraram que espécies do tipo $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$ superficiais são muito eficientes para a adsorção de antibióticos β -lactâmicos. No entanto, a baixa área superficial dos materiais preparados limitou a eficiência da adsorção. Neste projeto, foram utilizadas as altas áreas superficiais da MCM-41, especialmente no espaço mesoporoso, onde as moléculas de amoxicilina podem difundir livremente e se complexarem com o Fe, produzindo um adsorvente altamente eficiente.

1.3. Fosfato: Importância na Agricultura e Contaminação Ambiental

O fosfato é um macronutriente mineral crucial para o metabolismo de plantas e animais. No entanto, o seu excesso ($> 0,02 \text{ mg L}^{-1}$) em corpos hídricos, resultado de efluentes de esgoto não tratados e escorrência agrícola, pode ser prejudicial e considerado um importante fator eutrófico [44 - 47].

Diferentes metodologias de tratamento para remoção de fosfato foram descritas, *e.g.* tratamento biológico [48 - 50], tratamento químico [51, 53], adsorção [54 - 56]. O tratamento biológico convencional, com lodo ativado, pode atingir quase 100% de remoção, contudo não funciona se a concentração de fosfato no meio for baixa (insuficiente para acelerar o metabolismo de microorganismos). Além disso, exige controle rigoroso do pH do meio e das bactérias. O tratamento químico, geralmente realizado com cal e sais de alumínio e ferro, apresenta elevada eficiência, porém o resíduo gerado é de difícil remoção, além de haver necessidade de neutralizar o pH do meio. A adsorção é um processo de elevada eficiência, custo relativamente baixo, além de ser rápido, especialmente em baixas concentrações [56]. Outra vantagem que torna a adsorção um processo muito promissor é a possibilidade de utilizá-lo não só para remoção, mas também para a recuperação do fosfato.

De acordo com a literatura, a adsorção de fosfato a partir de águas residuais tem sido realizada com carvão ativado dopado com hidróxido de lantânio ($\text{La}(\text{OH})_3$) [57], lama vermelha [58], carvão ativado suportado com óxido de ferro (II) (FeO) e hidróxido de ferro (II) (FeOH) [59], zeólita clinoptilolita [60], goethita dopada com Al [61], hidróxido de ferro suportado em sílica [62].

Neste trabalho, os mesoporos da MCM-41 foram utilizados para suportar nanopartículas de oxi-hidróxido de Fe para produzir adsorventes eficientes de fosfato. A literatura relata apenas alguns trabalhos utilizando sílicas mesoporosas como suporte para a adsorção de fosfatos. Por exemplo, MCM-41 funcionalizada com EDTA e íons metálicos (Fe^{3+} , Cu^{2+} e La^{3+}) [63 - 65], onde o fosfato se complexa ao íon metálico ancorado na superfície pelo EDTA. Também foi estudada a MCM-41 dopada com Al [66] e La [67] onde o fosfato tem forte interação com esses íons. Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{ZrO}_2$ suportadas em sílica mesoporosa amorfa foram também investigadas [68].

1.4. Corantes: Importância na Indústria e Contaminação Ambiental

Os corantes são amplamente utilizados no curtimento de couro, produção de plásticos e borrachas, rastreamento de águas subterrâneas e nas indústrias têxtil, papelreira, alimentícia e cosmética [69, 70]. Estima-se uma produção mundial de corante da ordem de 700.000 ton/ano e um descarte de 105.000 ton/ano no corpo hídrico [71]. A presença

de corantes nos efluentes, mesmo em baixas concentrações, é muito prejudicial para seres humanos e microorganismos [70]. A cor interfere na transmissão da luz solar para dentro da corrente de água, prejudicando assim a atividade fotossintética das plantas presentes nesse ecossistema [72]. A oxidação biológica desse composto consome o oxigênio dissolvido no meio, afetando assim a atividade respiratória dos organismos vivos presentes no corpo hídrico. Em adição a esses efeitos, muitos corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos [73].

O Azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$) (Figura 1.6) é um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil e apresenta caráter básico, elevada solubilidade em solventes polares e, sendo catiônico, tem alta reatividade e capacidade de reagir com quase qualquer substrato [74, 75]. A remediação desse contaminante é amplamente estudada por adsorção [76, 77], coagulação [78], filtração por membrana [79], degradação fotocatalítica [80, 81], processos oxidativos avançados [82] e degradação biológica [83]. Entre esses métodos, o processo de adsorção é econômico, versátil, não gera produtos potencialmente perigosos e oferece os melhores resultados, especialmente usando carvão ativado como adsorvente [84]. Contudo, o carvão ativado é um adsorvente caro e difícil de regenerar, o que fomenta a busca por uma nova classe de adsorventes.

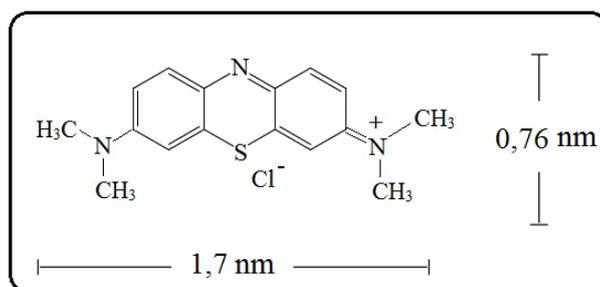


Figura 1.6. Fórmula estrutural e dimensões do azul de metileno [85].

Neste trabalho, os mesoporos da MCM-41 foram utilizados para suportar nanopartículas de oxi-hidróxido de Fe para produzir adsorventes eficientes de corante. Uma das principais vantagens dessa matriz é a possibilidade de regenerá-la por lavagem simples com solução alcalina ou ácida. A literatura relata alguns trabalhos utilizando sílica mesoporosa para remoção de corantes, no entanto, a adsorção de AM em MCM-41 sintetizada em temperatura ambiente ainda não foi amplamente investigada.

1.5. Ácidos Graxos Livres e Produção de Biodiesel

Os processos de transesterificação que utilizam catalisadores alcalinos homogêneos não são possíveis na presença de ácidos graxos livres em concentrações superiores a 2%, devido a formação de tensoativos (sais de ácidos graxos) e emulsões estáveis [86 - 89]. Por outro lado, muitos óleos crus ácidos e gorduras, tais como resíduos de óleo de cozinha, macaúba (*Acrocomia aculeata*), pinhão manso (*Jatropha curcas*), palma (*Elaeis guineensis*) e gordura animal podem ser industrial e economicamente muito importantes para a produção de biodiesel [90]. Portanto, o desenvolvimento de processos para a produção de biodiesel a partir dessas matérias-primas ácidas é de interesse considerável.

Uma das rotas intensamente investigada para produzir biodiesel a partir de óleos ácidos é a combinação de uma etapa inicial de esterificação, catalisada por ácido, seguida por uma etapa de transesterificação [91, 92]. No entanto, esse processo apresenta algumas desvantagens, tais como temperaturas muito elevadas, tempo longo de reação e corrosão do equipamento durante a etapa de esterificação. Além disso, a esterificação incompleta pode levar a formação de sabão durante a transesterificação básica [93, 94]. Também foi proposto uma hidrólise total do óleo ácido para converter os triglicerídeos em ácidos graxos, seguida por uma esterificação ácida [95, 96]. Novamente, condições de reação severas, como temperatura e pressão, durante a hidrólise são inconvenientes importantes para esse processo [97, 98]. Alternativamente, os óleos podem ser desacidificados por diferentes processos físico-químicos. Atualmente, os processos industriais mais utilizados para a desacidificação de óleos ácidos são a dessorção à vácuo e a neutralização [99, 100]. A dessorção à vácuo é baseada na diferença entre os pontos de ebulição do ácido graxo e do triglicerídeo. No entanto, devido às condições de alta temperatura/pressão e ao alto custo, não pode ser amplamente utilizada [101, 102]. A neutralização do ácido graxo pode ser facilmente realizada com uma solução alcalina. Porém, a formação de sabões, emulsão e consumo de água são fortes inconvenientes do processo [103, 104].

Outra abordagem recentemente descrita na literatura foi a utilização de adsorventes para a remoção de ácidos graxos de óleos com nanopartículas de óxido metálico, tais como CoFe_2O_4 [105] e Fe_3O_4 [106].

No presente trabalho, a matriz de sílica MCM-41 de elevada área superficial foi combinada com nanopartículas de Ca(OH)_2 para produzir um adsorvente reativo eficiente para remover ácidos graxos presentes em óleos vegetais. A adsorção reativa foi combinada com um processo de transesterificação homogênea clássica para produzir eficientemente biodiesel diretamente a partir de óleos contendo até 20% de acidez.

1.6. Objetivos

Suportar nas paredes da MCM-41 nanopartículas de óxido/hidróxido de ferro e cálcio contendo espécies superficiais altamente expostas do tipo $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$ e $\text{CaO}_x(\text{OH})_y$ para a adsorção eficiente de antibiótico, fosfato, corante e ácidos graxos livres.

Objetivos Específicos

- (i) Sintetizar e caracterizar sílicas mesoporosas MCM-41 calcinadas a diferentes temperaturas (550 – 900 °C).
- (ii) Testar os adsorventes baseados em MCM-41 tratada a diferentes temperaturas em processos de adsorção de fosfato.
- (iii) Sintetizar e caracterizar materiais mesoporosos ordenados do tipo $\text{FeO}_x(\text{OH})_y/\text{MCM-41}$ e $\text{CaO}_x(\text{OH})_y/\text{MCM-41}$ com elevada área específica e diferentes teores de ferro e cálcio (entre 5 -50%).
- (iv) Testar os adsorventes $\text{FeO}_x(\text{OH})_y/\text{MCM41}$ em processos de adsorção de antibióticos do tipo β -lactâmicos (ex.: amoxicilina) .
- (v) Testar os adsorventes $\text{FeO}_x(\text{OH})_y/\text{MCM-41}$ em processos de adsorção de fosfato.
- (vi) Testar os adsorventes $\text{FeO}_x(\text{OH})_y/\text{MCM-41}$ em processos de adsorção de corante.
- (vii) Testar os adsorventes $\text{CaO}_x(\text{OH})_y/\text{MCM41}$ em processos de adsorção de ácidos graxos presentes em óleos vegetais.

- (viii) Testar os adsorventes $\text{CaO}_x(\text{OH})_y/\text{MCM41}$ em processos de produção de biodiesel diretamente a partir de óleos ácidos.

Referências

- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R. a. W. Haul, L. Moscou, R. a. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, International Union of Pure Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201–2218. doi:10.1351/pac198557040603.
- [2] C.D. Chiola, Vicents; Ritsko, Joseph E.; Vanderpool, United States Patent 3,556,725, 1971.
- [3] C.T. Kresge, M.E. Leonowich, W.J. Roth, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*. 2 (1991) 1374–1379. doi:10.1038/359710a0.
- [4] U. Ciesla, F. Schüth, Ordered mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 131–149. doi:10.1016/S1387-1811(98)00249-2.
- [5] A.I. Carrillo, E. Serrano, R. Luque, J. García-Martínez, Microwave-assisted catalysis by iron oxide nanoparticles on MCM-41: Effect of the support morphology, *Appl. Catal. A Gen.* 453 (2013) 383–390. doi:10.1016/j.apcata.2012.12.041.
- [6] S. Bhattacharyya, G. Lelong, M.-L. Saboungi, Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM-41: a short review, *J. Exp. Nanosci.* 1 (2006) 375–395. doi:10.1080/17458080600812757.
- [7] C.K. Lee, S.S. Liu, L.C. Juang, C.C. Wang, K.S. Lin, M. Du Lyu, Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 997–1005. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.130.
- [8] S.A. Idris, C.M. Davidson, C. McManamon, M.A. Morris, P. Anderson, L.T. Gibson, Large pore diameter MCM-41 and its application for lead removal from aqueous media, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 898–904. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.105.
- [9] A.N. Ergün, Z.O. Kocabas, M. Baysal, A. Yürüm, Y. Yürüm, Synthesis of Mesoporous MCM-41 Materials with Low Power Microwave Heating, *Environ. Technol.* 200 (2013) 1057–1070. doi:http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2012.737386.
- [10] C. Xu, L. Yin, B. Huang, H. Liu, M. Cai, A atom-efficient cross-coupling reaction of aryl iodides with triaryl bismuths catalyzed by immobilization of palladium(II)-Schiff base complex in MCM-41, *Tetrahedron*. 72 (2016) 2065–

2071. doi:10.1016/j.tet.2016.01.052.
- [11] H. Ziaei-Azad, A. Sayari, Bifunctional MCM-41 aluminosilicate supported Ir with adjusted metal and acid functionality for catalytic ring opening of 1,2-dimethylcyclohexane, *J. Catal.* 344 (2016) 729–740. doi:10.1016/j.jcat.2016.08.022.
- [12] B. Nanda, A.C. Pradhan, K.M. Parida, A comparative study on adsorption and photocatalytic dye degradation under visible light irradiation by mesoporous MnO₂ modified MCM-41 nanocomposite, *Microporous Mesoporous Mater.* 226 (2016) 229–242. doi:10.1016/j.micromeso.2015.12.027.
- [13] J. Qin, B. Li, W. Zhang, W. Lv, C. Han, J. Liu, Synthesis, characterization and catalytic performance of well-ordered mesoporous Ni-MCM-41 with high nickel content, *Microporous Mesoporous Mater.* 208 (2015) 181–187. doi:10.1016/j.micromeso.2015.02.009.
- [14] C.B. Monnier, A.F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures, *Science* 80 (1993) 1299–1303. doi:10.1126/science.261.5126.1299.
- [15] E. Dünder-Tekkaya, Y. Yürüm, Mesoporous MCM-41 material for hydrogen storage: A short review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 1 (2016) 1–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.050.
- [16] G.J. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093–4138. doi:10.1021/cr0200062.
- [17] L.Y. Chen, Z. Ping, G.K. Chuah, S. Jaenicke, G. Simon, A comparison of post-synthesis alumination and sol-gel synthesis of MCM-41 with high framework aluminum content, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 231–242. doi:10.1016/S1387-1811(98)00257-1.
- [18] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 45 (2006) 3216–3251. doi:10.1002/anie.200503075.
- [19] A.C. Johnson, V. Keller, E. Dumont, J.P. Sumpter, Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers, *Sci. Total Environ.* 511 (2015) 747–755. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.12.055.
- [20] J. Liu, G. Lu, Z. Xie, Z. Zhang, S. Li, Z. Yan, Occurrence, bioaccumulation and risk assessment of lipophilic pharmaceutically active compounds in the downstream rivers of sewage treatment plants, *Sci. Total Environ.* 511 (2015) 54–62. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.12.033.
- [21] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, Adsorptive removal of antibiotics

- from water and wastewater: Progress and challenges, *Sci. Total Environ.* 532 (2015) 112–126. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.130.
- [22] W. Xu, G. Zhang, S. Zou, X. Li, Y. Liu, Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry., *Environ. Pollut.* 145 (2007) 672–679. doi:10.1016/j.envpol.2006.05.038.
- [23] D. Becker, S. Varela, S. Rodriguez-Mozaz, R. Schoevaart, D. Barceló, M. Cazes, M.-P. Belleville, J. Sanchez-Marcano, J. Gunzburg, O. Couillerot, J. Völker, J. Oehlmann, M. Wagner, Removal of antibiotics in wastewater by enzymatic treatment with fungal laccase: degradation of compounds does not always eliminate toxicity, *Bioresour. Technol.* 219 (2016) 500–509. doi:10.1016/j.biortech.2016.08.004.
- [24] A. Widyasari-Mehta, S. Hartung, R. Kreuzig, From the application of antibiotics to antibiotic residues in liquid manures and digestates: A screening study in one European center of conventional pig husbandry, *J. Environ. Manage.* 177 (2016) 129–137. doi:10.1016/j.jenvman.2016.04.012.
- [25] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2304–2347. doi:10.1016/j.jenvman.2011.05.023.
- [26] F. Ay, F. Kargi, Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 622–627. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.048.
- [27] H.E.N. Najjar, A. Touffet, M. Deborde, R. Journal, N.K. Leitner, Levofloxacin oxidation by ozone and hydroxyl radicals: Kinetic study, transformation products and toxicity, *Chemosphere.* 93 (2013) 604–611. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.05.086.
- [28] D. Kanakaraju, J. Kockler, C.A. Motti, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin, *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 45–55. doi:10.1016/j.apcatb.2014.11.001.
- [29] J.H.O.S. Pereira, A.C. Reis, V. Homem, J. A. Silva, A. Alves, M.T. Borges, R.A. R. Boaventura, V.J.P. Vilar, O.C. Nunes, Solar photocatalytic oxidation of recalcitrant natural metabolic by-products of amoxicillin biodegradation, *Water Res.* 65 (2014) 307–320. doi:10.1016/j.watres.2014.07.037.
- [30] A. Mohammadi, M. Kazemipour, H. Ranjbar, R.B. Walker, M. Ansari, Amoxicillin Removal from Aqueous Media Using Multi-Walled Carbon Nanotubes, Fullerenes, Nanotub. *Carbon Nanostructures.* 23 (2014) 165–169. doi:10.1080/1536383X.2013.866944.
- [31] N.J.R. Ornelas, C.R. Aguiar, S.M.O. Moraes, W.S. Adriano, L.R.B. Gonçalves, Activated carbon adsorbent for the aqueous phase adsorption of amoxicillin in a fixed bed, *Chem. Eng. Technol.* 33 (2010) 658–663.

doi:10.1002/ceat.200900424.

- [32] A.S. Kumar, S. Sornambikai, L. Deepika, J.-M. Zen, Highly selective immobilization of amoxicillin antibiotic on carbon nanotube modified electrodes and its antibacterial activity, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 10152. doi:10.1039/c0jm02262d.
- [33] M.C. Ncibi, M. Sillanpää, Optimized removal of antibiotic drugs from aqueous solutions using single, double and multi-walled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 298 (2015) 102–110. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.05.025.
- [34] Ö. Kerkez-Kuyumcu, Ş.S. Bayazit, M.A. Salam, Antibiotic amoxicillin removal from aqueous solution using magnetically modified graphene nanoplatelets, *J. Ind. Eng. Chem.* 36 (2016) 198–205. doi:10.1016/j.jiec.2016.01.040.
- [35] P.S. Pinto, T.P.V. Medeiros, J.D. Ardisson, R.M. Lago, Role of $[\text{FeO}_x(\text{OH})_y]$ surface sites on the adsorption of β -lactamic antibiotics on Al_2O_3 supported Fe oxide, *J. Hazard. Mater.* 317 (2016) 327–334. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.05.095.
- [36] A.P.C. Teixeira, A.D. Purceno, C.C.A. de Paula, J.C.C. da Silva, J.D. Ardisson, R.M. Lago, Efficient and versatile fibrous adsorbent based on magnetic amphiphilic composites of chrysotile/carbon nanostructures for the removal of ethynilestradiol, *J. Hazard. Mater.* 248–249 (2013) 295–302. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.01.014.
- [37] A.D. Purceno, A.P.C. Teixeira, N.J. de Souza, L.E. Fernandez-Outon, J.D. Ardisson, R.M. Lago, Hybrid magnetic amphiphilic composites based on carbon nanotube/nanofibers and layered silicates fragments as efficient adsorbent for ethynilestradiol, *J. Colloid Interface Sci.* 379 (2012) 84–88. doi:10.1016/j.jcis.2012.04.018.
- [38] T.A.R. Santos, F.F. Henriques, J.R. Villarroel, M.C.M. de Castro, W.F. Magalhães, D. Windmüller, K. Sapag, R.M. Lago, M.H. Araujo, Hydrophobic channels produced by micelle-structured CTAB inside MCM-41 mesopores: A unique trap for the hazardous hormone ethinyl estradiol, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 1203–1209. doi:10.1016/j.cej.2015.08.029.
- [39] M. Liu, L. an Hou, S. Yu, B. Xi, Y. Zhao, X. Xia, MCM-41 impregnated with A zeolite precursor: Synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 223 (2013) 678–687. doi:10.1016/j.cej.2013.02.088.
- [40] S. Nastase, L. Bajenaru, C. Matei, R.A. Mitran, D. Berger, Ordered mesoporous silica and aluminosilicate-type matrix for amikacin delivery systems, *Microporous Mesoporous Mater.* 182 (2013) 32–39. doi:10.1016/j.micromeso.2013.08.018.
- [41] Z. Liang, Z. Zhaob, T. Sun, W. Shi, F. Cui, Adsorption of quinolone antibiotics in spherical mesoporous silica: Effects of the retained template and its alkyl chain length, *J. Hazard. Mater.* 305 (2016) 8–14. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.11.033.

- [42] G. Maria, A.I. Stoica, I. Luta, D. Stirbet, G.L. Radu, Cephalosporin release from functionalized MCM-41 supports interpreted by various models, *Microporous Mesoporous Mater.* 162 (2012) 80–90. doi:10.1016/j.micromeso.2012.06.013.
- [43] M.R. Samarghandi, T.J. Al-Musawi, A. Mohseni-Bandpi, M. Zarrabi, Adsorption of cephalixin from aqueous solution using natural zeolite and zeolite coated with manganese oxide nanoparticles, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 431–441. doi:10.1016/j.molliq.2015.06.067.
- [44] M.K. Seliem, S. Komarneni, M.R. Abu, *Microporous and Mesoporous Materials* Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk : Kinetic and equilibrium studies, 224 (2016) 51–57.
- [45] J. Lalley, C. Han, G.R. Mohan, D.D. Dionysiou, T.F. Speth, J. Garland, M.N. Nadagouda, Phosphate removal using modified Bayoxide[registered sign] E33 adsorption media, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 1 (2015) 96–107. doi:10.1039/C4EW00020J.
- [46] K. Yang, L.G. Yan, Y.M. Yang, S.J. Yu, R.R. Shan, H.Q. Yu, B.C. Zhu, B. Du, Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms, *Sep. Purif. Technol.* 124 (2014) 36–42. doi:10.1016/j.seppur.2013.12.042.
- [47] W. Xiong, J. Tong, Z. Yang, G. Zeng, Y. Zhou, D. Wang, P. Song, R. Xu, C. Zhang, M. Cheng, Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 493 (2017) 17–23. doi:10.1016/j.jcis.2017.01.024.
- [48] A.T. Mielczarek, H.T.T. Nguyen, J.L. Nielsen, P.H. Nielsen, Population dynamics of bacteria involved in enhanced biological phosphorus removal in Danish wastewater treatment plants, *Water Res.* 47 (2013) 1529–1544. doi:10.1016/j.watres.2012.12.003.
- [49] H. Ge, D.J. Batstone, J. Keller, Biological phosphorus removal from abattoir wastewater at very short sludge ages mediated by novel PAO clade Comamonadaceae, *Water Res.* 69 (2015) 173–182. doi:10.1016/j.watres.2014.11.026.
- [50] F.J. Rubio-Rincón, L. Welles, C.M. Lopez-Vazquez, M. Nierychlo, B. Abbas, M. Geleijnse, P.H. Nielsen, M.C.M. Van Loosdrecht, D. Brdjanovic, Long-term effects of sulphide on the enhanced biological removal of phosphorus: The symbiotic role of *Thiothrix caldifontis*, *Water Res.* 116 (2017) 53–64. doi:10.1016/j.watres.2017.03.017.
- [51] H. Huang, P. Zhang, Z. Zhang, J. Liu, J. Xiao, F. Gao, Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology, *J. Clean. Prod.* 127 (2016) 302–310. doi:10.1016/j.jclepro.2016.04.002.
- [52] S.H. Lee, R. Kumar, B.H. Jeon, Struvite precipitation under changing ionic conditions in synthetic wastewater: Experiment and modeling, *J. Colloid*

- Interface Sci. 474 (2016) 93–102. doi:10.1016/j.jcis.2016.04.013.
- [53] H. Huang, J. Liu, S. Wang, Y. Jiang, D. Xiao, L. Ding, F. Gao, Nutrients removal from swine wastewater by struvite precipitation recycling technology with the use of $Mg_3(PO_4)_2$ as active component, *Ecol. Eng.* 92 (2016) 111–118. doi:10.1016/j.ecoleng.2016.03.023.
- [54] D.W.L. Lai, Q. Xie, L. Chi, W. Gu, Adsorption of phosphate from water by easily separable $Fe_3O_4@SiO_2$ core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum, *J. Colloid Interface Sci.* 465 (2016) 76–82. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.043.
- [55] L. Ma, J. Zhu, Y. Xi, R. Zhu, H. He, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Adsorption of phenol , phosphate and Cd (II) by inorganic – organic montmorillonites : A comparative study of single and multiple solute, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 497 (2016) 63–71. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.02.032.
- [56] W. Huang, Y. Zhang, D. Li, Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials : A review, *J. Environ. Manage.* 193 (2017) 470–482. doi:10.1016/j.jenvman.2017.02.030.
- [57] L. Zhang, Q. Zhou, J. Liu, N. Chang, L. Wan, J. Chen, Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber, *Chem. Eng. J.* 185–186 (2012) 160–167. doi:10.1016/j.cej.2012.01.066.
- [58] J. Ye, X. Cong, P. Zhang, E. Hoffmann, G. Zeng, Y. Liu, W. Fang, Y. Wu, H. Zhang, Interaction between phosphate and acid-activated neutralized red mud during adsorption process, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 128–134. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.053.
- [59] L. Zhang, Y. Gao, Y. Xu, J. Liu, Different performances and mechanisms of phosphate adsorption onto metal oxides and metal hydroxides: A comparative study, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (2016) 1232–1239. doi:10.1002/jctb.4710.
- [60] E.L. Uzunova, H. Mikosch, Adsorption of phosphates and phosphoric acid in zeolite clinoptilolite : Electronic structure study, *Microporous Mesoporous Mater.* 232 (2016) 119–125. doi:10.1016/j.micromeso.2016.06.019.
- [61] W. Li, L. Wang, F. Liu, X. Liang, X. Feng, W. Tan, L. Zheng, H. Yin, Effects of Al^{3+} doping on the structure and properties of goethite and its adsorption behavior towards phosphate, *J. Environ. Sci. (China)*. 45 (2015) 18–27. doi:10.1016/j.jes.2015.12.013.
- [62] W.Y. Huang, D. Li, J. Yang, Z.Q. Liu, Y. Zhu, Q. Tao, K. Xu, J.Q. Li, Y.M. Zhang, One-pot synthesis of Fe(III)-coordinated diamino-functionalized mesoporous silica: Effect of functionalization degrees on structures and phosphate adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 170 (2013) 200–210. doi:10.1016/j.micromeso.2012.10.027.
- [63] W. Chouyyok, R.J. Wiacek, G.E. Fryxell, Phosphate Removal by Anion Binding

- on Functionalized Nanoporous Sorbents, 44 (2010) 3073–3078.
- [64] J. Zhang, Z. Shen, Z. Mei, S. Li, W. Wang, Removal of phosphate by Fe-coordinated amino-functionalized 3D mesoporous silicates hybrid materials, *J. Environ. Sci.* 23 (2011) 199–205. doi:10.1016/S1001-0742(10)60393-2.
- [65] J. Zhang, Z. Shen, W. Shan, Z. Mei, W. Wang, Adsorption behavior of phosphate on lanthanum(III)-coordinated diamino-functionalized 3D hybrid mesoporous silicates material, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 76–83. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.076.
- [66] D. Li, H. Min, X. Jiang, X. Ran, L. Zou, J. Fan, One-pot synthesis of aluminum-containing ordered mesoporous silica MCM-41 using coal fly ash for phosphate adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 404 (2013) 42–48. doi:10.1016/j.jcis.2013.04.018.
- [67] J. Yang, L. Zhou, L. Zhao, H. Zhang, J. Yin, G. Wei, K. Qian, Y. Wang, C. Yu, A designed nanoporous material for phosphate removal with high efficiency, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 2489. doi:10.1039/c0jm02718a.
- [68] A. Sarkar, S.K. Biswas, P. Pramanik, Design of a new nanostructure comprising mesoporous ZrO₂ shell and magnetite core (Fe₃O₄@mZrO₂) and study of its phosphate ion separation efficiency, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 4417. doi:10.1039/b925379c.
- [69] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 70–80. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.
- [70] H. Wang, H. Gao, M. Chen, X. Xu, X. Wang, C. Pan, J. Gao, Microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/titania nanocomposites as an adsorbent for methylene blue adsorption, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 840–848. doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.075.
- [71] W.A. Khanday, F. Marrakchi, M. Asif, B.H. Hameed, Mesoporous zeolite-activated carbon composite from oil palm ash as an effective adsorbent for methylene blue, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 70 (2017) 32–41. doi:10.1016/j.jtice.2016.10.029.
- [72] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 172–184. doi:10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [73] M.A. Islam, S. Sabar, A. Benhouria, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed, Nanoporous activated carbon prepared from karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls for methylene blue adsorption, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 74 (2017) 96–104. doi:10.1016/j.jtice.2017.01.016.
- [74] S.M. Miraboutalebi, S.K. Nikouzad, M. Peydayesh, N. Allahgholi, L. Vafajoo, G. McKay, Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis, *Process Saf. Environ. Prot.* 106 (2017) 191–202. doi:10.1016/j.psep.2017.01.010.

- [75] P. Monash, G. Pugazhenth, Investigation of equilibrium and kinetic parameters of methylene blue adsorption onto MCM-41, *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2010) 1184–1191. doi:10.1007/s11814-010-0177-8.
- [76] S. Agarwal, I. Tyagi, V.K. Gupta, N. Ghasemi, M. Shahivand, M. Ghasemi, Kinetics, equilibrium studies and thermodynamics of methylene blue adsorption on Ephedra strobilacea saw dust and modified using phosphoric acid and zinc chloride, *J. Mol. Liq.* 218 (2016) 208–218. doi:10.1016/j.molliq.2016.02.073.
- [77] D. Kong, X. Zheng, Y. Tao, W. Lv, Y. Gao, L. Zhi, Q.H. Yang, Porous graphene oxide-based carbon artefact with high capacity for methylene blue adsorption, *Adsorption*. 22 (2016) 1043–1050. doi:10.1007/s10450-016-9798-5.
- [78] P. Cañizares, F. Martínez, J. Lobato, M.A. Rodrigo, Electrochemically assisted coagulation of wastes polluted with eriochrome black T, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3474–3480. doi:10.1021/ie051432r.
- [79] N. Saffaj, H. Loukili, S.A. Younssi, A. Albizane, M. Bouhria, M. Persin, A. Larbot, Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay, *Desalination*. 168 (2004) 301–306. doi:10.1016/j.desal.2004.07.013.
- [80] B. Gözmen, B. Kayan, A.M. Gizir, A. Hesenov, Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 129–136. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.011.
- [81] S.A. Phaltane, S.A. Vanalakar, T.S. Bhat, P.S. Patil, S.D. Sartale, L.D. Kadam, Photocatalytic degradation of methylene blue by hydrothermally synthesized CZTS nanoparticles, *J. Mater. Sci. Electron.* 28 (2017) 8186–8191. doi:10.1007/s10854-017-6527-0.
- [82] M. Li, Z. Qiang, C. Pulgarin, J. Kiwi, Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor, *Appl. Catal. B Environ.* 187 (2016) 83–89. doi:10.1016/j.apcatb.2016.01.014.
- [83] W. Liu, L. Liu, C. Liu, Y. Hao, H. Yang, B. Yuan, J. Jiang, Methylene blue enhances the anaerobic decolorization and detoxication of azo dye by *Shewanella onediensis* MR-1, *Biochem. Eng. J.* 110 (2016) 115–124. doi:10.1016/j.bej.2016.02.012.
- [84] T.S. Silva, L. Meili, S.H. V. Carvalho, J.I. Soletti, G.L. Dotto, E.J.S. Fonseca, Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of methylene blue adsorption from water by *Mytella falcata* waste, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2017). doi:10.1007/s11356-017-9645-6.
- [85] N. Hegyesi, R.T. Vad, B. Pukánszky, Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge, *Appl. Clay Sci.* 146 (2017) 50–55. doi:10.1016/j.clay.2017.05.007.
- [86] M. Saqib, M.W. Mumtaz, A. Mahmood, M.I. Abdullah, Optimized biodiesel production and environmental assessment of produced biodiesel, *Biotechnol.*

- Bioprocess Eng. 17 (2012) 617–623. doi:10.1007/s12257-011-0569-6.
- [87] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim, Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1502–1514. doi:10.1016/j.fuproc.2009.07.016.
- [88] Y.C. Sharma, B. Singh, S.N. Upadhyay, Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, *Fuel*. 87 (2008) 2355–2373. doi:10.1016/j.fuel.2008.01.014.
- [89] M.R.N. Pereira, S.C. Grande, U. Federal, D.M. Gerais, Microwave irradiation as an alternative process for biodiesel production using macauba oil (*Acrocomia aculeata*), *J. Chem. Eng. Chem.* 2 (2016) 34–46. doi:https://doi.org/10.18540/2446941602032016034.
- [90] V.V. Kuss, A.V. Kuss, R.G. Rosa, D.A.G. Aranda, Y.R. Cruz, Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 1013–1020. doi:10.1016/j.rser.2015.05.055.
- [91] N.R.B.M. Yusoff, S. bin H. Hasan, N.H. binti Abdullah, Process to Produce Biodiesel Using *Jatropha Curcas* Oil (JCO), *Int. J. Mater. Sci. Eng.* 1 (2013) 100–103. doi:10.12720/ijmse.1.2.100-103.
- [92] L. Chen, T. Liu, W. Zhang, X. Chen, J. Wang, Biodiesel production from algae oil high in free fatty acids by two-step catalytic conversion, *Bioresour. Technol.* 111 (2012) 208–214. doi:10.1016/j.biortech.2012.02.033.
- [93] L.T. Thanh, K. Okitsu, L. Van Boi, Y. Maeda, Catalytic Technologies for Biodiesel Fuel Production and Utilization of Glycerol: A Review, *Catalysts*. 2 (2012) 191–222. doi:10.3390/catal2010191.
- [94] J. Van Gerpen, Biodiesel processing and production, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1097–1107. doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.005.
- [95] G.D. Machado, T.L. de Souza, D.A.G. Aranda, F.L.P. Pessoa, M. Castier, V.F. Cabral, L. Cardozo-Filho, Computer simulation of biodiesel production by hydro-esterification, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 103 (2016) 37–45. doi:10.1016/j.cep.2015.10.015.
- [96] E.C.G. Aguiéiras, E.D. Cavalcanti-Oliveira, A.M. De Castro, M.A.P. Langone, D.M.G. Freire, Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts, *Fuel*. 135 (2014) 315–321. doi:10.1016/j.fuel.2014.06.069.
- [97] B.T. Ferreira de Mello, J.E. Gonçalves, G. de Menezes Rodrigues, L. Cardozo-Filho, C. da Silva, Hydroesterification of crambe oil (*Crambe abyssinica* H.) under pressurized conditions, *Ind. Crops Prod.* 97 (2017) 110–119. doi:10.1016/j.indcrop.2016.12.014.
- [98] J. Brinks, K. Malins, V. Kampars, J. Prilucka, L. Apseniece, Optimization of rapeseed oil fatty acid esterification with methanol in the presence of sulfuric acid, *Pol. J. Chem. Tech. Polish J. Chem. Technol.* 15 (2013) 54–59.

doi:10.2478/pjct-2013-0068.

- [99] A.S.M. Abd El-Salam, M.A. Doheim, M.Z. Sitohy, M.F. Ramadan, Deacidification of High-acid Olive Oil, *J. Food Process. Technol.* s5 (2015) 1–7. doi:10.4172/2157-7110.S5-001.
- [100] R.G. Brito Mariano, C.M. Da Silva, S. Couri, R.I. Nogueira, S.P. Freitas, Partition of Free Fatty Acids in Deacidification of Macaúba Pulp Oil by Liquid-Liquid Extraction Using Ethanol/Water as Solvent, *Defect Diffus. Forum.* 312–315 (2011) 554–559. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.312-315.554.
- [101] B.M. Bhosle, R. Subramanian, New approaches in deacidification of edible oils - A review, *J. Food Eng.* 69 (2005) 481–494. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.09.003.
- [102] R. Antoniassi, W. Esteves, A.J. de Almeida Meirelles, Pretreatment of corn oil for physical refining, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75 (1998) 1411–1415. doi:10.1007/s11746-998-0191-8.
- [103] E. Of, W. Cooking, A.C. Esterification, Deacidification and esterification of waste cooking oil: Comparison of the coupled process with stand-alone catalytic esterification and extraction processes, 5 (2010) 147–158.
- [104] P.K. Prasanth Kumar, A.G. Gopala Krishna, Impact of different deacidification methods on quality characteristics and composition of olein and stearin in crude red palm oil., *J. Oleo Sci.* 63 (2014) 1209–21. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25391686>.
- [105] G.V.M. Jacintho, P.M. Kosaka, D.F.S. Petri, P.A.Z. Suarez, J.C. Rubim, Synthesis and Characterization of Magnetic Composites Based on Cis-Polyisoprene and CoFe_2O_4 Nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 3617–3621. doi:10.1166/jnn.2009.NS39.
- [106] M. Cano, K. Sbagoud, E. Allard, C. Larpent, Magnetic separation of fatty acids with iron oxide nanoparticles and application to extractive deacidification of vegetable oils, *Green Chem.* 14 (2012) 1786. doi:10.1039/c2gc35270b.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2. Reagentes

Todos os solventes e reagentes utilizados nas sínteses dos materiais são de grau de pureza analítica (P.A.) e foram utilizados sem tratamento prévio. Os reagentes utilizados ao longo deste trabalho foram: tetraetilortosilicato ($\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$, Aldrich), brometo de cetiltrimetilamônio ($\text{Br}^-\text{N}^+\text{C}_{19}\text{H}_{42}$, Sigma), hidróxido de sódio (NaOH , Vetec), cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec), cloreto de cálcio anidro (CaCl_2 , Vetec), hidróxido de amônio (NH_4OH , Pro Analysis), fosfato de potássio monobásico anidro (KH_2PO_4 , Synth), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Synth), tartarato de antimônio e potássio ($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Anidrol), molibdato de amônio tetra hidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Neon), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Anidrol), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 130 volumes, Anidrol), glicerina ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, Synth), azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, Synth), ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, Synth). Os antibióticos amoxicilina, cefalexina e ceftriaxona foram cedidos pela empresa Laboratório Teuto Brasileiro S/A.

Inicialmente preparou-se o precursor da sílica MCM-41 e, em seguida, foram preparados diferentes materiais à base desse precursor (Figura 2.1):

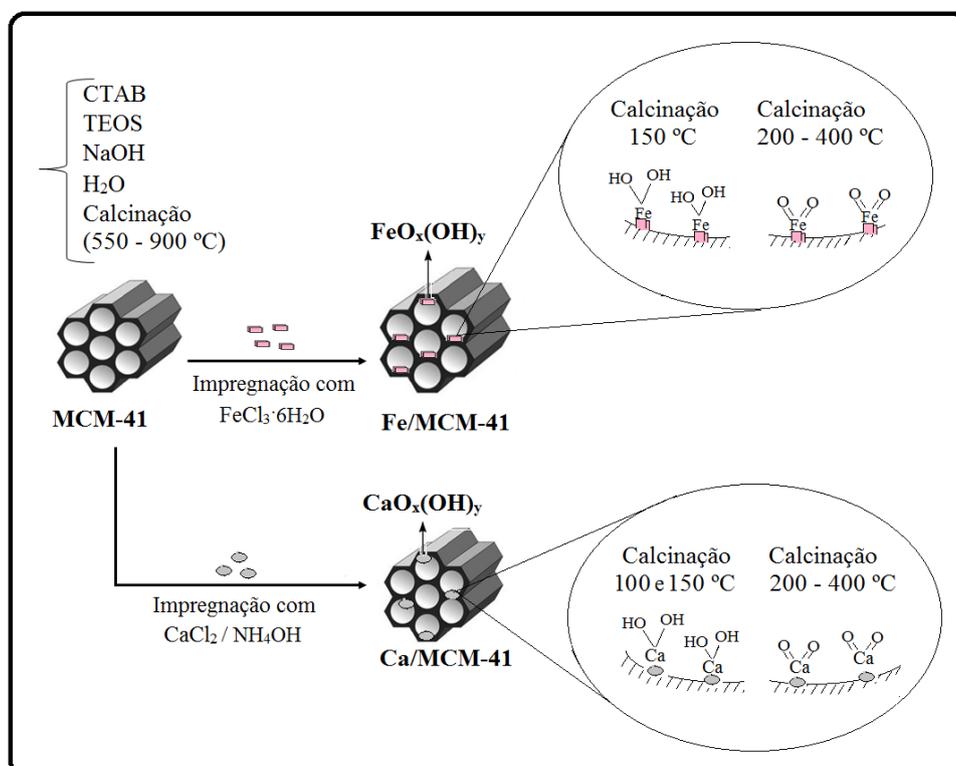


Figura 2.1. Adsorventes baseados em sílica mesoporosa MCM-41.

A determinação da estrutura química dos materiais foi feita a partir de difração de raios X (DRX), área superficial BET, espectroscopia nas regiões do infravermelho (FTIR) e Raman. A morfologia e o tamanho das partículas foram avaliados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV). As fases de ferro foram determinadas por redução à temperatura programada (TPR) e por espectroscopia Mössbauer. A avaliação de cargas superficiais foi feita por potencial Zeta (PCZ).

2.1. Síntese das Sílicas Mesoporosas

A sílica mesoporosa MCM-41 foi sintetizada com base na síntese descrita por Grün *et al.* [1], onde o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foi utilizado como agente tensoativo, tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica, NaOH como agente mineralizador e água deionizada como solvente. Os reagentes foram utilizados de acordo com a seguinte proporção molar: 0,12CTAB: 1TEOS: 0,6NaOH: 100H₂O.

Inicialmente, o CTAB foi dissolvido em uma mistura de água e NaOH (1 mol L⁻¹). Essa mistura ficou sob agitação, em temperatura ambiente, por 2 horas. Adicionou-se TEOS, gota a gota, e deixou-se o sistema sob agitação, em temperatura ambiente, por 24 horas. O material resultante foi filtrado e lavado com água deionizada até que a condutividade do sistema ficasse abaixo de 10 μS cm⁻¹. O sólido resultante da filtração a vácuo, precursor da MCM-41, foi secado por 12 horas na estufa, a 60 °C. Em seguida esse precursor foi calcinado em um forno tubular (Figura 2.2), por 6 horas, sob fluxo de ar, obtendo-se assim a MCM-41. Utilizou-se diferentes temperaturas (550, 700 e 900 °C) de calcinação, dando origem a três tipos de materiais: 550/MCM-41, 700/MCM-41 e 900/MCM-41.

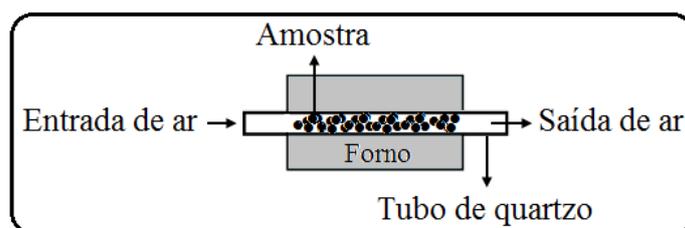


Figura 2.2. Esquema do sistema de calcinação da matriz mesoporosa MCM-41.

A calcinação foi realizada em atmosfera de ar e elevadas temperaturas para dar porosidade e resistência mecânica ao material, além de também decompor o direcionador estrutural (CTAB) preso nos mesoporos. Esse processo influencia diretamente as propriedades texturais, tais como a área específica, volume poroso e distribuição de tamanho de poros [2, 3].

2.2. Impregnação dos Sítios Metálicos de Complexação

Os sítios metálicos de complexação, $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$ e $\text{CaO}_x(\text{OH})_y$, foram suportados na matriz mesoporosa MCM-41 através do método de impregnação por via úmida de sais dos respectivos metais. Para a impregnação do ferro, inicialmente dispersou-se a MCM-41 em 25 mL de água e dissolveu-se o sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 25 mL de água. Em seguida adicionou-se a solução de ferro à dispersão da MCM-41 e este sistema foi aquecido a 100 °C, sob agitação constante, até a completa evaporação da água. Para a impregnação do cálcio utilizou-se o mesmo volume de água para dispersar a MCM-41 e dissolver o sal CaCl_2 . A solução aquosa do sal de cálcio foi adicionada à dispersão de MCM-41 e este sistema também foi aquecido a 100 °C, sob agitação constante, até a completa evaporação da água. Ao sólido resultante adicionou-se NH_4OH e novamente esse sistema foi mantido sob aquecimento (100 °C) até completa evaporação do solvente. A impregnação da matriz foi realizada com ferro e cálcio nas proporções de 5, 10, 20 e 50% em massa. Após a impregnação, os materiais foram calcinados por 3 horas, em um forno tubular, em atmosfera de ar, em cinco temperaturas: 100, 150, 200, 300 e 400 °C. Os materiais foram nomeados de acordo com o metal impregnado, seu respectivo teor e a temperatura de calcinação, por exemplo 5Fe150, 5% de ferro calcinado a 150 °C.

2.3. Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-700, com tubo de raios X de Cu ($\lambda = 0,154$ nm), utilizando o método do pó. As análises foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 30 kV. Foram feitas varreduras entre os ângulos 10 e 70° com velocidade de 4° min^{-1} em geometria paralela, onde o silício foi

usado como padrão externo. As análises foram feitas no Laboratório de Raios X do Departamento de Química da UFMG.

2.4. Medida de Área superficial por Adsorção/Dessorção de N₂

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas no Laboratório 147 do Departamento de Química da UFMG a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂, num equipamento Autosorb-1MP (Quantachrome Instruments Corp.). As amostras foram desgaseificadas à vácuo a 150 °C por 8 horas. Os valores das áreas de superfícies específicas e do diâmetro médio de poros foram determinados a partir da equação de Brunauer – Emmett – Teller (BET). A distribuição de tamanho de poros e os diâmetros médios dos mesmos foram determinados através das isotermas de adsorção utilizando o modelo proposto por Barrett – Joyner – Halenda (BJH).

2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi realizada em um equipamento Alpha-R da Bruker, no laboratório de Tecnologias Ambientais – GRUTAM, do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram maceradas com KBr e os espectros gerados na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

2.6. Espectroscopia na Região do Raman

Para as medidas Raman utilizou-se um espectrômetro Raman Senterra da Bruker, equipado com um detector CCD. O espectrômetro possui um microscópio óptico (OLYMPUS BX51) acoplado para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro-espalhada. A excitação das amostras impregnadas com ferro foi feita com laser no comprimento de onda de 633 (2 mW). Os espectros Raman foram obtidos no Laboratório de Tecnologias Ambientais - GRUTAM, do Departamento de Química da UFMG.

2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento da marca Quanta 200 FEG FEI 14 2006. As amostras foram depositadas sobre uma tela de silício e metalizadas com 5 nm de ouro para a realização da análise morfológica. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

2.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio eletrônico Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV. As amostras foram dispersas em acetona e depositadas sobre uma tela de Cu para a realização da análise morfológica. As análises foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG.

2.9. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos a temperatura ambiente, em um espectrofotômetro Mössbauer convencional CMTE, modelo MA250, com aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Ródio (Rh), utilizando-se $\alpha\text{-Fe}$ como referência. As medidas foram realizadas sem aplicação de campo e em temperaturas de 20 e 293 K, com um porta amostras com absorvedores com cerca de $10 \text{ mg}_{\text{Fe}} \text{ cm}^{-2}$. Os espectros foram feitos com as amostras em pó, usando geometria de transmissão e ajustes do programa numérico NORMOS. As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

2.10. Redução à Temperatura Programada

As análises TPR foram realizadas em um equipamento CHEMBET 3000 TPR, da marca Quantachrome, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), usando uma mistura gasosa de H_2 (5%) e N_2 (95%) e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Os perfis TPR foram obtidos no Laboratório de Tecnologias Ambientais - GRUTAM, do Departamento de Química da UFMG.

2.11. Potencial Zeta

O ponto de carga zero, em diferentes valores de pH, dos materiais foi determinado em um equipamento ZetaCSiker, modelo Malvem. As amostras foram dispersas em água deionizada.

2.12. Espectroscopia de UV-Vis

As análises UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-2550 Shimadzu (500-200 nm), com cubetas de quartzo e caminho óptico de 1 cm. Os perfis espectros UV-Vis foram obtidos no Laboratório de Tecnologias Ambientais - GRUTAM, do Departamento de Química da UFMG.

2.12.1. Adsorção de Antibiótico

Os ensaios de adsorção foram realizados tipicamente com 10 mL de uma solução aquosa de amoxicilina ($[AMXI] = 100 \text{ mg L}^{-1}$) e 20 mg do adsorvente em pH 5, 7 e 9. A mistura foi agitada a 200 rpm durante 24 h a 25 °C, filtrada (filtro de seringa 45 μm) e depois analisada no espectrofotômetro UV-Vis. A adsorção de amoxicilina foi monitorada por banda de absorção a 272 nm.

Os ensaios de adsorção com diferentes antibióticos β -lactâmicos foram realizados utilizando-se 10 mL da solução aquosa de antibiótico a 100 mg L^{-1} e 20 mg do adsorvente a pH 7. A mistura foi agitada a 200 rpm durante 24 h a 25 °C, filtrada (filtro de seringa 45 μm) e depois analisada no espectrofotômetro UV-Vis. As adsorções foram monitoradas pelas absorções a 260 e 262 nm para cefalexina e ceftriaxon, respectivamente.

Adsorção Competitiva – Efeito da Adição de Fosfato na Adsorção de Amoxicilina

O ensaio de adsorção competitiva com fosfato foi realizado utilizando-se 10 mL de solução de amoxicilina ($[AMX] = 200 \text{ mg L}^{-1}$), 10 mL de fosfato ($[PHO] = 200 \text{ mg L}^{-1}$)

e 20 mg de adsorvente. A mistura foi agitada a 200 rpm durante 24 h a 25 °C, filtrada (filtro de seringa 45 µm) e depois analisada no espectrofotômetro UV-Vis. A adsorção de amoxicilina foi monitorada pela absorção a 272 nm.

Adsorção Competitiva – Decomposição do Peróxido de Hidrogênio na Presença de Amoxicilina

A decomposição do peróxido de hidrogênio foi realizada, em um frasco de Schlenk conectado a um sistema volumétrico (Figura 2.3), utilizando-se 4 mL de água, 3 mL de H₂O₂ 4,99 mol L⁻¹ e 30 mg de adsorvente. A mistura foi agitada a 200 rpm durante 30 min a 25 °C. A reação de decomposição de peróxido foi feita na ausência e presença de amoxicilina ([AMX] = 200 mg L⁻¹). A cinética das reações foi monitorada através do volume de O₂ formado (Equação 2.1) e expressa através do consumo do peróxido de hidrogênio.

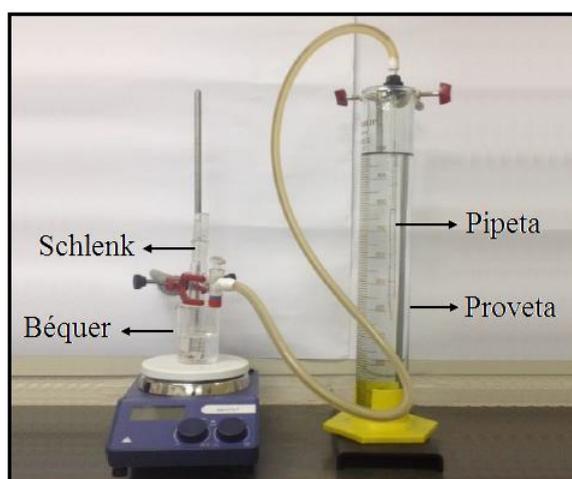


Figura 2.3. Montagem utilizada para a decomposição do peróxido de hidrogênio.

2.12.2. Remoção de Fosfato

Os ensaios de recuperação de fosfato foram realizada à temperatura ambiente, em pH 5, 7 e 9, a partir do método colorimétrico, utilizando-se 10 mL de solução de fosfato

([PHOI] = 200 mg L⁻¹), 10 mg de adsorvente e 1,6 mL de reagente revelador (solução de ácido sulfúrico 5 mol L⁻¹ e solução amoniacal de tartarato de potássio na proporção 90:10). Inicialmente, os adsorventes ficaram 24 horas em contato com a solução de fosfato sob agitação à 200 rpm e, posteriormente, foram centrifugados e filtrados com filtro de seringa 0,45 µm. O reagente revelador foi adicionado à solução resultante da filtração e após 3 horas a concentração de fosfato foi acompanhada por absorção UV-Vis no comprimento de onda máximo 880 nm.

Adsorção Competitiva – Decomposição do Peróxido de Hidrogênio na Presença de Fosfato

A decomposição do peróxido de hidrogênio foi realizada, em um frasco de Schlenk conectado a um sistema volumétrico, utilizando-se 4 mL de água, 3 mL de H₂O₂ 4,99 mol L⁻¹ e 30 mg de adsorvente. A mistura foi agitada a 200 rpm durante 30 min a 25 °C. A reação de decomposição de peróxido foi feita na ausência e presença de fosfato ([PHO] = 100, 200, 400 e 800 mg L⁻¹). A cinética das reações foi monitorada através do volume de O₂ formado e expressa através do consumo do peróxido de hidrogênio.

Estudo Cinético da Adsorção de Fosfato

O estudo da cinética de adsorção foi realizado utilizando-se 10 mL de uma solução aquosa de fosfato de 200 mg L⁻¹, 10 mg do adsorvente e 1,6 mL de reagente revelador, a 25 °C, em pH 7. Inicialmente, os adsorventes ficaram 24 horas em contato com a solução de fosfato sob agitação à 200 rpm e, posteriormente, foram centrifugados e filtrados com filtro de seringa 0,45 µm. O reagente revelador foi adicionado à solução resultante da filtração e após 3 horas a concentração de fosfato foi acompanhada por absorção UV-Vis, no comprimento de onda máximo 880 nm.

Os dados experimentais foram analisados com modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 2.2) [4], pseudo-segundo-ordem (Equação 2.3) [5] e Elovich (Equação 2.4) [6].

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Equação 2.2})$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (\text{Equação 2.3})$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(1 + \alpha \beta t) \quad (\text{Equação 2.4})$$

Q_e e Q_t são, respectivamente, as capacidades de adsorção em equilíbrio e num dado tempo (mg g^{-1}); K_1 (h^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{h}^{-1}$) são respectivamente as constantes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, α ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$) e β (g mg^{-1}) Constantes Elovich, e t é o tempo em horas.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do PHO foram obtidos utilizando-se equações não lineares para cada modelo.

Isoterma de Adsorção de Fosfato

A isoterma de adsorção foi obtida através da relação entre a quantidade de PHO adsorvido (Q_e , mg g^{-1}) e a concentração de PHO em equilíbrio (C_e , mg L^{-1}). Este ensaio foi realizado utilizando-se 10 mL de solução de fosfato ($[\text{PHO}] = 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500$ e 600 mg L^{-1}), 10 mg de adsorvente e 1,6 mL de reagente revelador, a 25°C , em pH 7. Inicialmente, os adsorventes ficaram 24 horas em contato com a solução de fosfato sob agitação à 200 rpm, posteriormente, foram centrifugados e filtrados com filtro de seringa $0,45 \mu\text{m}$. O reagente revelador foi adicionado à solução resultante da filtração e após 3 horas a concentração de fosfato foi acompanhada por absorção UV-Vis, no comprimento de onda máximo 880 nm.

A isoterma de adsorção de fosfato foi ajustada usando os modelos de Langmuir (Equação 2.5) [33], Freundlich (Equação 2.6), a junção dos modelos Langmuir/Freundlich (isoterma Sips) (Equação 2.7) [34] e Dubinin-Radushkevich (DR) (Equação 2.8) [28].

As funções são apresentadas abaixo por suas respectivas equações não-lineares:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 2.5})$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (\text{Equação 2.6})$$

$$Q_e = \frac{Q_m K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}} \quad (\text{Equação 2.7})$$

$$Q_e = Q_m \exp(-b_{DR} [RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})]^2) \quad (\text{Equação 2.8})$$

A partir do modelo isotérmico D-R calculou-se o valor da constante de energia relacionada à transferência de energia do adsorvato para o adsorvente b_{DR} e a energia de adsorção E_{ads} (kJ mol^{-1}) (Equação 2.9), que podem ser usadas para determinar o mecanismo de adsorção.

$$E_{ads} = \frac{1}{(2b_{DR})^{1/2}} \quad (\text{Equação 2.9})$$

2.12.3. Adsorção de Corante

Os ensaios de adsorção de corante foram realizada em temperatura ambiente, em pH 4, 7 e 10, utilizando-se 10 mL de solução de azul de metileno ($[AM] = 200 \text{ mg L}^{-1}$) e 10 mg de adsorvente. A mistura foi agitada a 200 rpm durante 24 h a 25 °C, filtrada (filtro de seringa 45 μm) e depois analisada em um espectrofotômetro UV-Vis. A adsorção de azul de metileno foi monitorada cineticamente por banda de absorção a 664 nm.

Reuso do Catalisador na Adsorção de Corante

Após o ensaio de adsorção de corante, o adsorvente foi colocado em contato com uma solução ligeiramente ácida (pH 5), a 80 °C, sob agitação constante (200 rpm), por 3 h. Em seguida, a mistura foi filtrada à vácuo e o adsorvente foi utilizado em ensaios de adsorção de corante até sua completa saturação.

2.13. Adsorção Reativa de Ácidos Graxos Livres

Os ensaios de remoção de ácidos graxo livres foram realizados com 10 mL de mistura óleo de soja e ácido oleico (80:20 m/m) e 50 mg de adsorvente. Inicialmente, a mistura

foi agitada a 200 rpm durante 24 h a 25 °C, em seguida foi centrifugada a 7000 rpm durante 5 min. A adsorção reativa foi acompanhada por titulação ácido-base de 1 g da mistura oleosa dissolvida em 25 mL de uma mistura éter-etanol (1:2 m/m), com uma solução de hidróxido de sódio 0,05 mol L⁻¹, previamente padronizada com biftalato de potássio. O indicador utilizado foi a fenolftaleína.

O cálculo do índice de acidez foi determinado pela Equação 2.10, mostrada a seguir:

$$\% \text{ Ácido oléico} = [(A-B) \times M \times 28,2]/W \quad (\text{Equação 2.10})$$

Onde:

A = volume em mL da base usada na titulação;

B = volume em mL da base utilizada na titulação em branco;

M = molaridade da base, após padronização;

W = massa em g da amostra.

2.14. Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Ácidos

A produção de biodiesel diretamente a partir de óleos ácidos, sem qualquer tratamento prévio do óleo, foi realizada utilizando-se 10 mL de uma mistura óleo de soja e ácido oleico (95:5 e 90:10 m/m), 50 mg de adsorvente, metanol (razão molar de 6:1 de metanol / óleo), NaOH (1% em m/m de NaOH / óleo), a 75 °C.

Esse novo processo de produção de biodiesel envolveu duas etapas: (1) remoção de ácidos graxos livres por adsorção reativa, (2) adição de metanol e o catalisador clássico para a produção de biodiesel.

Inicialmente, o adsorvente reativo ficou 24 h em contato com a mistura OS/AO, sob agitação constante de 200 rpm a 25 °C, em seguida esse sistema foi centrifugado a 7000 rpm durante 5 min. Após essa desacidificação da mistura oleosa, adicionou-se uma mistura de 4,32 mL de metanol e 0,21 g de hidróxido de sódio, sob agitação constante, a 75 °C, por um período de 1 h. A produção de biodiesel foi acompanhada por Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker, modelo AC-200 (CAQUI-IQSC), utilizando-se como solvente o CDCl₃. Os parâmetros utilizados foram: largura

espectral 2604 Hz, tempo de repetição 3,14 s, largura de pulso 5 μ s (62,5°) e número de varreduras 64.

Referências

- [1] M. Grün, K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 207–216. doi:10.1016/S1387-1811(98)00255-8.
- [2] U. Ciesla, F. Schüth, Ordered mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 131–149. doi:10.1016/S1387-1811(98)00249-2.
- [3] G. Yang, Y. Deng, H. Ding, Z. Lin, Y. Shao, Y. Wang, Applied clay science a facile approach to synthesize MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing : Influence of the synthesis conditions on the structural properties, *Appl. Clay Sci.* 111 (2015) 61–66. doi:10.1016/j.clay.2015.04.005.
- [4] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakademiens. Handl.* 24 (1898) 1–39.
- [5] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [6] M.J.D. Low, Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids, *Chem. Rev.* 60 (1960) 267–312. doi:10.1021/cr60205a003.
- [7] I. Langmuir, The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. doi: 10.1021/ja02242a004.
- [8] R. Sips, On the structure of a catalyst surface, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490. doi:10.1063/1.1746922.
- [9] A.M.M. Vargas, A.L. Cazetta, A.C. Martins, J.C.G. Moraes, E.E. Garcia, G.F. Gauze, W.F. Costa, V.C. Almeida, Kinetic and equilibrium studies: adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods, *Chem. Eng. J.* 181–182 (2012) 243–250. doi:10.1016/j.cej.2011.11.073.

CAPÍTULO 3

ADSORÇÃO DE ANTIBIÓTICOS

β -LACTÂMICOS, FOSFATO E CORANTE

CATIÔNICO EM $\text{FeO}_x(\text{OH})_y/\text{MCM-41}$

3. Resumo

Neste capítulo, estudou-se a adsorção de antibióticos β -lactâmicos e corante em partículas de oxi-hidróxido de ferro suportadas nos mesoporoso da MCM-41. Diferentes adsorventes foram produzidos por impregnação de 5, 10, 20 e 50% m/m de Fe seguido de tratamento a 150 - 400 °C. As análises Mössbauer, DRX, MEV, BET, FTIR e Raman sugeriram que o tratamento a 150 °C produziu uma mistura de α -Fe₂O₃, FeOOH e espécies altamente dispersas de Fe⁺³. Em temperaturas superiores a 150 °C (200, 300 e 400 °C) as diferentes fases foram gradualmente convertidas em hematita com tamanhos de cristalitos variando de 2 a 4,7 nm. Tanto o teor de Fe quanto a temperatura de calcinação afetaram fortemente as adsorções de amoxicilina (AMX) e azul de metileno (AM), com os melhores resultados obtidos para a amostra 20Fe150 (20% de Fe tratada a 150 °C), *ca.* 26 mg_{AMX} g⁻¹ e 104 mg_{AM} g⁻¹, respectivamente. Após tratamento a 200, 300 e 400 °C, a capacidade de adsorção do 20Fe150 diminuiu para 4 mg_{AMX} g⁻¹ e 50 mg_{AM} g⁻¹, respectivamente. Os resultados dos ensaios de adsorção de AMX combinados com os experimentos de adsorção competitiva, utilizando a decomposição de H₂O₂ na presença de AMX/fosfato, sugeriram que as moléculas de antibiótico são provavelmente adsorvidas por complexação em espécies superficiais de Fe⁺³. Por outro lado, as moléculas do corante são fisissorvidos por meio de atração eletrostática e ligação de hidrogênio, entre os átomos de nitrogênio e enxofre do AM e os sítios superficiais Fe⁺³. Observou-se que, abaixo de um tamanho crítico de cristalito de 3 nm, as adsorções de AMX e AM aumentaram fortemente.

3.1. Síntese dos Catalisadores

A sílica mesoporosa MCM-41 foi sintetizada com base na síntese descrita por Grün *et al.* [1]. A proporção molar utilizada foi de: 0,12CTAB: 1TEOS: 0,6NaOH: 100H₂O. O sólido resultante, precursor da MCM-41, foi calcinado em um forno tubular a 550 °C, por 6 horas, sob fluxo de ar, dando origem à MCM-41.

Os sítios metálicos de complexação FeO_x(OH)_y foram suportados na matriz mesoporosa MCM-41, por via úmida, nas proporções de 5, 10, 20 e 50% m/m. Após a impregnação, os materiais foram calcinados por 3 horas, em um forno tubular, sob fluxo de ar. Foram utilizadas quatro temperaturas 150, 200, 300 e 400 °C de calcinação. Os materiais foram nomeados de acordo com o teor do metal impregnado e a temperatura de calcinação, por exemplo 5Fe150, 5% de ferro calcinado a 150 °C.

3.2. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros de Mössbauer (Figuras 3.1 e 3.2) sugerem que o Fe está presente nos materiais como uma fase de hematita bem cristalizada α -Fe₂O₃ e uma fase superparamagnética, provavelmente relacionada a espécies de Fe³⁺ altamente dispersas na superfície da MCM-41, tais como partículas de FeOOH nanoestruturadas (< 20 nm) [2].

A distribuição de fase obtida a partir dos dados de Mössbauer (Figura 3.3) indica que à medida que o teor de Fe aumentou de 5 para 50%, isto é, as amostras 5Fe150, 10Fe150, 20Fe150 e 50Fe150, a presença da fase superparamagnética aumentou de 50, 67, 80 e 100 %, respectivamente. A partir desses resultados, pode-se dizer que houve, portanto, uma indução da cristalinidade nas amostras impregnadas com menores teores de ferro e formação de uma fase desorganizada, hematita superparamagnética, para os maiores teores de ferro. Uma possível explicação para esse fato é que a interação da sílica com a fase ferro induz a formação de estruturas cristalinas. Com o aumento do teor de ferro a fase organizada, que se forma na superfície da sílica, fica encoberta pela fase desorganizada (hematita superparamagnética). Já para a série de materiais calcinados a 200 °C o aumento do teor de ferro, depositado nas amostras, levou à diminuição da dispersão do metal e ao favorecimento da formação da fase cristalina hematita.

Observou-se, também, que a temperatura teve um forte efeito na composição de fase destas amostras. Com o tratamento térmico das amostras a temperaturas superiores a 200 °C, a fase superparamagnética foi completamente convertida em hematita como observado no espectro de Mössbauer da Figura 3.2.

Os parâmetros hiperfinos das fases de ferro para as series Fe150, Fe200, Fe300 e Fe400 são apresentados no Tabela 3.1.

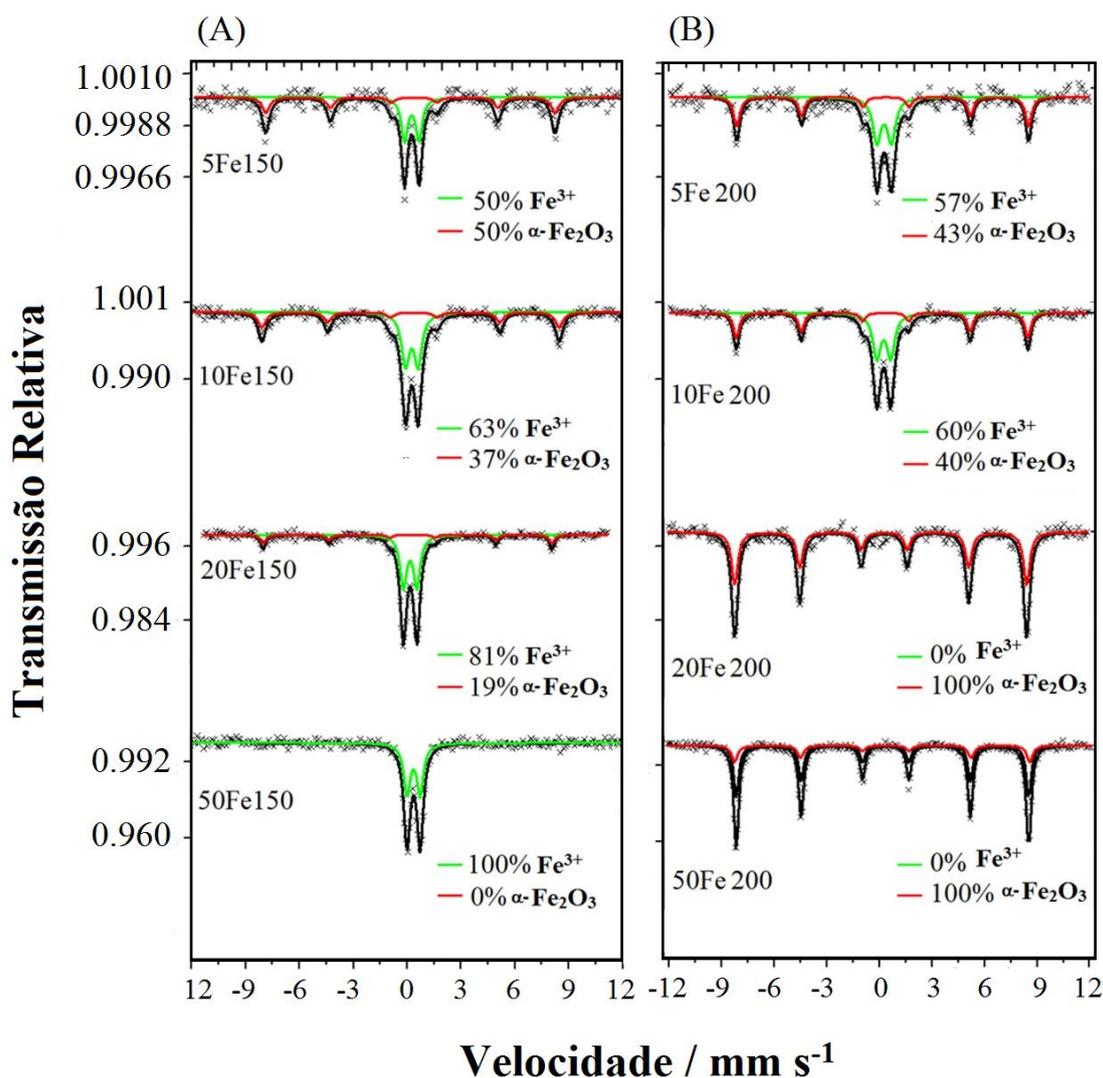


Figura 3.1. Espectroscopia Mössbauer das séries (A) Fe150 e (B) Fe200.

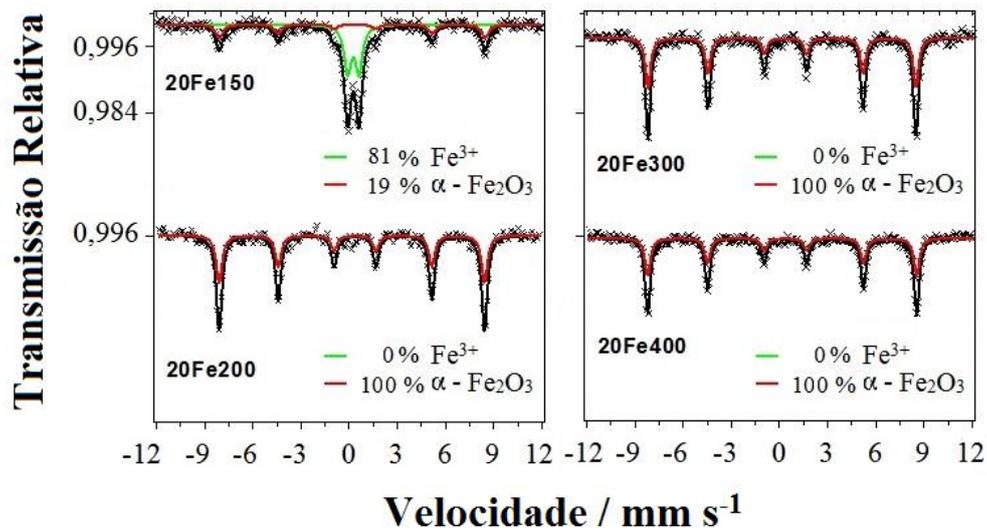


Figura 3.2. Espectroscopia Mössbauer das amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a 150, 200, 300 e 400 °C.

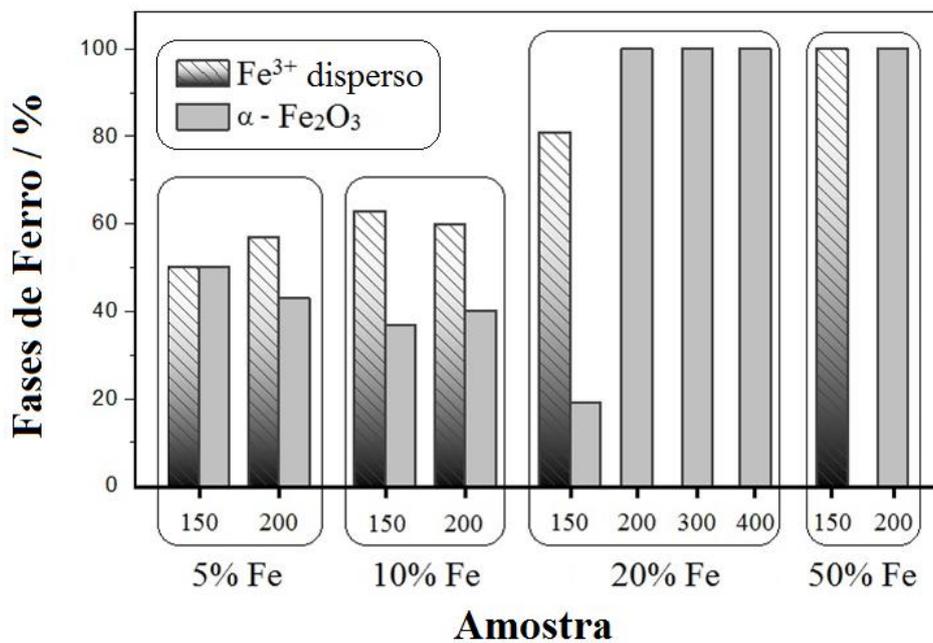


Figura 3.3. Fases de ferro determinadas por espectroscopia Mössbauer para as amostras Fe150, Fe200, Fe300 e Fe400.

Tabela 3.1. Parâmetros hiperfinos determinados para as fases de ferro das séries Fe150, Fe200, Fe300 e Fe400.

Amostras	Fases	$\delta (\pm 0.05)$ mm s ⁻¹	$\Delta/2\xi_q (\pm 0.05)$ mm s ⁻¹	$B_{HF} (\pm 0.5)$ Tesla	Área (%)
5Fe150	(Fe ³⁺)	0,36	0,82	-	50
	(α -Fe ₂ O ₃)	0,39	- 0,21	51,20	50
5Fe200	(Fe ³⁺)	0,36	0,82	-	57
	(α -Fe ₂ O ₃)	0,37	- 0,19	51,60	43
10 Fe150	(Fe ³⁺)	0,35	0,70	-	63
	(α -Fe ₂ O ₃)	0,37	- 0,18	51,3	37
10 Fe200	(Fe ³⁺)	0,34	0,79	-	60
	(α -Fe ₂ O ₃)	0,35	- 0,20	51,60	40
20 Fe150	(Fe ³⁺)	0,36	0,77	-	81
	(α -Fe ₂ O ₃)	0,36	- 0,25	51,01	19
20Fe200	(α -Fe ₂ O ₃)	0,36	- 0,20	51,60	100
20Fe300	(α -Fe ₂ O ₃)	0,36	-0,22	51,7	100
20Fe400	(α -Fe ₂ O ₃)	0,36	-0,20	51,8	100
50 Fe150	(Fe ³⁺)	0,37	0,78	-	100
50Fe200	(α -Fe ₂ O ₃)	0,36	- 0,19	51,6	100

3.3. Difração de Raios X

As análises DRX dos materiais obtidos mostraram um pico largo centrado a $2\theta = 24^\circ$, devido à natureza amorfa da sílica (JCPDF 3-26), constituinte majoritário destes materiais (Figuras 3.4 e 3.5). Em relação à MCM-41 pura, os materiais impregnados com ferro apresentaram um alargamento do pico em $2\theta = 24^\circ$ em função da variação do tamanho de partícula causada pelo processo de impregnação das partículas metálicas. A diminuição do tamanho de partícula leva a um alargamento do pico. Com o aumento do teor de ferro nas amostras observa-se um pequeno deslocamento do pico referente à sílica, o que pode estar associado a entrada do ferro na estrutura da sílica. Ainda, estes materiais apresentaram picos de reflexão referentes às fases de ferro.

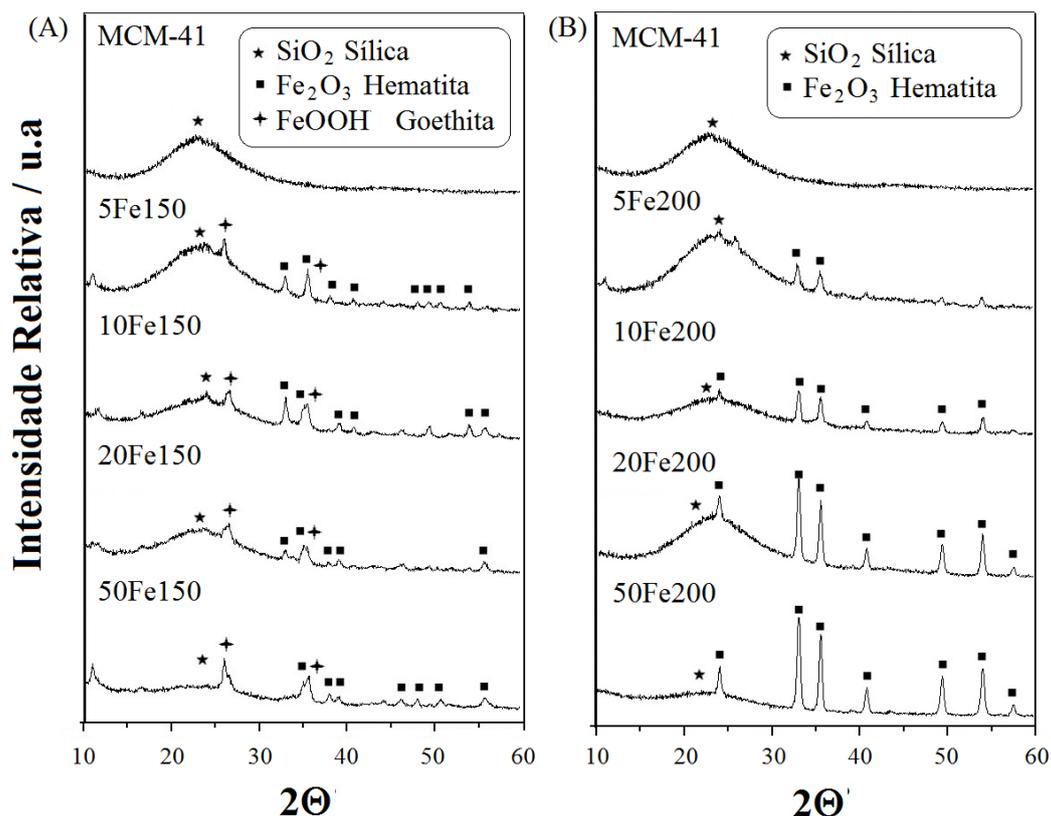


Figura 3.4. Difratoigramas de raios X da MCM-41 e das séries (A) Fe150 e (B) Fe200.

Após a impregnação de Fe^{3+} e tratamento a $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.4 A), picos de baixa intensidade e relativamente largos indicam a presença de hematita mal cristalizada (JCPDF 3-800) e goethita (JCPDF 34-1.266). O tamanho de cristalito da fase Fe_2O_3 , estimado pela equação de Scherrer, para as amostras 5, 10, 20 e 50 Fe150 apresentou valores 1,4; 1,8; 2,4 e 3,2 nm, respectivamente, e 1,1-3,2 nm para a fase FeOOH. Após o tratamento a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.4 B), os picos de difração de goethita desapareceram completamente e a única fase observada foi hematita, com tamanhos de cristalito 2,0; 2,3; 3,5 e 4,7 nm para as amostras 5, 10, 20 e 50Fe200. A sinterização das fases de ferro, assim como a desidratação da goethita para produzir hematita (Equação 3.1), é bem conhecida e ocorre em temperaturas igual ou superior a $200\text{ }^\circ\text{C}$ [3].



As amostras 20Fe tratadas a 300 e $400\text{ }^\circ\text{C}$ somente apresentaram a fase hematita e um aumento no tamanho de cristalito para 4,1 e 4,7 nm, respectivamente (Figura 3.5).

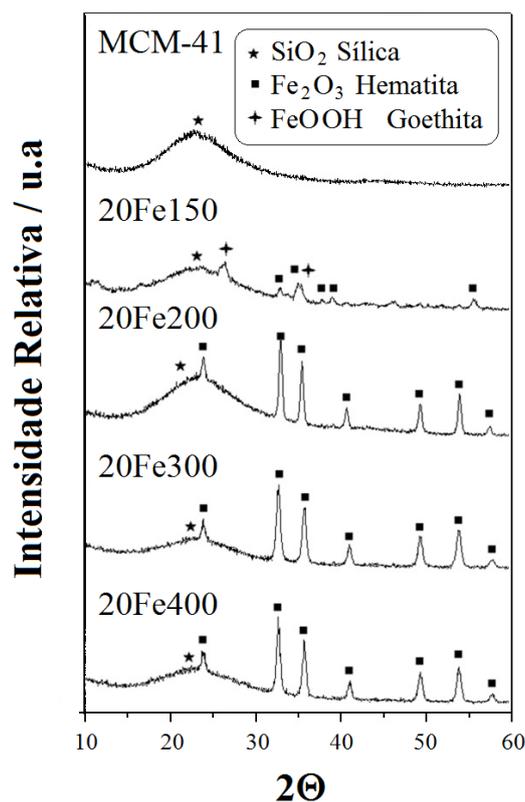


Figura 3.5. Difratoogramas de raios X da MCM-41 e das amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a diferentes temperaturas.

O tamanho de cristalito, determinado pela equação de Scherrer, fornece uma ideia da dispersão do metal na matriz. Portanto, para essa série de materiais, o aumento do teor de ferro e da temperatura de calcinação promoveu uma menor dispersão das fases ferro na matriz, evidenciada pelo aumento do tamanho médio do cristalito.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 3.6 mostra as imagens MEV obtidas para a MCM-41 pura e para as séries Fe150 e Fe200. A amostra precursora MCM-41 mostrou uma morfologia complexa composta por partículas esféricas [1] de 1-5 µm misturadas com agregados de partículas mais irregulares e, em alguns casos, partículas esféricas de 1-2 µm suportadas na superfície de partículas irregulares maiores.

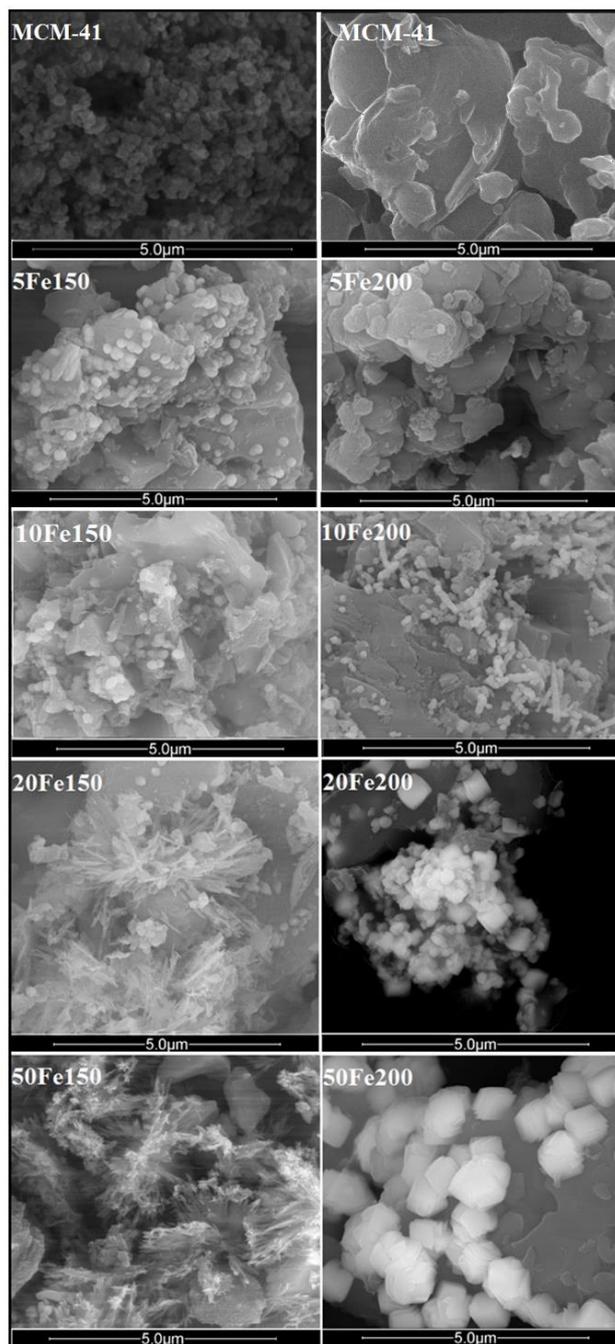


Figura 3.6. Imagens micrográficas de varredura da matriz MCM-41 e das séries Fe150 e Fe200.

Para os compostos contendo até 10% de Fe não houve diferença significativa na morfologia, sugerindo que o oxi-hidróxido de Fe é altamente disperso. Por outro lado, para os compósitos 20Fe150 e 50Fe150, observa-se claramente uma grande quantidade de partículas semelhantes a agulhas, típicas do composto FeOOH [4]. Nos compósitos

tratados a 200 °C essas partículas em formato de agulha desaparecem completamente para formar cristais cúbicos regulares típicos da hematita [5].

Todos estes resultados sugerem que o Fe^{3+} , provavelmente uma fase amorfa de hidróxido ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), foi convertido inicialmente em uma mistura de fases Fe^{3+} superparamagnética e goethita (FeOOH) e, a temperaturas superiores a 200 °C, em hematita (Fe_2O_3), conforme a equação 3.2.



3.5. Medida de Área Superficial por Adsorção/Dessorção de N_2

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para a MCM-41 e também para os compósitos contendo Fe (Figuras 3.7, 3.8 e 3.9) são do tipo IV, com histerese em $P/P_0 = 0,50 - 1,0$, que são características dos materiais mesoporosos. Alguma adsorção/dessorção em baixas pressões relativas sugerem a presença de microporos.

As áreas superficiais e os volumes de poros obtidos são mostrados na Figura 3.10 e na Tabela 3.2. É possível observar que a área superficial da matriz MCM-41 diminuiu gradualmente com a adição de ferro e tratamento térmico, alcançando valores de $504 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a amostra 20Fe400.

A matriz MCM-41 apresentou $0,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de mesoporos com diâmetro na faixa de 4-10 nm e $0,38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de microporos (Tabela 3.2). É interessante observar que a adição de 5% de Fe causou uma forte diminuição tanto nos mesoporos quanto nos microporos. Esse resultado sugere que o óxido de ferro está ocupando o espaço dos poros. A medida que o teor de Fe aumentou para 10%, o volume de mesoporo diminuiu ainda mais, mas o volume de microporos teve um ligeiro aumento, sugerindo que o óxido de Fe formado contribui para a geração de alguns microporos na estrutura. Para os teores de Fe de 20 e 50%, os volumes dos poros diminuíram e permaneceram constantes (Figura 3.11). Observou-se uma variação de volume de poro semelhante para as amostras tratadas a 200, 300 e 400 °C (Figuras 3.12 e 3.13).

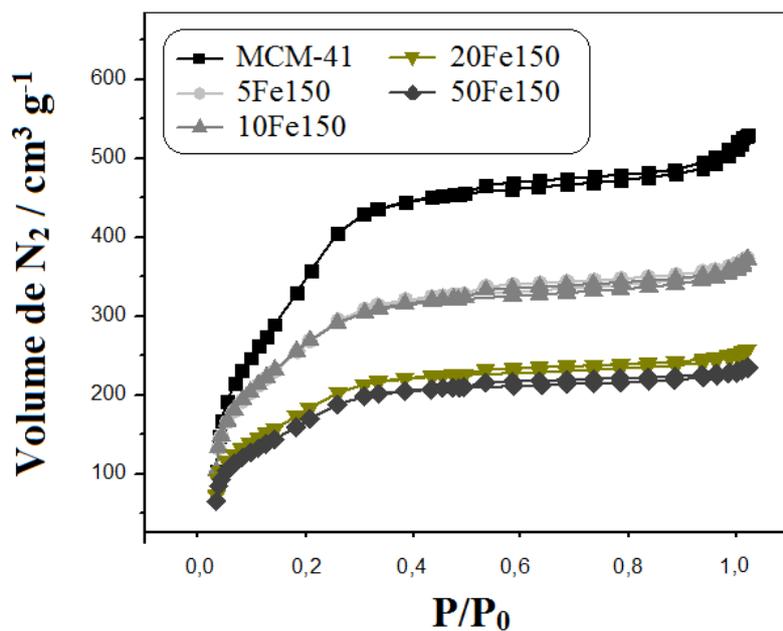


Figura 3.7. Isotherma de adsorção / dessorção de N₂ para MCM-41 e para série Fe150.

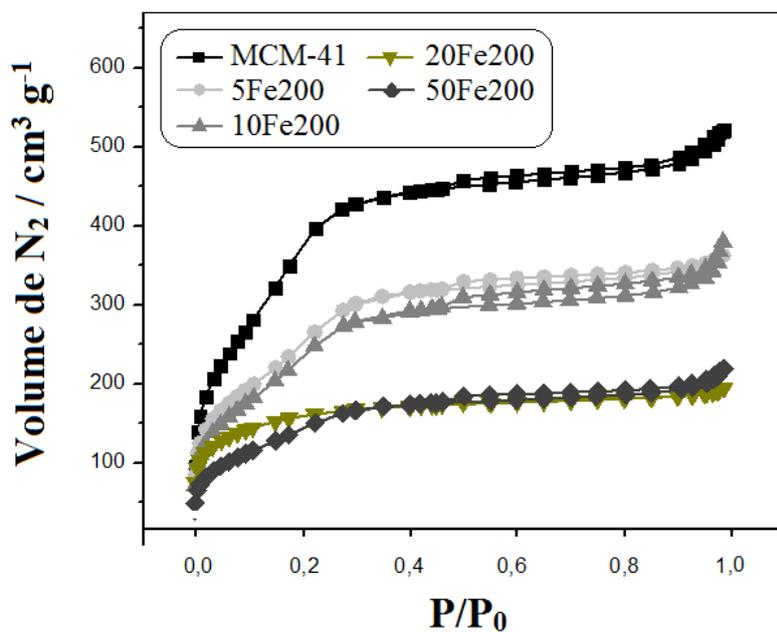


Figura 3.8. Isotherma de adsorção / dessorção de N₂ para MCM-41 e para série Fe200.

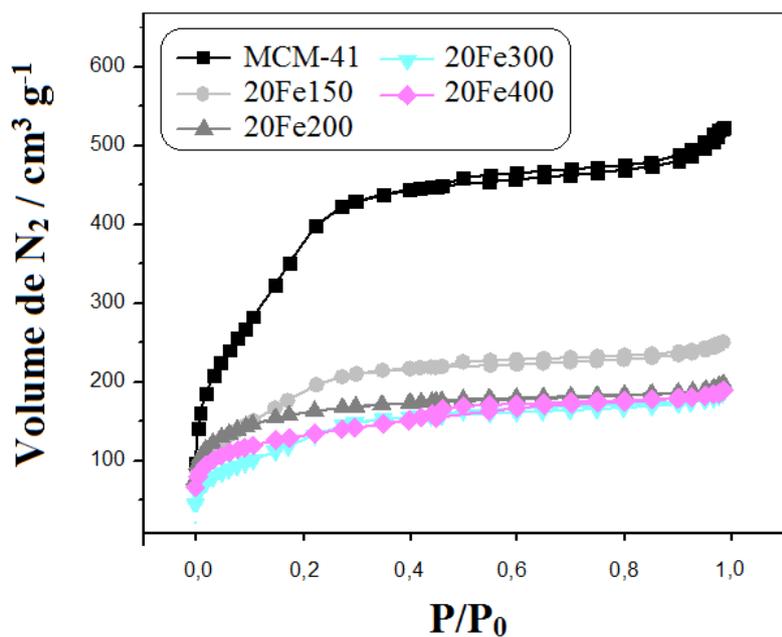


Figura 3.9. Isotherma de adsorção / dessorção de N_2 para MCM-41 e para as amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a diferentes temperaturas.

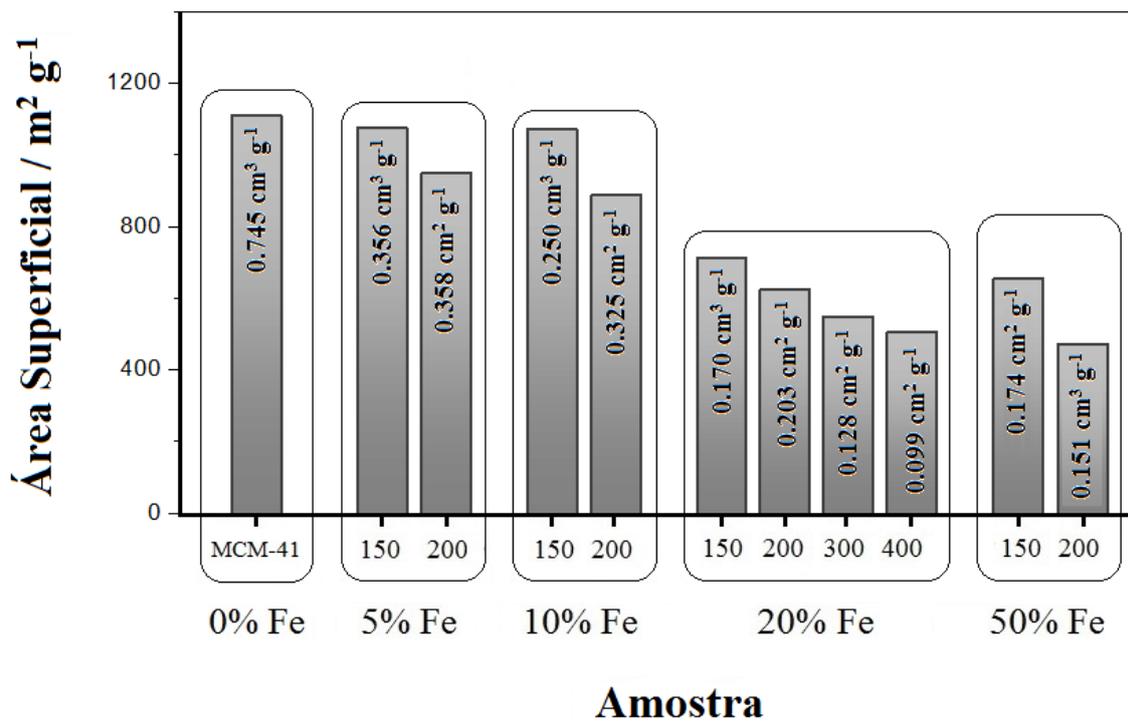


Figura 3.10. Área superficial e volume de mesoporos da matriz MCM-41 e das séries Fe150, Fe200, Fe300 e Fe400.

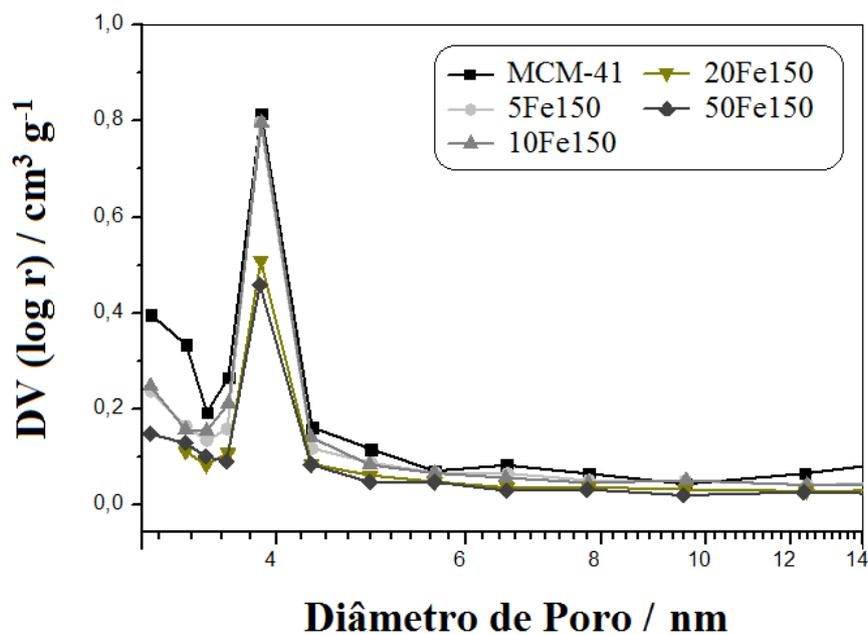


Figura 3.11. Distribuição de tamanho de poros, obtida pelo método BJH, para a MCM-41 e para série Fe150.

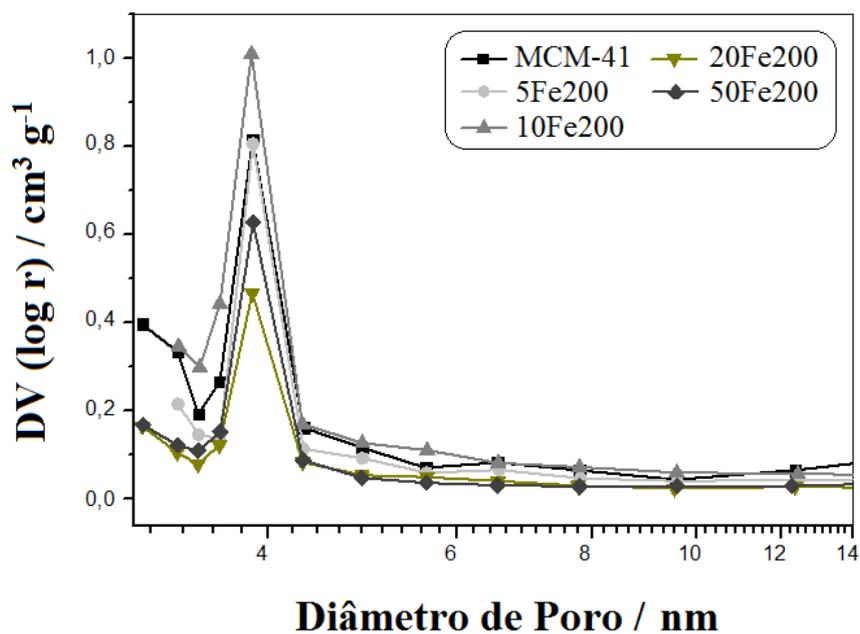


Figura 3.12. Distribuição de tamanho de poros, obtida pelo método BJH, para a MCM-41 e para série Fe200.

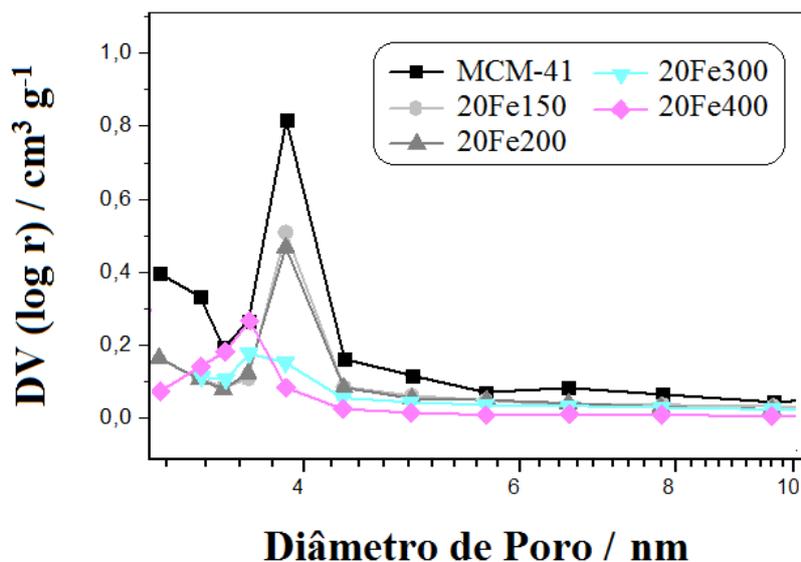


Figura 3.13. Distribuição de tamanho de poros, obtida pelo método BJH, para a MCM-41 e para as amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a diferentes temperaturas.

Tabela 3.2. Área superficial específica e volume de poro da MCM-41 e das series Fe150, Fe200, 20Fe300 e 20Fe400.

Amostra	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de Poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)		
		Micro	Meso	Total
MCM-41	1.100	0,380	0,745	1,125
5Fe150	1.074	0,254	0,356	0,610
10Fe150	1.071	0,356	0,251	0,607
20Fe150	712	0,244	0,171	0,415
50Fe150	656	0,225	0,152	0,377
5Fe200	949	0,275	0,359	0,634
10Fe200	889	0,280	0,325	0,605
20Fe200	623	0,161	0,203	0,364
50Fe200	472	0,133	0,174	0,307
20Fe300	549	0,196	0,128	0,324
20Fe400	504	0,212	0,099	0,311

Em relação à distribuição de tamanho de poro, a impregnação do ferro promoveu uma distribuição mais estreita e, para as amostras calcinadas a 300 e 400 °C, houve uma ligeira redução do tamanho de poro em relação à matriz MCM-41. Contudo, a variação do teor de metal no material não influencia o tamanho do poro, um indicativo de que parte do material se deposita na cavidade do poro e o restante se deposita na superfície.

A variação da temperatura de calcinação dos materiais também influenciou na área superficial e no volume de poros, pois a calcinação em temperaturas maiores promove a sinterização do ferro impregnado na superfície, levando a uma redução dessas propriedades.

3.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros FTIR dos compósitos preparados com 20% de Fe e tratados a 150, 200, 300 e 400 °C são mostrados na Figura 3.14.

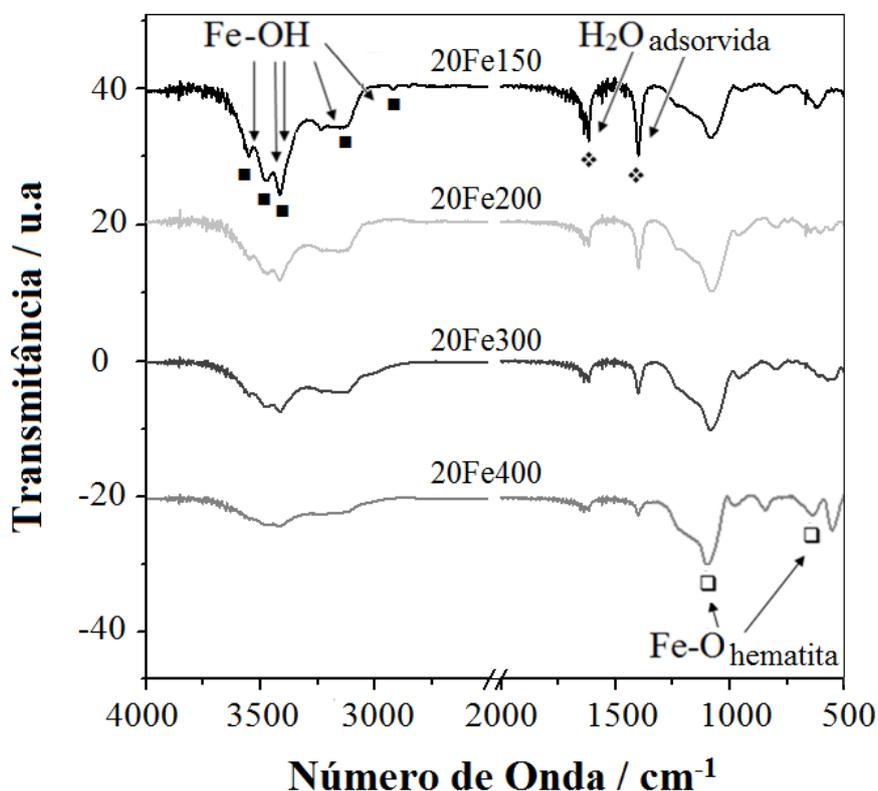


Figura 3.14. Espectros infravermelho das amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a diferentes temperaturas.

A amostra 20Fe150 apresentou várias bandas na faixa de 3.551 a 2.923 cm^{-1} provavelmente relacionadas a espécies de Fe-OH [6]. As bandas em 1.400 e 1.630 cm^{-1} estão relacionadas com moléculas de H_2O adsorvidas [7]. Também podem ser observadas bandas em 1.117, 540 e 478 cm^{-1} , provavelmente devido à presença de ligações Fe-O em óxidos de ferro *e.g.* Fe_2O_3 [8]. Podemos observar que, à medida que o material é tratado a temperaturas mais elevadas, isto é, 200, 300 e 400 $^\circ\text{C}$, as absorções de OH^- e H_2O diminuíram gradualmente provavelmente devido à desidratação e desidroxilação de grupos Si-OH e Fe-OH.

3.7. Espectroscopia na Região do Raman

Os espectros Raman dos compostos de 20Fe tratados a 150, 200, 300 e 400 $^\circ\text{C}$ são mostrados na Figura 3.15. É importante ressaltar que algumas fases de ferro podem ser instáveis sob aplicação do laser e em função disso se transformarem em estruturas de maior estabilidade [9].

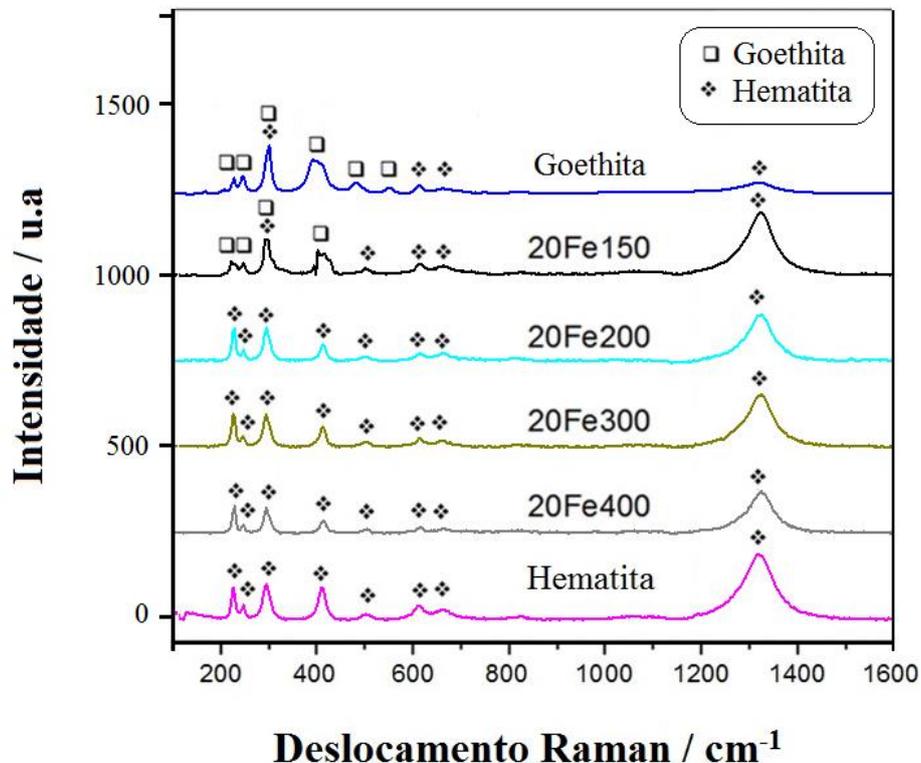


Figura 3.15. Espectros Raman das amostras impregnadas com 20% de ferro e tratadas a diferentes temperaturas.

Os picos referentes aos modos vibracionais simétricos Fe^{III}-O aparecem na faixa de 400 – 700 cm⁻¹ e nas regiões abaixo de 300 cm⁻¹ aparecem os modos de rede, referentes ao grau de desordem dos materiais. O espectro Raman do 20Fe150 mostrou bandas relacionadas às fases FeOOH goetita (298 cm⁻¹) e Fe₂O₃ hematita (226, 289 e 413 cm⁻¹) [8, 10]. Como o composto foi tratado a temperatura mais alta, as bandas referentes à fase FeOOH desapareceram para produzir bandas relacionadas à fase Fe₂O₃, sugerindo um forte processo de desidroxilação (Equação 3.3) [9].



3.8. Redução à Temperatura Programada

As curvas TPR dos materiais impregnados com ferro e calcianados a 150 e 200 °C e do padrão hematite, assim como as transformações esperadas das fases de ferro são apresentadas nas Figuras 3.16 e 3.17.

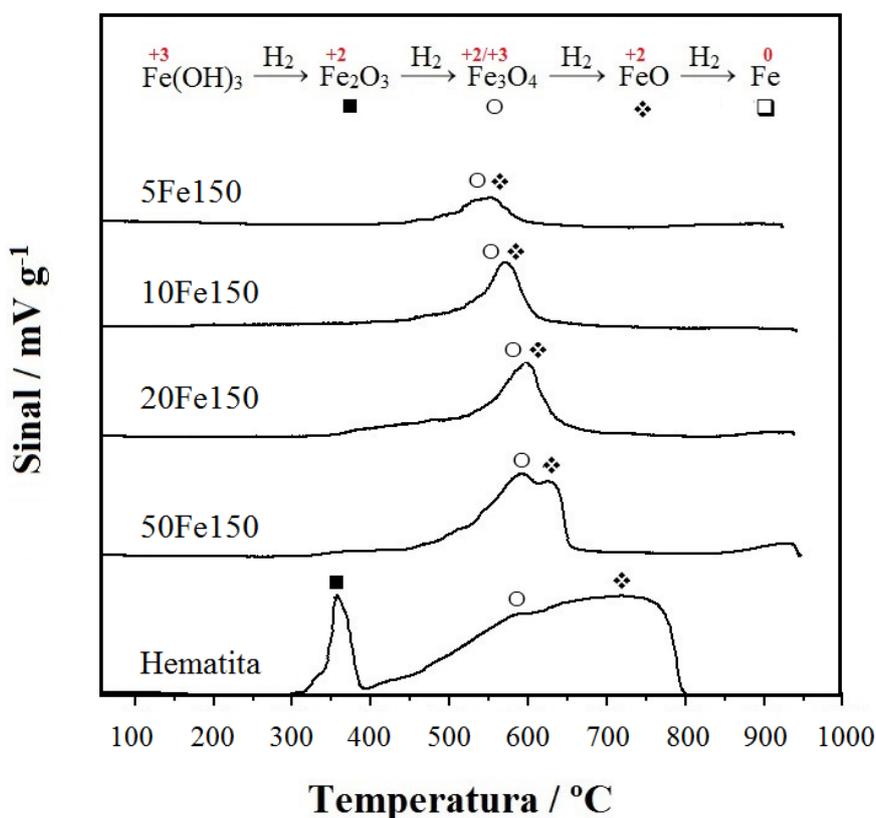


Figura 3.16. Curvas TPR do padrão hematita e da série de materiais impregnados com ferro e tratados a 150 °C.

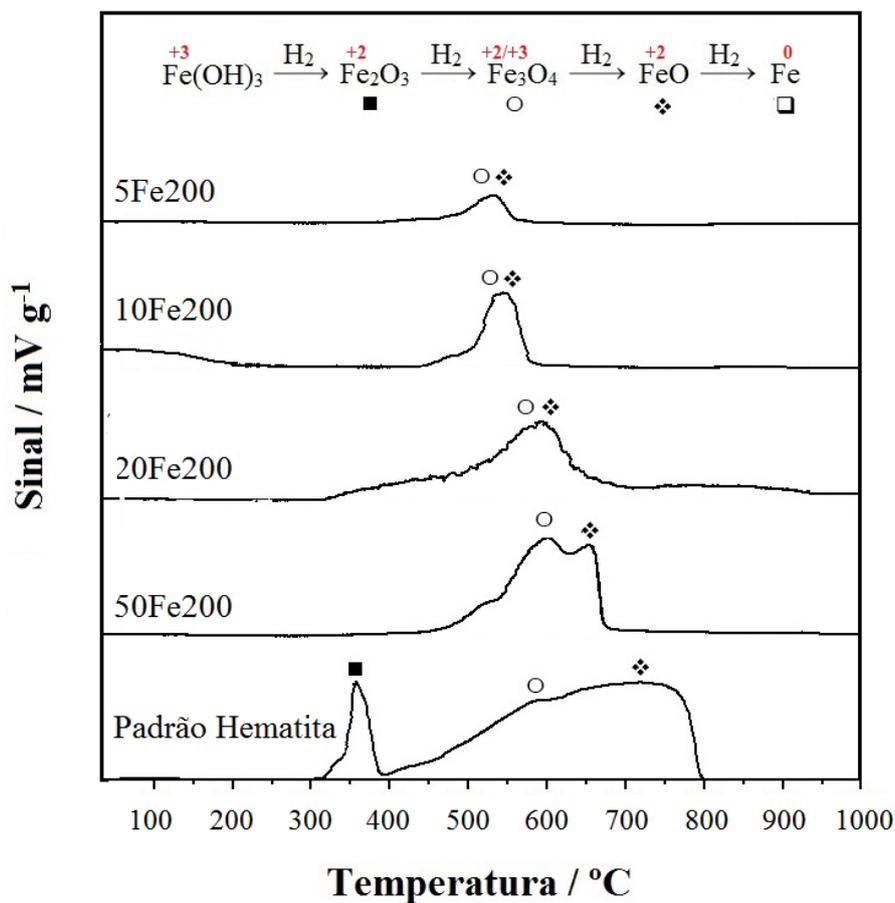


Figura 3.17. Curvas TPR do padrão hematita e da série de materiais impregnados com ferro e tratados a 200 °C.

Não foi observado variação significativa no comportamento das amostras calcinadas a 150 e 200 °C, uma vez que o aquecimento realizado durante o processo de redução superou as temperaturas de calcinação. Até a temperatura de 400 °C não ocorre redução das fases de ferro, este se decompõe e combina-se com a sílica formando espécies Fe_xSiO_{2+y} . O aumento do teor de ferro nas amostras levou a um aumento da temperatura de redução das fases de ferro, em função da menor dispersão do metal na matriz.

Em relação à hematita, utilizada como padrão, as amostras calcinadas nas diferentes temperaturas apresentam um pequeno deslocamento dos picos, em razão da interação das fases de ferro com a superfície da sílica. Ainda, o processo de redução das fases de ferro para as séries Fe150 e Fe200 inicia-se em temperaturas mais altas e termina em temperaturas mais baixas, quando comparadas à hematita. Esse fato pode estar relacionado com: (i) a interação das fases de ferro com a sílica, (ii) o fato de que parte

do ferro pode estar protegido pelos poros da matriz, (iii) com fases de ferro em partículas menores e menos organizadas do que a forma “*bulk*” da hematita.

3.9. Ensaios de Adsorção de Amoxicilina

A adsorção de amoxicilina foi investigada para todos os materiais preparados a pH 5, 7 e 9, e os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.18. É também mostrado, para efeito de comparação, os resultados de adsorção para a matriz MCM-41 pura, uma sílica microporosa pura (SiMicro) e uma sílica microporosa impregnada com 20% de ferro e tratada a 150 °C (SiMicro/20Fe150).

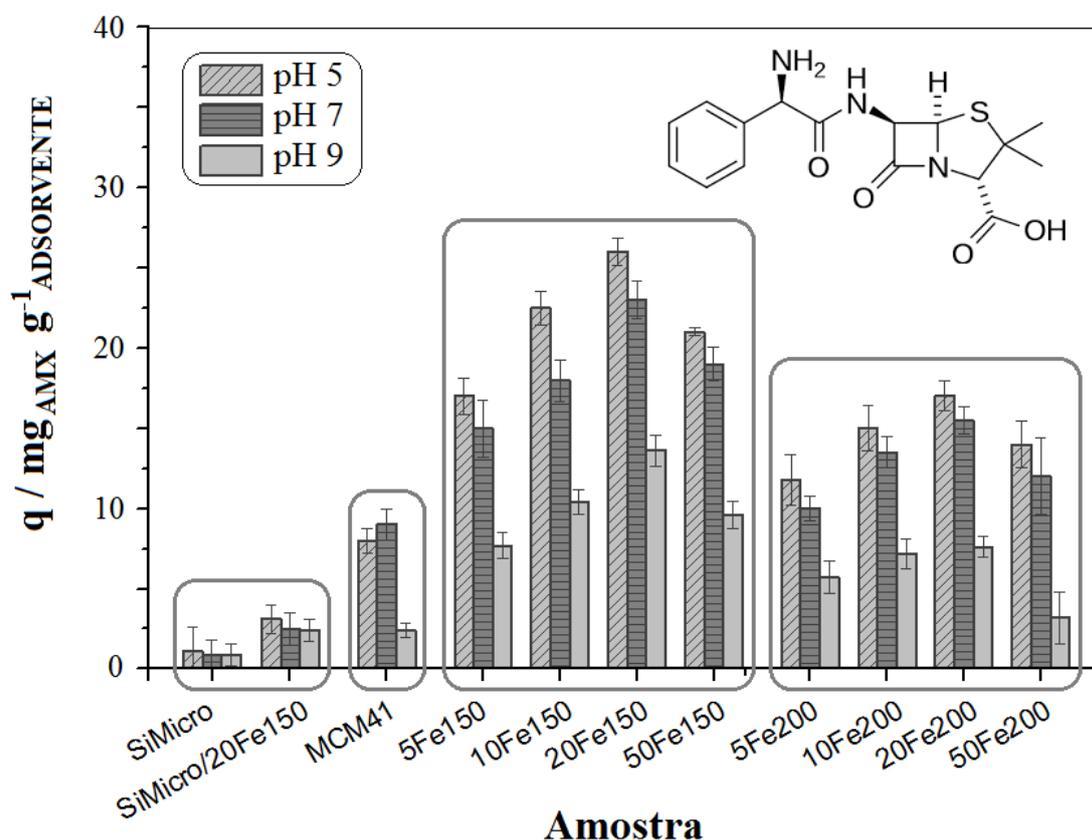


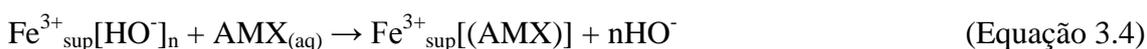
Figura 3.18. Efeito das variações da proporção m/m de ferro e do pH na adsorção de amoxicilina.

Pode-se observar que a sílica microporosa pura, com área de 168 m² g⁻¹, não apresentou qualquer adsorção significativa de amoxicilina. À medida que o ferro foi adicionado à

sílica microporosa e tratado a 150 °C a adsorção aumentou ligeiramente. Por outro lado, a MCM-41 pura apresentou maior adsorção de *ca.* 9 mg_{AMX} g⁻¹ indicando que os mesoporos são importantes para a adsorção do antibiótico. À medida que o Fe foi adicionado à MCM-41 a adsorção aumentou fortemente atingindo valores próximos de 25 mg_{AMX} g⁻¹ para o composto 20Fe150. Contudo, se for utilizado 50% de Fe, a capacidade de adsorção diminui para *ca.* 20 mg_{AMX} g⁻¹; esse fato pode estar relacionado a dois fatores: (i) drástica redução de área e (ii) uma menor disponibilidade do ferro nessa amostra. É também interessante observar que o tratamento a temperaturas mais elevadas, isto é, 200 °C e especialmente a 300 e 400 °C diminuiu significativamente a adsorção para todas as concentrações de Fe (Figura 3.19). A diminuição da capacidade de adsorção de antibióticos dos materiais tratados a temperaturas elevadas deve estar relacionada à desidroxilação das fases superficiais de ferro para formação do óxido de ferro, que possui ligações menos lábeis, do tipo Fe=O.

A variação do pH afetou a capacidade de adsorção de AMX da série 20Fe (Figuras 3.18 e 3.19). Em pH 9 o processo de adsorção foi significativamente impedido enquanto que melhores resultados foram observados em pH 5. É interessante considerar que os oxihidróxido de ferro ficam carregados positivamente enquanto as moléculas de amoxicilina ficam neutras em pH 5. A carga superficial positiva de diferentes óxidos de ferro está relacionada com o PZC (Figura 3.20) desses materiais, *e.g.* 9,8 (α-Fe₂O₃) [7], 8,9 (FeOOH) [7] e 8 (Fe₃O₄) [7]. Já a AMX, a pH 3-5, existe principalmente na forma neutra [H₂Amx] (Figura 3.21).

Portanto, os melhores resultados observados em pH ácido sugerem que as interações eletrostáticas simples não são responsáveis pelo processo de adsorção. Neste ponto, pode-se especular que uma complexação da amoxicilina com espécies Fe³⁺ superficiais pode desempenhar um papel importante sobre o processo de adsorção [12]. Além disso, a inibição da adsorção a pH mais elevado pode sugerir uma competição da amoxicilina e espécies HO⁻ pelos sítios superficiais Fe³⁺.



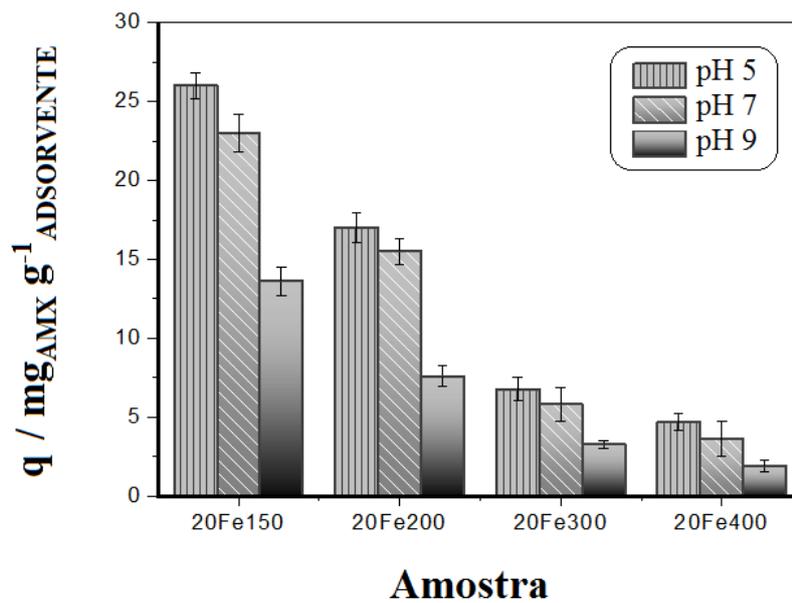


Figura 3.19. Efeito da variação da temperatura de calcinação dos adsorventes na adsorção de amoxicilina.

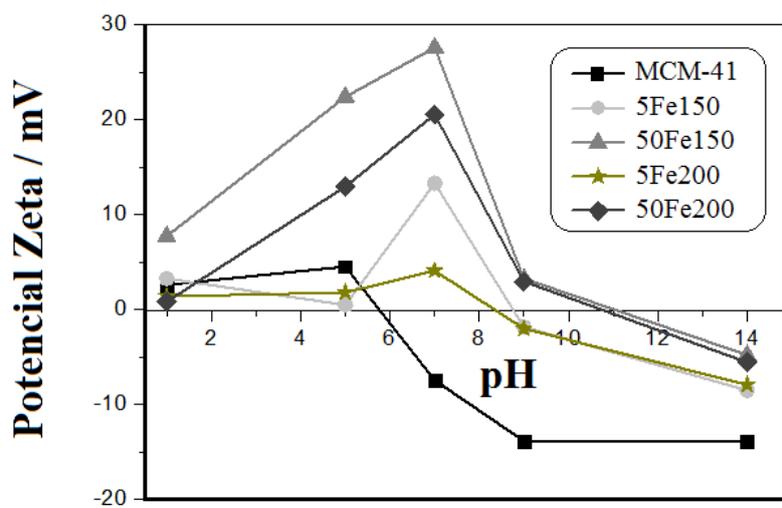


Figura 3.20. Potencial zeta da MCM-41 e das amostras 5Fe150, 50Fe150, 5Fe200 e 50Fe200.

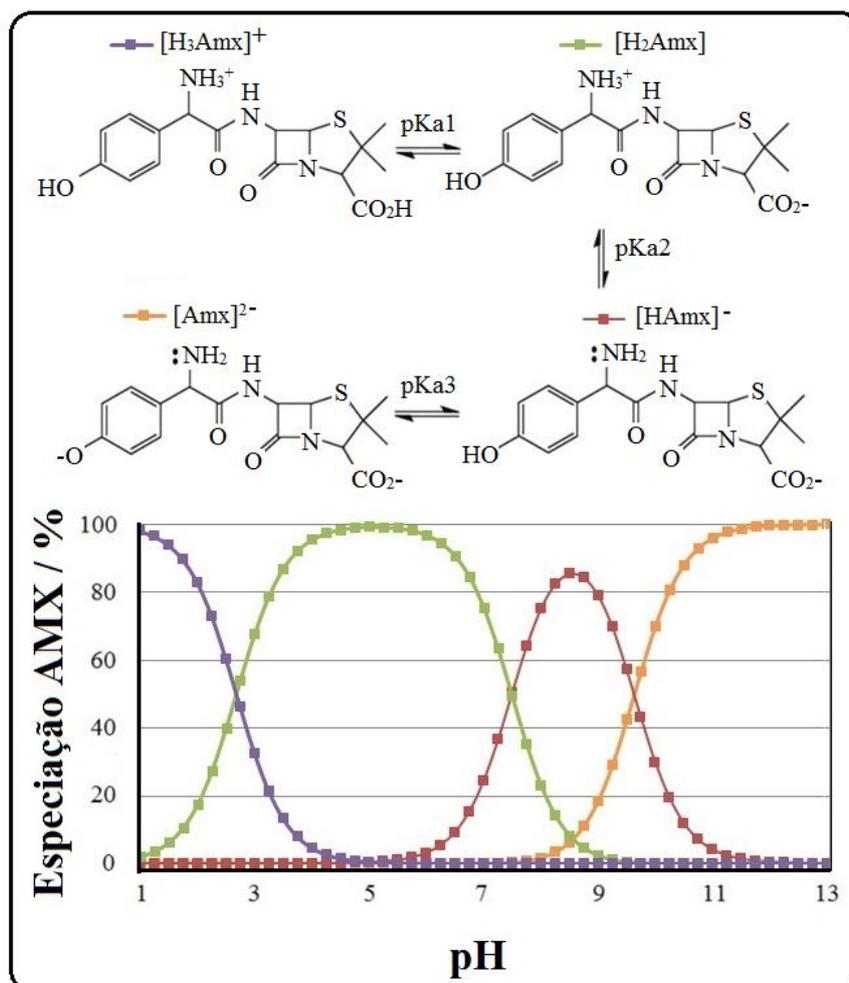


Figura 3.21. Estrutura e especiação da amoxicilina em função do pH [11].

3.10. Ensaios de Adsorção Competitiva Entre a Amoxicilina e o Fosfato

O possível processo de complexação da AMX com o Fe^{3+} superficial foi investigado por adsorção competitiva com fosfato aquoso (Figura 3.22). O fosfato liga-se fortemente a espécie Fe^{3+} [13, 14] e pode inibir a complexação de outros ligantes, devido à redução da disponibilidade dos sítios de adsorção Fe^{3+} . Os ensaios de adsorção mostraram uma forte inibição da adsorção de AMX de 23 para 5 mg g^{-1} quando o 20Fe150 foi pré-exposto a uma solução de fosfato ($[\text{PHO}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$). A partir desses resultados podemos concluir que houve competição entre o íon fosfato e a amoxicilina pelo sítio ferro, o que corrobora com a hipótese de que a adsorção do antibiótico se dá principalmente, por complexação e não por atração eletrostática. Foi

observado efeito semelhante do fosfato sobre adsorção de antibióticos em estudos recentes com amoxicilina [7] e levofloxacina [15].

O processo de complexação da AMX com as espécies Fe^{3+} também foi investigado a partir da reação de inibição da decomposição do H_2O_2 . A decomposição de H_2O_2 é catalisada pelo Fe^{3+} superficial levando à formação de O_2 (Equação 3.5) [16 - 18].



A decomposição do H_2O_2 foi realizada com o material 20Fe150 em água pura e após exposição a uma solução de 200 mg L^{-1} de AMX. Pode-se observar, a partir da Figura 3.23, que os valores da constante de decomposição ($k_{\text{decomposição}}$) de pseudo-ordem zero diminuíram significativamente de 43×10^{-14} para $29 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ quando o 20Fe150 foi previamente exposto a uma solução de AMX. Novamente, esse resultado sugere que as moléculas da AMX complexam com as espécies superficiais Fe^{3+} e impedem a interação com o H_2O_2 .

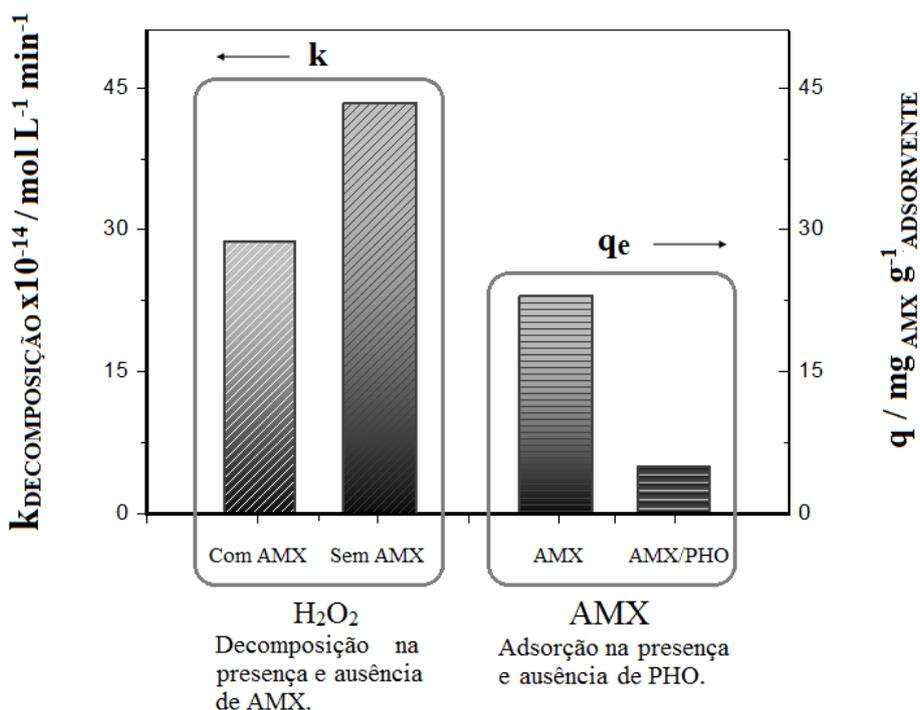


Figura 3.22. Efeitos da presença da AMX na decomposição do H_2O_2 e do PHO na adsorção da AMX pelo material 20Fe150.

3.11. Ensaios de Adsorção de Outros Antibióticos

A MCM-41 pura e o composto 20Fe150 foram testados para a adsorção de outros antibióticos β -lactâmicos, isto é, cefalexina e ceftriaxona. O ensaio de adsorção e as estruturas químicas dos β -lactâmicos são apresentados nas Figuras 3.23 e 3.24.

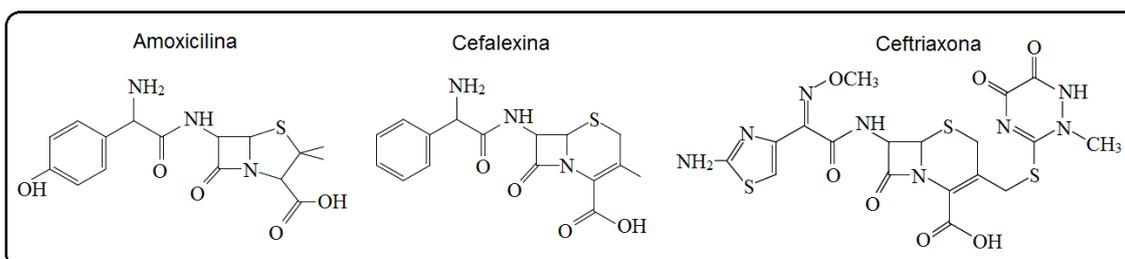


Figura 3.23. Estrutura dos antibióticos amoxicilina, cefalexina e ceftriaxona.

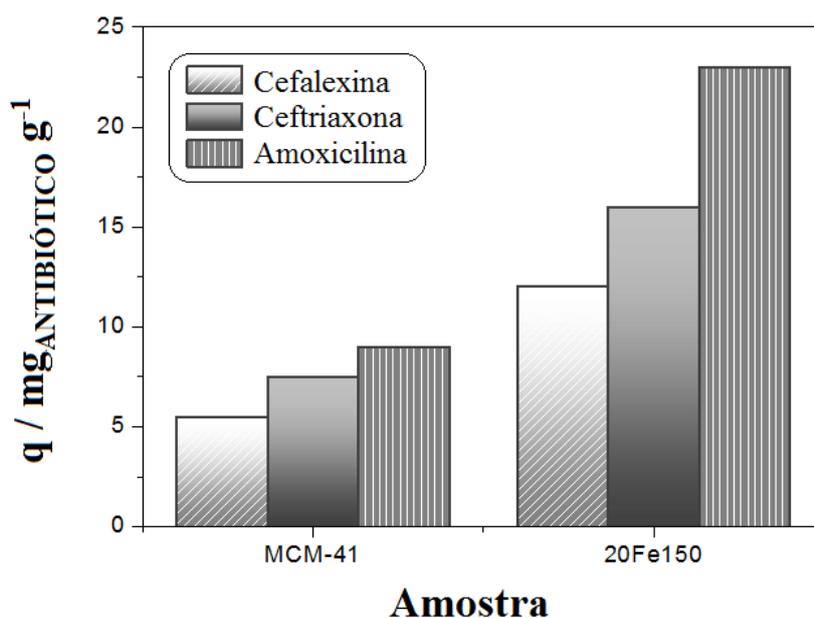


Figura 3.24. Adsorção de antibióticos β -lactâmicos pela MCM-41 pura e pelo adsorvente 20Fe150 em pH 7.

Pode-se observar que, apesar da elevada área superficial, a MCM-41 pura tem baixa capacidade de adsorção para todos os antibióticos. Já o material 20Fe150 pode adsorver quantidades significativas de todos os β -lactâmicos com o melhor e o pior resultados

observados para a amoxicilina e a cefalexina, respectivamente. Uma possível explicação para esse resultado é que em comparação com os outros antibióticos, a ceftriaxona possui um maior número de sítios susceptíveis a interação com o Fe^{3+} , o que poderia levar a um valor maior de adsorção do que o encontrado para a amoxicilina e cefalexina, porém o impedimento estérico dificulta o acesso aos sítios de complexação, resultando em um valor de adsorção intermediária.

A Figura 3.25 mostra o efeito da área superficial na adsorção de AMX, com a maior capacidade de adsorção observada para o material 20Fe150. Este resultado sugere que existe uma superfície específica que é ativa para a adsorção da AMX. Por conseguinte, materiais tais como MCM-41 e 5Fe150, que têm área superficial elevada, mas a maior parte desta superfície não é eficiente para o processo de adsorção, apresentaram baixa capacidade de adsorver AMX.

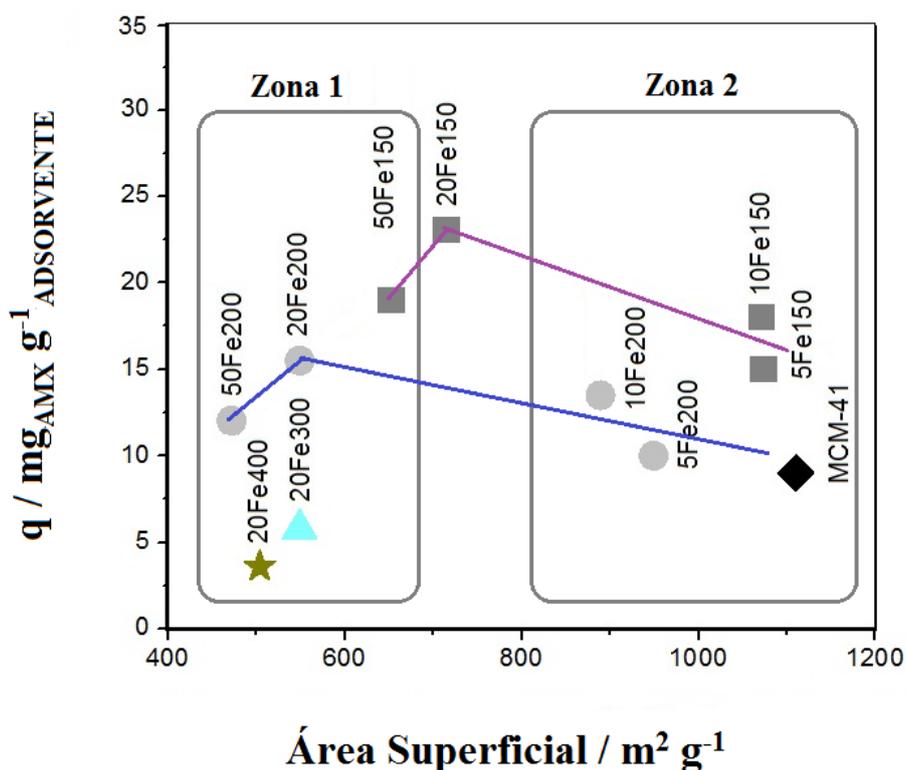


Figura 3.25. Efeito da área superficial na adsorção de AMX nos diferentes compósitos.

É interessante observar que, o aumento da concentração de Fe nos materiais torna a adsorção mais eficiente, mesmo com uma diminuição significativa na área superficial

(zona 2). Esse resultado sugere que o Fe está diretamente envolvido no processo de adsorção. Na zona 1, para concentrações de Fe superiores a 20% e temperaturas de tratamento de 200, 300 e 400 °C, a adsorção de AMX diminuiu abruptamente com a área superficial. Embora as razões para esta diminuição não sejam claras, podem haver dois efeitos agindo nesta zona: (i) poro bloqueado por grandes partículas de Fe_2O_3 e (ii) uma superfície modificada. As amostras 20Fe tratadas a 200, 300 e 400 °C perderam claramente as fases Fe^{3+} superparamagnética e FeOOH para produzir hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bem cristalizada (3.2 e 3.5).

De fato, os materiais com a mesma quantidade de Fe, isto é 20Fe tratados a 150, 200, 300 e 400 °C (Figura 3.26) mostraram diminuição significativa na adsorção de AMX por m^2 à medida que a temperatura de tratamento aumentou. Considerando que na faixa de temperatura de 150-400 °C apenas as fases de Fe serão afetadas (a matriz de sílica MCM-41 foi pré-tratada a 550 °C) pode-se considerar que as alterações na natureza da superfície dos oxi-hidróxidos de Fe são provavelmente responsáveis pela diminuição de adsorção observada.

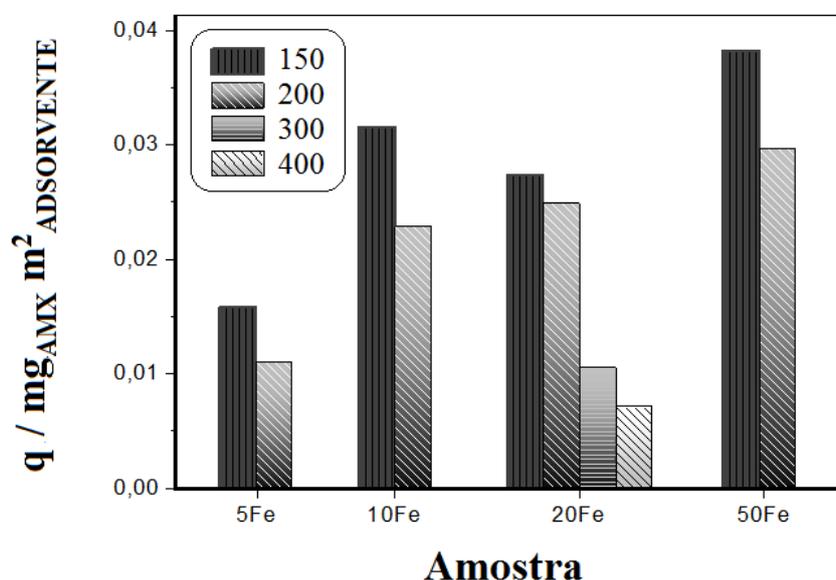


Figura 3.26. Adsorção de amoxicilina, normalizada pela área superficial, nos materiais 20Fe tratados a diferentes temperaturas.

3.12. Ensaios de Adsorção de Fosfato

A adsorção de fosfato a pH 7 foi investigada para todos os materiais preparados e os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.27. Pode-se observar que a matriz MCM-41 pura, com área superficial de $1.100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, apresenta uma adsorção média significativa de fosfato, *ca.* $66 \text{ mg}_{\text{PHO}} \text{ g}^{-1}$. À medida que o Fe é adicionado ao suporte MCM-41 a adsorção aumenta fortemente atingindo valores médios próximos de *ca.* $88 \text{ mg}_{\text{PHO}} \text{ g}^{-1}$ para o composto 20Fe150. Contudo, se for utilizado 50% de Fe, a capacidade de adsorção diminui para *ca.* $80 \text{ mg}_{\text{PHO}} \text{ g}^{-1}$. É também interessante observar que o tratamento a temperaturas ligeiramente mais elevadas, isto é, 200 °C e especialmente a 300 e 400 °C, diminui significativamente a adsorção.

Após o processo de adsorção de fosfato, o material 20Fe150 apresentou redução de área de $712 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $409 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 3.28). Em relação à distribuição de tamanho de poros, a adsorção de fosfato reduziu consideravelmente os micro (de 0,244 para $0,136 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e os mesoporos ($0,171$ para $0,096 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Ainda, o tamanho principal de poro reduziu de 4 para 3 nm (Figura 3.29).

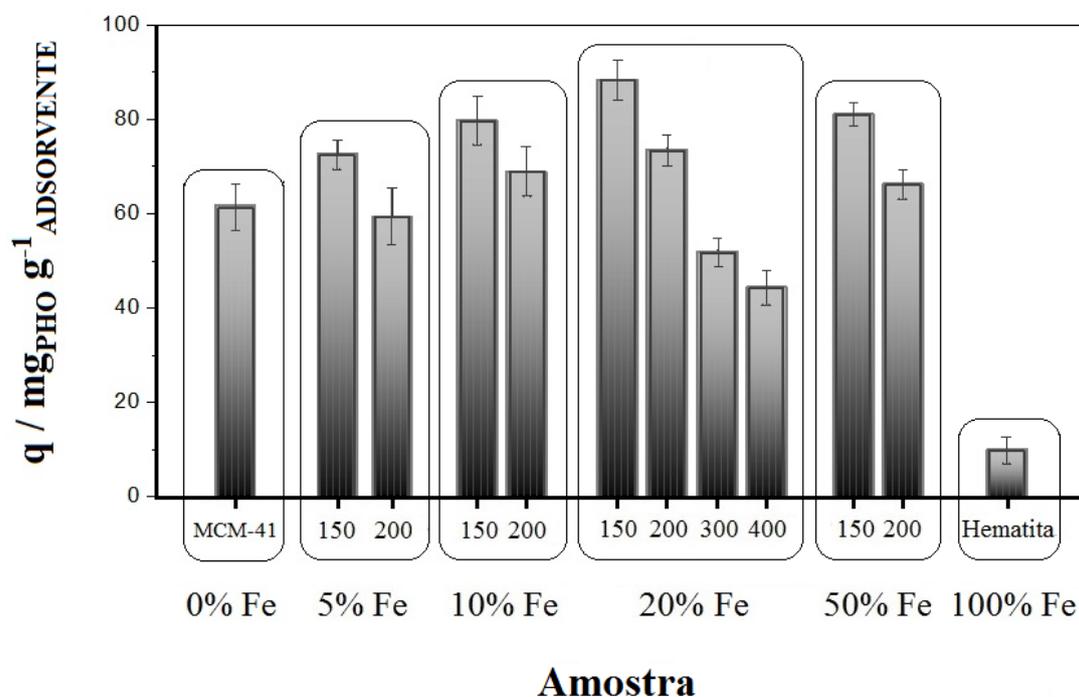


Figura 3.27. Adsorção de fosfato na sílica MCM-41 pura e impregnada com os diversos teores de ferro e tratadas a temperaturas de 150, 200, 300 e 400 °C.

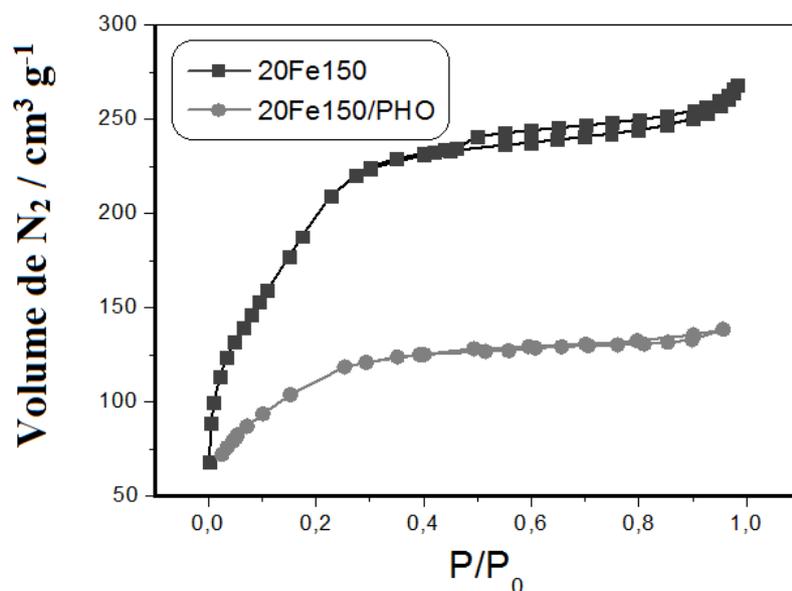


Figura 3.28. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ do 20Fe150 antes e depois (20Fe150/PHO) da adsorção de fosfato.

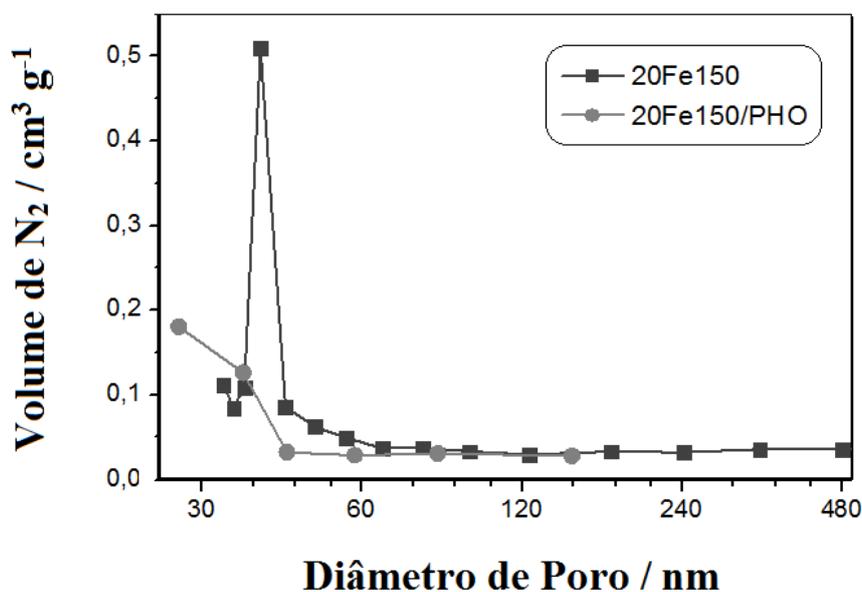


Figura 3.29. Distribuição do tamanho de poro, obtida pelo método BJH, para 20Fe150 antes e depois (20Fe150/PHO) da adsorção de fosfato.

O espectro FTIR do adsorvente 20Fe150 antes e após a adsorção de fosfato é mostrado na Figura 3.30. Observam-se três bandas a 1.191, 959 e 567 cm⁻¹, que são características

do fosfato adsorvido como um complexo binuclear com os dois oxigênios do fosfato coordenados a dois íons férricos separados na superfície [19].

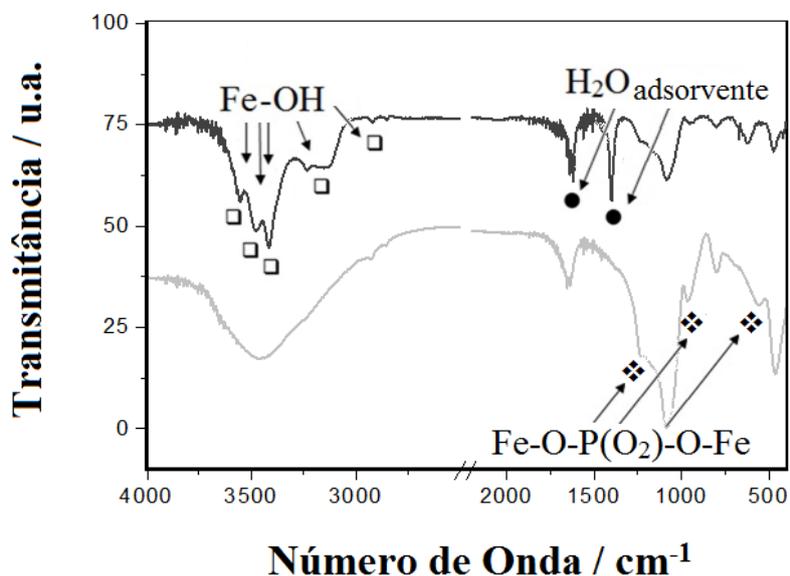
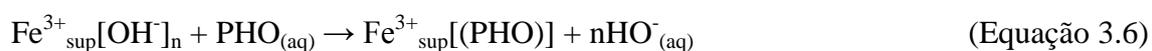


Figura 3.30. Espectros infravermelho do material 20Fe150 antes e depois (20Fe150/PHO) da adsorção de fosfato.

O pH mostrou um efeito significativo na adsorção de fosfato (Figura 3.31). A pH 9 o processo de adsorção foi significativamente impedido, enquanto que bons resultados foram observados a pH mais baixo. Em pH 4 os óxidos de ferro e oxi-hidróxidos de ferro são carregados positivamente e apresentam PCZ superior a 8 [7], já as moléculas de fosfato são carregadas negativamente (Figura 3.32). Portanto, as maiores adsorções observadas em pH ácido podem ser justificadas por interações eletrostáticas simples. Já os resultados observados a pH 9, onde os oxi-hidróxidos de ferro e as espécies de fosfato são negativas, sugerem que as interações eletrostáticas não são responsáveis pelo processo de adsorção. Neste ponto, pode-se especular que uma complexação do fosfato com espécies superficiais Fe³⁺ pode desempenhar um papel importante no processo de adsorção (Equação 3.6).



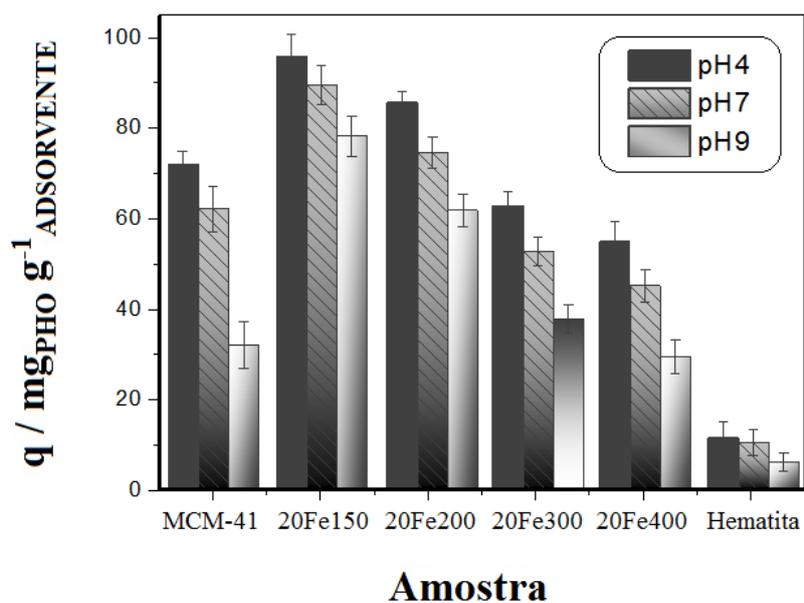


Figura 3.31. Efeito da variação do pH na adsorção de fosfato na MCM-41 pura e nos compostos 20Fe tratados a diferentes temperaturas.

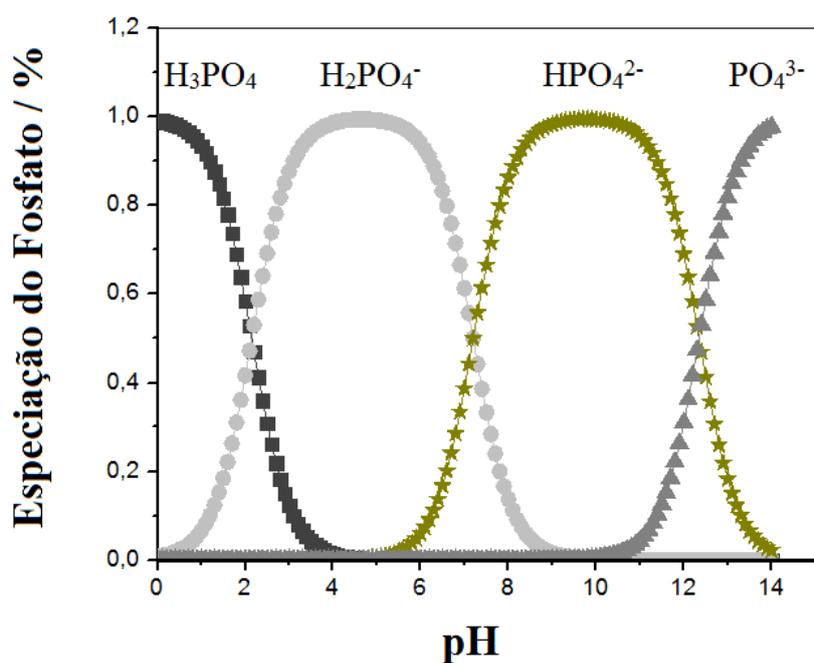


Figura 3.32. Especiação do fosfato em função do pH.

Foi também investigado o efeito da complexação de PHO com as espécies superficiais Fe^{3+} na inibição da reação de decomposição de H_2O_2 . A decomposição de H_2O_2 foi

realizada com 20Fe150 em água pura e na presença de uma solução de fosfato de concentração 100 - 800 mg L⁻¹ (Figura 3.33).

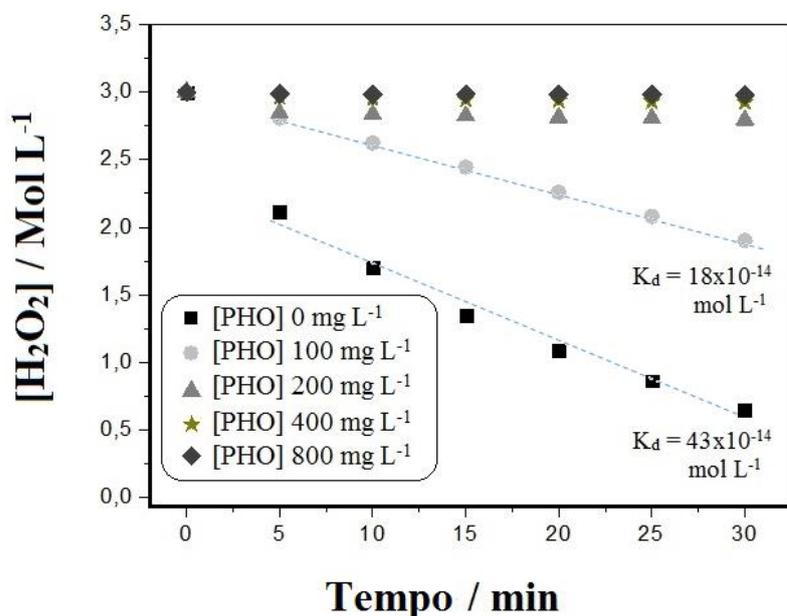


Figura 3.33. Efeito da presença de fosfato na decomposição do peróxido de hidrogênio com 20Fe150.

Pode-se observar que os valores da constante $k_{\text{decomposição}}$ de pseudo-ordem zero diminuíram significativamente de 43×10^{-14} para $18 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ quando o 20Fe150 foi previamente exposto a uma solução de 100 mg L^{-1} de PHO. Quando o 20Fe150 foi pré-exposto a soluções de PHO de concentração mais elevada, 200 mg L^{-1} e principalmente $440, 800 \text{ mg L}^{-1}$, a decomposição do peróxido praticamente não ocorreu. Novamente, esse resultado sugere que as moléculas de PHO complexam com espécies de superfície Fe^{3+} e impedem a interação com H_2O_2 .

A Figura 3.34 mostra o efeito da área superficial na adsorção de fosfato. O material 20Fe150 apresentou a maior capacidade de adsorção, esse resultado sugere que existe uma superfície específica que é ativa para a adsorção de PHO. Por conseguinte, materiais tais como MCM-41 e 5Fe150 têm área superficial elevada mas a maior parte desta superfície não é eficiente para o processo de adsorção. É interessante observar que, à medida que a concentração de Fe aumenta a adsorção torna-se mais eficiente, mesmo com uma diminuição na área superficial. Este resultado sugere que o

Fe está diretamente envolvido no processo de adsorção. Para concentrações de Fe superiores a 20 % e temperaturas de tratamento 200, 300 e 400 °C, a adsorção de PHO diminuiu abruptamente com a área superficial. Embora as razões para esta diminuição não sejam claras, pode haver dois efeitos agindo nesta zona: (i) bloqueio de poros por partículas maiores de Fe_2O_3 , e (ii) uma mudança da fase Fe^{3+} . As amostras 20Fe tratadas a 200, 300 e 400 °C perderam claramente as fases superparamagnética e FeOOH de Fe^{3+} para produzir hematita de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bem cristalizada (ver Mössbauer, Figura 3.2 e XRD, Figura 3.5).

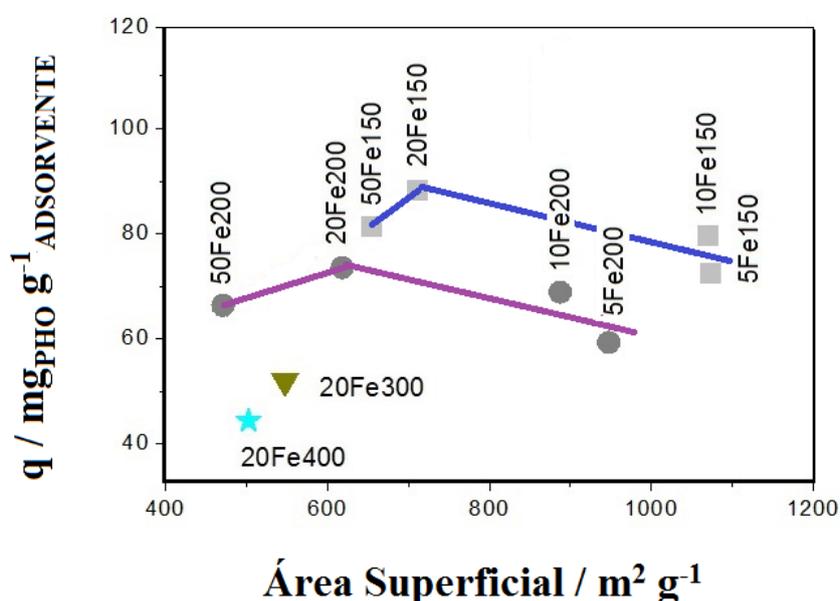


Figura 3.34. Efeito da área superficial na adsorção de PHO nos diferentes compostos.

De fato, os materiais com a mesma quantidade de Fe, isto é 20Fe tratados a 150, 200, 300 e 400 °C (Figura 3.35) mostraram uma diminuição significativa na adsorção de PHO por m^2 à medida que a temperatura de tratamento aumentou. Considerado que na faixa de temperaturas 150-400 °C apenas as fases de Fe são afetadas (a matriz de sílica MCM-41 foi pré-tratada a 550 °C) pode-se considerar que as alterações na natureza da superfície de oxi-hidróxido de Fe são provavelmente responsáveis pela diminuição observada.

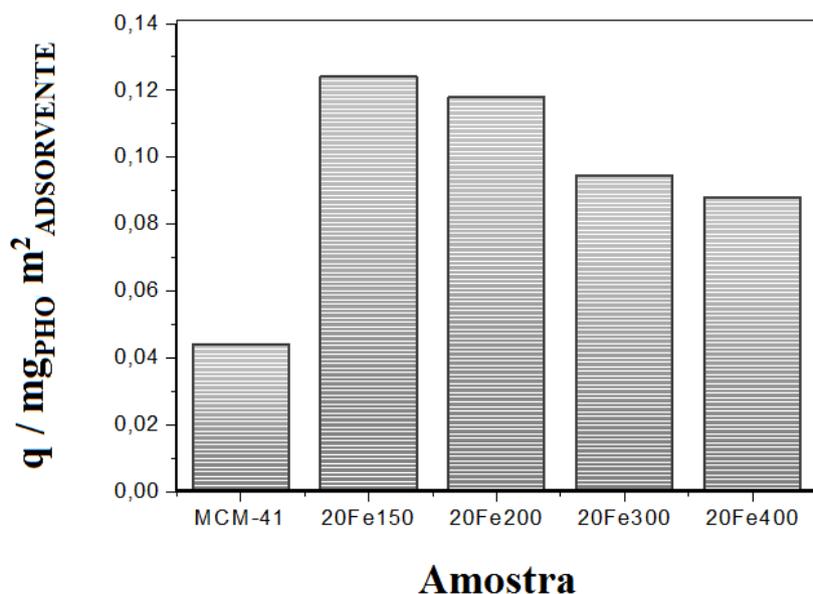


Figura 3.35. Adsorção de PHO por área nos compósitos preparados a 150, 200, 300 e 400 °C em pH 7.

Como sugerido pelos dados de Mössbauer e DRX (Figuras 3.2 e 3.5), a amostra 20Fe tratada a 150 °C mostra, principalmente, uma fase nanoestruturada superparamagnética Fe^{3+} e FeOOH que após tratamento a temperatura superior a 200 °C levou à formação de Fe_2O_3 bem cristalizado. Estudos recentes sugerem que a adsorção de PHO é fortemente favorecida pela presença de espécies superficiais $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$ onde o PHO pode deslocar os ligantes OH labels para complexar com espécies $\text{Fe}^{3+}_{\text{sup}}$ [20, 7]. Pode-se considerar que no 20Fe150 há uma alta concentração de defeitos de superfície contendo espécies $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$ para a adsorção de PHO. Por outro lado, quando a amostra é tratada a 200-400 °C estes defeitos desaparecem dando lugar a Fe_2O_3 bem cristalizado que não é eficiente para a adsorção de PHO. É interessante, também observar o efeito do tamanho do cristalito de Fe_2O_3 (obtido pela equação de Scherrer) na eficiência de adsorção de PHO medida como $\text{mmol}_{\text{PHO}} \text{mol}_{(\text{Fe}^{3+})}^{-1}$ (Figura 3.36).

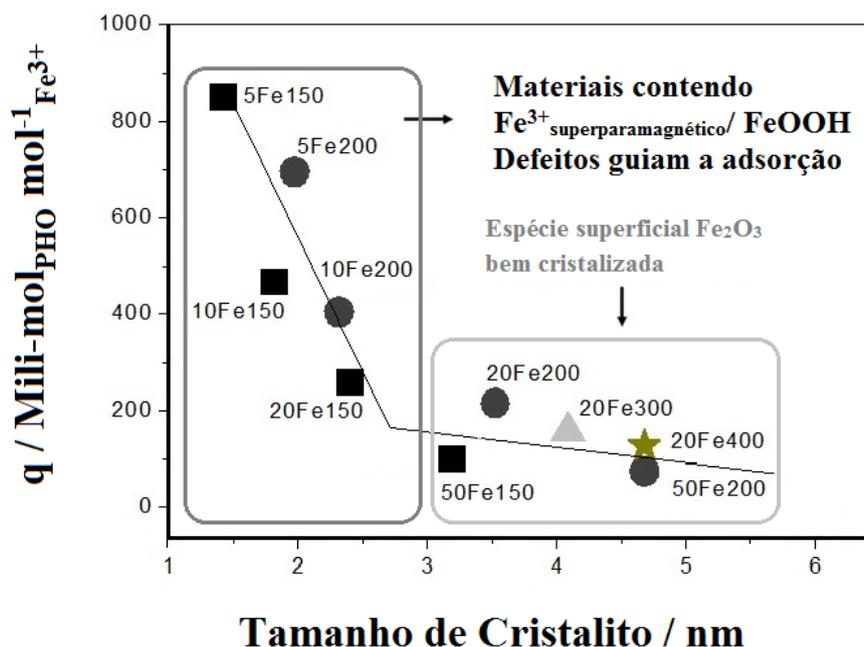


Figura 3.36. Eficiência da adsorção de fosfato *versus* tamanho de cristalito da Fe_2O_3 para os diferentes materiais.

Pode-se observar que à medida que o tamanho do cristalito da fase Fe_2O_3 diminuiu a eficiência de adsorção de PHO aumentou lentamente até *ca.* 3 nm. Este resultado é esperado uma vez que à medida que o tamanho de cristalito/partículas diminui, a área superficial exposta da fase de óxido de Fe tende a aumentar. Por outro lado, para tamanhos de cristalitos menores que cerca de 3 nm observou-se um comportamento diferente com um forte aumento na eficiência de adsorção de PHO. Novamente, todos estes materiais, de acordo com Mössbauer e DRX, são compostos, principalmente, de Fe^{3+} superparamagnético/ FeOOH e os defeitos presentes na superfície são provavelmente responsáveis pela mais pronunciada adsorção de PHO.

Outro aspecto que deve ser considerado é que cristalito maior do que 3-4 nm estão provavelmente bloqueando os poros da MCM-41 que têm dimensões semelhantes. Se esses cristalitos de óxido de Fe bloquearem a estrutura dos poros, a superfície ativa disponível para a adsorção de PHO deverá diminuir (Figura 3.37).

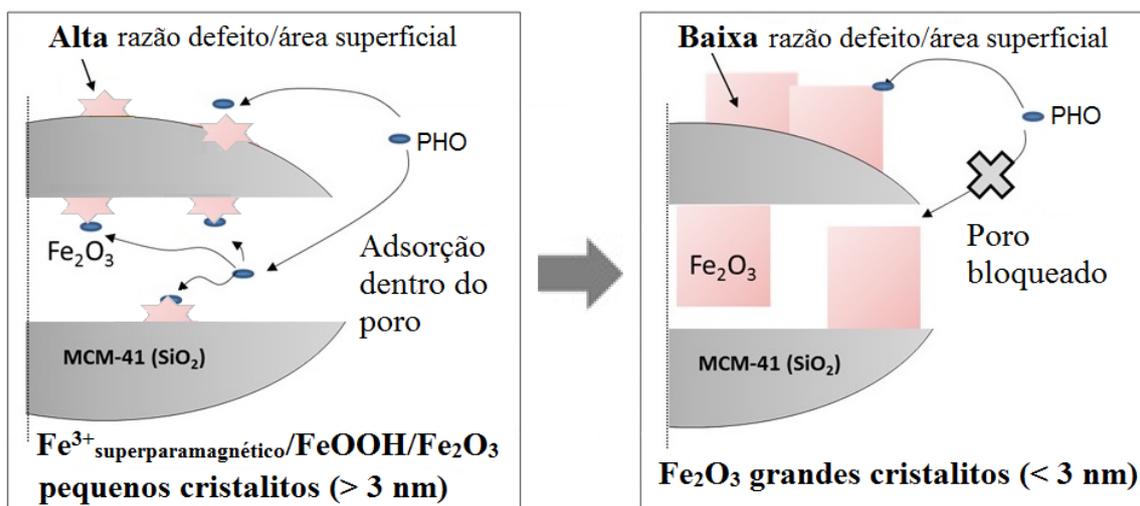


Figura 3.37. Representação esquemática das fases de Fe presentes na superfície da MCM-41 e do processo de adsorção de PHO.

O adsorvente 20Fe150 mostrou capacidade de adsorção *ca.* 95 mg_{PHO} g⁻¹, que é comparável com os melhores adsorventes descritos na literatura (Tabela 3.3).

Tabela 3.3. Comparação da capacidade de adsorção (mg g⁻¹) de PHO em vários adsorventes.

Material	q _e (mg g ⁻¹)	Referência
MCM-41 casca de arroz	21	[21]
ACF-ZrFe	26	[22]
Fe-Cu	35	[23]
A33E	48	[24]
ZnFeZr	172	[25]

Estudo Cinético da Adsorção de Fosfato em 20Fe150

A análise da cinética de adsorção de PHO em 20Fe150 (Figura 3.38) indica que o processo é mais rápido nos estágios iniciais e mais lento próximo do equilíbrio. Isso ocorre porque, no início, há uma grande quantidade de sítios disponíveis para adsorção que, ao longo do tempo diminui. Além disso, há também a presença de forças repulsivas

entre as moléculas já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos demais sítios disponíveis.

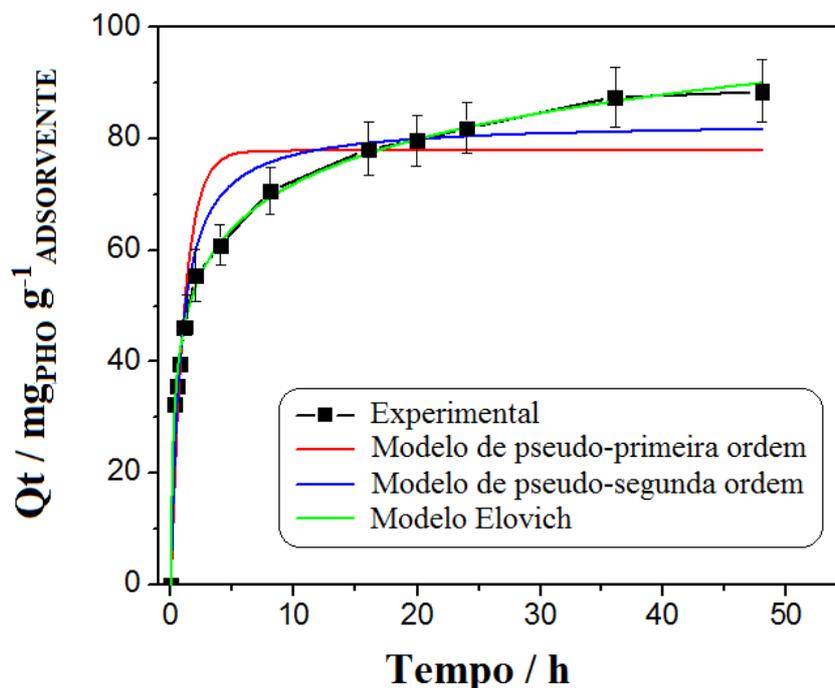


Figura 3.38. Ajuste de modelos cinéticos à adsorção de PHO em 20Fe150.

O estudo cinético da adsorção foi realizado nas seguintes condições: 10 mL de uma solução aquosa de fosfato 200 mg L⁻¹ e 10 mg do adsorvente, a 25 °C, em pH 7. Os dados experimentais foram analisados com modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem [26], pseudo-segundo-ordem [27] e Elovich [28]. O ajuste desses modelos é apresentado na Figura 3.38.

Quando a adsorção é precedida de difusão *e.g.* adsorção de líquido em sólido, a cinética na maioria dos casos obedece à equação da pseudo-primeira ordem [26]. O modelo de pseudo-segunda ordem considera que o estágio limitante do processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato [29]. O modelo de Elovich é geralmente aplicado a sistemas que envolvem adsorção química em processos cinéticos lentos. Esta cinética é válida para sistemas em que a superfície é heterogênea [28].

A partir dos dados apresentados na Tabela 3.4, pode-se afirmar que a adsorção obteve um bom ajuste para os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e Elovich, esses resultados confirmaram os valores de R^2 . Diversos trabalhos da literatura também utilizaram estes modelos para avaliar a adsorção de PHO [30, 31].

Tablela 3.4. Parâmetros cinéticos da adsorção de PHO em 20Fe150.

Adsorvente		20Fe150
Reação de pseudo-primeira ordem	Q_e	77,90
	k_1	0,94
	R^2	0,881
Reação de pseudo-segunda ordem	Q_e	83,07
	K_2	0,016
	R^2	0,983
Elovich	B	0,086
	A	59,87
	R^2	0,997

Q_e (mg g^{-1}) = quantidade adsorvida no equilíbrio; k_1 (h^{-1}) = constante de reação de pseudo-primeira ordem; k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) = constante de reação de pseudo segunda-ordem; α ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$) e β (g mg^{-1}) = constante Elovich; R^2 = coeficiente de correlação.

Assim, pode-se concluir que a velocidade de adsorção de PHO em 20Fe150 depende da quantidade de soluto adsorvido e do tempo de contato (pseudo-segunda ordem), com adsorção em dois ou mais sítios (Elovich). Ainda, além do processo de adsorção física, ainda existe a adsorção química [32]. Durante a adsorção de fosfato em sítios de oxihidróxidos de Fe^{3+} , os grupos OH ligados ao centro metálico são trocados pelo grupo fosfato (mecanismo de troca iônica), formando um complexo [33].

Isoterma de Adsorção de Fosfato em 20Fe150

As isotermas de adsorção são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, de modo que, além de fornecer informações sobre a afinidade entre adsorvente e adsorvato, pode refletir o possível mecanismo do processo de adsorção.

A isoterma de adsorção de fosfato em 20Fe150 (Figura 3.39) foi ajustada usando os modelos de Langmuir [34], Freundlich e Sips [35]. De acordo com os valores de R^2 apresentados na Tabela 3.5, os melhores ajustes foram obtidos para os modelos de

Langmuir e Sips. O modelo de Sips diz que em baixas concentrações a adsorção do adsorvante segue o modelo de Freundlich, considerando a adsorção em camadas múltiplas, enquanto em altas concentrações segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação. Quando o valor do parâmetro de heterogeneidade ($1/n_s$) é igual a 1, o modelo assume a equação de Langmuir; para $1/n_s > 1$, considera-se que é cooperativo positivo; e quando $0 < 1/n_s < 1$ é esperado um mecanismo de adsorção cooperativo negativo [35].

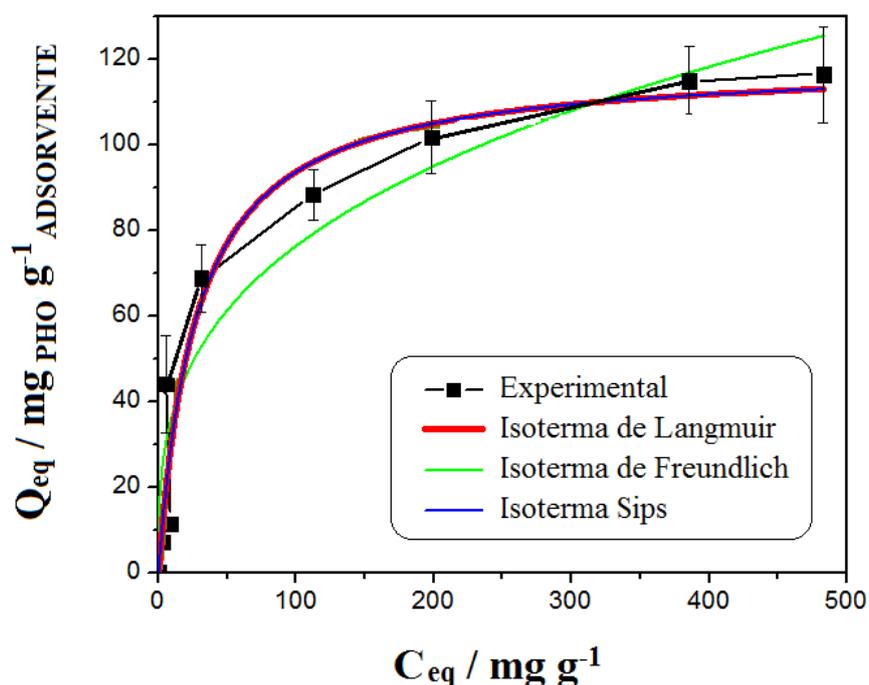


Figura 3.39. Ajuste de modelos isotérmicos à adsorção de PHO em 20Fe150.

Os dados apresentados na Tabela 3.5 mostram que o valor n_s encontrado para a adsorção de PHO em 20Fe150 foi inferior a 1, indicando uma cooperatividade positiva no estudo de adsorção. De acordo com esses resultados, podemos concluir que o processo de adsorção no adsorvente estudado se dá em sítios heterogêneos e envolve, além da adsorção física, a adsorção química.

Tabela 3.5. Parâmetros do ajuste isotérmico dos diferentes modelos à adsorção de PHO em 20Fe150.

Adsorvente		20Fe150
Langmuir	Q_m	119
	K_L	0,039
	R^2	0,938
Freundlich	K_F	18
	n_F	3,17
	R^2	0,903
Sips	Q_m	119
	K_S	0,04
	n_S	0,00001
	R^2	0,948

C_e (mg L^{-1}) = concentração de equilíbrio; Q_e (mg g^{-1}) = quantidade adsorvida no equilíbrio; Q_m (mg g^{-1}) = capacidade máxima de adsorção; K_L (L mg^{-1}) = constante de Langmuir; K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) e n_F (constante indicativa da intensidade da adsorção) = constante de Freundlich; K_S (mg L^{-1})^{-1/ n_S} e n_S (adimensional) = constante Sips.

3.13. Ensaios de Adsorção de Corante

A adsorção de azul de metileno (AM) a pH 10 foi investigada para a matriz MCM-41 e para os materiais impregnados com 20% de ferro e calcinados a 150 - 400 °C e os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.40. Para efeito de comparação também são apresentados resultados de adsorção de AM em uma sílica micro porosa e na hematita.

A sílica microporosa (diâmetro de poro < 2 nm), com área de 168 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, apresenta baixa adsorção de AM, 18 $\text{mg}_{\text{AM}} \text{g}^{-1}$. Já a matriz MCM-41 pura, com área superficial de 1.100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, e poros compatíveis com o tamanho do corante (1,7 x 0,76 x 0,325 nm) [36] apresenta capacidade de adsorção de AM da ordem de *ca.* 40 $\text{mg}_{\text{AM}} \text{g}^{-1}$. À medida que o Fe é adicionado ao suporte MCM-41, a adsorção aumenta consideravelmente atingindo valores próximos de *ca.* 104 $\text{mg}_{\text{AM}} \text{g}^{-1}$ para o composto 20Fe150. É também interessante observar que o tratamento a temperaturas ligeiramente mais elevadas, isto é, 200 °C e especialmente a 300 e 400 °C, diminui significativamente a adsorção para *ca.* 50 $\text{mg}_{\text{AM}} \text{g}^{-1}$. A hematita pura, com área comparável à da sílica microporosa (92 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e diâmetro de poro médio 22 nm, apresentou capacidade de adsorção de AM próxima de 26 $\text{mg}_{\text{AM}} \text{g}^{-1}$.

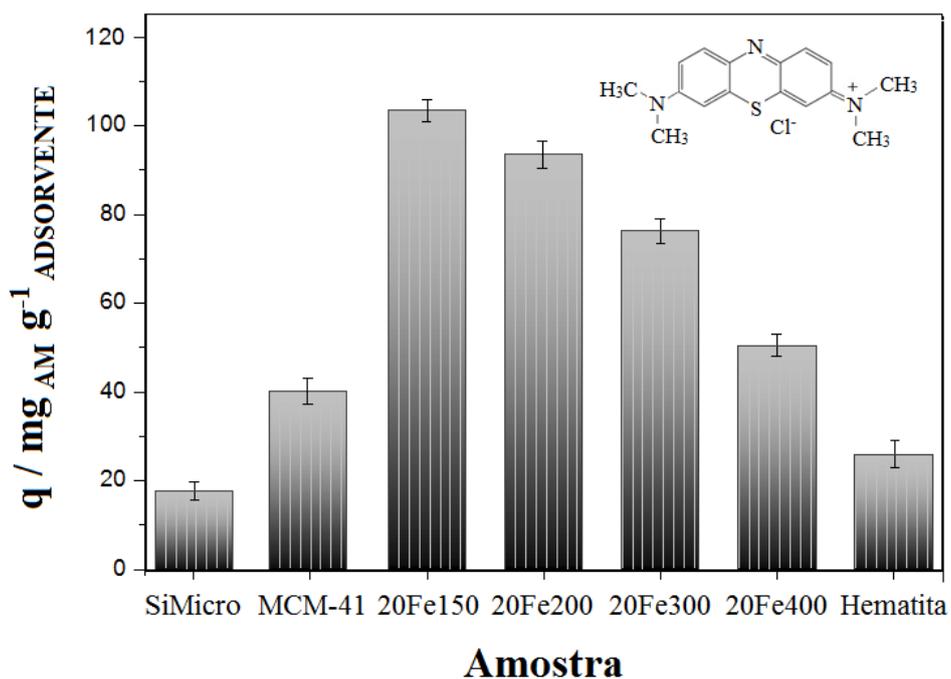


Figura 3.40. Adsorção de azul de metileno na sílica MCM-41 pura e impregnada com 20% de ferro e tratada a 150, 200, 300 e 400 °C, em pH 10.

O pH mostrou um efeito significativo na adsorção de AM (Figura 3.41). Em pH 4 o processo de adsorção foi significativamente impedido, enquanto que bons resultados foram observados em pH mais alto.

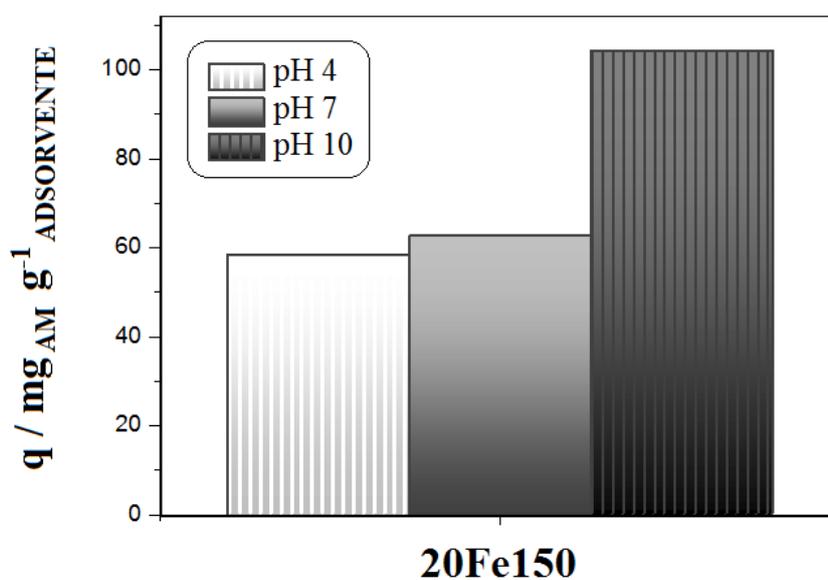


Figura 3.41. Efeito da variação do pH na adsorção de azul de metileno na 20Fe150.

Em pH 4 os óxidos e oxi-hidróxidos de ferro são carregados positivamente (PCZ superior a 8), assim como as moléculas de azul de metileno [7]. Provavelmente uma ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila superficiais do adsorvente e as moléculas do AM pode desempenhar um papel importante no processo de adsorção (Figuras 3.42 e 3.43). Em meio ácido, além da repulsão eletrostática existente entre o adsorvente e as moléculas de AM, o excesso de íons H^+ no meio também desfavorece o processo de adsorção.

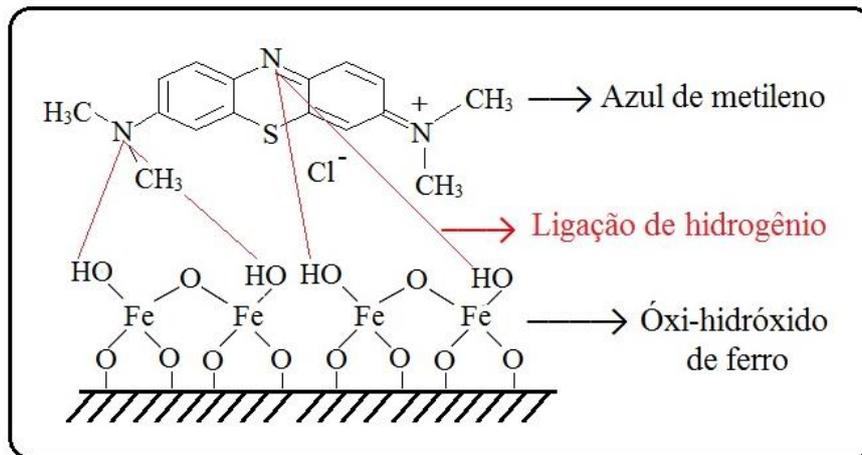


Figura 3.42. Ligação de hidrogênio entre espécies superficiais $FeO_x(OH)_y$ e as moléculas de azul de metileno [37].

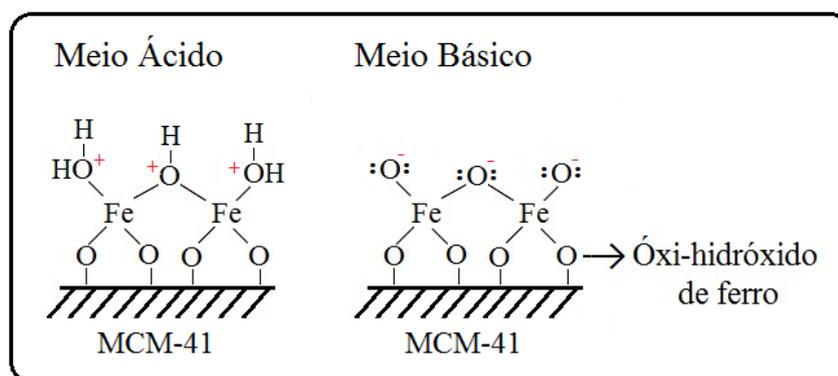


Figura 3.43. Cargas superficiais dos óxi-hidróxidos de ferro.

Os bons resultados observados em pH 10 (acima de pH_{PCZ}), onde os oxi-hidróxidos de ferro são negativos (Figura 3.44), sugerem que as interações eletrostáticas são responsáveis pelo processo de adsorção [36].

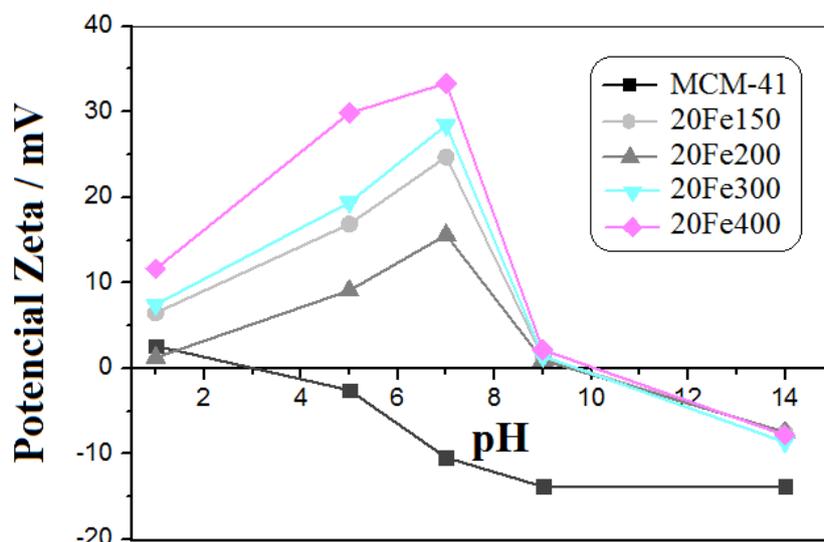


Figura 3.44. Potencial zeta da MCM-41 e das amostras 20Fe150, 20Fe200, 20Fe300 e 20Fe400.

A Figura 3.45 mostra o efeito da área superficial na adsorção de AM. O material 20Fe150 apresentou a maior capacidade de adsorção, esse resultado sugere que existe uma superfície específica que é ativa para a adsorção de AM. Por conseguinte, materiais tais como a MCM-41, têm área superficial elevada mas a maior parte desta superfície não é eficiente para o processo de adsorção. É interessante observar que a introdução do Fe na matriz torna o processo de adsorção mais eficiente, mesmo com uma diminuição na área superficial. Esse resultado sugere que o Fe está diretamente envolvido no processo de adsorção. As fases superficiais Fe^{3+} geram grupos hidroxila que favorecem a adsorção do corante. Para os materiais com temperaturas de tratamento 200, 300 e 400 °C, a adsorção de AM diminuiu subitamente com a área superficial. Embora as razões para esta diminuição não sejam claras, pode haver dois efeitos influenciando a adsorção: (i) bloqueio de poros por partículas maiores de Fe_2O_3 , e (ii) uma mudança da fase Fe^{3+} . As amostras 20Fe tratadas a 200, 300 e 400 °C perderam claramente as fases superparamagnética e $FeOOH$ de Fe^{3+} para produzir hematita de $\alpha-Fe_2O_3$ bem cristalizada (ver DRX, Figura 3.2 e Mössbauer, Figura 3.5).

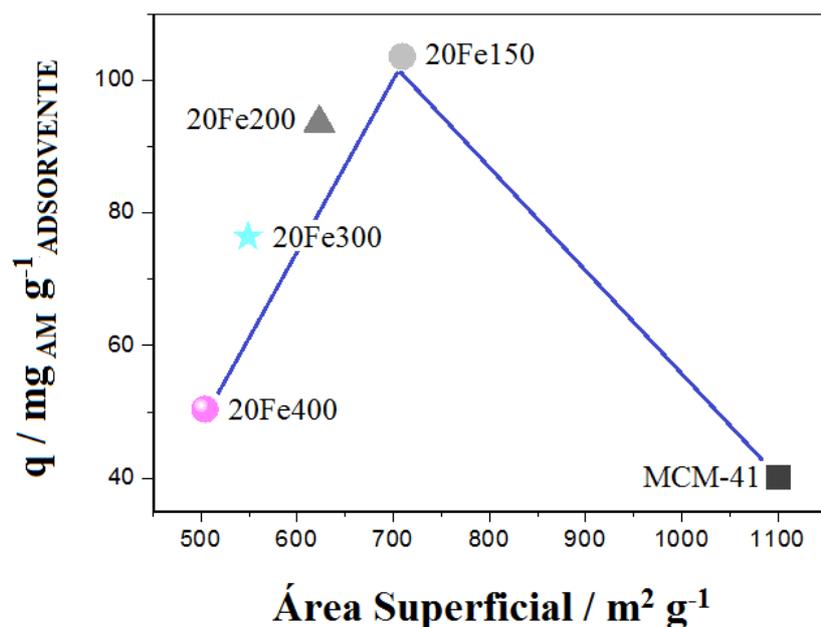


Figura 3.45. Efeito da área superficial na adsorção de AM nos diferentes compósitos.

De fato, os materiais impregnados com 20% de Fe e tratados a 150, 200, 300 e 400 °C (Figura 3.46) mostraram uma diminuição significativa na adsorção de AM por m² à medida que a temperatura de tratamento aumentou. Considerado que na faixa de temperaturas 150-400 °C apenas as fases de Fe são afetadas (a matriz de sílica MCM-41 foi pré-tratada a 550 °C) pode-se considerar que as alterações na natureza da superfície de oxi-hidróxido de Fe são provavelmente responsáveis pela diminuição observada.

Como sugerido pelos dados de DRX (Figura 3.2) e Mössbauer (Figura 3.5), a amostra 20Fe tratada a 150 °C mostra principalmente uma fase nanoestruturada superparamagnética Fe³⁺ e FeOOH que após tratamento a temperatura superior a 200 °C levou à formação de Fe₂O₃ bem cristalizado. Estudos recentes sugerem que a adsorção de AM é fortemente favorecida pela presença de grupos hidroxila que podem formar ligação de hidrogênio com os átomos de nitrogênio e enxofre presentes na molécula de AM [37]. Pode-se considerar que no 20Fe150 há uma alta concentração de defeitos de superfície contendo espécies FeO_x(OH)_y para a adsorção de AM. Por outro lado, quando a amostra é tratada a 200-400 °C estes defeitos desaparecem dando lugar a Fe₂O₃ bem cristalizado que não é eficiente para a adsorção de AM.

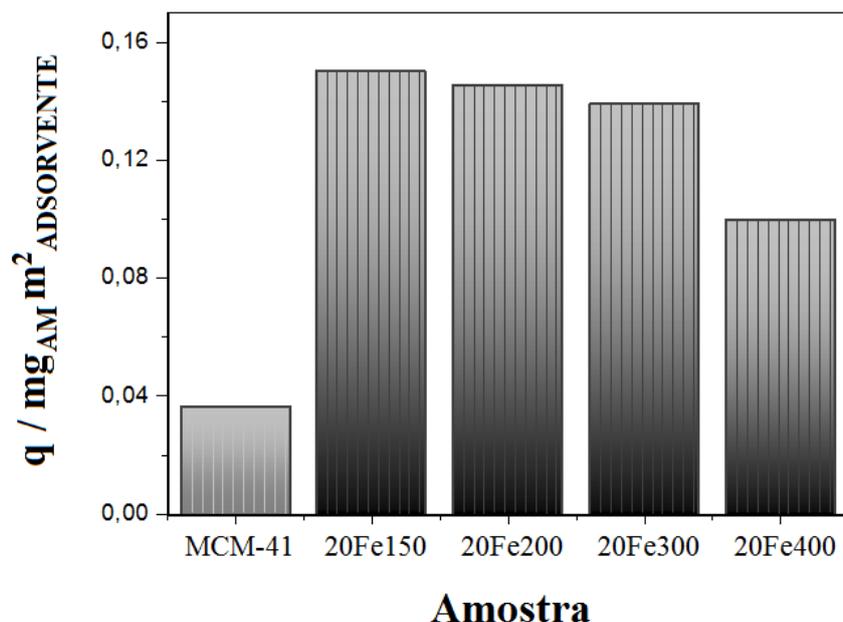


Figura 3.46. Adsorção de AM por área na MCM-41 e nos compósitos preparados a 150, 200, 300 e 400 °C, em pH 10.

Também é interessante observar o efeito do tamanho do cristalito de Fe_2O_3 (obtido pela equação de Scherrer) na eficiência de adsorção de AM medida como $\text{mmol}_{\text{AM}} \text{mol}_{(\text{Fe}^{3+})}^{-1}$ (Figura 3.47). Pode-se observar que, à medida que o tamanho do cristalito da fase Fe_2O_3 diminuiu a eficiência de adsorção de AM aumentou. Este resultado é esperado uma vez que à medida que o tamanho de cristalito/partículas diminui, a área superficial exposta da fase de óxido de Fe tende a aumentar.

Outro aspecto que deve ser considerado é que cristalito maior do que 3-4 nm estão provavelmente bloqueando os poros da MCM-41 que têm dimensões semelhantes. Se esses cristalitos de óxido de Fe bloquearem a estrutura dos poros, a superfície ativa disponível para a adsorção de AM deverá diminuir.

Nos primeiros 10 minutos, a velocidade de adsorção de AM aumentou abruptamente e depois diminuiu gradualmente à medida que o equilíbrio se aproximava, 30 minutos aproximadamente (Figura 3.48). Esse comportamento sugere que, inicialmente a adsorção ocorre na superfície externa dos adsorventes (adsorção rápida) e em seguida pelo mecanismo de difusão intra-partícula (adsorção lenta).

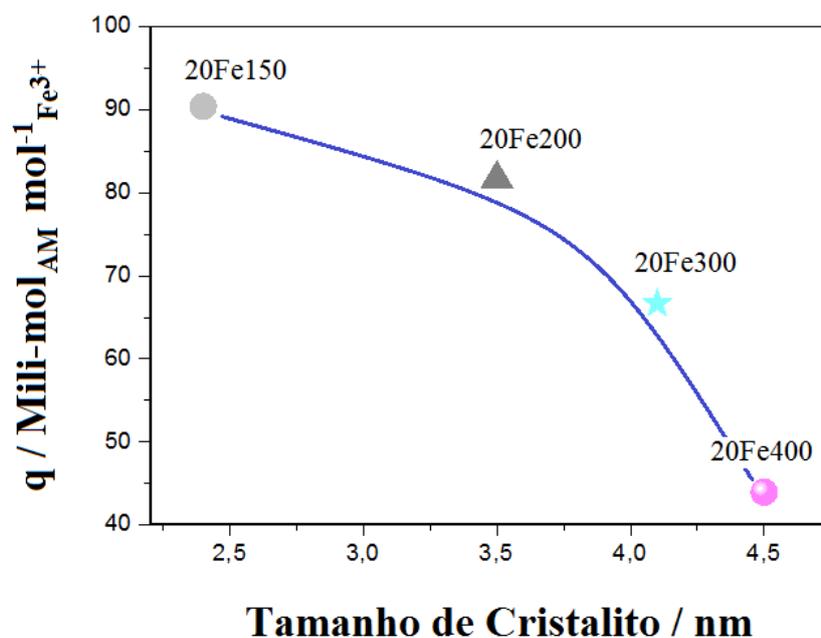


Figura 3.47. Eficiência da adsorção de azul de metileno *versus* tamanho de cristalito da Fe₂O₃ para os diferentes materiais.

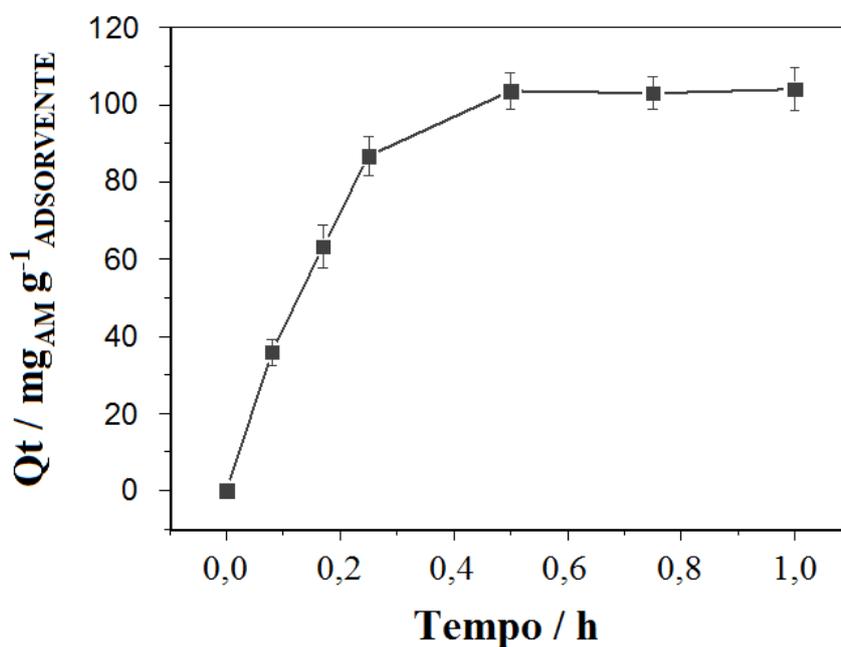


Figura 3.48. Cinética de adsorção de AM em 20Fe150.

Um ligeiro aumento da temperatura, de 20 °C para 25 °C, durante a adsorção levou a uma diminuição da capacidade de adsorção do AM de 104 para 95 mg_{AM} g⁻¹.

Provavelmente essa pequena queda da capacidade de adsorção, a uma temperatura mais alta, se deve ao enfraquecimento das interações físicas entre o corante e o adsorvente [37, 38].

O compósito 20Fe150 se mostrou eficiente e estável para a remoção de AM até o quarto reuso, onde ainda foi possível remover cerca de $81 \text{ mg}_{\text{AM}} \text{ g}^{-1}$ (Figura 3.49). A queda da capacidade de adsorção, no quarto reuso, pode estar associada a: (i) presença de AM que não foi completamente removido dos poros do adsorvente durante o processo de extração e (ii) lixiviação dos sítios superficiais $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$.

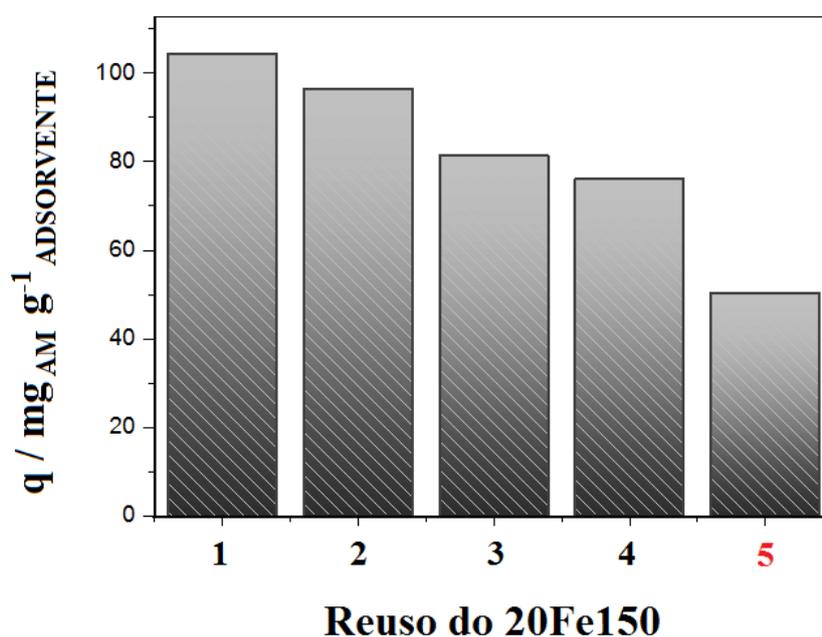


Figura 3.49. Eficiência do reuso do 20Fe150 na adsorção de azul de metileno.

O adsorvente 20Fe150 mostrou capacidade de adsorção *ca.* $104 \text{ mg}_{\text{AM}} \text{ g}^{-1}$, que é comparável aos melhores adsorventes descritos na literatura (Tabela 6.3).

Tabela 3.6. Comparação da capacidade de adsorção (mg g^{-1}) de AM em vários adsorventes.

Material	Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})	Referência
Quitossana/bentonita	95	[39]
Montimorilonita/FeO	69	[38]
Mt/CoFe ₂ O ₄	97	[40]
Co-Fe@Al ₂ O ₃ -MCM41	100	[37]
MCM-41	44	[41]
Carvões CNTs, Go e AC	188 – 270	[42]

3.14. Considerações Finais

Os antibióticos β -lactâmicos *eg.* amoxicilina (AMX), o fosfato (PHO) e o corante azul de metileno (AM) podem ser eficientemente adsorvidos em nanopartículas de ferro suportadas em sílica mesoporosa MCM-41. As adsorções de AMX, PHO e AM são fortemente afetadas pelo conteúdo de Fe e temperatura de tratamento dos adsorventes. Os resultados obtidos sugerem que as moléculas AMX, PHO e AM são mais eficientemente adsorvidas na superfície de pequenas partículas/cristalitos compostos por fases menos organizadas de oxi-hidróxido de Fe. Os experimentos também indicaram que, o principal mecanismo de adsorção de AMX e PHO é a complexação em sítios superficiais de Fe⁺³, enquanto o AM é adsorvido por meio de interação eletrostática e ligação de hidrogênio nos sítios superficiais de Fe⁺³.

Referências

- [1] M. Grün, K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 207–216. doi:10.1016/S1387-1811(98)00255-8.
- [2] F.C.C.Moura, J.C. Tristão, M.C. Pereira, R.M. Lago, J.D. Fabris, Controlled reduction of LaFe_xMn_yMo_zO₃/Al₂O₃ composites to produce highly dispersed and stable Fe⁰ Catalysts: a Mössbauer investigation, *Int. J. Appl. or Innov. Eng. Manag.* 11 (2008) 233–238. doi:10.1021/ie970870y.
- [3] F.G.E. Nogueira, J.H. Lopes, A.C. Silva, R.M. Lago, J.D. Fabris, L.C.A. Oliveira, Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene, *Appl.*

- Clay Sci. 51 (2011) 385–389. doi:10.1016/j.clay.2010.12.007.
- [4] H.-J. Song, X.-H. Jia, H. Qi, X.-F. Yang, H. Tang, C.-Y. Min, Flexible morphology-controlled synthesis of monodisperse α -Fe₂O₃ hierarchical hollow microspheres and their gas-sensing properties, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 3508. doi:10.1039/c2jm13574d.
- [5] Z. Li, G. Meng, R. Chen, X. Song, Eco-friendly synthesis and photodegradation of hierarchical nanostructures of β -FeOOH and α -Fe₂O₃, *RSC Adv.* 5 (2015) 88787–88795. doi:10.1039/C5RA15136H.
- [6] A.J. Schwanke, S.B. Pergher, Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica, *Perspectiva.* 36 (2012) 113–125.
- [7] P.S. Pinto, T.P.V. Medeiros, J.D. Ardisson, R.M. Lago, Role of [FeOx(OH)y] surface sites on the adsorption of β -lactamic antibiotics on Al₂O₃ supported Fe oxide, *J. Hazard. Mater.* 317 (2016) 327–334. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.05.095.
- [8] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, 2003.
- [9] P. Colomban, Potential and drawbacks of Raman (micro)spectrometry for the understanding of iron and steel corrosion, *New Trends Dev. Automat. Syst. Eng.* (2011) 567–584. doi:10.5772/13436.
- [10] T. Ohtsuka, Raman spectra of passive films of iron in neutral borate solution, *Mater. Trans.* 37 (1996) 67–69.
- [11] D. Barrera, J. Villarreal-Rocha, J.C. Tara, E.I. Basaldella, K. Sapag, Synthesis and textural characterization of a templated nanoporous carbon from MCM-22 zeolite and its use as adsorbent of amoxicillin and ethinylestradiol, *Adsorption.* 20 (2014) 967–976. doi:10.1007/s10450-014-9640-x.
- [12] X. Qin, F. Liu, G. Wang, L. Li, Y. Wang, L. Weng, Modeling of levofloxacin adsorption to goethite and the competition with phosphate, *Chemosphere.* 111 (2014) 283–290. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.04.032.
- [13] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 602–608. doi:10.1016/j.jcis.2005.12.054.
- [14] J. Kim, W. Li, B.L. Philips, C.P. Grey, Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite (α -FeOOH), akaganeite (β -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH): a ³¹P NMR study, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4298–4305. doi:10.1039/c1ee02093e.
- [15] X. Qin, F. Liu, G. Wang, L. Weng, L. Li, Adsorption of levofloxacin onto goethite: effects of pH, calcium and phosphate, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 116 (2014) 591–596. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.09.056.
- [16] R.M. Lago, F.C.C. Moura, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, A.S. Albuquerque, Investigation of the Solid State Reaction of LaMnO₃ with FeO and its effect on the Catalytic Reactions with H₂O₂, 18 (2007) 322–329. doi:http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532007000200012.
- [17] R.C.C. Costa, F.C.C. Moura, P.E.F. Oliveira, F. Magalhães, J.D. Ardisson, R.M. Lago, Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton

- reaction and reduction of Cr(VI), *Chemosphere*. 78 (2010) 1116–1120. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.12.032.
- [18] P.S.C. M. C. Pereira , C. M. Tavares , J. D. Fabris , R. M. Lago , E. Murad, Characterization of a tropical soil and a waste from kaolin mining and their suitability as heterogeneous catalysts for Fenton and Fenton-like reactions, *Clay Miner.* (2002) 187–192. doi:10.1081/E-ESS-120001688.
- [19] R.L. Parfitt, R.J. Atkinson, R.S.C. Smart, The mechanism of phosphate fixation by iron oxides, *Soil Sci. Soc. Am.* ([s.d.]) 2–6. doi:10.2136/sssaj1975.03615995003900050017x.
- [20] J. Lalley, C. Han, G.R. Mohan, D.D. Dionysiou, T.F. Speth, J. Garland, M.N. Nadagouda, Phosphate removal using modified Bayoxide E33 adsorption media, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 1 (2015) 96–107. doi:10.1039/C4EW00020J.
- [21] M.K. Seliem, S. Komarneni, M.R. Abu Khadra, Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: Kinetic and equilibrium studies, *Microporous Mesoporous Mater.* 224 (2016) 51–57. doi:10.1016/j.micromeso.2015.11.011.
- [22] W. Xiong, J. Tong, Z. Yang, G. Zeng, Y. Zhou, D. Wang, P. Song, R. Xu, C. Zhang, M. Cheng, Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 493 (2017) 17–23. doi:10.1016/j.jcis.2017.01.024.
- [23] G. Li, S. Gao, G. Zhang, X. Zhang, Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron (III) and copper (II) binary oxides, *Chem. Eng. J.* 235 (2014) 124–131. doi:10.1016/j.cej.2013.09.021.
- [24] T. Nur, M.A.H. Johir, P. Loganathan, T. Nguyen, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, Phosphate removal from water using an iron oxide impregnated strong base anion exchange resin, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1301–1307. doi:10.1016/j.jiec.2013.07.009.
- [25] A. Drenkova-Tuhtan, M. Schneider, M. Franzreb, C. Meyer, C. Gellermann, G. SEXTL, K. Mandel, H. Steinmetz, Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @Fe₃O₄/SiO₂ particles with magnetic harvesting, *Water Res.* 109 (2017) 77–87. doi:10.1016/j.watres.2016.11.039.
- [26] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakademiens. Handl.* 24 (1898) 1–39.
- [27] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [28] M.J.D. Low, Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids., *Chem. Rev.* 60 (1960) 267–312. doi:10.1021/cr60205a003.
- [29] A.M.M. Vargas, A.L. Cazetta, A.C. Martins, J.C.G. Moraes, E.E. Garcia, G.F. Gauze, W.F. Costa, V.C. Almeida, Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes acid yellow 6, acid yellow 23, and acid red 18 on activated carbon from flamboyant pods, *Chem. Eng. J.* 181–182 (2012) 243–250. doi:10.1016/j.cej.2011.11.073.
- [30] L. Zeng, X. Li, J. Liu, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings, *Water Res.* 38 (2004) 1318–1326. doi:10.1016/j.watres.2003.12.009.

- [31] M.X. Zhu, K.Y. Ding, S.H. Xu, X. Jiang, Adsorption of phosphate on hydroxyaluminum- and hydroxyiron-montmorillonite complexes, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 645–651. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.035.
- [32] R.A. Jacques, E.C. Lima, S.L.P. Dias, A.C. Mazzocato, F.A. Pavan, Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 193–198. doi:10.1016/j.seppur.2007.01.018.
- [33] P. Wilfert, P.S. Kumar, L. Korving, G.J. Witkamp, M.C.M. Van Loosdrecht, The relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater: a review, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 9400–9414. doi:10.1021/acs.est.5b00150.
- [34] I. Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.
- [35] R. Sips, On the Structure of a Catalyst Surface, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490. doi:10.1063/1.1746922.
- [36] N. Hegyesi, R.T. Vad, B. Pukánszky, Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge, *Appl. Clay Sci.* 146 (2017) 50–55. doi:10.1016/j.clay.2017.05.007.
- [37] A.C. Pradhan, A. Paul, G.R. Rao, Sol-gel-cum-hydrothermal synthesis of mesoporous Co-Fe@Al₂O₃-MCM-41 for methylene blue remediation, *J. Chem. Sci.* 129 (2017) 381–395. doi:10.1007/s12039-017-1230-5.
- [38] L. Cottet, C.A.P. Almeida, N. Naidek, M.F. Viante, M.C. Lopes, N.A. Debacher, Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 25–31. doi:10.1016/j.clay.2014.03.023.
- [39] J. Chang, J. Ma, Q. Ma, D. Zhang, N. Qiao, M. Hu, H. Ma, Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite, *Appl. Clay Sci.* 119 (2016) 132–140. doi:10.1016/j.clay.2015.06.038.
- [40] L. Ai, Y. Zhou, J. Jiang, Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance, *Desalination.* 266 (2011) 72–77. doi:10.1016/j.desal.2010.08.004.
- [41] L.C. Juang, C.C. Wang, C.K. Lee, Adsorption of basic dyes onto MCM-41, *Chemosphere.* 64 (2006) 1920–1928. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.01.024.
- [42] Y. Li, Q. Du, T. Liu, X. Peng, J. Wang, J. Sun, Y. Wang, S. Wu, Z. Wang, Y. Xia, L. Xia, Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes, *Chem. Eng. Res. Des.* 91 (2013) 361–368. doi:10.1016/j.cherd.2012.07.007.

CAPÍTULO 4

ADSORÇÃO DE FOSFATO EM MCM-41

4. Resumo

Neste capítulo, estudou-se a adsorção de fosfato (PHO) diretamente na superfície de sílica mesoporosa. Diferentes adsorventes foram produzidos por tratamento da MCM-41 a diferentes temperaturas, 550, 700 e 900 °C. As análises de BET, MEV e MET sugeriram que os tratamentos até 700 °C produziram materiais de elevada área superficial e com ordenamento característico de MCM-41. A 900 °C ocorre sinterização da sílica, levando à formação de um material desordenado. A temperatura de tratamento da MCM-41 afeta de forma significativa a adsorção de PHO. Os melhores resultados foram obtidos para a amostra 550/MCM-41 (MCM-41 tratada a 550 °C), *ca.* 61 mg_{PHO} g⁻¹. Após tratamento a 900 °C, a capacidade de adsorção da sílica diminuiu para 15 mg_{APHO} g⁻¹. A adsorção de PHO também é influenciada pela variação do pH do meio. Os melhores resultados foram obtidos em meio ácido. O ajuste dos dados experimentais a diferentes modelos cinéticos mostraram melhores correlações com a cinética de pseudo-segunda ordem e de Elovick. Já o ajuste das isotermas de adsorção mostrou que o modelo de Sips é o que melhor representa este estudo. Esses resultados sugerem que as moléculas de fosfato são provavelmente adsorvidas por interações envolvendo a quimissorção. Os cálculos teóricos preliminares sobre o mecanismo de adsorção de fosfato na superfície da sílica corroboram com os resultados do estudo cinético e apontam como principal mecanismo de adsorção a quimissorção em silicatos com interações vicinais.

4.1. Tratamentos Térmicos da MCM-41

A sílica mesoporosa MCM-41 foi sintetizada com base na síntese descrita por Grün *et al.* [1]. A proporção molar utilizada foi de: 0,12CTAB: 1TEOS: 0,6NaOH: 100H₂O. O sólido resultante, precursor da MCM-41, foi calcinado em um forno tubular em diferentes temperaturas (550, 700 e 900 °C), por 6 horas, sob fluxo de ar, dando origem aos materiais 550/MCM-41, 700/MCM-41 e 900/MCM-41.

4.2. Difração de Raios X a Baixo Ângulo

As análises DRX a baixo ângulo das sílicas MCM-41 calcinadas a diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 4.1.

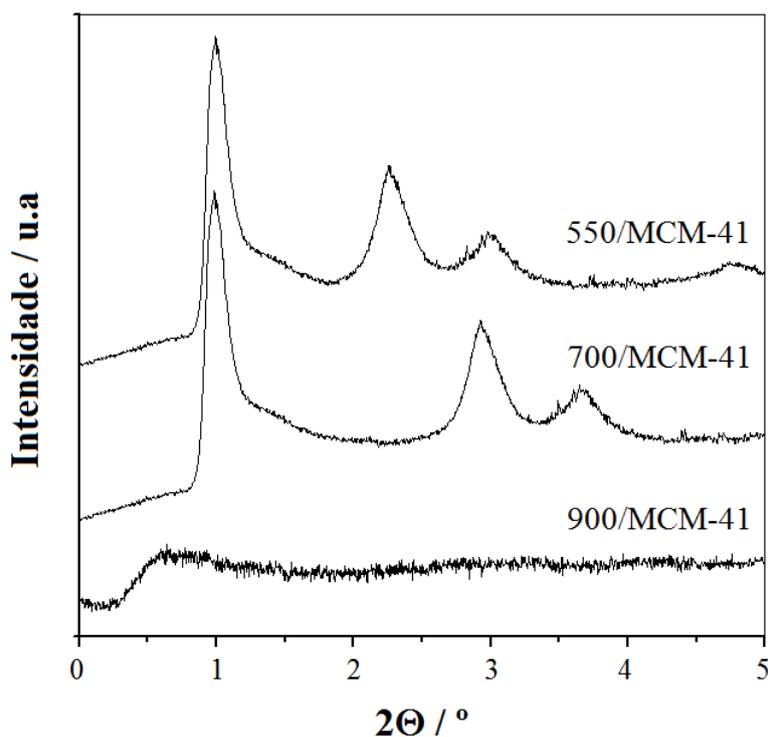


Figura 4.1. Difração de raios X a baixo ângulo dos materiais 550/MCM-41, 700/MCM-41 e 900/MCM-41.

Os materiais calcinados a 550 e 700 °C apresentam picos em (100), (110) e (200), um indicativo de que esses materiais apresentam estrutura mesoporosa ordenada, com poros

hexagonais, característicos de MCM-41 [2]. É interessante ressaltar que o arranjo de átomos nesses materiais é de baixa cristalinidade, portanto, o único elemento de ordem estrutural é a disposição periódica dos canais paralelos, responsáveis pelas reflexões observadas nos difratogramas.

Em relação à 550/MCM-41, a 700/MCM-41 apresentou um deslocamento da posição dos picos para valores mais elevados de 2θ , um indicativo de ligeiro aumento da desordem dos canais periódicos e diminuição entre os centros dos poros e do espaçamento interplanar. O aquecimento a 900 °C promoveu a condensação da estrutura da sílica, levando a formação de um material desordenado com estrutura diferente da MCM-41.

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

De acordo com as imagens MEV obtidas para a MCM-41 tratada a 550, 700 e 900 °C (Figura 4.2), a calcinação até 700 °C não promoveu grande variação na morfologia da MCM-41. A amostra tratada a 550 °C mostrou uma morfologia complexa, composta por partículas esféricas [1] de 1-5 μm misturadas com agregados de partículas mais irregulares e, em alguns casos, partículas esféricas de 1-2 μm suportadas na superfície de partículas irregulares maiores. Após o tratamento a 700 °C houve maior aglomeração das partículas e os agregados se tornaram um pouco mais uniformes. O tratamento a 900 °C mudou de maneira significativa a morfologia da sílica, as partículas aproximadamente esféricas se transformaram em uma superfície irregular, sugerindo que houve sinterização da sílica.

De acordo com as micrografias de transmissão (Figura 4.2), as amostras tratadas até 700 °C apresentam estrutura organizada, em forma de tubos cilíndricos orientados em uma única direção. Ainda, é possível observar os canais hexagonais característicos da MCM-41 [2]. A amostra tratada a 900 °C não apresenta estrutura organizada, os poros aparecem orientados em diversas direções e não foi possível identificar os canais hexagonais.

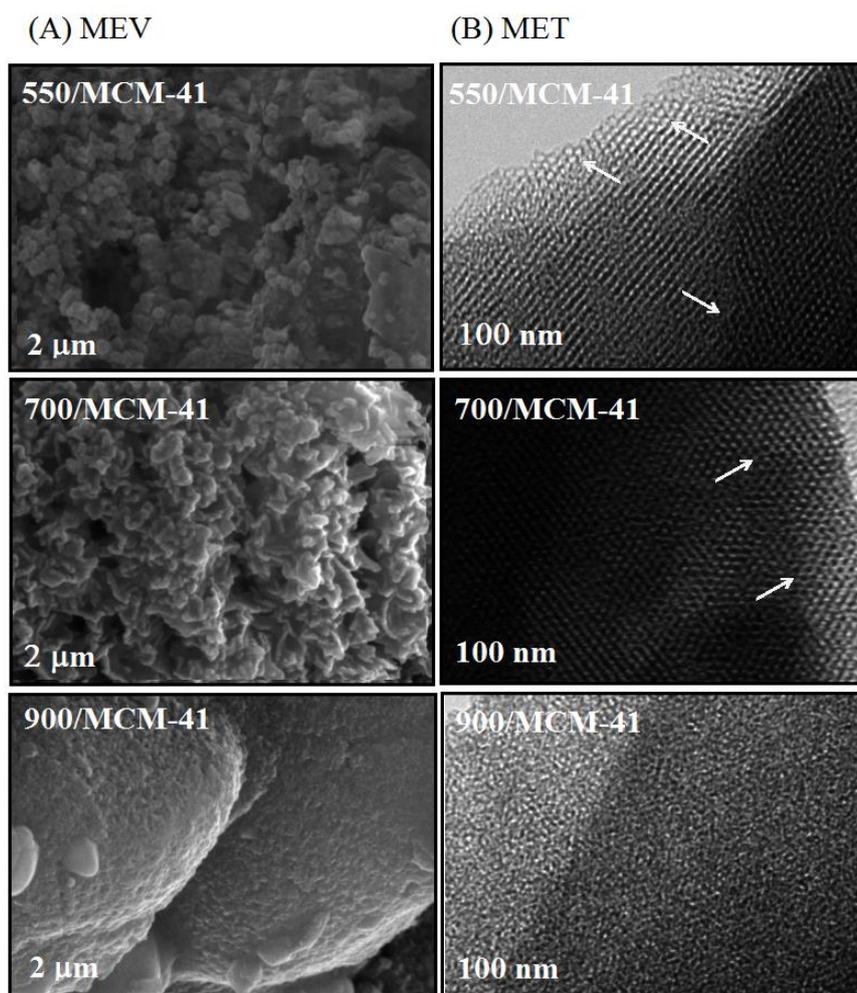


Figura 4.2. Imagens por microscopias eletrônicas de varredura (A) e transmissão (B) da MCM-41 tratada em diferentes temperaturas.

4.4. Medida de Área Superficial por Adsorção/Dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para a série MCM-41 tratada à diferentes temperaturas (Figura 4.3) são do tipo IV, com histerese em $P/P_0 = 0,50 - 1,0$, que são características dos materiais mesoporosos [3].

Apesar da MCM-41 ser tipicamente mesoporosa, a série MCM-41 tratada à 550, 700 e 900 °C apresenta adsorção/dessorção a baixas pressões, indicando a presença de certa quantidade de microporos.

As áreas superficiais e os volumes de poros obtidos (Tabela 4.1) diminuem gradualmente com o aumento da temperatura de tratamento da sílica mesoporosa,

alcançando valores de $155 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,143 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, para a amostra 900/MCM-41.

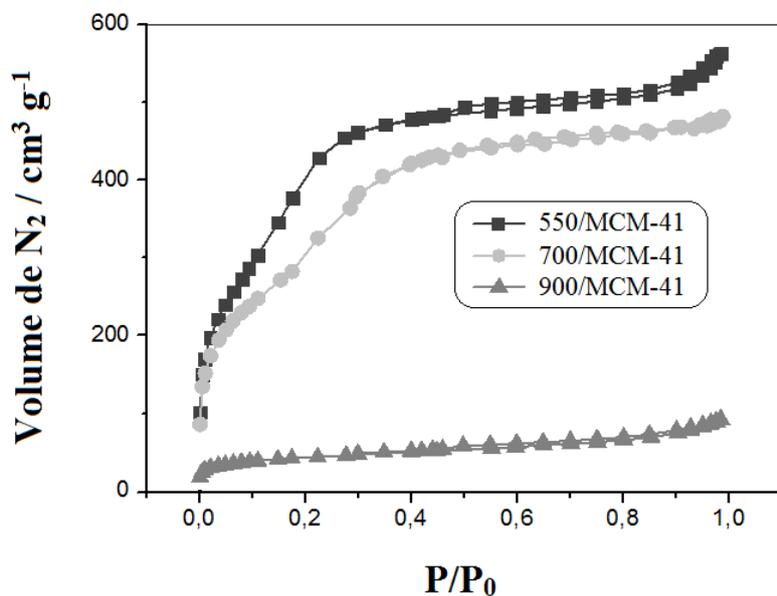


Figura 4.3. Isotherma de adsorção / dessorção de N_2 para MCM-41 tratada a diferentes temperaturas.

Tabela 4.1. Área superficial específica e volume de poro da MCM-41 tratada a diferentes temperaturas.

Amostra	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de Poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)		
		Micro	Meso	Total
550/MCM-41	1100	0,380	0,669	1,049
700/MCM-41	1075	0,361	0,421	0,782
900/MCM-41	155	0,024	0,119	0,143

Os materiais 550/MCM-41 e 700/MCM-41 apresentam mesoporos com diâmetros na faixa de 4 – 10 nm, enquanto a 900/MCM-41 é basicamente mesoporosa com poros da ordem de 4 nm (Figura 4.4).

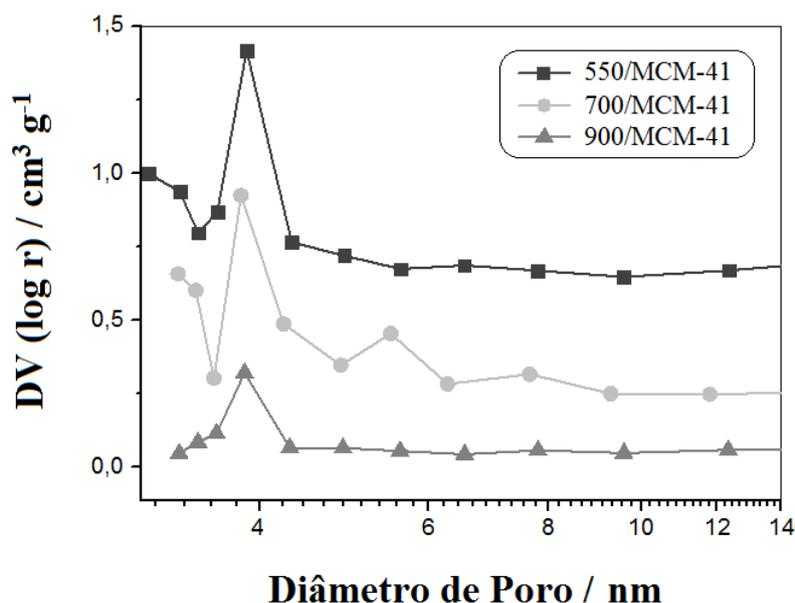


Figura 4.4. Distribuição de tamanho de poros, obtida pelo método BJH, para a MCM-41 tratada a diferentes temperaturas.

4.5. Ensaios de Adsorção de Fosfato

A adsorção de fosfato foi investigada para a série MCM-41 tratada a diferentes temperaturas, em pH 7 (Figura 4.5). Para efeito de comparação, é também mostrado o resultado de adsorção em uma sílica comercial microporosa tratada a 550 °C ($389 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Pode-se observar que a MCM-41 tratada a 550 °C, com área $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, apresenta adsorção significativa de fosfato *c.a.* 61 mg g^{-1} . O aumento da temperatura de tratamento promoveu um decréscimo importante na capacidade de adsorção de fosfato desses materiais, chegando a 15 mg g^{-1} , para a amostra tratada a 900 °C. Esse resultado provavelmente está associado à redução da área superficial dessas matrizes, em razão do processo de calcinação.

A adsorção/dessorção de N_2 após adsorção de fosfato na amostra 550/MCM-41 mostrou uma diminuição significativa na área superficial da matriz de $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $662 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além disso, houve uma redução drástica nos meso (de $0,669$ para $0,265 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e microporos (de $0,380$ para $0,078 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (Figura 4.6). Essa redução drástica de área e volume de poro da 550/MCM-41 após a adsorção de fosfato está associada à ocupação dos poros pelas moléculas de fosfato (Figura 4.7).

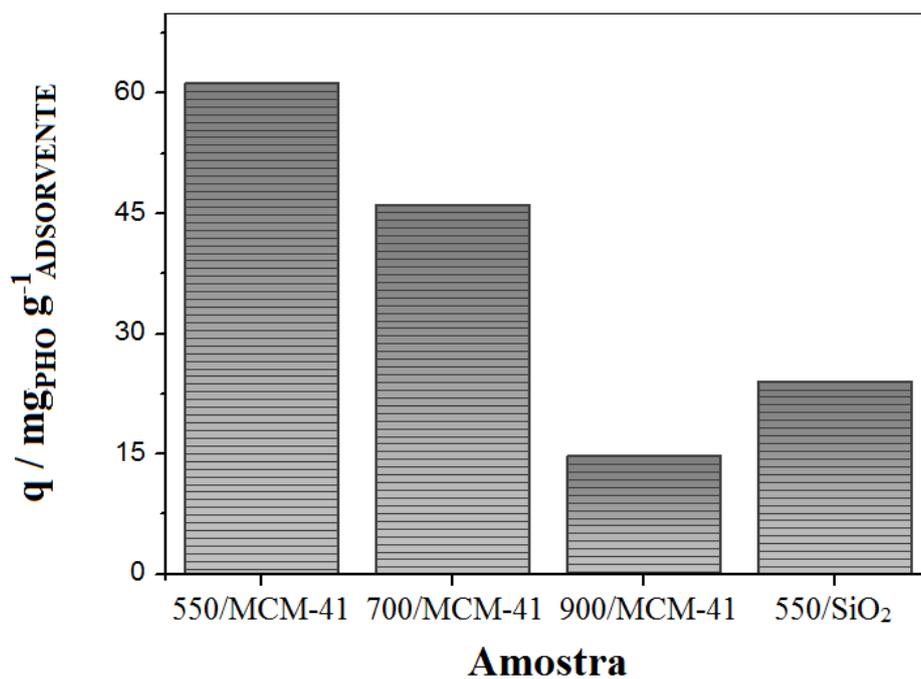


Figura 4.5. Adsorção de PHO em MCM-41 tratada a 550, 700, 900 °C e SiO₂ comercial, em pH 7.

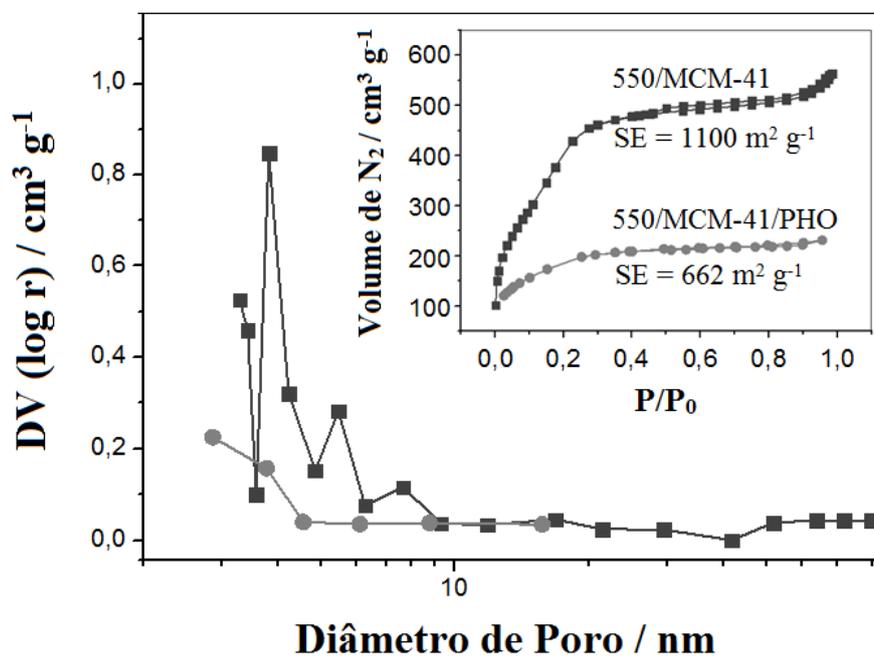


Figura 4.6. Distribuição de tamanho de poro obtida pelo método BJH e Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ para 550/MCM-41 antes e depois da adsorção de fosfato.

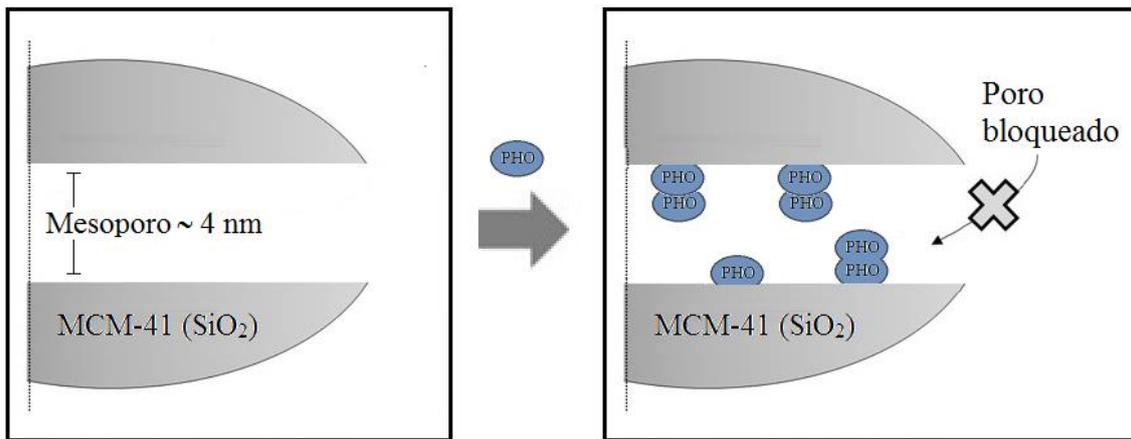


Figura 4.7. Adsorção e preenchimento dos poros da MCM-41.

A variação do pH afetou a capacidade de adsorção de PHO dos materiais (Figura 4.8). A maior capacidade de adsorção foi observada a pH 4, à medida que o pH foi aumentado para 9, essa capacidade de adsorção diminuiu. De acordo com a medida de PCZ da 550/MCM-41, até pH 5,7 a superfície da sílica fica carregada positivamente. Como as espécies principais de fosfato entre pH 4-9 são HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- , as interações eletrostáticas provavelmente favorecem o processo de adsorção [4, 5].

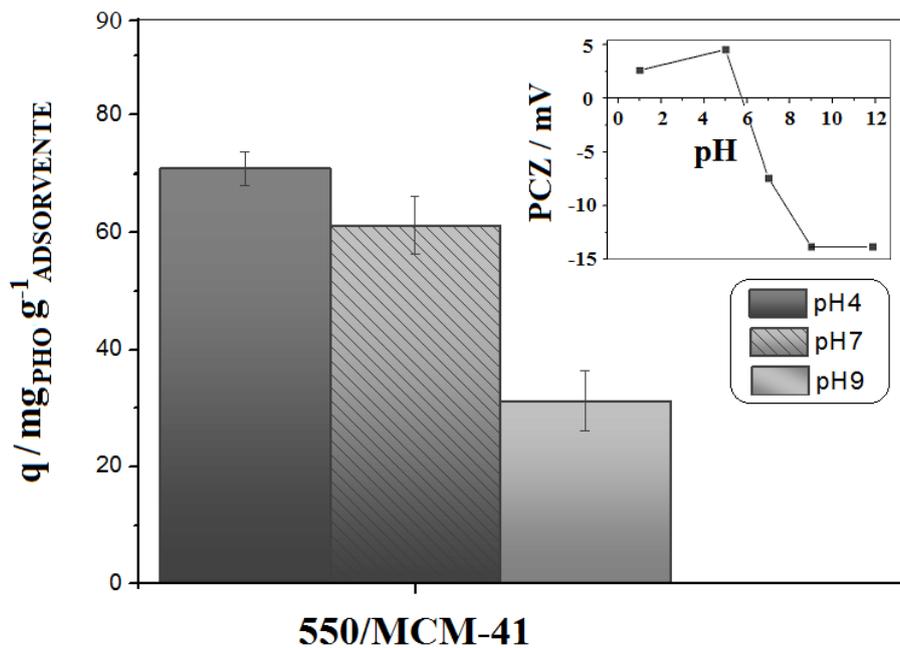


Figura 4.8. Efeito da variação do pH na adsorção de fosfato em 550/MCM-41.

De um modo geral, quando $\text{pH} \leq \text{pH}_{\text{pzc}}$ a adsorção ocorre principalmente por troca iônica do grupo superficial hidroxila com o fosfato, levando a um ligeiro aumento do pH do meio. Além disso, quando o valor de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, a carga superficial da sílica é positiva podendo ocorrer adsorção de fosfato por atração coulombiana [6, 7].

Quando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, a superfície da sílica fica desprotonada, portanto negativa, então a adsorção de fosfato por interações do tipo eletrostáticas não ocorre. Assim, é possível que o mecanismo de quimissorção seja o responsável pela adsorção de fosfato nestas condições.

Estudo Cinético da Adsorção de Fosfato em 550/MCM-41

De acordo com a curva da cinética de adsorção de PHO em 550/MCM-41 (Figura 4.9) o processo é mais rápido nos estágios iniciais, em razão da grande quantidade de sítios disponíveis, e mais lento próximo do equilíbrio, onde existem menos sítios disponíveis e, além disso, há também a presença de forças repulsivas entre as moléculas já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção.

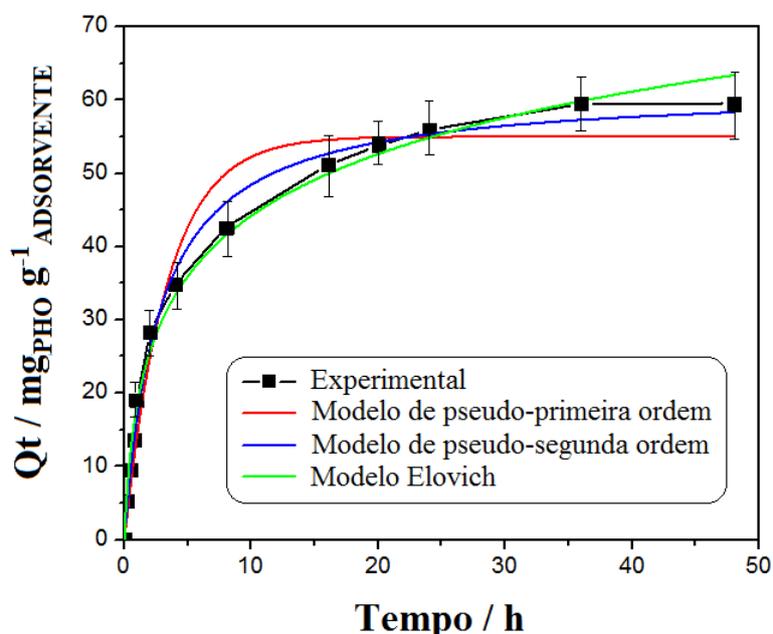


Figura 4.9. Ajuste de modelos cinéticos à adsorção de PHO em 550/MCM-41.

No estudo cinético utilizou-se 10 mL de uma solução aquosa de fosfato 200 mg L⁻¹ e 10 mg do adsorvente, a 25 °C, em pH = 7. Os dados experimentais foram analisados com modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem [8], pseudo-segundo-ordem [9] e Elovich [10]. O ajuste desses modelos é apresentado na Figura 4.9.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.2, pode-se afirmar que a adsorção obteve um bom ajuste para os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e Elovich, esses resultados confirmaram os valores de R².

Tabela 4.2. Parâmetros cinéticos da adsorção de PHO em 550/MCM-41.

Adsorvente		550/MCM-41
Reação de pseudo-primeira ordem	Q _e	55
	k ₁	0,30
	R ²	0,868
Reação de pseudo-segunda ordem	Q _e	62
	K ₂	0,006
	R ²	0,993
Elovich	B	0,081
	A	42,50
	R ²	0,991

Q_e (mg g⁻¹) = quantidade adsorvida no equilíbrio; k₁ (h⁻¹) = constante de reação de pseudo-primeira ordem; k₂ (g mg⁻¹ h⁻¹) = constante de reação de pseudo-segunda ordem; α (mg g⁻¹h⁻¹) e β (g mg⁻¹) = constante Elovich; R² = coeficiente de correlação.

Assim, pode-se concluir que a velocidade de adsorção depende da quantidade de soluto presente no meio e do tempo de contato (pseudo-segunda ordem), com adsorção em dois ou mais sítios (Elovich). [11 - 14].

Isoterma de Adsorção de Fosfato em 550/MCM-41

As isotermas de adsorção descrevem a interação do adsorvato com o adsorvente, fornecem informações sobre a afinidade adsorvente-adsorvente, além de refletirem o possível mecanismo do processo de adsorção.

A isoterma de adsorção de fosfato em 550/MCM-41 (Figura 4.10) foi ajustada usando os modelos de Langmuir [15], Freundlich e Sips [16], e os melhores ajustes foram obtidos para os modelos de Langmuir e Sips.

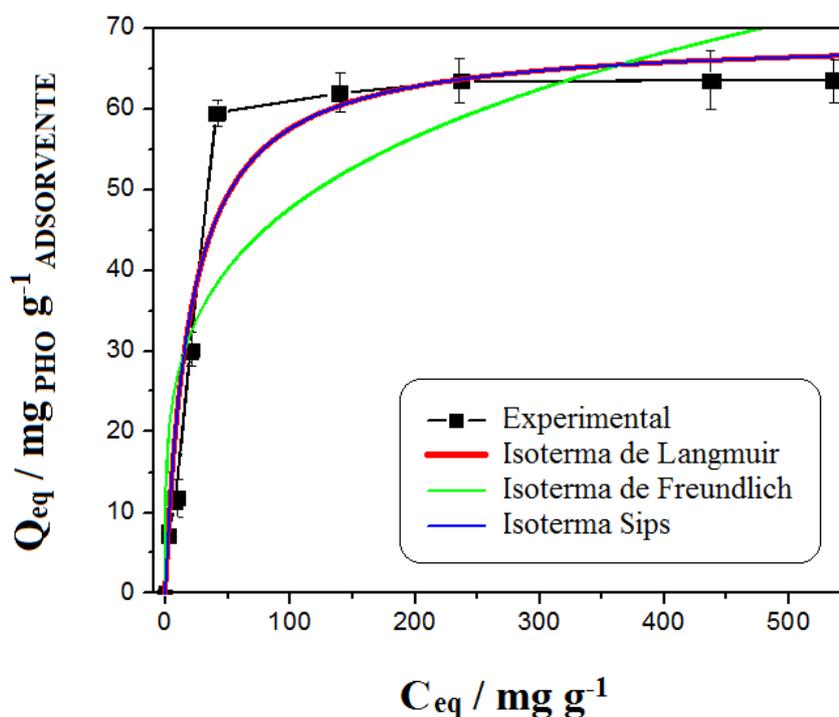


Figura 4.10. Ajuste de modelos isotérmicos à adsorção de PHO em 550/MCM-41.

A isoterma de Langmuir supõe que a adsorção ocorre em monocamada e em sítios homogêneos [15]. O modelo de Sips, em baixas concentrações, considera que a adsorção ocorre em múltiplas camadas (Freundlich), já em altas concentrações, segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação.

Os dados apresentados na Tabela 4.3 mostram que o valor n_s encontrado para a adsorção de PHO em 550/MCM-41 foi inferior a 1, indicando uma cooperatividade negativa no processo de adsorção[16]. De acordo com esses resultados, podemos concluir que o processo de adsorção no adsorvente estudado deve envolver os processos de fisissorção e quimissorção (troca iônica).

Tabela 4.3. Parâmetros do ajuste isotérmico dos diferentes modelos à adsorção de PHO em 550/MCM-41.

Adsorvente		550/MCM-41
Langmuir	Q_m	69,02
	K_L	0,051
	R^2	0,947
Freundlich	K_F	15,51
	n_F	4,09
	R^2	0,809
Sips	Q_m	69,02
	K_S	-0,0045
	n_S	-0,088
	R^2	0,9388

C_e (mg L^{-1}) = concentração de equilíbrio; Q_e (mg g^{-1}) = quantidade adsorvida no equilíbrio; Q_m (mg g^{-1}) = capacidade máxima de adsorção; K_L (L mg^{-1}) = constante de Langmuir; K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) e n_F (constante indicativa da intensidade da adsorção) = constante de Freundlich; K_S (mg L^{-1})^{-1/ n_S} e n_S (adimensional) = constante Sips.

Cálculos Teóricos Preliminares Sobre o Mecanismo de Adsorção de Fosfato na Superfície da Sílica

Para a modelagem e a otimização das possíveis estruturas formadas a partir da interação silanol-fosfato (Figura 4.11), utilizou-se o programa o Gaussian 09W. As geometrias otimizadas foram obtidas no nível DFT aplicando o funcional B3LYP com a base 6-311g (d,p). Todos os cálculos foram realizados considerando-se as moléculas livres no vácuo, bem como em solução, considerando a água como solvente, por meio do modelo contínuo polarizável (PCM). De acordo com os resultados até agora obtidos, silicatos com interações vicinais (Figura 4.11 D) geram interações mais estáveis com o PHO ($\Delta G = -171,9 \text{ Kcal mol}^{-1}$). Estruturas com interações entre silicatos em posições germinais (Figura 4.12) são as menos estáveis ($\Delta G = -1,4 \text{ Kcal mol}^{-1}$). Estes resultados indicam que o PHO se liga à sílica por quimiossorção.

A Figura 4.12 apresenta as diferentes formas dos silicatos em estruturas germinal, vicinal, isolado e com interações do tipo ligação de hidrogênio.

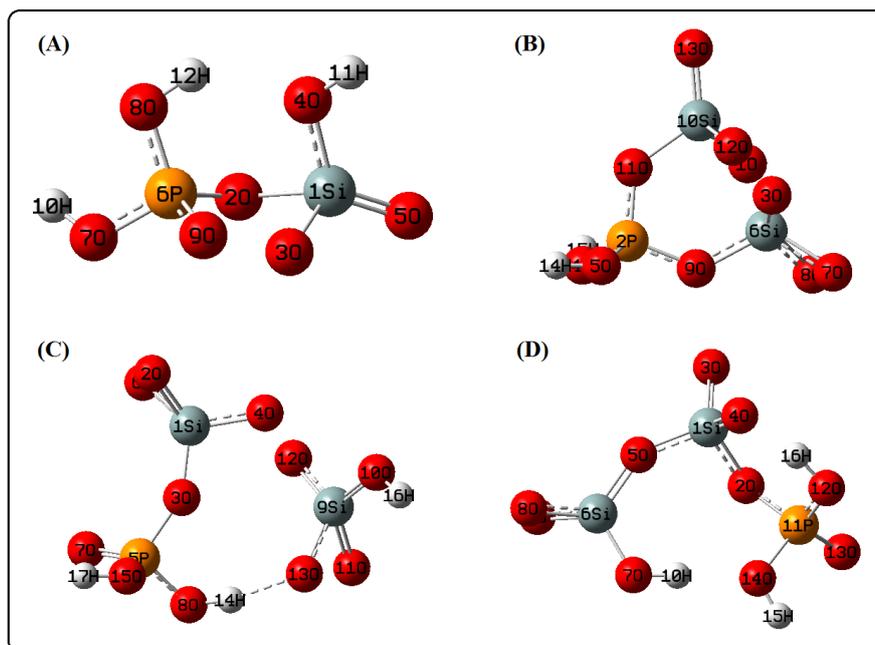


Figura 4.11. Possíveis interações entre silicatos e fosfato.

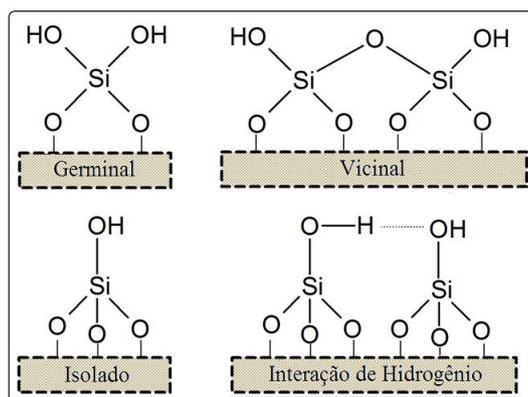


Figura 4.12. Possíveis formas das estruturas superficiais dos silicatos.

4.6. Considerações Finais

O fosfato (PHO) pode ser eficientemente adsorvido em sílica mesoporosa MCM-41. A adsorção de PHO é fortemente afetada pela temperatura de tratamento e área superficial da MCM-41 e pelo pH do meio. Os resultados obtidos sugerem que as moléculas de PHO são adsorvidas por diferentes mecanismos, fisissorção e quimissorção.

Referências

- [1] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 207–216. doi:10.1016/S1387-1811(98)00255-8.
- [2] J.C.V. e J.S.B. C. T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature.* 2 (1991) 1374–1379. doi:10.1038/359710a0.
- [3] E. DüNDAR-Tekkaya, Y. Yürüm, Mesoporous MCM-41 material for hydrogen storage: A short review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 1 (2016) 1–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.050.
- [4] L. Zhang, Y. Gao, Y. Xu, J. Liu, Different performances and mechanisms of phosphate adsorption onto metal oxides and metal hydroxides: A comparative study, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (2016) 1232–1239. doi:10.1002/jctb.4710.
- [5] M. Kim, K. Park, J.M. Kim, Phosphate recovery from livestock wastewater using iron oxide nanotubes, *Chem. Eng. Res. Des.* 114 (2016) 119–128. doi:10.1016/j.cherd.2016.06.016.
- [6] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 602–608. doi:10.1016/j.jcis.2005.12.054.
- [7] J. Liu, L. Wan, L. Zhang, Q. Zhou, Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber, *J. Colloid Interface Sci.* 364 (2011) 490–496. doi:10.1016/j.jcis.2011.08.067.
- [8] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakademiens. Handl.* 24 (1898) 1–39.
- [9] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [10] M.J.D. Low, Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids., *Chem. Rev.* 60 (1960) 267–312. doi:10.1021/cr60205a003.
- [11] A.M.M. Vargas, A.L. Cazetta, A.C. Martins, J.C.G. Moraes, E.E. Garcia, G.F. Gauze, W.F. Costa, V.C. Almeida, Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods, *Chem. Eng. J.* 181–182 (2012) 243–250. doi:10.1016/j.cej.2011.11.073.
- [12] R.A. Jacques, E.C. Lima, S.L.P. Dias, A.C. Mazzocato, F.A. Pavan, Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 193–198. doi:10.1016/j.seppur.2007.01.018.
- [13] I. Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. doi:doi:10.1021/ja02242a004.
- [14] R. Sips, On the Structure of a Catalyst Surface, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490. doi:10.1063/1.1746922.

CAPÍTULO 5

ADSORÇÃO REATIVA DE ÁCIDO OLEICO EM $\text{CaO}_x(\text{OH})_y/\text{MCM-41}$ E PRODUÇÃO DE BIODIESEL

5. Resumo

Neste capítulo, estudou-se a adsorção reativa de ácidos graxos, *eg.* ácido oleico, em nanopartículas de oxi-hidróxido de cálcio, suportadas nos mesoporoso da MCM-41. Diferentes adsorventes foram produzidos por impregnação de 5, 10, 20 e 50% m/m de Ca seguido de tratamento a 100 - 400 °C. As análises DRX, BET, MEV e FTIR sugeriram que o tratamento a 100 - 200 °C produziu principalmente Ca(OH)_2 , com tamanho de cristalito variado de 3 a 11 nm. Em temperatura mais elevada, isto é, a 400 °C, boa parte da fase Ca(OH)_2 foi convertida em CaCO_3 . Tanto o teor de Ca como a temperatura de tratamento dos adsorventes afetaram de forma importante a remoção de ácido oleico (AO), com os melhores resultados obtidos para a amostra 20Ca200 (20% de Ca tratada a 200 °C), *ca.* $1,6 \text{ mol}_{\text{AO}} \text{ mol}_{\text{Ca}}^{-1}$. Após tratamento a 400 °C, a capacidade de remoção do compósito diminuiu para $0,89 \text{ mol}_{\text{AO}} \text{ mol}_{\text{Ca}}^{-1}$. Os resultados dos ensaios de adsorção reativa combinados com DRX, FTIR e MEV do 20Ca200 após experimentos de remoção sugeriram que as moléculas de AO são provavelmente removidas por complexação em espécies superficiais de Ca^{+2} , que pode ser facilmente removido do óleo vegetal. Por outro lado, o Ca(OH)_2 comercial reage com AO formando uma pasta que não pode ser separada. Os compostos baseados em nanopartículas de Ca(OH)_2 suportadas em MCM-41 podem ser usadas como *trap* para ácidos graxos livres para permitir a síntese de biodiesel a partir de óleo de soja com 5 e 10% de acidez usando o catalisador homogêneo básico NaOH.

5.1. Síntese dos Catalisadores

A sílica mesoporosa MCM-41 foi sintetizada com base numa modificação de síntese descrita por Grün *et al.* [1]. A proporção molar utilizada foi de: 0,12CTAB: 1TEOS: 0,6NaOH: 100H₂O. O sólido resultante, precursor da MCM-41, foi calcinado em um forno tubular a 550 °C, por 6 horas, sob fluxo de ar, dando origem à MCM-41.

Os sítios metálicos de complexação CaO_x(OH)_y foram suportados na matriz mesoporosa MCM-41, por via úmida, nas proporções de 5, 10, 20 e 50% m/m. Após a impregnação, os materiais foram calcinados por 3 horas, em um forno tubular, sob fluxo de ar. Foram utilizadas cinco temperaturas 100, 150, 200, 300 e 400 °C de calcinação. Os materiais foram nomeados de acordo com o teor do metal impregnado e a temperatura de calcinação, por exemplo 5Fe150, 5% de ferro calcinado a 150 °C.

5.2. Difração de Raios X

As análises DRX dos materiais obtidos são apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2. Em relação à MCM-41 pura, os materiais impregnados com cálcio (Figuras 5.1 e 5.2) apresentaram um alargamento do pico centrado em $2\theta = 24-25^\circ$, devido a diminuição do tamanho de partícula causada pelo processo de impregnação do cálcio. Com o aumento do teor de cálcio nas amostras observa-se um pequeno deslocamento do pico referente à sílica, o que pode estar associado a entrada do cálcio na estrutura da sílica. Ainda, estes materiais apresentaram picos de reflexão referentes às fases de cálcio.

Após a impregnação de Ca²⁺ e tratamento a 100 - 150 °C (Figura 5.2), picos de baixa intensidade e relativamente largos indicam a presença de fases mal cristalizadas de silicato de cálcio (JCPDF 29-329), Ca(OH)₂ (JCPDF 84-1272) e CaCO₃ (JCPDF 47-1743).

Após o tratamento a 200 °C, as amostras de menores teores apresentam picos largos e de baixa intensidade referentes às fases silicato de cálcio (JCPDF 29-329), CaCO₃ (JCPDF 1-837) e Ca(OH)₂ (JCPDF 84-1272). As amostras de maiores teores apresentam picos referentes às fases Ca(OH)₂ (JCPDF 84-1272) e CaCO₃ (JCPDF 1-837). O tamanho de cristalito da fase Ca(OH)₂, estimado pela equação de Scherrer, para as amostras 5, 10, 20 e 50Ca200 foi de 3, 5, 9 e 11 nm respectivamente.

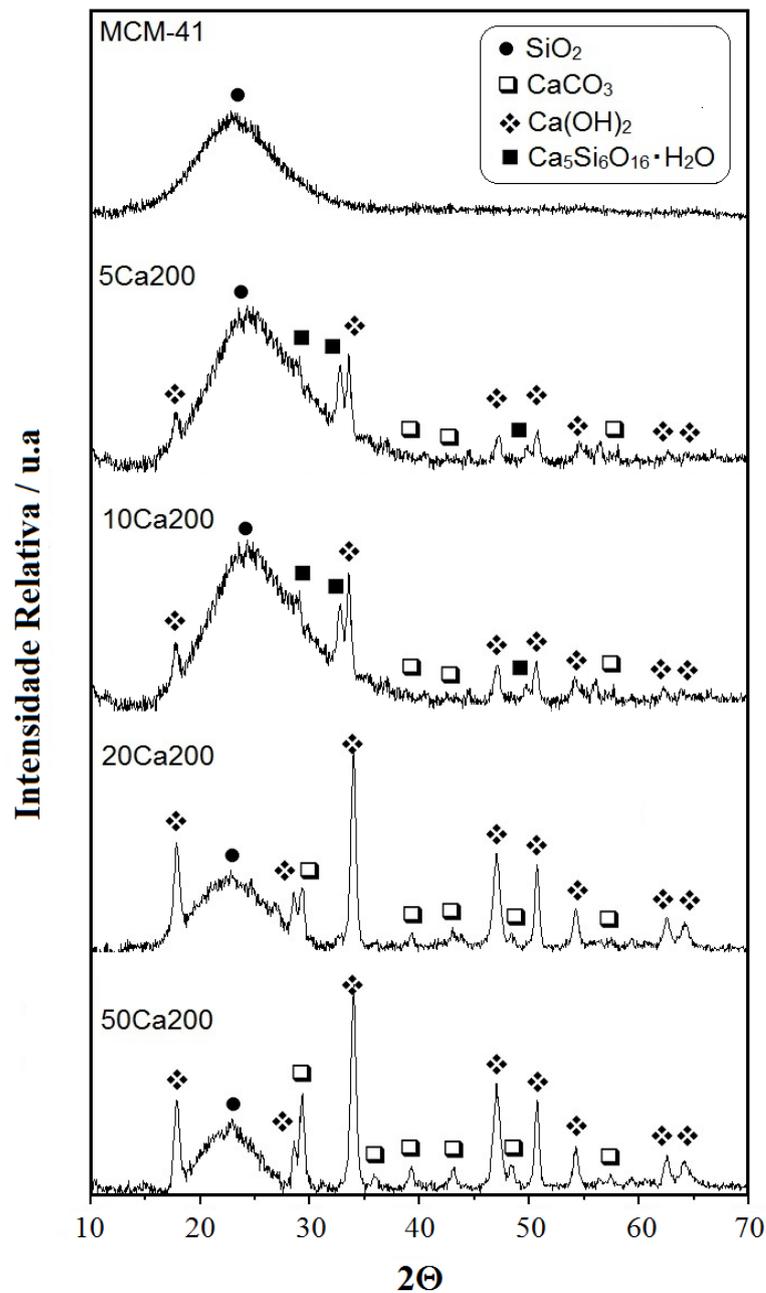


Figura 5.1. Difratoigramas de raios X da MCM-41 e da série Ca200.

A amostra 20Ca tratada a 400 °C apresenta perfil semelhante a amostra 20Ca tratada a 200 °C. Para a série 20Ca o tamanho médio de cristalito variou de 7 para 17 nm com o aumento da temperatura de tratamento.

Para essa série de materiais, o aumento do teor de cálcio e da temperatura de calcinação promoveu uma menor dispersão das fases ferro na matriz, evidenciada pelo aumento do tamanho médio do cristalito, determinado pela equação de Scherrer.

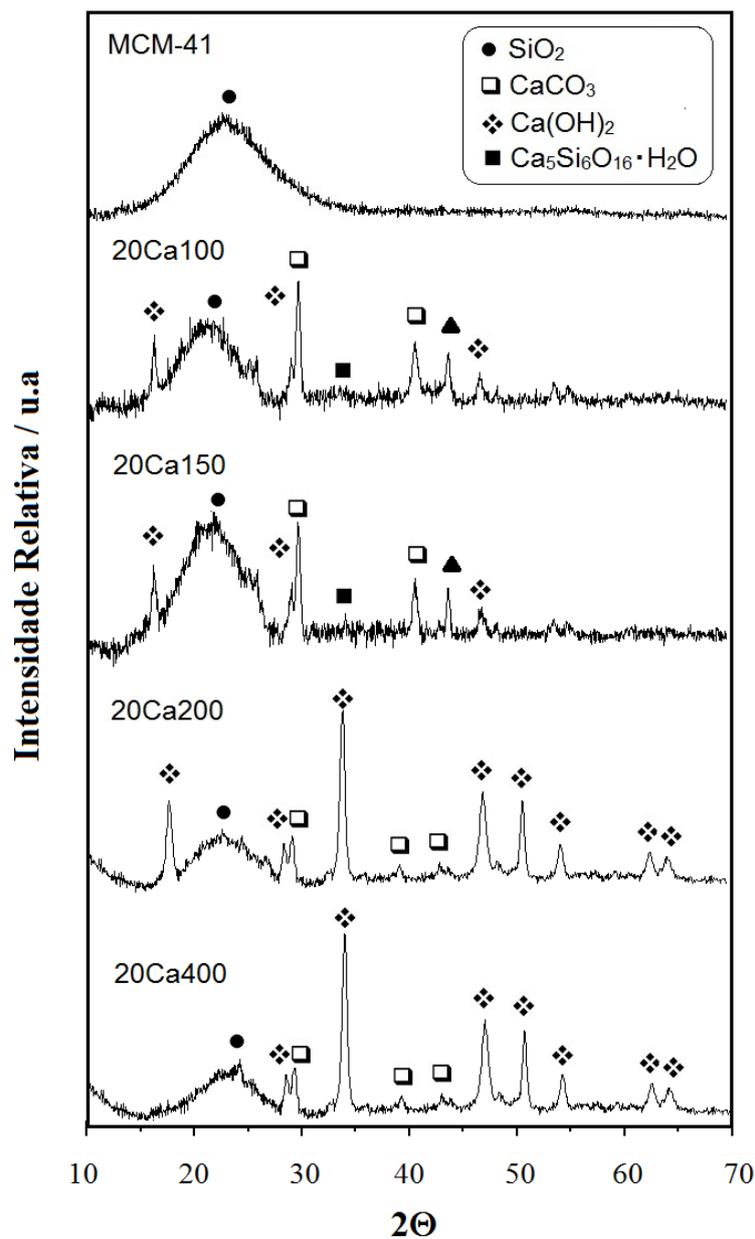


Figura 5.2. Difratogramas de raios X da MCM-41 e das amostras impregnadas com 20% de cálcio e tratadas a diferentes temperaturas.

5.3. Medida de Área Superficial por Adsorção/Dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para a MCM-41 e também para os compostos contendo Ca (Figuras 5.3 e 5.4) são do tipo IV, com histerese em $P/P_0 = 0,50 - 1,0$, que são características dos materiais mesoporosos [1]. É importante notar que a impregnação com cálcio eliminou a microporosidade da matriz.

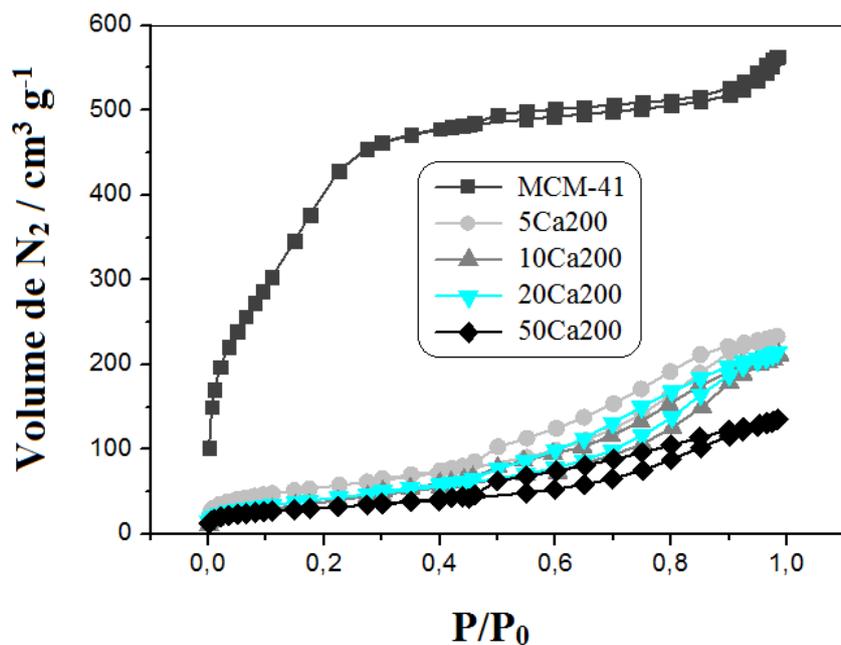


Figura 5.3. Isotherma de adsorção / dessorção de N₂ para MCM-41 e para série Ca200.

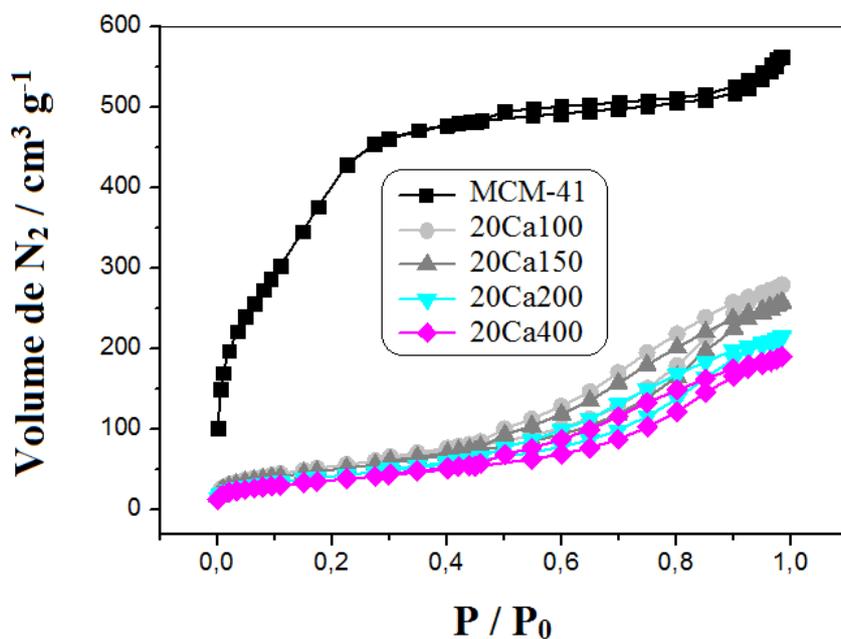


Figura 5.4. Isotherma de adsorção / dessorção de N₂ para MCM-41 e para as amostras impregnadas com 20% de cálcio e tratadas a diferentes temperaturas.

As áreas superficiais e os volumes de poros obtidos são mostrados na Figura 5.5 e no Quadro 5.1. É possível observar que a área superficial da matriz MCM-41 diminuiu

drásticamente com a adição de cálcio e tratamento térmico, alcançando valores de $125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a amostra 20Ca400.

A matriz MCM-41 apresentou $0,67 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de mesoporos com diâmetro na faixa de 4-10 nm e $0,38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de microporos (Quadro 5.1). É interessante observar que a adição de 5% de Ca causou uma forte diminuição nos mesoporos, além de eliminar completamente os microporos. Esse resultado sugere que o oxi-hidróxido de cálcio está ocupando o espaço dos poros. À medida que o teor de Ca aumentou houve uma diminuição gradativa no volume de mesoporo (Figura 5.5). Observou-se uma variação de volume de poro semelhante para as amostras tratadas a 100, 150 e 400 °C.

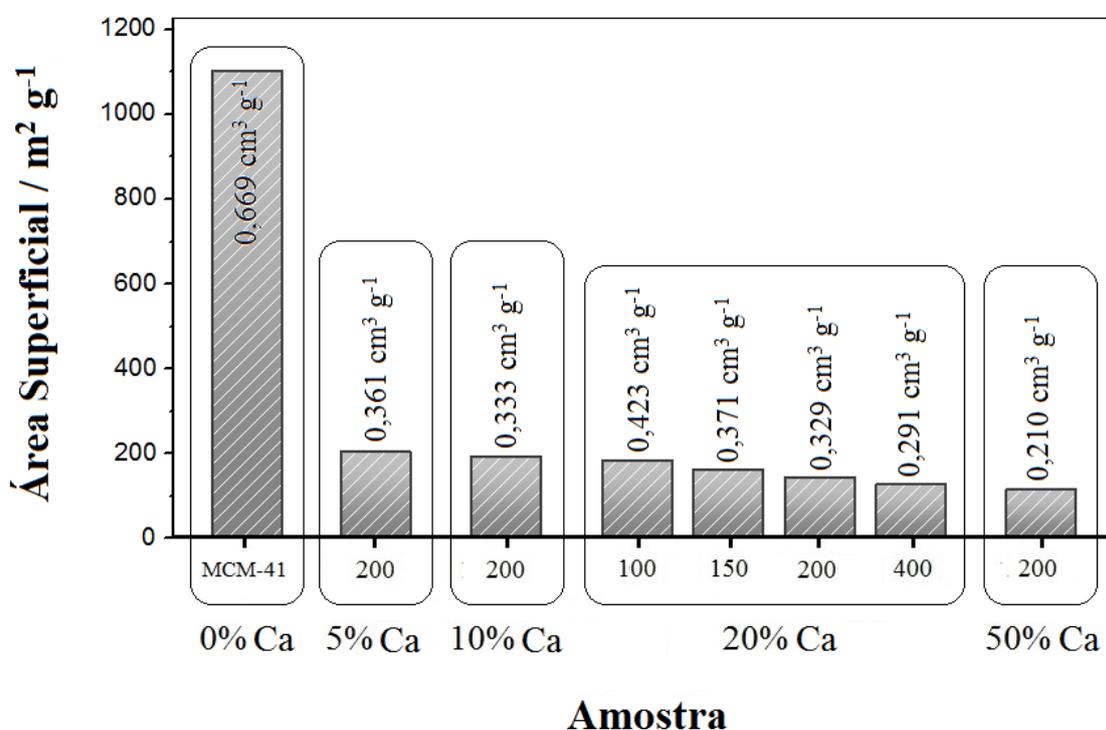


Figura 5.5. Área superficial e volume de mesoporos da matriz MCM-41, da série Ca200 e para as amostras impregnadas com 20% de cálcio e tratadas 100, 150, 200 e 400 °C.

Em relação à distribuição de tamanho de poro, a impregnação do cálcio promoveu uma significativa variação, com eliminação dos microporos e aumento dos mesoporos (Figura 5.6). Apesar da variação na distribuição de poros, a série Ca200, assim como a

matriz MCM-41, apresenta principalmente diâmetro de poros na faixa de 4 a 10 nm (Figuras 5.7 e 5.8).

A Tabela 5.1 apresenta os valores de área superficial e volume de poro da matriz MCM-41 e da série de adsorventes Ca200.

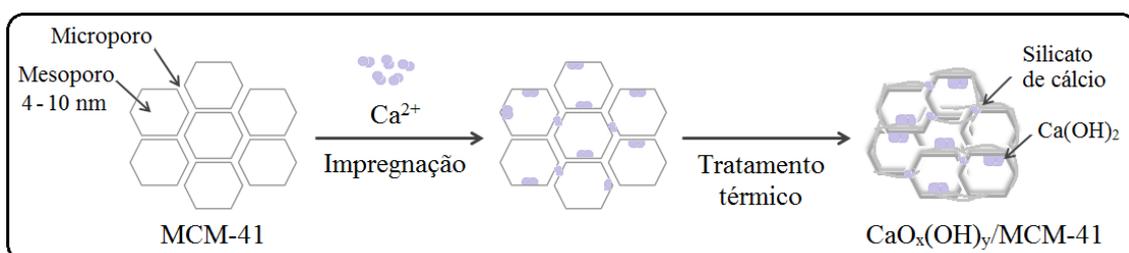


Figura 5.6. Esquema do processo de impregnação da matriz MCM-41 com cálcio.

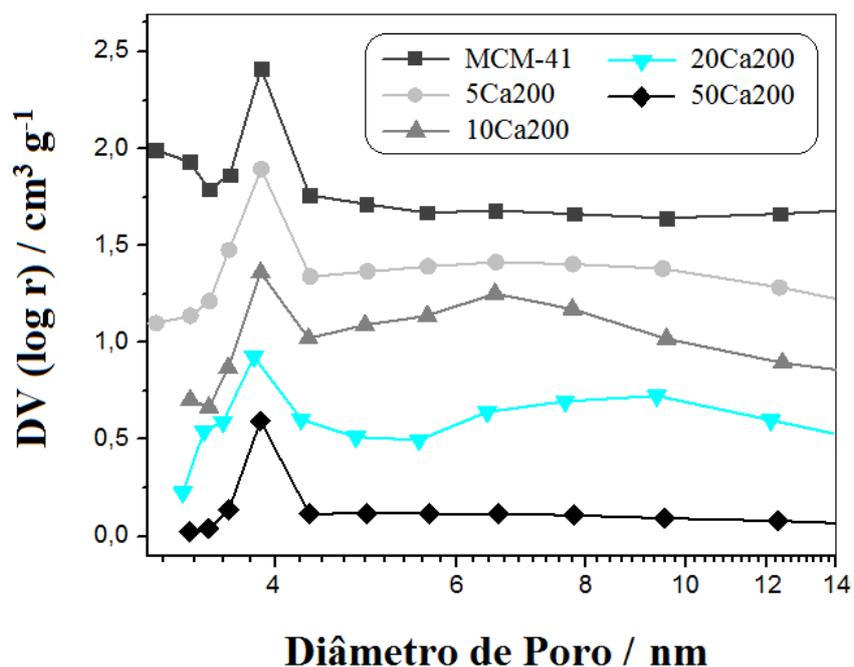


Figura 5.7. Distribuição de tamanho de poros, obtidos pelo método BJH, para a MCM-41 e para série Ca200.

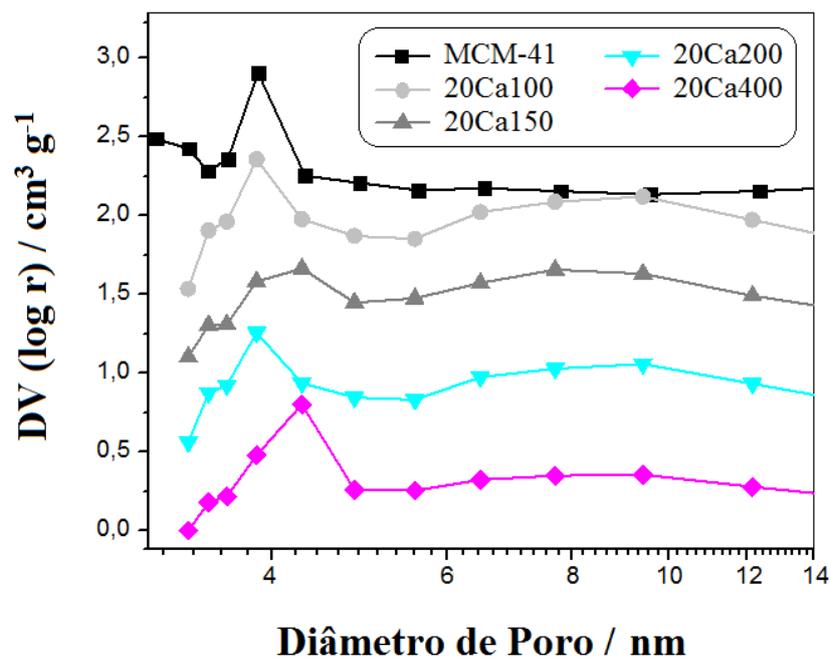


Figura 5.8. Distribuição de tamanho de poros, obtidos pelo método BJH, para a MCM-41 e para as amostras 20Ca.

Tabela 5.1. Área superficial específica e volume de poro da MCM-41, da série Ca200, e das amostras impregnadas com 20% de cálcio e tratadas a diferentes temperaturas.

Amostra	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de Poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	
		Micro	Meso
MCM-41	1100	0,380	0,669
5Ca200	201	-	0,361
10Ca200	191	-	0,333
20Ca100	182	-	0,423
20Ca150	159	-	0,371
20Ca200	141	-	0,329
20Ca400	125	-	0,291
50Ca200	113	-	0,210

Em relação à MCM-41, os materiais impregnados com Ca apresentaram uma redução drástica da área superficial e do volume de poros. Esse resultado já era esperado e provavelmente se deve ao ataque básico à estrutura da sílica, pelos sítios básicos

$\text{CaO}_x(\text{OH})_y$, durante o tratamento térmico. Esse ataque foi confirmado pelo DRX que mostrou a formação de silicatos de cálcio [2].

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 5.9 apresenta as micrografias obtidas para a matriz MCM-41 e para a série Ca200. A matriz MCM-41 apresenta morfologia principalmente esférica [3], além de aglomerados de formato e tamanho variados. A impregnação de cálcio promoveu uma sensível mudança na textura da matriz sílica. O ataque alcalino com Ca dissolve/destrói as paredes porosas da matriz, removendo o ordenamento característico da MCM-41 [2].

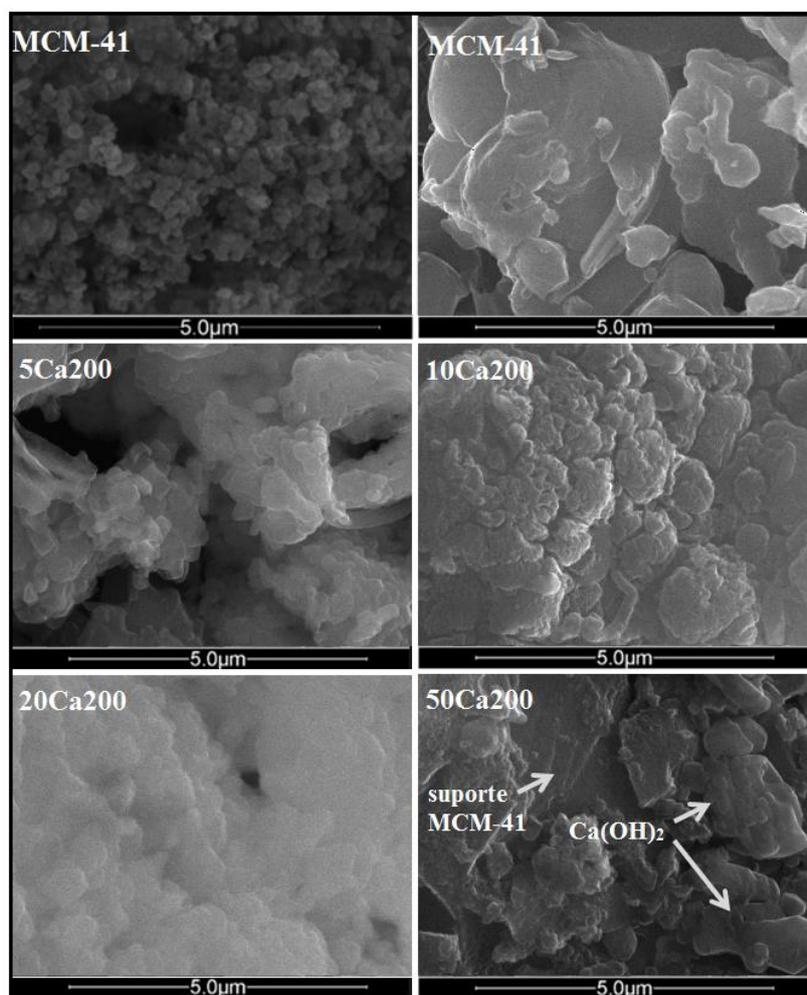


Figura 5.9. Imagens micrográficas de varredura da matriz MCM-41 e da série Ca200.

Na amostra 50Ca200 é possível observar a formação de nanoplacas hexagonais, características de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, com tamanho na faixa de 100-300 nm [4, 5].

5.5. Ensaios de Remoção de Ácido Oleico

A remoção de ácido oleico (AO), de uma mistura oleosa OS/AO 20% m/m, foi investigada para todos os materiais preparados e os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.10. Para efeito de comparação, também é apresentado o resultado de remoção para uma amostra de hidróxido de cálcio comercial ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

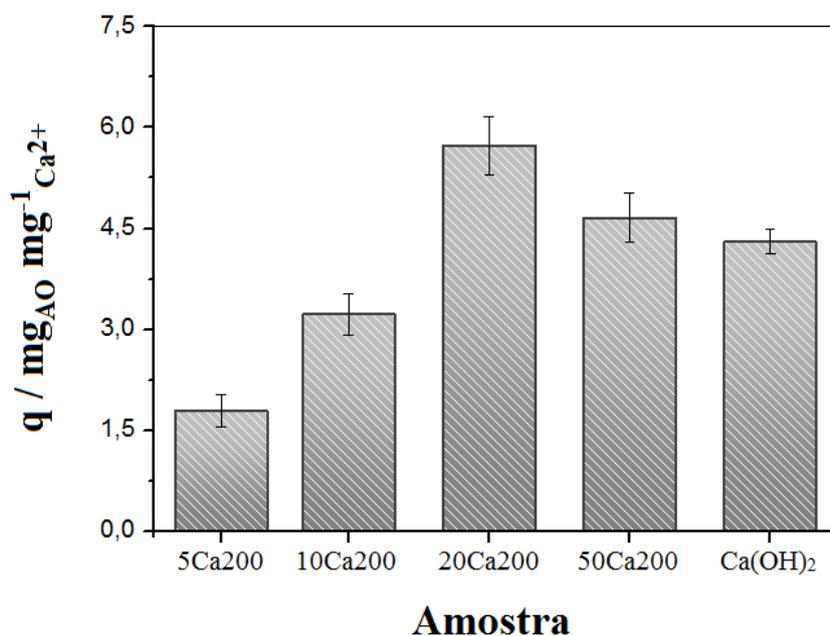


Figura 5.10. Efeito da variação da proporção m/m de cálcio na remoção de AO.

Apesar de possuir uma elevada área superficial ($1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), e poros com raios compatíveis com o tamanho da molécula de AO ($2,13 \times 0,55 \text{ nm}$) [6], a matriz mesoporosa apresenta baixa capacidade de remoção *ca.* $0,4 \text{ mg mg}^{-1}$. O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comercial mostrou boa capacidade de remoção *ca.* 4 mg mg^{-1} . É importante mencionar que o uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comercial mostrou uma forte desvantagem, a formação de uma pasta extremamente difícil de separar as fases sólida e oleosa.

À medida que o cálcio foi adicionado à MCM-41 a remoção aumentou consideravelmente atingindo valores próximos de 6 mg mg^{-1} para o composto 20Ca200.

Contudo, se for utilizado 50% de cálcio, a capacidade de adsorção diminui para *ca.* 5 mg mg⁻¹. Possivelmente este fenômeno deve estar relacionado a dois fatores: (1) formação de agregados de oleato de cálcio que podem obstruir os sítios de cálcio, dificultando o acesso do AO, levando a um aumento da difusão do AO no óleo de soja e (2) redução da força motriz na mistura AO/OS, devido a diminuição da concentração de AO ao longo do processo de remoção.

É importante observar que a variação da temperatura de calcinação dos adsorventes afeta de forma significativa a capacidade de remoção de ácido oleico (Figura 5.11).

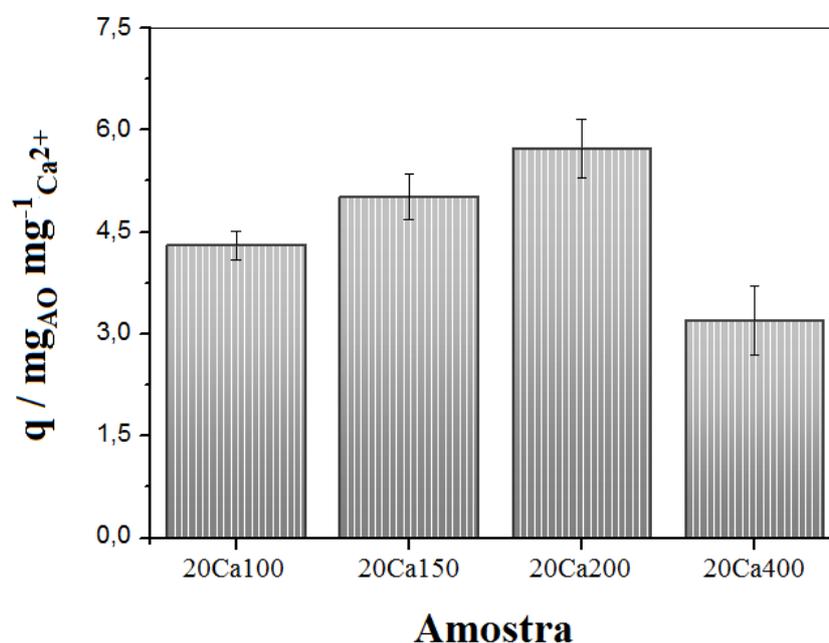


Figura 5.11. Efeito da variação da temperatura de calcinação dos adsorventes reativos na remoção de AO.

O aumento da temperatura de tratamento dos adsorventes até 200 °C favorece a remoção, porém o tratamento a temperatura mais elevada, isto é, 400 °C desfavorece a remoção. A variação da capacidade de remoção em função da variação da temperatura de tratamento da série 20Ca pode estar relacionada a dois fatores: (1) às fases de cálcio presentes e (2) a uma menor disponibilidade do cálcio nos adsorventes.

Para investigar o processo de remoção do ácido oleico, o produto sólido obtido foi analisado por FTIR, DRX e MEV. Após a desacidificação, o FTIR do adsorvente

20Ca200 (Figura 5.12) apresentou bandas nas regiões 1540 e 1573 cm^{-1} , referentes aos alongamentos assimétricos do grupo carboxilato [7, 8]. A absorção na região de 1746 cm^{-1} , característica do alongamento CO de éster [9], indica a presença de óleo impregnado no adsorvente.

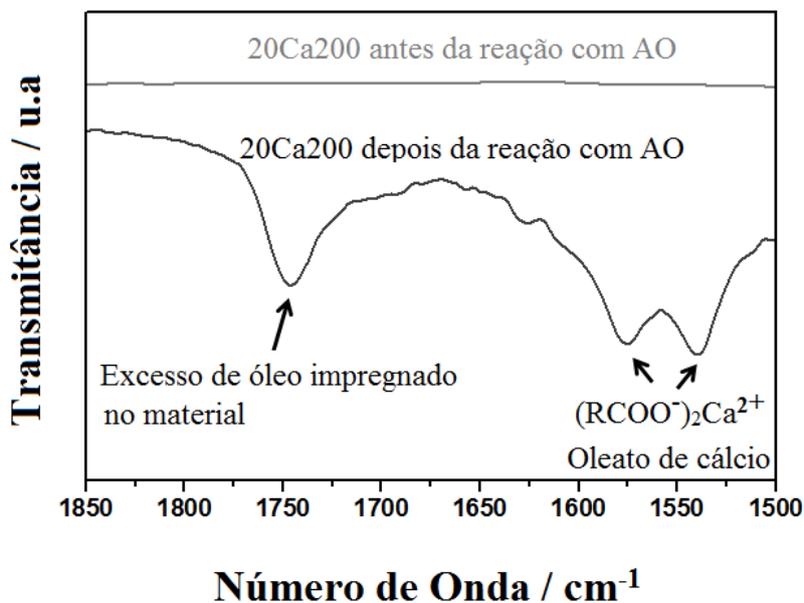
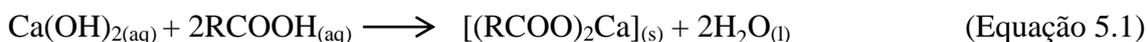


Figura 5.12. Espectros FTIR do 20Ca200 antes e depois do processo de remoção do AO.

O perfil DRX do 20Ca200 após a reação com ácido oleico (Figura 5.13) apresenta picos típicos das fases $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{CaO}_4$ (JPDF 5-284), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (JPDF 84-1272) e CaCO_3 (JPDF 72-1937). Esses resultados sugerem a seguinte reação simplificada durante a remoção do AO por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Equação 5.1):



Após o processo de desacidificação, a morfologia das nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do compósito 20Ca200 mudou completamente de nanoplacas hexagonais para aglomerados aproximadamente esféricos, típicos de oleato de cálcio (Figura 5.13) [10].

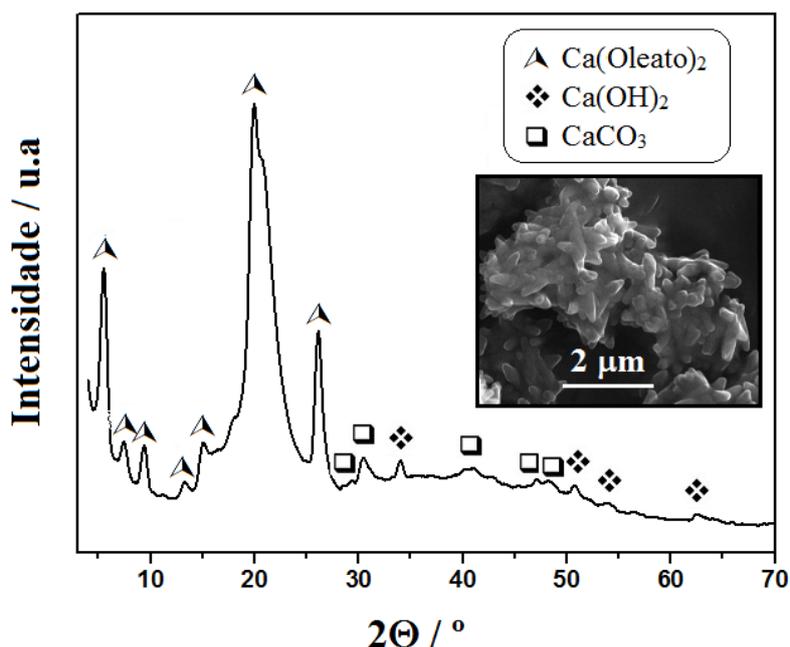


Figura 5.13. Padrão DRX e micrografia MEV do oleato de cálcio.

A Figura 5.14 mostra a eficiência molar de remoção de AO com a série Ca200 e Ca(OH)_2 comercial. A razão AO/Ca^{2+} para 5Ca200, 10Ca200, 20Ca200, 50Ca200 e Ca(OH)_2 é 0,5, 0,9, 1,6, 1,3 e 1,2, respectivamente. Este resultado sugere que no processo de remoção de AO com nanopartículas de cálcio ocorre a formação de espécies $(\text{RCOO}^-)_2\text{Ca}^{2+}$.

A eficiência molar de remoção esperada é de 2 mol de AO por mol de Ca^{2+} (Equação 5.1), no entanto o maior valor encontrado para remoção foi de 1,6. Ainda, o aumento da concentração de Ca(OH)_2 no adsorvente para valores acima de 20% levou à redução da eficiência molar de remoção. Esses resultados devem estar relacionados com a formação de agregados de oleato de cálcio, pouca disponibilidade dos sítios de cálcio e redução da força motriz na mistura AO/OS.

A quantidade de óleo recuperado após o processo de desacidificação foi também avaliada (Figura 5.15). A extração que permitiu o maior volume de óleo recuperado após a desacidificação foi 20Ca200 (93%).

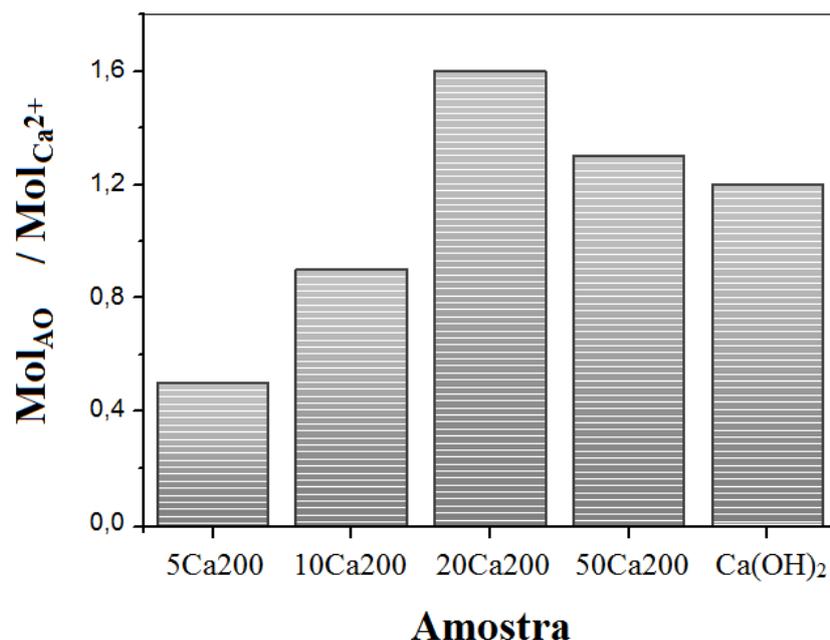


Figura 5.14. Eficiências molares de remoção de AO com a série de materiais Ca200.

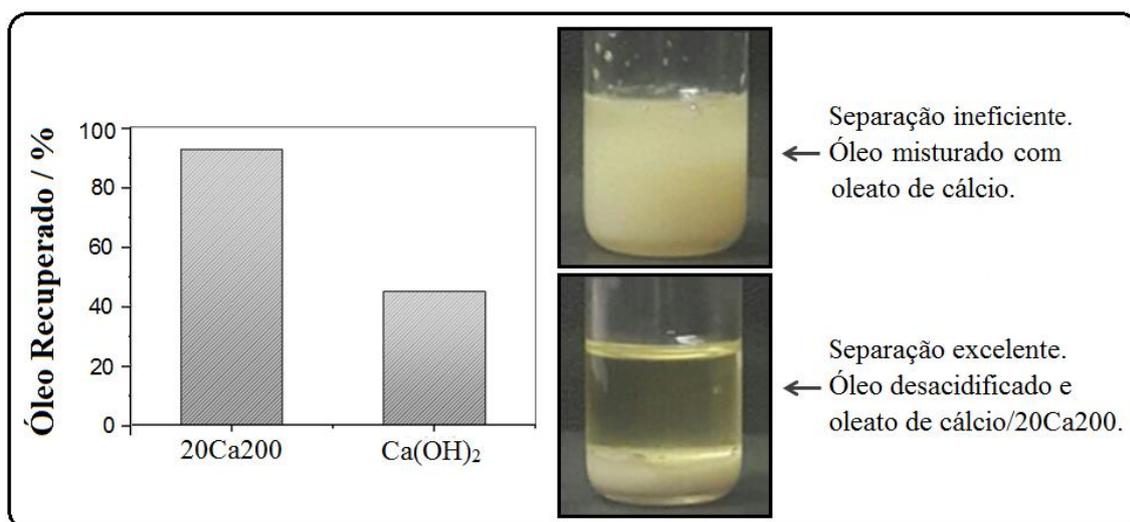


Figura 5.15. Porcentagem de óleo recuperado depois do processo de remoção de AO com 20Ca200 e Ca(OH)₂.

Esse resultado sugere que o AO forma interações de Van Der Waals mais eficientes de 20Ca200, impedindo que uma grande quantidade de óleo seja retida na superfície do oleato de cálcio.

5.6. Ensaio de Produção de Biodiesel

A produção de biodiesel a partir de óleos ácidos, sem qualquer processo prévio de lavagem/purificação do óleo, foi investigada para o adsorvente reativo 20Ca200. Esse novo processo de produção de biodiesel envolveu duas etapas: (1) remoção de ácidos graxos livres por adsorção reativa; (2) adição de metanol e o catalisador clássico para a produção de biodiesel.

A Figura 5.16 apresenta os teores de biodiesel após o processo de transesterificação (razão molar de 6:1 de metanol/óleo) utilizando NaOH como catalisador (1% em massa de NaOH/óleo), a 75 °C, para misturas OS/AO com teor de acidez de 5 e 10% em massa, após desacidificação com 20Ca200 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

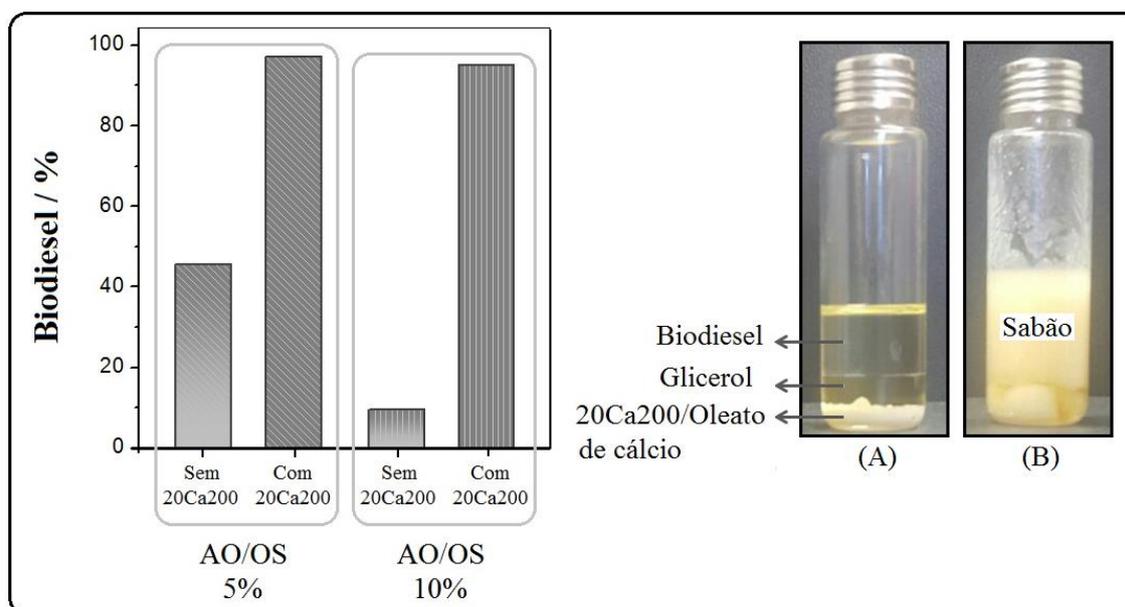


Figura 5.16. Produção de biodiesel (A) com e (B) sem o adsorvente reativo 20Ca200, a 75 °C.

A produção de biodiesel na ausência do adsorvente 20Ca200 apresentou baixo rendimento, 45 e 10% para as misturas AO/OS com teores de acidez 5 e 10%, respectivamente, além de gerar grande quantidade de sabão. A formação de sabão emulsifica o meio impedindo a separação do biodiesel.

Na presença do adsorvente reativo 20Ca200, a taxa de conversão do triglicérido (OS) em biodiesel foi elevada, 96 e 94% para as misturas AO/OS com teores de acidez 5 e 10%, respectivamente, além de não haver formação de sabão.

5.7. Considerações Finais

Os ácidos graxos, *eg.* ácido oleico (AO), presentes em óleos vegetais podem ser eficientemente removidos por nanopartículas de oxi-hidróxido de cálcio suportadas em sílica mesoporosa MCM-41. As remoções de AO são fortemente influenciadas pelo conteúdo de Ca e temperatura de tratamento. Os resultados obtidos sugerem que as moléculas AO são mais eficientemente removidas na superfície de pequenas partículas/cristalitos compostos por $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Os experimentos indicaram que o mecanismo de adsorção desse contaminante é a complexação em sítios superficiais de Ca^{+2} .

Os adsorventes reativos baseados em sílica mesoporosa suportada com nanopartículas de oxi-hidróxido de cálcio se mostraram eficientes para produção de biodiesel diretamente a partir de óleos ácidos.

Referências

- [1] E. DüNDAR-Tekkaya, Y. Yürüm, Mesoporous MCM-41 material for hydrogen storage: A short review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 1 (2016) 1–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.050.
- [2] M.J. RAMÍREZ-MORENO, I.C. ROMERO-IBARRA, M. GONZÁLEZ-DE GORTARI, A. HERNÁNDEZ-PÉREZ, H. PFEIFFER, CO_2 adsorption at high pressures in MCM-41 and derived alkali-containing samples: the role of the textural properties and chemical affinity, *J. Porous Mater.* 23 (2016) 1155–1162. doi:10.1007/s10934-016-0173-4.
- [3] M. GRÜN, K. UNGER, A. MATSUMOTO, K. TSUTSUMI, Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 207–216. doi:10.1016/S1387-1811(98)00255-8.
- [4] V. DANIELE, G. TAGLIERI, Synthesis of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles with the addition of Triton X-100. Protective treatments on natural stones: Preliminary results, *J. Cult. Herit.* 13 (2012) 40–46. doi:10.1016/j.culher.2011.05.007.
- [5] G. TAGLIERI, V. DANIELE, G.D. RE, R. VOLPE, A new and original method to produce $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles by using an anion exchange resin, (2015) 17–24.

doi:10.4236/anp.2015.42003.

- [6] S.S. Vieira, Óxido de lantânio sulfatado suportado sobre zeólitas modificadas : efeito das condições de preparação dos catalisadores e suas aplicações em reações de esterificação, 2014.
- [7] S. Mathur, B.M. Moudgil, Application of infrared spectroscopy in solid-solid separation processes, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 93 (1994) 137–147. doi:10.1016/0927-7757(94)02962-8.
- [8] C.A. Young, J.D. Miller, Effect of temperature on oleate adsorption at a calcite surface: An FT-NIR/IRS study and review, *Int. J. Miner. Process.* 58 (2000) 331–350. doi:10.1016/S0301-7516(99)00057-5.
- [9] P. Liang, H. Wang, C. Chen, F. Ge, D. Liu, S. Li, B. Han, X. Xiong, S. Zhao, The Use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Quantification of Adulteration in Virgin Walnut Oil, 2013 (2012). doi:http://dx.doi.org/10.1155/2013/305604.
- [10] K. Fa, T. Jiang, J. Nalaskowski, J.D. Miller, Interaction forces between a calcium dioleate sphere and calcite/fluorite surfaces and their significance in flotation, *Langmuir.* 19 (2003) 10523–10530. doi:10.1021/la035335j.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1. Conclusão Geral

As nanopartículas de oxi-hidróxido de ferro suportadas nos mesoporos da MCM-41 se mostraram eficientes para a adsorção de antibióticos β -lactâmicos *eg.* amoxicilina (AMX), fosfato (PHO) e corante azul de metileno (AM). Essas adsorções são fortemente influenciadas pela temperatura de tratamento e conteúdo de Fe dos adsorventes. O tratamento a 150 °C produziu uma mistura de α -Fe₂O₃, FeOOH e espécies altamente dispersas de Fe⁺³. O tratamento a 200, 300 e 400 °C converteu gradualmente as diferentes fases de ferro em hematita com tamanhos de cristalitos variando de 2 a 4,7 nm. O aumento do teor de ferro nos compósitos levou a formação de uma fase mais organizada e menos dispersa. Os resultados obtidos sugerem que as moléculas AMX, PHO e AM são mais eficientemente adsorvidas na superfície de pequenas partículas/cristalitos compostos por fases menos organizadas de oxi-hidróxido de Fe. Os ensaios também indicaram que, a AMX e PHO são adsorvidos preferencialmente pelo mecanismo de complexação com os sítios superficiais de Fe⁺³, enquanto a adsorção do AM é governada por interação eletrostática e ligação de hidrogênio nos sítios superficiais de Fe⁺³.

O fosfato (PHO) pode também ser adsorvido em sílica mesoporosa MCM-41 sem a presença de Fe. A adsorção de PHO é fortemente afetada pela temperatura de tratamento e pH do meio. O tratamento de 550 a 700 °C produziu materiais de elevada área superficial e com ordenamento característico de MCM-41. O tratamento a 900 °C promoveu uma redução drástica da área superficial e deu origem a um material desordenado. Os resultados obtidos sugerem que as moléculas de PHO são adsorvidas por diferentes mecanismos que incluem a quimissorção.

Os ácidos graxos, *eg.* ácido oleico (AO), presentes em óleos vegetais podem ser eficientemente removidos por nanopartículas de oxi-hidróxido de cálcio suportadas em sílica mesoporosa MCM-41. As remoções de AO são fortemente influenciadas pelo conteúdo de Ca e temperatura de tratamento. O tratamento até 200 °C produziu principalmente Ca(OH)₂, com tamanho de cristalito variado de 3 a 11 nm. Em temperatura mais elevada boa parte da fase Ca(OH)₂ foi convertida em CaCO₃. Os resultados obtidos sugerem que as moléculas AO são mais eficientemente removidas na superfície de pequenas partículas/cristalitos compostos por Ca(OH)₂ e que o mecanismo de adsorção desse contaminante é a complexação em sítios superficiais de Ca⁺². Esses

adsorventes reativos viabilizam a produção de biodiesel a partir de óleos ácidos sem qualquer etapa prévia de lavagem ou purificação.

6.2. Perspectivas Futuras

Os trabalhos desenvolvidos nessa tese abrem várias perspectivas de continuação. Algumas delas são descritas abaixo:

(i) Adsorção de AMX em Fe/MCM-41

Estudos de regeneração do adsorvente Fe/MCM-41 através de rota térmica ou combinação com processos oxidativos utilizando H_2O_2 ou O_3 para a destruição do antibiótico.

(ii) Adsorção de PHO em Fe/MCM-41

Estudos de dessorção e recuperação do fosfato e do adsorvente.

Estudos teóricos para investigar os modos de coordenação do fosfato nos óxidos de ferro (em andamento).

(iii) Adsorção de PHO em MCM-41

Estudos de dessorção e recuperação do fosfato e do adsorvente.

Estudos teóricos para investigar os modos de coordenação do fosfato na sílica (em andamento).

(iv) Adsorção de ácido oleico Ca/MCM-41

Estudos da conversão do oleato de cálcio em biodiesel através da reação com metanol e Ca/MCM-41.

Estudos da decomposição térmica do oleato de cálcio para a produção de hidrocarbonetos e regeneração do adsorvente reativo Ca/MCM-41.

ANEXO

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1. Artigos

Publicado

(i) Amanda R. Martins, **Adriana B. Salviano**, Aline A. S. Oliveira, Raquel V. Mambrini, Flávia C. C. Moura, Synthesis and characterization of catalysts based on mesoporous sílica partially hydrophobized for technological applications, Environ Sci Pollut Res. 24 (2017) 5991–6001. doi:10.1007/s11356-016-6692-3.

Aceito

(i) **Adriana B. Salviano**, Mariana R. D. Santos, Laura M. de Araújo, Jose D. Ardisson, Rochel M. Lago, Maria Helena Araujo, Iron oxide on mesoporous MCM-41 for the eficiente adsorption of the hazardous β -lactamic antibiotics. Submetido para o Journal Water, Air, & Soil Pollution.

Submetido

(i) Marcos R. N. Pereira, **Adriana B. Salviano**, Tayline P. V. de Medeiros, Mariana R. D. Santos, Thérèse E. Cibaka, Maria H. C. de Andrade, Arilza de O. Porto, Rochel M. Lago, Ca(OH)_2 nanosheets supported on activated carbon for the removal/neutralization of free fatty acids during biodiesel production. Submetido para The Science and Technology of Fuel and Energy.

Em fase Final de Redação

(i) **Adriana B. Salviano**, Mariana R. D. Santos, Sara S. Vieira, Maria H. Araujo, Rochel M. Lago, Iron oxide nanoparticles on mesoporous MCM-41 for the efficient adsorption of the phosphate.

(ii) Mariana de S. Gomes, Mariana R. D. Santos, **Adriana B. Salviano**, Fernanda G. de Mendonça, Guilherme D. Rodrigues, Rodinei Augusti, Maria

Helena Araujo, Rochel M. Lago, Biphasic reaction of glycerol and oleic acid: autocatalysis effect by phase transfer.

2. Pedidos de Patentes

Depositadas

(i) Marcos R. do N. Pereira, **Adriana B. Salviano**, Thérèse C. Ebambi, Ana Paula de C. Teixeira, Rochel M. Lago. Preparo e uso de óxidos e hidróxidos suportados em materiais mesoporosos para a adsorção reativa de ácidos graxos livres e processo de produção de biodiesel a partir de óleos ácidos. BR 10 2017 016836 0.

(ii) Mariana de S. Gomes, Mariana R. D. Santos, **Adriana B. Salviano**, Fernanda G. de Mendonça, Bernardo de O. Jakitsch, Philipe X. da Fonseca, Gustavo H. N. Fernandes, Luís Henrique Andrade Maia, Eduardo Eustáquio Ferreira Barbosa, Guilherme D. Rodrigues, Rodinei Augusti, Maria Helena Araujo, Paulo Sérgio Martins, Rochel M. Lago, Biphasic reaction of glycerol and oleic acid: autocatalysis effect by phase transfer. Processo para produção de uma matriz à base de ésteres a partir de glicerina co-produto do biodiesel e matérias primas com alto teor de ácidos graxos livres, produtos e usos. BR 10 2017 0217698.

3. Participação em Congressos

Trabalhos Apresentados

(i) **Salviano, A.B.**; Santos, M.R.D.; Castro, M.C.M.; Lago, R.M.; Araújo, M.H., FeOx(OH)_y surface species on MCM41 mesoporous for the efficient adsorption of hazardous amoxicillin antibiotic. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso 39ºRASBQ – Goiânia/Goiás).

(ii) **Salviano, A.B.**; Martins, A.R.; Oliveira, A.A.S.; Moura, F.C.C., Oxidação de compostos orgânicos com Fe/MCM-41. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso 18°CBCat – Arraial D’Ajuda/Bahia).

(iii) **Salviano, A.B.**; Martins, A.R.; Oliveira, A.A.S.; Mambrini, R.V.; Moura, F. C.C, Catalisadores a base de sílica mesoporosa para oxidação de compostos orgânicos. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso VIII EPOA e II CIPOA – Belo Horizonte/Minas Gerais).

Trabalhos Completos Publicados em Anais

(i) **Salviano, A.B.**; Martins, A.R.; Oliveira, A.A.S.; Moura, F.C.C., Oxidação de compostos orgânicos com Fe/MCM-41. In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Arraial D’Ajuda. 18CBCat, 2015.

(ii) Martins, A.R.; **Salviano, A.B.**; Soares, A.C.; Oliveira, A.A.S.; Moura, F.C.C., Catalisadores a base de SBA-15 esférica altamente ordenada para reações de oxidação. In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Arraial D’Ajuda. 18CBCat, 2015.

(iii) **Salviano, A.B.**; Martins, A.R.; Oliveira, A.A.S.; Mambrini, R.V.; Moura, F.C.C., Catalisadores baseados em sílica mesoporosa para oxidação de compostos orgânicos. In: VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2015, Belo Horizonte. VIII EPOA e II CIPOA, 2015.

(iv) Martins, A.R.; **Salviano, A.B.**; Oliveira, A.A.S.; Moura, F.C.C., Materiais Mesoporosos Altamente Ordenados para Remoção de Contaminantes pelo Processo Fenton. In: VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2015, Belo Horizonte. VIII EPOA e II CIPOA, 2015.

Resumos Publicados em Anais

(i) Gomes, M.S.; Santos, M.R.D.; Fonseca, P.X.; **Salviano, A.B.**; Mendonça, F.G.; Rorigues, G.D.; Martins, P.S.; Lago, R.M.; Augusti, R., PS-MS monitoring of oleic acid esterification with glycerol to produces 'green' cutting fluids. In: 1st

Ibero-American 6th BrMass Conference, 2016, Rio de Janeiro. 6th BrMASS 2016, 2016.

(ii) Rocha Júnior, H.P.; **Salviano, A.B.**; Castro, M.C.M.; LAGO, R.M., Surface modification of iron oxide present in the red mud waste by hydrolysis. In: 39º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia. 39RASBQ, 2016.

(iii) **Salviano, A.B.**; Santos, M.R.D.; Castro, M.C.M.; Lago, R.M.; Araújo, M.H., FeO_x(OH)_y surface species on MCM-41 mesoporous for the efficient adsorption of hazardous amoxicillin antibiotic. In: 39º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia. 39RASBQ, 2016.

(iv) Rosmaninho, M.G.; Moura, F.C.C.; Martins, A.R.; **Salviano, A.B.**; Oliveira, A.A.S., Highly ordered spherical SBA for contaminants removal via Fenton process. In: 4th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, 2015, Atenas. 4th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes. In: 4th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, 2015, Atenas. EAAOP4s Book of Proceedings. Atenas, 2015. p. PP2.9.

Trabalhos Aprovados em Congresso

(i) **Salviano, A.B.**; Santos, M.R.D.; Araújo, M.H.; Lago, R.M., Adsorção reativa de ácidos graxos livres em materiais mesoporos Ca(OH)₂/MCM-41 para a produção de biodiesel a partir de óleos ácidos. 2017. (Apresentação Oral/Congresso 19ºCBCat e IX Congresso Mercosul de Catálise – Ouro Preto/Minas Gerais).

(ii) Gomes, M.S.; Santos, M.R.D.; **Salviano, A.B.**; Mendonça, F.G.; Rodrigues, G.D.; Augusti, R.; Araujo, M.H.; Lago, R.M. Reação bifásica de glicerol e ácido oleico: efeito de autocatálise por transferência de fase. 2017. (Apresentação Oral/Congresso 19ºCBCat e IX Congresso Mercosul de Catálise – Ouro Preto/Minas Gerais).

4. Participação em Projeto de Pesquisa

(i) Inovação Em Fluidos De Corte Sustentáveis: Desenvolvimento em Laboratório de Fluidos de Corte Biodegradável a Partir da Glicerina de Biodiesel e Testes de Usinagem da Tecnologia Desenvolvida.

Empresas parceiras: Fiat Chrysler Automobiles, Petronas Lubrificantes Brasil.
Orientador: Rochel Montero Lago.

5. Participação em Competição de Empreendedorismo

(i) Programa de Pré-aceleração de Startups BioStartUp Lab/2º Rodada (225 h) – 2016/ Biominas Brasil e SEBRAE. 2016. Belo Horizonte/Minas Gerais.

Colocação no final da competição: 3º lugar.