

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

TATIANA APARECIDA RIBEIRO DOS SANTOS BENFICA

**Materiais Híbridos Multifuncionais: Síntese, Caracterização e
Aplicação na Sorção de 17α -etinilestradiol, Amoxicilina e
Oxidação de Sulfetos**

Belo Horizonte

2018

UFMG/ICE_x/DQ.1309^a

T.595^a

TATIANA APARECIDA RIBEIRO DOS SANTOS BENFICA

**Materiais Híbridos Multifuncionais: Síntese, Caracterização e
Aplicação na Sorção de 17 α -etinilestradiol, Amoxicilina e
Oxidação de Sulfetos**

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

Belo Horizonte

2018

B456m Benfica, Tatiana Aparecida Ribeiro dos Santos
2018 Materiais híbridos multifuncionais [manuscrito] :
T síntese, caracterização e aplicação na sorção de 17 α -
 etinilestradiol, amoxicilina e oxidação de sulfetos /
 Tatiana Aparecida Ribeiro dos Santos Benfica. 2018.
 [xxi], 165 f. : il.

Orientadora: Maria Helena Araujo.
Coorientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Adsorção - Teses
3. Medicamentos - Teses 4. Nanotecnologia - Teses 5.
Catálise - Teses 6. Argila - Teses 7. Sílica - Teses
8. Oxidação - Teses I. Araujo, Maria Helena,
Orientadora II. Teixeira, Ana Paula de Carvalho,
Coorientadora III. Título.

CDU 043





"Materiais Híbridos Multifuncionais: Síntese, Caracterização e Aplicação na Sorção de 17 α -etinilestradiol, Amoxicilina e Oxidação de Sulfetos"

Tatiana Aparecida Ribeiro dos Santos Benfica

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Maria Helena de Araujo - Orientadora
UFMG


Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Coorientadora
UFMG


Profa. Célia Machado Ronconi
UFF


Profa. Renata Pereira Lopes Moreira
UFV


Prof. Guilherme Dias Rodrigues
UFMG


Prof. Guilherme Ferreira de Lima
UFMG

Belo Horizonte, 22 de novembro de 2018.

"A oração talvez não mude as coisas para você, mas, com certeza, mudará
você para as coisas." (Samuel M. Dhoemaker).

Agradecimentos

Para muitos, o doutorado é apenas mais um título, mas para mim é a conquista de uma grande vitória, que foi alcançada graças ao apoio de muita gente! Agradeço à Deus pelo dom da vida, por me proporcionar viver este grande desafio, por colocar pessoas preciosas em meu caminho e por simplesmente me dar o necessário segundo a vontade Dele. A Ele toda glória, todo louvor e domínio sempre.

A minha mãe que sempre sonhou comigo e abdicou de tudo para que eu pudesse realizar os meus planos, te amo! Essa vitória é nossa, minha rainha.

Ao meu marido, meu eterno namorado, meu melhor amigo, aquele com quem compartilhei e continuo compartilhando grandes desafios, obrigada por me amar e me aceitar do jeitinho que sou, com todos os meus defeitos e qualidades, com meu gênio difícil e teimoso. Obrigada por não desistir de mim e de nós. Obrigada por me levantar quando simplesmente achava que não tinha mais força, o que o Senhor vem preparando é algo grandioso. E obrigada por me dar um dos maiores presentes, nossa filha. Nunca esqueça o quanto eu amo você. Você sempre foi e sempre será minha melhor escolha.

A minha pequena, que chegou no susto, mas nos mostrou que há coisas mais importantes na vida do que a nossa correria. Obrigada por despertar em mim, este amor desconhecido, o dom da maternidade e a felicidade plena. Amo você, Maria Clara!

Agradeço de forma muito especial à Mari, com certeza sem ela não teria conseguido concluir o mestrado e o doutorado. Ela que é mais que uma orientadora, é uma mãe, uma amiga, uma conselheira, madrinha da minha filha... Ela que me apresentou com duas joias raras, Artur e Sofia, não há palavras para descrever minha gratidão, amor e amizade que tenho por você. Peço a Deus que continue abençoando seu coração generoso para que você continue distribuindo energia boa por onde passa. Mari, amo muito você.

É com muita gratidão a Deus que louvo pela vida dos pequenos Artur e Sofia, pois me acolheram de uma forma tão especial, que foi impossível não me apaixonar pelo jeitinho de cada um. Meus irmãozinhos que amo tanto, obrigada por sempre preocuparem comigo!

A Ana pela doçura, amizade e aprendizado, meu muito obrigada! Aprendi muito com você, e com certeza fez uma diferença significativa durante estes anos, pois, és inspiração para muitos, inclusive para mim!

Ao Rochel que sempre me deu vários trabalhos e confiou em mim, contribuindo para o meu desenvolvimento acadêmico e pessoal.

A minha cunhada que sempre esteve disposta a me ajudar, mesmo sem entender minhas escolhas, obrigada pelo companheirismo, amizade, por ser tão presente e por cuidar tão bem da nossa Clarinha.

Aos meus sogros e a dona Dica, pelas orações diárias, por sempre cuidar da Maria Clara para que eu pudesse estudar e trabalhar, com certeza essa parceria foi muito importante para a conclusão deste trabalho.

A todos do Grutam, pelos ensinamentos e amizade. De forma especial agradeço a Fernandinha, Ingrid, Tayline, Aline, Iza, Igor e as meninas da Ana pela amizade e por sempre estarem prontos para me acudir.

A minha IC sênior, Luisa, sem ela com certeza, esse trabalho não estaria finalizado. Ela que muitas vezes ficou mais “desorientada” do que orientada, nunca mediu esforços para trabalhar. Foram anos de muita cumplicidade, partilha e amizade. Muito obrigada pelo seu sim!

A Bibis, que casou e foi embora, mas sempre esteve presente! Obrigada pela sua amizade, por ouvir meus desabafos mesmo de longe, por ir me visitar mesmo na correria e por ser essa amiga linda e incrível.

A Eleonice, Samara, Sara, Ully, Mateus, Fernando e Wallace que foram colaboradores essenciais durante todos estes anos. Obrigada pela parceria e amizade.

Ao Marcelo, que como alguns já dizem, deveria ser considerado patrimônio da humanidade, pela disposição, paciência, ensinamentos e amizade.

A Eufrásia, Luiza e Roberta que enfrentaram, junto comigo, a aventura de sair do “interior” e vir para a capital e viver esta loucura que é fazer uma pós-graduação.

A Meyre, Ana e a Nayarinha que estão comigo desde de Lavras, são mais de 10 anos de amizade e com certeza sem vocês não teria completado nem a graduação. Agradeço de forma especial a Meyre, por ter me presenteado com o pequeno Théo! Amo vocês.

Ao meu irmão e a Janaína, que torceram por mim, cada um do seu jeito.

Ao Raphael por enriquecer meu trabalho com seus desenhos.

A todos os meus amigos e familiares de Divinópolis, que sempre estiveram presentes, mesmo quando eu “sumia” devido as obrigações da pós-graduação.

As meninas da secretaria e o senhor Luís que sempre estavam disponíveis para nos atender e socorrer, obrigada pela alegria de sempre.

A UFMG e ao Departamento de Química que me permitiu realizar este trabalho,
ao CNPq pela concessão de bolsa e ao INCT/Midas pelo suporte financeiro.

Sumário

Sumário	IV
Lista de Figuras	IX
Resumo	XIV
Abstract	XVI
Lista de Tabelas	XVIII
Lista de Abreviaturas e Símbolos	XX
CAPÍTULO 1	1
1.1 Justificativa	2
1.2 Objetivos	2
Objetivo Geral.....	2
Objetivos Específicos	2
1.3 Introdução Geral	4
1.3.1 Antibióticos	5
1.3.2 Hormônios.....	8
1.3.3 Sulfetos	9
1.3.4 Processos de Remoção de Contaminantes Ambientais	9
1.3.4.1 Processos Oxidativos Avançados.....	10
1.3.4.2 Coagulação/Floculação.....	10
1.3.4.3 Processos de Adsorção	11
1.4. Referências Bibliográficas	14
CAPÍTULO 2	20
2.1 Parte Experimental	21
2.1.1 Reagentes	21
2.1.2 Caracterizações dos Materiais.....	21
2.1.2.1 Adsorção-Dessorção de N ₂ a 77 K	21
2.1.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS).....	21
2.1.2.3 Análise Elementar (CHN).....	22
2.1.2.4 Análise Térmica.....	22

2.1.2.5 Difração de Raios X (DRX).....	23
2.1.2.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	23
2.1.2.7 Microscopias Eletrônicas de Varredura e Transmissão (MEV e MET)	24
2.1.2.8 Medidas de pH e Agitação dos Experimentos.....	24
2.1.2.9 Espectroscopia de Vida-Média de Pósitrons (EVMP).....	24
2.1.2.10 Espectroscopia Raman	25
2.1.2.11 Espectroscopia de Fótons Elétrons Excitados por Raios X (XPS).....	25
2.2 Aplicações.....	25
2.2.1 Testes de Sorção dos Contaminantes.....	25
2.2.1.1 Curva de Calibração	25
2.2.1.2 Isotermas de Sorção	26
2.2.2 Cinética de Sorção.....	27
2.2.3 Efeito do pH	27
2.2.4 Efeito da Temperatura	27
2.2.4.1 Calor Isostérico	28
2.2.5 Reuso dos Sorventes	28
2.2.6 Oxidação de Sulfeto.....	28
2.3 Referências Bibliográficas	30
CAPÍTULO 3: MCM-41	31
3.1 Resumo Parcial.....	32
3.2 Introdução	33
3.2.1 MCM-41.....	33
3.2.2 Funcionalização da MCM-41	34
3.2.3 Processos de Adsorção.....	40
3.3 Parte Experimental	42
3.3.1 Síntese do Material M52CTA ⁺	42
3.4 Resultados e Discussões.....	43
3.4.1 Caracterizações do Material M52CTA ⁺	43
3.4.2 Sorção de AMX e EE no Material M52CTA ⁺	44

3.4.2.1 Efeito do pH	44
3.4.2.2 Estudo Cinético	48
3.4.2.3 Isotermas de Adsorção	51
3.4.2.4 Efeito da Temperatura.....	53
3.4.2.5 Comparação com o Carvão Ativado.....	57
3.4.2.6 Estudo por Espectroscopia de Vida-média de Póstron	62
3.5 Conclusões Parciais.....	64
3.6 Referências Bibliográficas	65
CAPÍTULO 4: Argilas	70
4.1 Resumo Parcial.....	71
4.2 Introdução	72
4.2.1 Bentonita	76
4.2.2 Vermiculita.....	78
4.3 Parte Experimental	79
4.2.1 Intercalação das Argilas	79
4.3.1.2 Tratamento Prévio das Argilas.....	79
4.3.1.3 Intercalação do CTA ⁺ Br ⁻	80
4.4 Resultados e Discussões.....	82
4.4.1 Caracterização dos Materiais	82
4.4.2 Sorção de EE nos Materiais	99
4.4.2.1 Sorção de EE na Bentonita	99
4.4.2.2 Sorção de EE na Vermiculita.....	105
4.4.2.3 Reuso dos Sorventes.....	109
4.4.2.4 Proposta de Mecanismo.....	110
4.5 Conclusões Parciais.....	110
4.6. Referências Bibliográficas	112
CAPÍTULO 5: Materiais Carbonáceos	117
5.1 Resumo Parcial.....	118
5.2 Introdução	119
5.2.1 Processo CVD	120

5.3 Parte Experimental	122
5.3.1 Impregnação do Material M52CTA ⁺ com Ferro	122
5.3.2 Síntese dos Nanotubos de Carbono.....	122
5.4 Resultados e Discussões	123
5.4.1 Caracterização dos Materiais	123
5.4.2 Oxidação de sulfeto	135
5.4.2.1 Cinética de Oxidação.....	135
5.4.2.2 Reuso do Catalisador.....	138
5.4.2.3 Proposta de Mecanismo.....	139
5.5 Conclusões Parciais	140
5.6. Referências Bibliográficas	141
CAPÍTULO 6	147
6.1 Conclusões Finais	148
6.2 Perspectivas Futuras	149
CAPÍTULO 7	150
7. Apêndices	151
7.1 Fundamentos da Espectroscopia de Vida-média de Póstron	151
7.2 Curvas Analíticas	157
7.3 Análise Térmica Vermiculita Pura	159
7.4 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)	160
7.4 Patente Depositada	161
7.5 Artigos Publicados Relacionados à Tese	161
7.5.1 Artigos Publicados.....	161
7.5.2 Artigos Publicados de Trabalhos Paralelos.....	162
7.6 Resumos Apresentados em Congressos	163
7.6.1 XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (XVII BMIC) – 2014.....	163
7.6.2 38º Encontro Nacional da Sociedade Brasileira de Química – 2015	163
7.6.3 XIV Brazil MRS Meeting – 2015	163
7.6.4 5º Simpósio Latino Americano de Química de Coordinación y Organometálica – SILQCOM 2015.....	163

7.6.5 XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – 2015.....	164
7.6.6 II Congreso Nacional de La Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental – 2015.....	164
7.6.7 19º Congresso Brasileiro de Catálise – 2017.....	164
7.7 Referências Bibliográficas	165

Lista de Figuras

Figura 1.1: Estruturas químicas de alguns antibióticos naturais. ^[44]	6
Figura 1.2: Estruturas químicas de alguns antibióticos de origem sintética. ^[29]	6
Figura 1.3: Fórmula estrutural geral dos antibióticos β -lactâmico (a) penicilina e (b) cefalosporinas e um exemplo de cada classe (c) amoxicilina e (d) cefazolina, respectivamente.	7
Figura 1.4: Estruturas químicas de exemplos de hormônios naturais: 17β -estradiol, estrona e estriol, e sintético: 17α -etinilestradiol. ^[53]	8
Figura 3.1: (a) Estrutura da MCM-41 ^[5] e (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da MCM-41.	33
Figura 3.2: (a) Padrão de difração de raio X da MCM-41 sintetizada com diferentes razões molares $\text{CTA}^+\text{Br}/\text{TEOS}$, (b) Esquema da estrutura geométrica de poros cilíndricos nos materiais mesoporosos. ^[5]	34
Figura 3.3: Alguns compostos utilizados para funcionalizar MCM-41 descritos na literatura.	35
Figura 3.4: Esquema de funcionalização da MCM-41 a partir da sílica calcinada. ^[12] ..	36
Figura 3.5: Esquema de funcionalização do material mesoporoso durante a síntese. ^[15]	36
Figura 3.6: Esquema da funcionalização da MCM-41. ^[22]	38
Figura 3.7: Esquema do processo de liberação de IBU utilizando MCM-41. ^[23]	39
Figura 3.8: Efeito do pH na sorção de AMX (50 mg L^{-1}) pelo material M52CTA^+ a temperatura ambiente.....	44
Figura 3.9: (a) Diagramas de especiação de moléculas de AMX ($C_0 200 \text{ mg L}^{-1}$) em solução ^[39] e (b) Estruturas da AMX em diferentes valores de pH.....	45
Figura 3.10: Efeito do pH na sorção de EE (20 mg L^{-1}) pelo material M52CTA^+ a temperatura ambiente.....	46
Figura 3.11: (a) Diagramas de especiação de moléculas de 17α -etinilestradiol ($C_0 25 \text{ mg L}^{-1}$) em solução ^[39] e (b) Estruturas do 17α -etinilestradiol em diferentes valores de pH.	47
Figura 3.12: Curvas de cinética de sorção pelo material M52CTA^+ , obtidas em pH 6 e temperatura ambiente (a) AMX (100 mg L^{-1}) e (b) EE (20 mg L^{-1}).	48

Figura 3.13: Curvas cinéticas de sorção para o material M52CTA ⁺ (a) AMX (100 mg L ⁻¹) e (b) EE (20 mg L ⁻¹) obtidas a temperatura ambiente e curvas de ajustes dos dados pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.	50
Figura 3.14: Curvas de ajuste dos modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir para sorção de (a) AMX e (b) EE.	52
Figura 3.15: Isotermas de sorção para (a) AMX e (b) EE, para o material M52CTA ⁺ em diferentes temperaturas (10, 28 e 40 °C) e pH 6 e 10, respectivamente.	53
Figura 3.16: Gráficos de van't Hoff para sorção de (a) AMX e (b) EE pelo material M52CTA ⁺	54
Figura 3.17: Calor isostérico de sorção de AMX para o material M52CTA ⁺ , obtido nas temperaturas de 10, 28 e 40 °C em pH 6.	55
Figura 3.18: Calor isostérico de sorção de EE para o material M52CTA ⁺ , obtido nas temperaturas de 10, 28 e 40 °C em pH 10.	56
Figura 3.19: Esquema da sorção dos contaminantes nos tubos da MCM-41 preenchidos com micelas de CTA ⁺ Br ⁻	56
Figura 3.20: Curva cinética de sorção para AMX (100 mg L ⁻¹) no carvão ativado obtido a temperatura ambiente e curvas de ajustes pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.	58
Figura 3.21: Isotermas de adsorção para AMX no CA em diferentes temperaturas e em pH 6.	59
Figura 3.22: Curvas de ajuste dos modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir para adsorção de amoxicilina no carvão ativado.	59
Figura 3.23: Calor isostérico de sorção de AMX para o CA e para o M52CTA ⁺	61
Figura 3.24: Proposta de mecanismo de sorção do antibiótico amoxicilina pelos materiais (a) M52CTA ⁺ e (b) Carvão ativado.	62
Figura 3.25: Esquema da aniquilação de pósitron no CTA ⁺ Br ⁻ , amoxicilina, M52CTA ⁺ e M52CTA ⁺ + AMX;	63
Figura 4.1: (a) Folha tetraédrica de SiO ₄ ²⁻ formando uma rede hexagonal e (b) folha octaédrica com cátion central, Al ³⁺ , cercado por seis oxigênios. ^[3]	72
Figura 4.2: Estrutura de uma argila com os cátions metálicos (M ⁿ⁺) e moléculas de água entre as lamelas.	73
Figura 4.3: Possíveis mecanismos de adsorção de V (V) em caulinita e montmorilonita. ^[10]	74

Figura 4.4: Esquema da intercalação do surfactante HDTMA entre as lamelas da bentonita. ^[13]	75
Figura 4.5: Esquema da modificação da argila vermiculita utilizando os surfactantes brometo de 1,1'-didodecil-4,4'-trimetileno bispíridínio (BPy-12-3-12) e 1,1'-didodecil-4,4'-brometo de bispíridínio (BPy-12-0-12). ^[15]	76
Figura 4.6: (a) Estrutura da bentonita ^[6] e (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da bentonita.	76
Figura 4.7: Estrutura geral da bentonita com cátions metálicos e moléculas de água entre as lamelas.	77
Figura 4.8: (a) Estrutura da vermiculita ^[18] e (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da vermiculita.	78
Figura 4.9: Estrutura geral da vermiculita com cátions metálicos e moléculas de água entre as lamelas.....	79
Figura 4.10: Curvas (a) TG e (b) DTG da bentonita e do CTA ⁺ Br ⁻ puros e dos materiais, à base desse mineral, com diferentes teores de CTA ⁺ Br ⁻	83
Figura 4.11: Curvas, em atmosfera de ar, (a) TG e (b) DTG da vermiculita pura CTA ⁺ Br ⁻ e dos materiais, à base desse mineral, com diferentes teores de CTA ⁺ Br ⁻	85
Figura 4.12: Substituições isomórficas na (a) bentonita e (b) vermiculita.....	87
Figura 4.13: Espectros de absorção na região do infravermelho do CTA ⁺ Br ⁻ , argilas puras e argilas intercaladas com diferentes teores de surfactante. Em (a) materiais à base de bentonita e em (b) materiais à base de vermiculita.....	87
Figura 4.14: Difractogramas de raios X da bentonita pura e dos materiais intercalados.	89
Figura 4.15: Difractogramas de raios X da vermiculita pura e dos materiais intercalados.	90
Figura 4.16: Orientações dos surfactantes intercalados entre as lamelas das argilas: (A) monocamada, (B) bicamada, (C) pseudo-tricamada e (D) tipo parafina. ^[11]	91
Figura 4.17: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ (a) bentonita pura (b) B9CTA ⁺ , (c) B16CTA ⁺ e (d) B34CTA ⁺	92
Figura 4.18: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ (a) vermiculita pura (b) V16CTA ⁺ , (c) V18CTA ⁺ e (d) V19CTA ⁺	93
Figura 4.19: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das bentonita pura (BE) e da bentonita modificada com CTA ⁺ Br ⁻	95
Figura 4.20: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da vermiculita pura (VE) e da vermiculita modificada com CTA ⁺ Br ⁻	96

Figura 4.21: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das argilas puras (BE e VE) e dos materiais B16CTA ⁺ e V19CTA ⁺	97
Figura 4.22: Relação entre I_3 e o teor de CTA ⁺ Br ⁻ das argilas.....	99
Figura 4.23: Isoterma de sorção do hormônio 17 α -etinilestradiol utilizando-se como sorvente a bentonita pura e os materiais intercalados com CTA ⁺ , obtidas em pH 6 e temperatura ambiente.....	100
Figura 4.24: Representação esquemática (a) argila pura e da localização do CTA ⁺ Br ⁻ e do EE nos compósitos (b) B9CTA ⁺ (c) B16CTA ⁺ e (d) B34CTA ⁺	101
Figura 4.25: Modelos de sorção de 17 α -etinilestradiol no material B16CTA ⁺	102
Figura 4.26: Cinética de sorção de EE pelo material B16CTA ⁺ , obtida a temperatura ambiente e pH 6.....	103
Figura 4.27: Efeito do pH na sorção de EE (20 mg L ⁻¹) nas argilas intercaladas com CTA ⁺ , em temperatura ambiente.....	104
Figura 4.28: Isotermas de sorção do EE pela vermiculita pura e intercaladas com CTA ⁺ Br ⁻ , obtidas em pH 6 e temperatura ambiente.....	105
Figura 4.29: Modelos de sorção de 17 α -etinilestradiol no material V18CTA ⁺	106
Figura 4.30: Cinética de sorção de EE pelo material V18CTA ⁺ , obtida a temperatura ambiente e pH 6.....	107
Figura 4.31: Efeito do pH na sorção de EE (20 mg L ⁻¹) nas argilas intercaladas com CTA ⁺ , em temperatura ambiente.....	108
Figura 4.32: Reuso dos materiais B16CTA ⁺ e V19CTA ⁺ na sorção de EE (20 mg L ⁻¹) a temperatura ambiente e pH 6.....	109
Figura 4.33: Esquema da sorção de EE (a) Vermiculitas intercalas com surfactante formando monocamada e (b) B16CTA ⁺ e B34CTA ⁺ intercaladas com surfactante formando bicamada.....	110
Figura 5.1: Esquema da síntese de nanotubos de carbono por meio do processo CVD.	120
Figura 5.2: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais (a) M52A600, (b) M52A650, (c) M52A700 e (d) M52A800.....	124
Figura 5.3: Curvas TG/DTG, em atmosfera de ar, do material impregnado com 10% de Fe, M52_Fe10.....	125
Figura 5.4: Curvas TG e DTG, em atmosfera de ar, dos compósitos sintetizados em diferentes temperaturas.	125

Figura 5.5: Espectros Raman das amostras M52A600, M52A650, M52A700 e M52A800.	128
Figura 5.6: Curvas de ajuste dos espectros Raman de M52A600, M52A650, M52A700 e M52A800.	129
Figura 5.7: Padrões de difração de raios X dos materiais M52A600, M52A650, M52A700 e M52A800.	131
Figura 5.8: Espectros de XPS das amostras M52600, M52650 e M52800.	133
Figura 5.9: Distribuição de espécies de nitrogênio, obtidas por XPS, para os materiais M52A600, M52A650 e M52A800.	134
Figura 5.10: Espectro de absorção de sulfetos na região do UV na presença de M52A600.	135
Figura 5.11: Cinética de oxidação de sulfeto dos materiais M52A600, M52A650, M52A700 e M52A800. Figura inset: Ampliação da cinética de oxidação de sulfeto dos materiais (0 – 240 min).	136
Figura 5.12: Espectros e soluções de sulfeto antes (incolor) e após (verde) a reação com o material M52A600.	137
Figura 5.13: Espectro Raman do sólido obtido após secagem da solução.	138
Figura 5.14: Reuso do material M52A600, para a reação com Na ₂ S aquoso.	139
Figura 5.15: Esquema da oxidação do sulfeto nos materiais obtidos em menor e maior temperatura, respectivamente.	140
Figura 7.1: Esquema do poço de potencial de raio r_0 , limitado por uma camada de elétrons de espessura Δr	154
Figura 7.2: Equipamento utilizado para fazer as medidas de EVMP.	155
Figura 7.3: (a) Porta amostra e (b) folhas de Kapton™ onde é depositado o ²² Na utilizados durante as medidas de espectroscopia de vida-média de pósitrons.	155
Figura 7.4: Curva analítica da amoxicilina obtida em temperatura ambiente e pH 6.	157
Figura 7.5: Curva analítica do 17 α -etinilestradiol obtida em temperatura ambiente e pH 6.	158
Figura 7.6: Curva de calibração da solução de sulfeto obtida por espectroscopia UV-Vis em 229,5 nm.	158
Figura 7.7: Análise térmica da vermiculita pura realizada em ar.	159
Figura 7.8: Espectros de XPS das amostras M52600, M52650 e M52800.	160

Resumo

Neste trabalho, materiais híbridos, hidrofobizados com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTA^+Br^-), foram utilizados para sorção do antibiótico amoxicilina (AMX) e/ou hormônio 17α -etinilestradiol (EE). Os materiais obtidos foram caracterizados por análise térmica (TG), absorção atômica em chamas, adsorção-desorção de N_2 a 77 K, difração de raios X (DRX), microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (MEV e MET), espectroscopia na região do infravermelho (IV), e espectroscopia de vida-média de pósitrons (EVMP). O primeiro material híbrido utilizado foi a MCM-41 (*Mobil Composition of Matter number 41*) com CTA^+Br^- (M52CTA^+). Ele foi eficiente para sorção tanto de AMX (55 mg g^{-1}) como de EE (15 mg g^{-1}). Baseado no estudo de calores isostérico e dados de espectroscopia de vida-média de pósitrons s foi possível propor que a remoção desses contaminantes ocorre devido à sorção destes dentro dos tubos de MCM-41 preenchidos pelas micelas de CTA^+ . As argilas modificadas com CTA^+ foram sintetizadas por meio da intercalação de diferentes quantidades de CTA^+Br^- entre as lamelas da bentonita (BE) e da vermiculita (VE). Os materiais foram testados quanto a capacidade de sorção de EE, e verificou-se que as argilas sem CTA^+Br^- não são capazes de sorver o hormônio. O material B16CTA^+ (bentonita com 16% de CTA^+Br^-) apresentou maior capacidade de sorção quando comparado aos outros sólidos dessa série. Já as amostras de vermiculita V16CTA^+ , V18CTA^+ e V19CTA^+ apresentaram capacidades similares de sorção de EE.

Por último, foram sintetizados nanomateriais de carbono dopado com nitrogênio a partir do material M52CTA^+ impregnado com ferro, utilizando acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio pelo processo CVD (*Chemical Vapor Deposition*) a 600, 650, 700 e 800 °C. Os materiais obtidos mostraram uma razão N/C entre 8,3-10,1% e um teor de carbono entre 14-31%. Resultados de MET, TG, análise elementar, espectroscopia Raman e DRX mostraram que a síntese em temperaturas mais elevadas levou à formação de maiores quantidades de nanoestruturas de carbono e nitrogênio e com estruturas de carbono semelhantes a *bambu*. Por outro lado, os resultados de XPS mostraram que as estruturas de carbono obtidas a 800 °C têm preferencialmente a presença de espécies de nitrogênio menos reativas (nitrogênio grafítico), enquanto os materiais obtidos a 600 e 650 °C apresentam preferencialmente grupos de nitrogênio mais reativos como piridina. Estes materiais foram utilizados como catalisadores para a oxidação de sulfetos. O tipo

de grupo nitrogenado presente na estrutura de carbono influenciou diretamente a atividade dos materiais. Os catalisadores obtidos a temperaturas mais baixas apresentaram a melhor cinética de oxidação de sulfeto, o que foi relacionado à presença de maior teor de grupos nitrogenados mais reativos.

Palavras Chave: adsorção, contaminantes emergentes, catálise, argilas, sílicas, compósitos.

Abstract

In this work, hybrid materials, hydrophobized with the surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTA⁺Br⁻), were used for sorption of the antibiotic amoxicillin (AMX) and/or 17 α -ethinyl estradiol (EE) hormone. The obtained materials were characterized by thermal analysis (TG), atomic absorption in flames, adsorption-desorption of N₂ at 77 K, X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), spectroscopy infrared (IV), and positron-life spectroscopy (EVMP). The first hybrid material used was MCM-41 (*Mobil Composition of Matter number 41*) with CTA⁺Br⁻ (M52CTA⁺). It was efficient for sorption of both AMX (55 mg g⁻¹) and EE (15 mg g⁻¹). Based on the study of isosteric heats and positron half-life spectroscopy data it was possible to propose that the removal of these contaminants occurs due to the sorption of these inside the MCM-41 tubes filled by the CTA⁺ micelles. The CTA⁺ modified clays were synthesized by the intercalation of different amounts of CTA⁺Br⁻ between the lamellae of bentonite (BE) and vermiculite (VE). The materials were tested for the sorption capacity of EE, and it was found that clays without CTA⁺Br⁻ are not capable of sipping the hormone. The B16CTA⁺ material (bentonite with 16% CTA⁺Br⁻) presented higher sorption capacity when compared to the other solids of this series. The V16CTA⁺, V18CTA⁺ and V19CTA⁺ vermiculite samples showed similar EE sorption capacities.

Finally, nitrogen-doped carbon nanomaterials were synthesized from iron-impregnated M52CTA⁺ material using acetonitrile as carbon and nitrogen source by CVD (*Chemical Vapor Deposition*) at 600, 650, 700 and 800 °C. The materials obtained showed an N/C ratio between 8.3-10.1% and a carbon content between 14-31%. Results of MET, TG, elemental analysis, Raman spectroscopy and XRD showed that the synthesis at higher temperatures led to the formation of larger amounts of carbon and nitrogen nanostructures and with carbon structures similar to bamboo. On the other hand, the results of XPS showed that the carbon structures obtained at 800 °C preferentially have the presence of less reactive nitrogen species (graphite nitrogen), while the materials obtained at 600 and 650 °C preferentially have more nitrogen groups reactive acids such as pyridine. These materials were used as catalysts for the oxidation of sulphides. The type of nitrogen group present in the carbon structure directly influenced the activity of the materials. The catalysts obtained at lower temperatures had the best kinetics of

sulphide oxidation, which was related to the presence of higher content of more reactive nitrogen groups.

Keywords: adsorption, emerging contaminants, catalysis, clays, silicas, composites.

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Métodos de remoção de contaminantes orgânicos. ^[64]	10
Tabela 2.1: Parâmetros usados para análise de espectroscopia de absorção atômica de chama para determinação dos metais nas argilas.	22
Tabela 3.1: Quantidade de adsorção máxima ($q_{\text{máx}}$) encontrada nos materiais MCM-41 e ZSM-5-31 ambos na presença do surfactante HDTMA	39
Tabela 3.2: Valores de parâmetros da cinética de sorção do material M52CTA ⁺ com os contaminantes AMX e EE ajustados pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e cinética de Langmuir.	50
Tabela 3.3: Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes da isoterma de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais de sorção de AMX e EE pelo material M52CTA ⁺ (28 °C).....	52
Tabela 3.4: Valores de parâmetros da cinética de adsorção de amoxicilina em carvão ativado.	58
Tabela 3.5: Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes da isoterma de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais de adsorção de AMX pelo carvão ativado (30 °C)	60
Tabela 3.6: Parâmetros de EVMP (vidas médias, τ_3 , intensidades, I_3) e volumes livres (V) do CTA ⁺ Br ⁻ . Espectros obtidos a (295 ± 1) K, análises com três componentes, τ_1 fixado em 0,120 ns.....	62
Tabela 4.1: Razão CTA ⁺ Br ⁻ /bentonita, teórica e real, e identificação das amostras preparadas.....	80
Tabela 4.2: Razão CTA ⁺ Br ⁻ /vermiculita teórica e real, e identificação das amostras preparadas.....	81
Tabela 4.3: Teores dos metais alumínio, cálcio, ferro e magnésio presentes nas argilas puras e intercaladas.....	88
Tabela 4.4: Parâmetros de EVMP (vidas médias, τ_3 , intensidades, I_3 , do <i>o</i> -Ps) e volumes livres (<i>V</i>) do CTA ⁺ Br ⁻ puro, das argilas puras e das argilas com diferentes teores de CTA ⁺ Br ⁻ intercalado. Espectros obtidos a (295 ± 1) K, análises com três componentes, τ_1 fixado em 0,120 ns.....	98

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros de sorção de EE no material B16CTA ⁺	102
Tabela 4.6: Valores de parâmetros da cinética de sorção do material B16CTA ⁺ e V18CTA ⁺ com o contaminante EE.....	104
Tabela 4.7: Parâmetros calculados para os modelos de Langmuir e Freundlich para a amostra V18CTA ⁺	106
Tabela 4.8: Valores de parâmetros da cinética de sorção do material B16CTA ⁺ e V18CTA ⁺ com o contaminante EE.....	107
Tabela 5.1: Condições utilizadas na síntese de cada material e os respectivos nomes	122
Tabela 5.2: Teor de carbono e nitrogênio e relação C/N, obtidos por análise elementar	127
Tabela 5.3: Valores de energia das contribuições C, N e O obtidas pelo XPS para os materiais M52A600, M52A650 e M52A800.	132

Lista de Abreviaturas e Símbolos

- AMX** – Amoxicilina.
- BE** – Bentonita pura.
- B9CTA⁺** – Bentonita intercalada com 9% de CTA⁺Br⁻.
- B16CTA⁺** – Bentonita intercalada com 16% de CTA⁺Br⁻.
- B34CTA⁺** – Bentonita intercalada com 34% de CTA⁺Br⁻.
- BET** – Brunauer-Emmett-Teller.
- CA** – Carvão ativado.
- CTA⁺Br⁻** – Brometo de cetiltrimetilamônio.
- CVD** – Chemical vapor deposition (Deposição química em fase vapor).
- d₁₀₀** – Espaço interplanar do plano 001.
- DK1** – Bentonita modificada com hexadeciltrimetilamônio.
- DRX** – Difração de raios X.
- DTG** – Derivada primeira da curva termogravimétrica.
- DQ – UFMG** – Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.
- EE** – 17 α -etinilestradiol.
- et al.* – E outros.
- EVMP** – Espectroscopia de vida-média de pósitrons.
- g** – Gramas.
- GruTAm-DQ** – Grupo de Tecnologias Ambientais – Departamento de Química.
- h** – Horas.
- H₂S** – Sulfeto de hidrogênio ou ácido sulfídrico.
- IBU** – Ibuprofeno.
- IUPAC** – International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada).
- λ – Comprimento de onda.
- LEAP** – Laboratório de espectroscopia de aniquilação de pósitron.
- MCM-41** – Mobil Composition of Matter number 41.
- MEV** – Microscopia eletrônica de varredura.
- MET** – Microscopia eletrônica de transmissão.
- min** – Minutos.
- mg** – Miligramas.

M52A600 – M52CTA⁺ impregnada com FeCl₃.6H₂O (10% em massa de Fe), após CVD a 600 °C.

M52A650 – M52CTA⁺ impregnada com FeCl₃.6H₂O (10% em massa de Fe), após CVD a 650 °C.

M52A700 – M52CTA⁺ impregnada com FeCl₃.6H₂O (10% em massa de Fe), após CVD a 700 °C.

M52A800 – M52CTA⁺ impregnada com FeCl₃.6H₂O (10% em massa de Fe), após CVD a 800 °C.

M52CTA⁺ – MCM-41 com 52% de CTA⁺Br⁻.

M52_Fe10 – M52CTA⁺ impregnada com FeCl₃.6H₂O (10% em massa de Fe).

M52CTA⁺ + AMX – MCM-41 com 52% de CTA⁺Br⁻ saturada com amoxicilina.

NAC – Carvão ativado induzido com NH₄Cl.

pH – Potencial hidrogeniônico.

POA's – Processos oxidativos avançados.

ppm – Parte por milhão.

Ps – Positrônio.

Q_{st} – Calor isostérico ou calor de adsorção.

q – Quantidade adsorvida (mg g⁻¹)

r – Raio.

SBA-15 – Santa Barbara Amorphous number 15.

seg – Segundo.

τ – Vida média do *o*-Ps.

TEOS – Tetraetilortossilicato.

TG – Termogravimetria.

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais.

UV-Vis – Ultravioleta-visível.

VE – Vermiculita pura.

V16CTA⁺ – Vermiculita intercalada com 16% de CTA⁺Br⁻.

V18CTA⁺ – Vermiculita intercalada com 18% de CTA⁺Br⁻.

V19CTA⁺ – Vermiculita intercalada com 19% de CTA⁺Br⁻.

CAPÍTULO 1

Justificativa, Objetivos e
Introdução Geral

1.1 Justificativa

A busca por materiais multifuncionais vem aumentando significativamente, pois nem sempre todas as características desejadas para a utilização dos mesmos são encontradas em um único material. Os híbridos orgânico-inorgânicos apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância, podendo ser aplicados em diversas áreas. Além disso, esses materiais, normalmente, por serem anfífilos, apresentam uma boa dispersão em água devido ao seu caráter hidrofílico e uma boa interação com compostos orgânicos devido ao seu caráter hidrofóbico.^[1,2]

A obtenção de diferentes materiais híbridos tem sido relatada na literatura, a fim de obter-se metodologias econômicas e ambientalmente corretas para solucionar problemas ambientais.^[3-7]

Diante disto, neste trabalho, os materiais híbridos MCM-41 e argilas naturais, contendo o surfactante CTA^+Br^- e nanotubos de carbono, utilizando como matriz inorgânica a MCM-41/ CTA^+Br^- , serão utilizados para sorção ou oxidação de alguns contaminantes em meio aquoso.

1.2 Objetivos

Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar materiais anfífilos, MCM-41, argilas naturais e nanotubos de carbono, utilizando o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTA^+Br^-) como direcionador de estrutura na síntese da MCM-41, agente hidrofobizante, no caso das argilas naturais e acetonitrila, como fonte de carbono e nitrogênio, no caso dos nanotubos para, posteriormente, utilizar os materiais obtidos em processos de sorção e/ou oxidação de contaminantes.

Objetivos Específicos

- ✓ Síntese de materiais anfífilos, utilizando argilas naturais (bentonita e vermiculita) e MCM-41, como matrizes inorgânicas e o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTA^+Br^-) como direcionador de estrutura e funcionalizante.

- ✓ Síntese dos nanotubos de carbono, utilizando MCM-41/CTA⁺Br⁻ como matriz inorgânica e acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio.
- ✓ Investigação da capacidade de sorção ou oxidação dos materiais sintetizados, utilizando moléculas modelos de contaminantes como antibióticos (amoxicilina), hormônios (17 α -etinilestradiol) e íons sulfeto.
- ✓ Estudo dos mecanismos de remoção dos contaminantes por meio do cálculo do calor isostérico do processo de sorção.
- ✓ Estudo do mecanismo de oxidação de sulfeto.

1.3 Introdução Geral

Com o desenvolvimento industrial e o crescimento da população mundial, surgiram vários problemas ambientais. Um desses problemas é a geração excessiva de resíduos ou efluentes contaminados, tanto no setor industrial como, por exemplo, farmacêuticos e têxteis, quanto em atividades de ensino e pesquisa e em ambientes domésticos.^[8,9]

Dentre esses resíduos encontram-se os contaminantes emergentes (como os perturbadores endócrinos). Os contaminantes emergentes podem ser definidos como substâncias de ocorrência natural ou não, que não são controladas no ambiente, mas apresentam potencial para causar efeitos adversos. Além disso, eles também são considerados poluentes que não são incluídos em programas de monitoramento e que podem se tornar candidatos para legislações futuras dependendo de pesquisas sobre sua toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção pelo público e dados sobre sua ocorrência em vários ambientes. Os antibióticos, anti-inflamatórios e biocidas são exemplos de contaminantes emergentes.^[10]

Uma classe importante de contaminantes emergentes são os perturbadores endócrinos, que são definidos como substâncias de origem natural ou sintética que interferem no sistema endócrino ou na biota de algum sistema.^[11,12] Dentre os perturbadores endócrinos, pode-se citar os pesticidas e as moléculas bisfenol A e 17 α -etinilestradiol.^[12-15]

Outro tipo de molécula que causa problemas ambientais é o sulfeto de hidrogênio (H₂S). A presença desse composto no meio ambiente causa uma série de problemas, desde a deterioração das tubulações de redes de esgotos, à problemas de saúde devido ao seu forte odor e toxicidade.^[16]

Diante disso, torna-se necessário o desenvolvimento de processos e novos materiais para a remoção desses contaminantes do meio ambiente.^[8,9,17-20]

Estudos da literatura mostram maneiras diferentes de remover esses contaminantes do meio ambiente, por exemplo, processos de adsorção, sorção, coagulação, osmose e oxidação.^[11,21-27] Entre esses, os processos de adsorção são amplamente utilizados na indústria para remover contaminantes, devido ao baixo custo de instrumentação, simplicidade e facilidade de operação, eficiência e a presença de muitos parâmetros controláveis.^[28,29]

Nos últimos anos, o desenvolvimento de novos materiais para remoção de antibióticos e hormônios vem ganhando atenção, devido ao aumento desses compostos no ambiente.^[30,31]

Dentre estes materiais, pode-se citar como exemplos, grãos de trigo modificados com ácido tartárico,^[32] argilas e carvão ativado,^[33] grânulos de quitosana^[34] e nanotubos de carbono de paredes múltiplas,^[35] todos utilizados na adsorção de amoxicilina (AMX) em meio aquoso. Além desses materiais, outros tipos de adsorventes foram utilizados para remoção do hormônio em meio aquoso como nanotubos de carbono,^[36] carbono nanoporoso obtido a partir do material MCM-22,^[30] microalgas verdes^[37] e óxido binário Fe-Mn.^[38]

Além dos antibióticos e dos hormônios, há diversas pesquisas com o intuito de desenvolver materiais capazes de remover íons sulfetos por meio da oxidação, como carvão ativado,^[39,40] e outros materiais carbonáceos como grafite e grafeno.^[41]

1.3.1 Antibióticos

O termo antibiótico é definido como um composto químico que erradica ou inibe o crescimento de micro-organismos, por interações específicas com alvos bacterianos, sem qualquer consideração da fonte do composto ou classe em particular.^[42,43] No entanto, esse termo foi expandido para compostos antibacterianos, antivirais, antifúngicos e antitumorais. A maior parte dos antibióticos têm uma origem natural, mas eles também podem ser semissintéticos (antibióticos naturais alterados quimicamente em laboratório) ou totalmente sintéticos (sintetizados em laboratório).

Em 1877, Pasteur e Joubert reconheceram o potencial clínico dos produtos microbianos como agentes terapêuticos, mas somente a partir de 1930, com a descoberta da penicilina e da sulfanilamida, por Alexander Fleming (1929) e Gerhard Domagk (1935), respectivamente, que o uso dos mesmos para o combate de infecções foi iniciado.^[42-44] A **Figura 1.1**, apresenta a estrutura de alguns antibióticos de origem natural, como o ácido clavulânico **(1)** e a nocardicina A **(2)**.

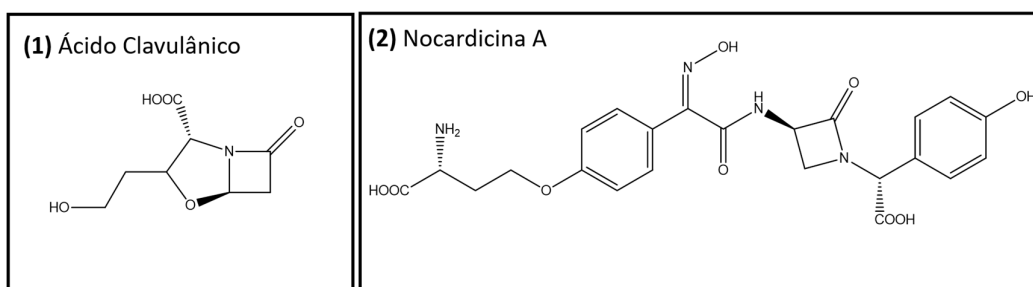


Figura 1.1: Estruturas químicas de alguns antibióticos naturais.^[44]

A **Figura 1.2**, apresenta a estrutura química de alguns antibióticos de origem sintética, tais como a isoniazida **(3)**, metronidazol **(4)**, as sulfonamidas ou sulfas como o sulfametoxazol **(5)** e o trimetropim **(6)**.^[43,44]

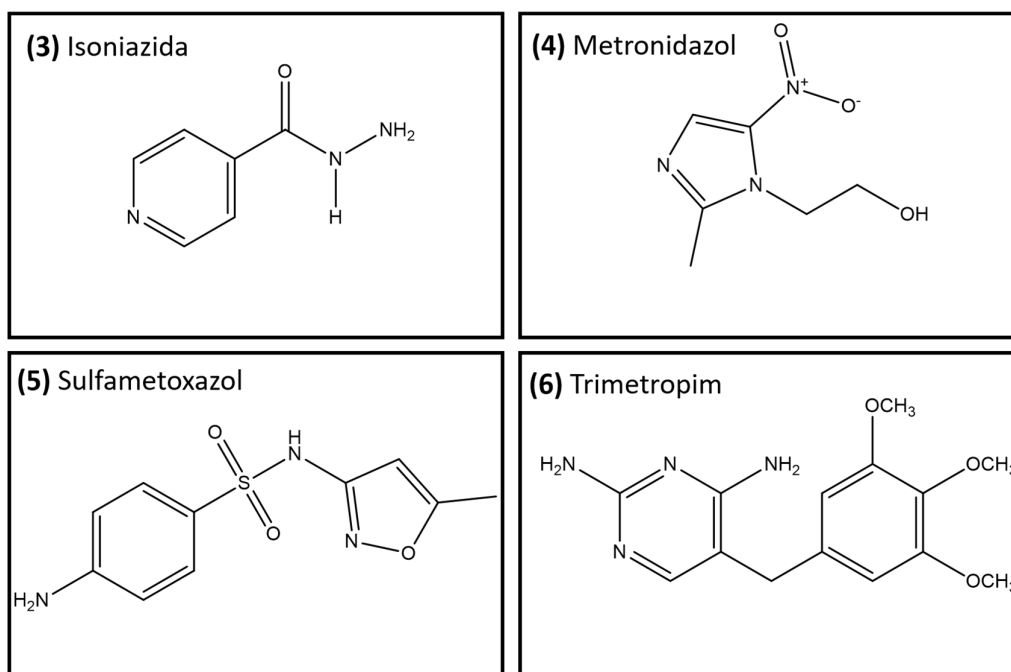


Figura 1.2: Estruturas químicas de alguns antibióticos de origem sintética.^[29]

Os antibióticos podem ser divididos em várias classes, de acordo com o espectro, mecanismo de ação ou estrutura química.^[29,43,44] Dentre as várias classes de antibióticos, destacam-se os β -lactâmicos (**Figura 1.3**) que apresentam uma estrutura baseada em um anel β -lactama (em vermelho nas estruturas da **Figura 1.3**), que é responsável pela atividade antibacteriana, e cadeias laterais variáveis que explicam as grandes diferenças nas suas propriedades químicas e farmacológicas. Devido à sua elevada absorção pelo intestino, essa classe de antibióticos é muito utilizada.^[42] As penicilinas (por exemplo, a

amoxicilina) e as cefalosporinas (como cefazolina), são as duas classes de β -lactâmicos mais utilizadas.^[44,45]

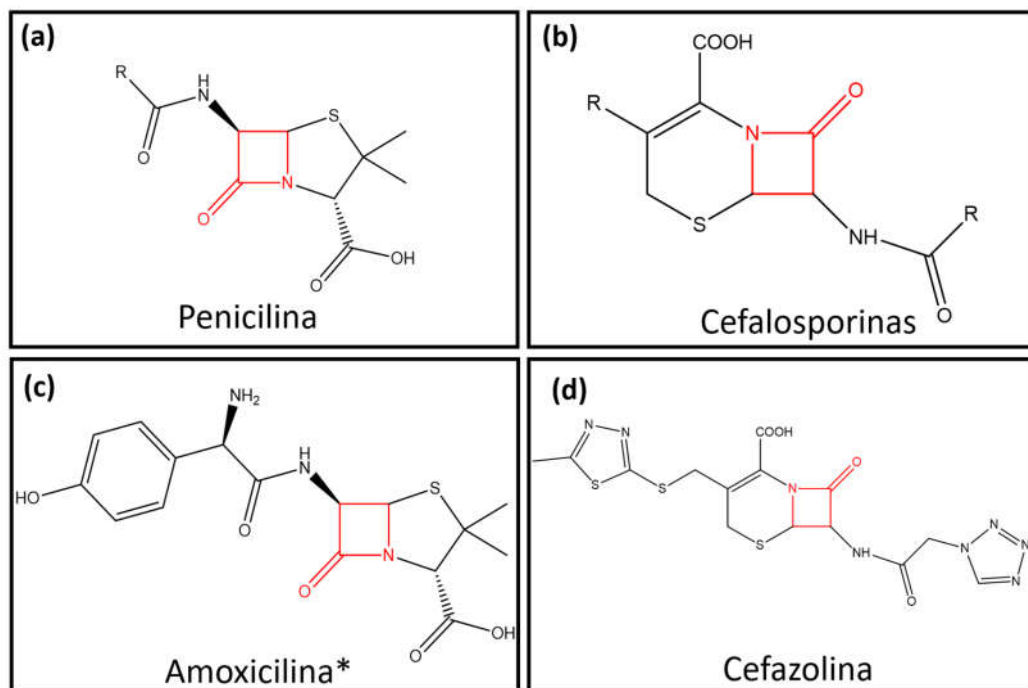


Figura 1.3: Fórmula estrutural geral dos antibióticos β -lactâmico (a) penicilina e (b) cefalosporinas e um exemplo de cada classe (c) amoxicilina e (d) cefazolina, respectivamente.
*(será utilizada nesse trabalho)

A quantidade de antibiótico fabricada a partir de 1940 aumentou significativamente, devido à sua ampla utilização em seres humanos, medicina veterinária e agroindústria (por exemplo, no controle de pragas e clonagem de plantas). A liberação desses fármacos no meio ambiente pode causar uma série de problemas, mesmo em baixas concentrações.^[43,46] Quando os antibióticos estão no ambiente, eles podem prejudicar a estrutura e o funcionamento da comunidade microbiana de maneiras diferentes e têm efeitos diretos (a curto prazo) como ações bactericidas e bacteriostáticas com o consequente desaparecimento de algumas populações microbianas e seu funcionamento ecológico e os efeitos indiretos (a longo prazo) como o desenvolvimento de bactérias resistentes a antibiótico.^[47]

É difícil obter dados precisos sobre a quantidade de antibióticos produzida pelas indústrias, uma vez que, a maioria das empresas farmacêuticas não divulgam estas informações. Pode-se estimar que milhões de toneladas de antibióticos foram liberados no ambiente ao longo do último meio século.^[43]

Diante disso, a presença de antibióticos no meio ambiente recebeu uma atenção especial da comunidade científica. Esses compostos são persistentes e resistentes à biodegradação, acumulando-se no meio ambiente e, mesmo em baixas concentrações, podem produzir efeitos nocivos em ecossistemas aquáticos ou terrestres.^[29,48]

1.3.2 Hormônios

Outra classe importante de contaminantes emergentes são os hormônios. Nos últimos anos, muitos estudos têm relatado a ocorrência desses compostos em corpos de água naturais.^[49-52] Alguns hormônios são produzidos naturalmente pelo corpo humano como, por exemplo, o 17β -estradiol, a estrona e o estriol, mas outros são de origem sintética como o 17α -etinilestradiol que é encontrado em anticoncepcionais (**Figura 1.4**).^[13,53]

O aumento do uso desse medicamento faz com que uma grande quantidade desse hormônio seja excretada no esgoto doméstico, pois, uma vez administrado, parte dele é liberado por meio da urina e/ou fezes, em sua forma ativa, causando diversos problemas ambientais.^[54-56]

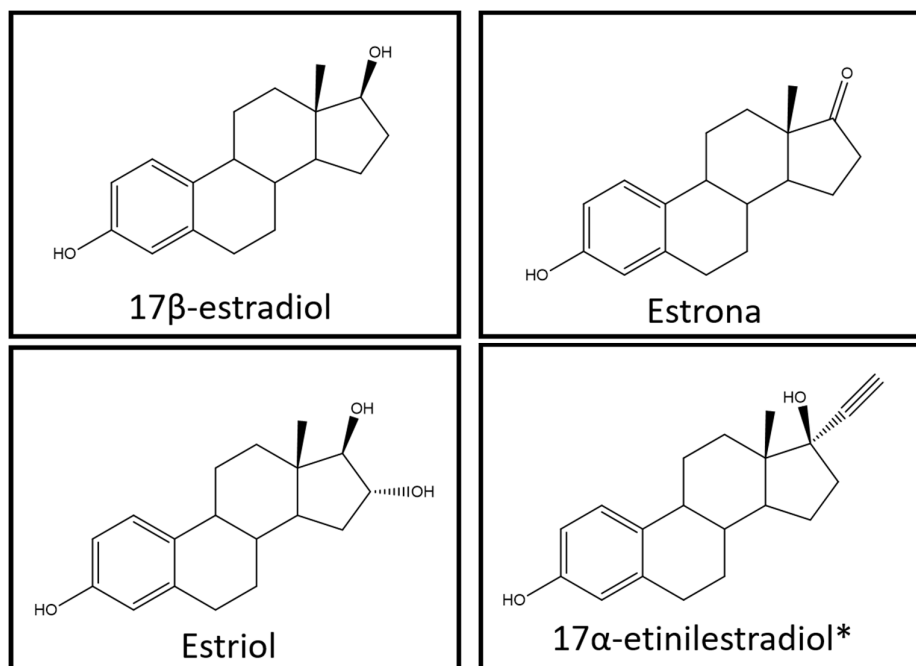


Figura 1.4: Estruturas químicas de exemplos de hormônios naturais: 17β -estradiol, estrona e estriol, e sintético: 17α -etinilestradiol.^[53]

*(será utilizado nesse trabalho)

Estudos realizados na Europa e na América do Norte mostraram que mamíferos, pássaros, répteis, peixes e moluscos, quando expostos aos disruptores endócrinos, sofreram diversas anomalias, como, por exemplo, diferenciação sexual, mudança de comportamento sexual e função imune alterada.^[57,58]

1.3.3 Sulfetos

O sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico (H₂S) é considerado um dos gases com maior odor, podendo causar irritação dos olhos, das mucosas e das vias respiratórias. Além disso, ele é extremamente tóxico e pode causar corrosão em equipamentos e construções.^[14,15]

O sulfeto de hidrogênio é gerado por meio de inúmeras operações municipais e industriais, incluindo processos de tratamento de águas residuais, processamento de alimentos, petroquímica, fabricação de papel, processamento e compostagem. O limite máximo de exposição segura ao gás H₂S é de aproximadamente 10 ppm.^[41,59-60] Há vários estudos na literatura que visa a remoção deste contaminante em meio aquoso.^[39-40,60]

1.3.4 Processos de Remoção de Contaminantes Ambientais

Há vários trabalhos na literatura que apresentam metodologias para remoção desses contaminantes do ambiente, utilizando diversas técnicas, **Tabela 1.1**. Dentre eles pode-se citar a adsorção, processos oxidativos avançados, coagulação/floculação e oxidação.^[11,21,23,25,61-63]

Tabela 1.1: Métodos de remoção de contaminantes orgânicos.^[64]

Método	Vantagens	Desvantagens
Coagulação química	Tratamento simples e bastante utilizado	Produção elevada de lodo
Eletrocoagulação	Degradação e remoção de compostos orgânicos solúveis e insolúveis	Custo alto e limitação de compostos organoclorados
Osmose reversa	Boa remoção de micropoluentes	Produção de lodo concentrado, alto custo
Processos oxidativos avançados	Degradação de micropoluentes	Necessário pré-tratamento; possível formação de subprodutos
Processos biológicos	Ótima remoção de compostos orgânicos hidrofóbicos	Ineficiente na remoção de substâncias persistentes ou hidrofílicas

1.3.4.1 Processos Oxidativos Avançados

Um dos métodos mais promissores utilizados na remoção de contaminantes são os processos oxidativos avançados (POA's). Os POA's, baseiam-se na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que têm alto poder oxidante.^[65,66] Esses processos são considerados eficientes, pois promovem a oxidação da matéria orgânica. Contudo, esse ainda é um processo caro, envolvendo várias etapas, que podem resultar em diferentes subprodutos, que irão apresentar maior ou menor toxicidade, quando comparados ao contaminante original.^[11,67,68]

1.3.4.2 Coagulação/Floculação

A remoção de matéria orgânica é feita, normalmente, por meio da coagulação/floculação, seguida da sedimentação/flotação e filtração.^[72] Durante o processo de coagulação e floculação várias substâncias químicas como sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), sulfato ferroso (FeSO_4), cloreto férrico (FeCl_3) e sulfato de cloreto férrico (FeClSO_4), são usadas como coagulantes e floculantes, formando flóculos, para que possam decantar-se e serem separados.^[73]

1.3.4.3 Processos de Adsorção

Os processos de adsorção são amplamente utilizados na indústria para remover contaminantes. Dependendo da natureza das forças envolvidas, o processo pode ser dividido em adsorção química onde há formação ou quebra de ligações ou física onde não há formação ou quebra de ligações químicas.^[29]

O material mais conhecido para adsorção de contaminantes é o carvão ativado, que normalmente possui distribuições estreitas de tamanhos de poros, elevada área superficial específica e é essencialmente microporoso. No entanto, os tamanhos de poros pequenos desses materiais limitam seu uso em algumas aplicações, como a remoção de moléculas mais volumosas, como os hormônios e antibióticos. Assim, o desenvolvimento de novos materiais tem adquirido atenção nos últimos anos.^[30,31] Além disso, para essa aplicação, é importante um equilíbrio hidrofóbico/hidrofílico do material, uma vez que, o caráter hidrofílico é importante para promover uma boa interação e dispersão do sorvente no meio aquoso e o caráter hidrofóbico favorece a adsorção de compostos orgânicos.^[36]

Em um estudo relatado na literatura, foi avaliada a preparação, caracterização e aplicação de carvão ativado induzido com NH_4Cl (NAC) para remoção de amoxicilina de água contaminada. O material obtido, apresentou mesoporosidade com maior volume de poros, maior área superficial de grupos funcionais e maior interação com AMX em comparação com um carvão ativado comercial. A análise cinética e de equilíbrio revelaram que os dados experimentais de adsorção para o NAC foram melhores ajustados pelos modelos de pseudo-segunda ordem e Langmuir, respectivamente, com capacidade máxima de adsorção de AMX de 437 mg g^{-1} .^[71]

Pinto e colaboradores^[17] estudaram a adsorção de amoxicilina utilizando $[\text{FeO}_x(\text{OH})_y]$ suportado em Al_2O_3 e tratado em diferentes temperaturas. Os autores concluíram que a adsorção ocorre por meio da complexação da amoxicilina com íons Fe^{3+} , presente na superfície do material.

Em um estudo sobre a adsorção de amoxicilina utilizando bentonita e carvão ativado, os autores concluíram que os modelos de Langmuir e Freundlich se adequaram igualmente aos dados experimentais e que a adsorção segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. No mecanismo de adsorção utilizando a argila como adsorvente predomina a quimissorção, enquanto que na utilização de carvão ativado a fisissorção e a quimissorção desempenham papéis importantes.^[33]

Em outro estudo foi relatada a remoção de amoxicilina utilizando bentonita modificada com hexadeciltrimetilamônio como adsorvente (DK1). Os resultados mostraram que a adsorção de amoxicilina em DK1 ajustou-se bem a um modelo cinético de pseudo-segunda ordem com constantes correspondentes ($0,0187 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), com a isoterma de adsorção se ajustando melhor ao modelo de Langmuir ($26,18 \text{ mg g}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Já no estudo termodinâmico, os autores sugeriram que a adsorção de amoxicilina em DK1 era de natureza física e endotérmica, com um mecanismo de adsorção incluindo troca iônica e partição.^[72]

Já em relação ao hormônio, foi reportado um estudo para monitorar a adsorção de 17α -etinilestradiol em amostras de solos. Os dados experimentais permitiram sugerir que a adsorção é um processo cooperativo influenciado pelas interações de adsorvato – adsorvato. Os estudos de modelagem molecular sugerem o modelo de "adsorção cooperativa", mostrando que, após a adsorção da primeira camada de moléculas de EE no solo, pelo menos mais uma camada de EE é adsorvida, devido às interações estabelecidas com a primeira camada.^[73]

Para remoção do hormônio 17α -etinilestradiol em água, Jiang e colaboradores (2017),^[38] utilizaram óxido binário Fe-Mn formado *in situ* (FMBO), óxido de manganês (MnO_2) e oxihidróxido de ferro (FeOOH). O material que apresentou maior capacidade de remoção de 96% foi o FMBO, em pH 6 e em 30 minutos, seguindo o modelo de pseudo-primeira ordem.

Já no caso do íon sulfeto, o carvão ativado promove a oxidação/adsorção de sulfeto para formar polissulfetos e espécies de enxofre oxigenadas tais como sulfito (SO_3^{2-}), sulfato (SO_4^{2-}) e tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), mas para aumentar a eficiência do processo, normalmente o carvão ativado precisa de ser modificado para apresentar grupos oxidantes em sua superfície,^[26,40,60] o que nem sempre é viável.

Sun e colaboradores,^[74] sintetizaram catalisadores de carbono mesoporosos dopados com nitrogênio para oxidação de sulfeto. Os materiais foram preparados utilizando um *template* de sílica, usando fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) e formaldeído (CH_2O) como precursores de carbono enriquecido com nitrogênio. Eles observaram que a presença de nitrogênio no material corroborou para a atividade dos materiais para remoção de H_2S ($2,77 \text{ g g}^{-1}$), que é superior a capacidade encontrada quando se usa o dessulfurante cáustico comercial JT3108 ($0,36 \text{ g g}^{-1}$).

Diante disso, neste trabalho, será investigada a remoção de amoxicilina e 17α -etinilestradiol por processos de sorção, utilizando materiais mesoporosos contendo

CTA⁺Br⁻, e oxidação de sulfeto por processo de oxidação, utilizando nanotubos de carbono depositado em matriz da sílica mesoporosa MCM-41/CTA⁺Br⁻. Além disso, serão propostos mecanismos que expliquem a remoção desses contaminantes de meios aquosos.

Nos trabalhos descritos na literatura, que utilizam a MCM-41, em geral, o material MCM-41 é calcinado e/ou funcionalizado com substâncias orgânicas ou inorgânicas para ser utilizado, como descrito por Hoffmann e colaboradores em 2006 e referências por eles citados.^[1]

O presente trabalho, tem como diferencial a não calcinação e funcionalização do material MCM-41, utilizando-o na forma como é sintetizado, ou seja, sem remover o surfactante, para ser aplicado no processo de sorção de antibióticos e/ou hormônios (Capítulo 3).

Além disso, a modificação de argilas naturais, com o CTA⁺Br⁻, antes incapazes de remover contaminantes orgânicos de meio aquoso, foi realizada, para serem utilizadas na remoção do hormônio 17 α -etinilestradiol (Capítulo 4).

Por fim, esse trabalho também apresenta a síntese e dopagem de nanotubos de carbono, utilizando MCM-41/CTA⁺ como matriz inorgânica e acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio, para oxidação de sulfeto (Capítulo 5).

1.4. Referências Bibliográficas

- [1] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216–3251.
- [2] N.M. José, L.A.S. de A. Prado, Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações, *Quím. Nova.* 28 (2005) 281–288.
- [3] M. Hartmann, S. Kullmann, H. Keller, Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9002–9017.
- [4] H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems, *Desalination.* 202 (2007) 199–206.
- [5] F. Li, P. Du, W. Chen, S. Zhang, Preparation of silica-supported porous sorbent for heavy metal ions removal in wastewater treatment by organic–inorganic hybridization combined with sucrose and polyethylene glycol imprinting, *Anal. Chim. Acta.* 585 (2007) 211–218.
- [6] A. Rey, P. García-Muñoz, M.D. Hernández-Alonso, E. Mena, S. García-Rodríguez, F.J. Beltrán, WO₃–TiO₂ based catalysts for the simulated solar radiation assisted photocatalytic ozonation of emerging contaminants in a municipal wastewater treatment plant effluent, *Appl. Catal. B Environ.* 154–155 (2014) 274–284.
- [7] P. Hadi, M. Xu, C. Ning, C. Sze Ki Lin, G. McKay, A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 895–906.
- [8] S.K. Khetan, T.J. Collins, Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2319–2364.
- [9] I. Ali, New Generation Adsorbents for Water Treatment, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5073–5091.
- [10] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, *Chem. Eng. J.* 323 (2017) 361–380.
- [11] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4141–4166.
- [12] D.R.S. Lima, M.C. Tonucci, M. Libânio, S.F. de Aquino, D.R.S. Lima, M.C. Tonucci, M. Libânio, S.F. de Aquino, Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in Brazilian waters: occurrence and removal techniques, *Eng. Sanit. E Ambient.* 22 (2017) 1043–1054.

- [13] D.M. Bila, M. Dezotti, Endocrine disrupters in the environment: part 1 - effects and consequences, *Quím. Nova.* 30 (2007) 651–666.
- [14] Y.-C. Chung, Y.-Y. Lin, C.-P. Tseng, Control of H₂S waste gas emissions with a biological activated carbon filter, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 570–577.
- [15] Y.-C. Chung, C. Huang, C.-P. Tseng, J. Rushing Pan, Biotreatment of H₂S- and NH₃-containing waste gases by co-immobilized cells biofilter, *Chemosphere.* 41 (2000) 329–336.
- [16] L. Carrera, F. Springer, G. Lipeme-Kouyi, P. Buffiere, A review of sulfide emissions in sewer networks: overall approach and systemic modelling, *Water Sci. Technol.* 73 (2016) 1231–1242.
- [17] P.S. Pinto, T.P.V. Medeiros, J.D. Ardisson, R.M. Lago, Role of [FeO_x(OH)_y] surface sites on the adsorption of β -lactamic antibiotics on Al₂O₃ supported Fe oxide, *J. Hazard. Mater.* 317 (2016) 327–334.
- [18] P.S. Pinto, G.D. Lanza, M.N. Souza, J.D. Ardisson, R.M. Lago, Surface restructuring of red mud to produce FeO_x(OH)_y sites and mesopores for the efficient complexation/adsorption of β -lactam antibiotics, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 6762–6771.
- [19] A.R. Martins, A.B. Salviano, A.A.S. Oliveira, R.V. Mambrini, F.C.C. Moura, Synthesis and characterization of catalysts based on mesoporous silica partially hydrophobized for technological applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 5991–6001.
- [20] A.B. Salviano, M.R.D. Santos, L.M. de Araújo, J.D. Ardisson, R.M. Lago, M.H. Araujo, Iron Oxide Nanoparticles Supported on Mesoporous MCM-41 for Efficient Adsorption of Hazardous β -Lactamic Antibiotics, *Water. Air. Soil Pollut.* 229 (2018) 59.
- [21] A. Ghauch, A. Tuqan, H.A. Assi, Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1626–1635.
- [22] Y. Kim, S. Lim, M. Han, J. Cho, Sorption characteristics of oxytetracycline, amoxicillin, and sulfathiazole in two different soil types, *Geoderma.* 185–186 (2012) 97–101.
- [23] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer, Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes, *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 253–260.
- [24] I. Akmeahmet Balcıoğlu, M. Ötker, Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes, *Chemosphere.* 50 (2003) 85–95.
- [25] A.C. Johnson, J.P. Sumpter, Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4697–4703.

- [26] Y. Elsayed, M. Seredych, A. Dallas, T.J. Bandosz, Desulfurization of air at high and low H₂S concentrations., *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 594–602.
- [27] Y. Belmabkhout, G. De Weireld, A. Sayari, Amine-Bearing Mesoporous Silica for CO₂ and H₂S Removal from Natural Gas and Biogas, *Langmuir.* 25 (2009) 13275–13278.
- [28] N.K. Amin, Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 52–62.
- [29] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2304–2347.
- [30] D. Barrera, J. Villarroel-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.
- [31] T.X. Nguyen, S.K. Bhatia, Kinetic Restriction of Simple Gases in Porous Carbons: Transition-State Theory Study, *Langmuir.* 24 (2008) 146–154.
- [32] A. Boukhelkhal, O. Benkortbi, M. Hamadache, N. Ghalem, S. Hanini, A. Amrane, Adsorptive removal of amoxicillin from wastewater using wheat grains: equilibrium, kinetic, thermodynamic studies and mass transfer, *Desalination Water Treat.* 57 (2016) 27035–27047.
- [33] E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics, *Water Res.* 43 (2009) 2419–2430.
- [34] W.S. Adriano, V. Veredas, C.C. Santana, L.R.B. Gonçalves, Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models, *Biochem. Eng. J.* 27 (2005) 132–137.
- [35] D. Balarak, F. Mostafapour, E. Bazrafshan, T.A. Saleh, Studies on the adsorption of amoxicillin on multi-wall carbon nanotubes, *Water Sci. Technol.* 75 (2017) 1599–1606.
- [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 ethinylestradiol, *J. Hazard. Mater.* 248–249 (2013) 295–302.
- [37] P. Wang, Y.-S. Wong, N.F.-Y. Tam, Green microalgae in removal and biotransformation of estradiol and ethinylestradiol, *J. Appl. Phycol.* 29 (2017) 263–273.
- [38] L. Jiang, Y. Gu, H. Guo, L. Liu, J. Chen, Efficient removal of 17 α -ethinylestradiol (EE2) from water using freshly formed Fe–Mn binary oxide, *RSC Adv.* 7 (2017) 23802–23811.

- [39] B.R.S. Lemos, I.F. Teixeira, J.P. De Mesquita, R.R. Ribeiro, C.L. Donnici, R.M. Lago, Use of modified activated carbon for the oxidation of aqueous sulfide, *Carbon*. 50 (2012) 1386–1393.
- [40] M.C. Monteiro De Castro, I.T. Cunha, F. Gomes De Mendonça, R. Augusti, J.P. De Mesquita, M.H. Araujo, M. Martínez Escandell, M. Molina Sabio, R.M. Lago, F. Rodríguez Reinoso, Micromesoporous Activated Carbons as Catalysts for the Efficient Oxidation of Aqueous Sulfide, *Langmuir*. 33 (2017) 11857–11861.
- [41] B.R.S. Lemos, I.F. Teixeira, B.F. Machado, M.R.A. Alves, J.P. de Mesquita, R.R. Ribeiro, R.R. Bacsá, P. Serp, R.M. Lago, Oxidized few layer graphene and graphite as metal-free catalysts for aqueous sulfide oxidation, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 9491.
- [42] A. Marzo, L. Dal Bo, Chromatography as an analytical tool for selected antibiotic classes: a reappraisal addressed to pharmacokinetic applications, *J. Chromatogr. A*. 812 (1998) 17–34.
- [43] J. Davies, D. Davies, Origins and Evolution of Antibiotic Resistance, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 74 (2010) 417–433.
- [44] D.O. Guimarães, L. da S. Momesso, M.T. Pupo, Antibiotics: therapeutic importance and perspectives for the discovery and development of new agents, *Quím. Nova*. 33 (2010) 667–679.
- [45] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere*. 75 (2009) 417–434.
- [46] M.V. Walter, J.W. Vennes, Occurrence of multiple-antibiotic-resistant enteric bacteria in domestic sewage and oxidation lagoons., *Appl. Environ. Microbiol.* 50 (1985) 930–933.
- [47] P. Grenni, V. Ancona, A. Barra Caracciolo, Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review, *Pharmacol. Res. Anal. Approaches*. 136 (2018) 25–39.
- [48] J. Xu, Y. Xu, H. Wang, C. Guo, H. Qiu, Y. He, Y. Zhang, X. Li, W. Meng, Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river, *Chemosphere*. 119 (2015) 1379–1385.
- [49] C.H. Huang, D.L. Sedlak, Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry, *Environ. Toxicol. Chem. SETAC*. 20 (2001) 133–139.
- [50] P.-H. Chou, Y.-L. Lin, T.-C. Liu, K.-Y. Chen, Exploring potential contributors to endocrine disrupting activities in Taiwan’s surface waters using yeast assays and chemical analysis, *Chemosphere*. 138 (2015) 814–820.
- [51] M.J. López de Alda, D. Barceló, Determination of steroid sex hormones and related synthetic compounds considered as endocrine disrupters in water by liquid

- chromatography–diode array detection–mass spectrometry, *Anal. Sep.* 2000. 892 (2000) 391–406.
- [52] I.R. Falconer, H.F. Chapman, M.R. Moore, G. Ranmuthugala, Endocrine-disrupting compounds: A review of their challenge to sustainable and safe water supply and water reuse, *Environ. Toxicol.* 21 (2006) 181–191.
- [53] R. Filho, R. Wagner, J.C. de Araújo, E.M. Vieira, Sexual estrogenic hormones: bioactive contaminants, *Quím. Nova.* 29 (2006) 817–822.
- [54] A.N. Fernandes, M. Giovanela, C.A.P. Almeida, V.I. Esteves, M.M.D. Sierra, M.T. Grassi, Removal of the hormones 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol from aqueous solutions employing a decomposed peat as adsorbent material, *Quím. Nova.* 34 (2011) 1526–1533.
- [55] H. Hamid, C. Eskicioglu, Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix, *Water Res.* 46 (2012) 5813–5833.
- [56] L. Joseph, L.K. Boateng, J.R.V. Flora, Y.-G. Park, A. Son, M. Badawy, Y. Yoon, Removal of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon, *Sep. Purif. Technol.* 107 (2013) 37–47.
- [57] E.M.F. Costa, P.M. Spritzer, A. Hohl, T.A.S.S. Bachega, Effects of endocrine disruptors in the development of the female reproductive tract, *Arq. Bras. Endocrinol. Amp Metabol.* 58 (2014) 153–161.
- [58] E.R. Kabir, M.S. Rahman, I. Rahman, A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 40 (2015) 241–258.
- [59] Z.M. Shareefdeen, Development of a biofilter media for removal of hydrogen sulphide, *Glob. Netw. Environ. Sci. Technol. J.* 11 (2009) 218–222.
- [60] I.T. Cunha, I.F. Teixeira, A.S. Albuquerque, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, H.S. Oliveira, J.C. Tristão, K. Sapag, R.M. Lago, Catalytic oxidation of aqueous sulfide in the presence of ferrites (MFe₂O₄, M=Fe, Cu, Co), *Catal. Today.* 259 (2016) 222–227.
- [61] H. Zhang, H. Yamada, H. Tsuno, Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals during Ozonation of Municipal Sewage with Brominated Byproducts Control, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3375–3380.
- [62] H.-R. Aerni, B. Kobler, B.V. Rutishauser, F.E. Wettstein, R. Fischer, W. Giger, A. Hungerbühler, M.D. Marazuela, A. Peter, R. Schönenberger, A.C. Vögeli, M.J.-F. Suter, R.I.L. Eggen, Combined biological and chemical assessment of estrogenic activities in wastewater treatment plant effluents, *Anal. Bioanal. Chem.* 378 (2003) 688–696.

- [63] B. Pan, B. Xing, Adsorption kinetics of 17 α -ethinyl estradiol and bisphenol A on carbon nanomaterials. I. Several concerns regarding pseudo-first order and pseudo-second order models, *J. Soils Sediments*. 10 (2010) 838–844.
- [64] J.T. Alexander, F.I. Hai, T.M. Al-aboud, Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential, *J. Environ. Manage.* 111 (2012) 195–207.
- [65] A. Hirvonen, T. Tuhkanen, P. Kalliokoski, Treatment of TCE- and PCE contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes, *Water Sci. Technol.* 33 (1996) 67–73.
- [66] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335–352.
- [67] S.A.S. Melo, A.G. Trovó, I.R. Bautitz, R.F.P. Nogueira, Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes, *Quím. Nova*. 32 (2009) 188–197.
- [68] M.E.T. Sillanpää, T. Agustiono Kurniawan, W. Lo, Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP), *Chemosphere*. 83 (2011) 1443–1460.
- [69] C.Y.P. Ayekoe, D. Robert, D.G. Lanciné, Combination of coagulation-flocculation and heterogeneous photocatalysis for improving the removal of humic substances in real treated water from Agbô River (Ivory-Coast), *Catal. Today*. 281 (2017) 2–13.
- [70] A.A. Al-Gheethi, R.M.S.R. Mohamed, M.A.A. Rahman, M.R. Johari, A.H.M. Kassim, Treatment of Wastewater From Car Washes Using Natural Coagulation and Filtration System, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 136 (2016) 012046.
- [71] G. Moussavi, A. Alahabadi, K. Yaghmaeian, M. Eskandari, Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 119–128.
- [72] S. xing Zha, Y. Zhou, X. Jin, Z. Chen, The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite, *J. Environ. Manage.* 129 (2013) 569–576.
- [73] D.L.D. Lima, V. Calisto, V.I. Esteves, Adsorption behavior of 17 α -ethynylestradiol onto soils followed by fluorescence spectral deconvolution, *Chemosphere*. 84 (2011) 1072–1078.
- [74] F. Sun, J. Liu, H. Chen, Z. Zhang, W. Qiao, D. Long, L. Ling, Nitrogen-Rich Mesoporous Carbons: Highly Efficient, Regenerable Metal-Free Catalysts for Low-Temperature Oxidation of H₂S, *ACS Catal.* 3 (2013) 862–870.

CAPÍTULO 2

Parte Experimental

2.1 Parte Experimental

2.1.1 Reagentes

Brometo de cetiltrimetilamônio 95% (CTA⁺Br, Sigma), tetraetilortosilicato 98% (TEOS, Merck), hidróxido de sódio (NaOH, Vetec), 17 α -etinilestradiol (Sigma Aldrich), amoxicilina (Teuto), acetonitrila 99% (Vetec), ácido clorídrico (HCl, Anidrol), peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂, Anidrol), cloreto de sódio (NaCl, Synth) foram adquiridos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio. A argila bentonita foi adquirida do norte da Patagônia (Argentina), já a vermiculita foi doada pela empresa Vermiculitas Isolantes Termo-Acústicos Ltda. (Belo Horizonte).

2.1.2 Caracterizações dos Materiais

2.1.2.1 Adsorção-Dessorção de N₂ a 77 K

Para estimar o valor da área superficial específica dos materiais e avaliar o tipo de material obtido, foi realizado medidas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K dos materiais do Capítulo 4, foram obtidas no Laboratório 153, do DQ – UFMG, em um equipamento Autosorb-1Q₂ (Quantachrome Instruments Corp.). Antes da análise, as amostras foram degaseificadas a 100 °C durante 12 h. Já as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K dos materiais do Capítulo 5, foram obtidas no Grupo de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química (GruTAm-DQ), em um equipamento Autosorb1-MP (Quantachrome Instruments Corp.) Antes da análise, as amostras foram degaseificadas a 150 °C durante 24 h.

A área superficial específica foi calculada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), que leva em consideração a formação de multicamadas do adsorvato sobre o adsorvente sólido. O volume requerido para a formação da monocamada de gás foi obtido a partir da isoterma de adsorção.^[1]

2.1.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS)

As análises dos teores dos metais alumínio, cálcio, ferro e magnésio, presentes nas argilas bentonita e vermiculita, foram feitas por absorção atômica, utilizando-se o

espectrômetro Varian AA 240 Fast Sequencial do Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (DQ – UFMG). A **Tabela 2.1** mostra os parâmetros instrumentais utilizados para a determinação de cada metal.

Tabela 2.1: Parâmetros usados para análise de espectroscopia de absorção atômica de chama para determinação dos metais nas argilas.

	Ferro	Cálcio	Magnésio	Alumínio
Replicatas do padrão e da amostra	3	3	3	3
Comprimento de onda (nm)	248,3	422,7	285,2	309,3
Largura da fenda (nm)	0,2	0,5	0,5	0,5
Corrente da lâmpada (mA)	5,0	5,0	5,0	7,5
Posição da lâmpada	3	3	3	1
Tempo de medição (s)	1,5	1,5	1,5	1,5
Tipo de chama	Ar/acetileno	N ₂ O/acetileno	N ₂ O/acetileno	N ₂ O/acetileno
Fluxo de ar ou N₂O (L min⁻¹)	13,5	11,0	11,0	11,30
Fluxo de acetileno (L min⁻¹)	2,20	6,35	6,63	7,45

2.1.2.3 *Análise Elementar (CHN)*

As medidas por análise elementar para determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, nos materiais foram realizadas no aparelho Perkin Elmer 2400 no DQ – UFMG.

2.1.2.4 *Análise Térmica*

A análise térmica foi utilizada para avaliar a perda de massa e determinar o teor de surfactante (CTA⁺Br⁻) nas argilas, e para avaliar o teor de carbono nos materiais carbonáceos.

As curvas de análise termogravimétrica (TG/DTG) dos materiais foram obtidas no GruTAM-DQ da UFMG, na termobalança TGA 60 da Shimadzu Instruments, usando atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL min⁻¹, faixa de temperatura entre 30 – 900 °C e razão de aquecimento 10 °C min⁻¹. Nessas análises foram utilizadas massas de amostras de aproximadamente 8,00 mg em um cadinho de alumina.

2.1.2.5 Difração de Raios X (DRX)

Com o objetivo de avaliar a expansão interlamelar das argilas e identificar as principais fases que compõem os materiais carbonáceos, foram realizadas medidas de difração de raios X.

As medidas de DRX das argilas (Capítulo 4), foram realizadas no DQ – UFMG, em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD – 7000 X – Ray Diffractometer com tubo de Cu K α (1,5406 Å), 30 kV, 30 mA, em um intervalo de 2 θ de 4 a 70°, velocidade de 4° min⁻¹, com espaço de 0,05 e constante de tempo de 0,75 segundos por incremento, equipado com óptica policapilar de foco paralelo e monocromador de grafite. Já as medidas de DRX dos materiais carbonáceos (Capítulo 5), foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), linha D12A-XRD1, usando um monocromador de cristal duplo de Si 111, com raios X de 12 keV ($\lambda = 1,0359$ Å). As amostras de pó foram fixadas em capilares de quartzo de 0,7 mm de diâmetro e os capilares foram montados em suporte ferromagnéticos de aço inoxidável que se encaixam em uma ponta magnética acoplada ao Difratômetro Duty 3-D da Newport®. Esse sistema fornece a rotação desejada dos capilares durante as medições. Os padrões de difração foram recolhidos a temperatura ambiente utilizando o Sistema de Deteco Decthis MYTHEN 24 K.^[2] Os picos das diferentes fases dos materiais foram identificados utilizando o programa Search Match e informações bibliográficas.

2.1.2.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Para identificar os grupos funcionais presentes nos materiais, foi realizada análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento PerkinElmer FTIR GX da infraestrutura do DQ – UFMG, na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 64 scans. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas com KBr.

2.1.2.7 Microscopias Eletrônicas de Varredura e Transmissão (MEV e MET)

A morfologia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram preparadas sobre uma fita de dupla face de carbono, as quais foram fixadas em um porta amostra de alumínio. As medidas foram obtidas sob alto vácuo, utilizando detectores de elétrons secundários. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, em um equipamento da marca Quanta 200 FEG da FEI.

As estruturas dos materiais foram verificadas por medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET). O preparo das amostras foi realizado dispersando as amostras em acetona (PA) e, posteriormente, foram gotejadas sobre uma tela de carbono, Holey carbon-200. As imagens das microscopias eletrônicas de transmissão, foram obtidas em um equipamento G2-20 – SuperTwin Tecnai FEI.

2.1.2.8 Medidas de pH e Agitação dos Experimentos

Para verificar o pH das soluções, foi utilizado um pHmetro da pHC instrumentos.

Para a agitação dos experimentos, foi utilizando um agitador orbital da marca da marca Ovan modelo OL30 – ME. Ambos localizados no GruTAm-DQ da UFMG.

2.1.2.9 Espectroscopia de Vida-Média de Pósitrons (EVMP)

As medidas de EVMP foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Aniquilação de Pósitron (LEAP), no DQ – UFMG.

A EVMP é uma técnica capaz de fornecer informações relevantes a respeito de propriedades estruturais sub-nanométricas do meio, sendo sensível à propriedades como estado físico, presença de defeitos estruturais, amorficidade e cristalinidade, dentre outros. Desta forma, para comprovar o mecanismo de sorção dos contaminantes pelo material M52CTA⁺, medidas de EVMP foram efetuadas no material puro e no material após a sorção de amoxicilina (AMX) para se obter os volumes livres médios das amostras e, com isso, avaliar como os poros estão preenchidos. Para avaliar a intercalação do CTA⁺Br⁻ nas argilas, medidas de EVMP também foram realizadas nas argilas puras e nas argilas intercaladas com diferentes teores de CTA⁺Br⁻.

Como a EVMP é uma técnica pouco conhecida e utilizada para caracterização de materiais, está descrito no Capítulo 7 – Apêndice seção 7.1, algumas características, modelos e teoria envolvida na mesma.

2.1.2.10 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no GruTAm-DQ, em um equipamento Senterra (Bruker), utilizando um laser com comprimento de onda de 633 nm, foram realizados, em cada ponto, 10 varreduras de 10 segundos cada, com potência de 2 mW.

2.1.2.11 Espectroscopia de Fótons Elétrons Excitados por Raios X (XPS)

Para fazer a análise química superficial e avaliar as características estruturais dos materiais, foi realizada a espectroscopia de fótons elétrons excitados por raios X (XPS).

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Este equipamento possui um monocromador de cristal duplo InSb (111) e um analisador de elétrons Phoibos - HSA 3500. A calibração do feixe e do analisador de elétrons foi realizada usando um padrão ouro, com um ângulo de feixe de 45 °. Para as medidas de varredura longa utilizou-se uma etapa de 1 eV e 40 eV da energia de passagem e, para a varredura curta, foi utilizado um passo de 0,1 eV e 20 eV da energia de passagem.^[3]

2.2 Aplicações

2.2.1 Testes de Sorção dos Contaminantes

2.2.1.1 Curva de Calibração

A curva analítica para o contaminante amoxicilina (AMX) foi preparada utilizando-se soluções aquosas dessa substância com concentrações entre 0 – 250 mg L⁻¹ do antibiótico ($\lambda=272$ nm), (**Figura 7.4** do Apêndice seção 7.2).

A curva de calibração do 17 α -etinilestradiol (EE) foi preparada a partir da diluição, em água, de um padrão de 1000 mg L⁻¹ de etinilestradiol preparado em acetonitrila, obtendo-se as concentrações de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50 e 80 mg L⁻¹ do hormônio. Como o 17 α -etinilestradiol é pouco solúvel em água, a solução aquosa foi preparada com 20 % v/v em acetonitrila, e a determinação da concentração de equilíbrio

foi determinada a partir de medidas da absorbância das soluções em um espectrômetro de absorção na região do ultravioleta ($\lambda=280$ nm), (**Figura 7.5** do Apêndice seção 7.2).

2.2.1.2 Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção da amoxicilina foram obtidas empregando-se 10 mg de sorvente e 20 mL das soluções de diferentes concentrações de sorbato ($0 - 200$ mg L⁻¹). Os sistemas foram mantidos sob agitação de 180 rpm, em um *shaker*, durante 24 h, a temperatura ambiente (25 °C). Em seguida, os sólidos foram separados da solução por filtração, utilizando um filtro de seringa hidrofílico 0,45 μ m (Millipore Millex-HV). A determinação da concentração de equilíbrio foi realizada em um espectrômetro Shimadzu 2550, utilizando cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm, no GruTAm-DQ da UFMG, com faixa de varredura entre 800 – 200 nm ($\lambda=272$ nm).

Já as isotermas de sorção do 17 α -etinilestradiol foram obtidas empregando-se 10 mg de sorvente e 10 mL das soluções de diferentes concentrações de sorbato (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50 e 80 mg L⁻¹). Os sistemas foram mantidos sob agitação de 180 rpm, em um *shaker*, durante 24 h, a temperatura ambiente (25 °C) e os sólidos foram separados da solução por filtração, utilizando um filtro de seringa hidrofílico 0,45 μ m (Millipore Millex-HV).

A determinação da concentração de equilíbrio foi determinada a partir de medidas da absorbância das soluções que foram obtidas no ultravioleta ($\lambda=280$ nm).

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich para verificar em qual deles o experimento se ajusta melhor, **Equações 2.1** e **2.2**, respectivamente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Equação 2.1}$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde:

C_e (mg L⁻¹) é a concentração de adsorbato no equilíbrio,

q_e (mg g⁻¹) é a quantidade adsorvida,

q_{max} (mg g⁻¹) é a quantidade máxima adsorvida,

K_L (L mg⁻¹) é a constante de Langmuir no equilíbrio,

K_F (g⁻¹) é a constante de Freundlich.^[4,5]

2.2.2 Cinética de Sorção

A cinética de sorção da AMX foi obtida utilizando-se 10 mg de sorvente e 20 mL de uma solução 100 mg L⁻¹ de AMX. O sistema foi mantido sob agitação (180 rpm) e as absorvâncias das soluções foram medidas ao longo do tempo em um espectrômetro UV-visível e a determinação da concentração de equilíbrio determinada.

O mesmo experimento foi realizado para obter a cinética de sorção do EE, mas neste caso, foi utilizado 10 mL de solução 20 mg L⁻¹ de EE.

2.2.3 Efeito do pH

O efeito do pH na capacidade de sorção do antibiótico pelos materiais sintetizados neste trabalho, foi avaliado ajustando-se o pH da solução de 100 mg L⁻¹ de AMX, com soluções de HCl ou NaOH 1 mol L⁻¹, para os valores 2,0, 6,0, 10,0 e 14,0. Os testes foram realizados utilizando-se 10 mg de sorvente e 20 mL de uma solução, de AMX 100 mg L⁻¹, após o ajuste do pH. As misturas com o sorvente foram mantidas sob agitação durante 90 min e, em seguida, a determinação da concentração de equilíbrio foi determinada a partir de medidas da absorvância das soluções que foram obtidas no UV-visível ($\lambda = 272$ nm).

O mesmo experimento foi realizado, ajustando-se o pH de uma solução de 20 mg L⁻¹ de EE, com soluções de HCl ou NaOH 1 mol L⁻¹, para obter a capacidade de sorção com a variação do pH (2,0, 6,0, 10,0 e 14,0). O teste foi realizado utilizando-se 10 mg de sorvente e 10 mL de solução de EE após o ajuste de pH. As dispersões com o sorvente foram mantidas sob agitação, no *shaker*, durante 60 min e a determinação da concentração de equilíbrio foi determinada a partir de medidas da absorvância das soluções que foram obtidas no UV-visível ($\lambda = 280$ nm).

Os testes feitos em pH 10,0 foram realizados utilizando um tampão de carbonato/bicarbonato de sódio (Na₂CO₃/NaHCO₃).

2.2.4 Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura na sorção dos contaminantes foi realizada obtendo isotermas de sorção em diferentes temperaturas, 10, 28 e 40 °C. As isotermas de sorção foram obtidas da mesma maneira que no item 2.2.1.2. A mistura do sorvente e sorvato ficaram em agitação por 2 horas e em seguida a agitação foi cessada para que o sólido

decantasse, uma alíquota do sobrenadante foi retirada e colocada imediatamente no espectrômetro UV-vis para obter o valor da concentração de equilíbrio.

2.2.4.1 Calor Isostérico

Experimentalmente, o calor isostérico pode ser calculado usando no mínimo duas isotermas de adsorção que foram obtidas em temperaturas distintas por meio da equação de Clausius-Clapeyron (**Equação 2.3**). O calor isostérico experimental fornece um indicativo das forças de interação e se o processo ocorre *via* adsorção química ou física.^[6]

$$Q_{st} = RT^2 \left(\frac{d(\ln P)}{dT} \right)_q \quad \text{Equação 2.3}$$

Sendo:

R é a constante universal dos gases (8,314462 J K⁻¹ mol⁻¹),

T é a temperatura (K),

P é a pressão (Pa),

q é a quantidade adsorvida.

O calor isostérico de sorção (Q_{ST}), para sorção de AMX e de EE, foi calculado utilizando-se a equação de Clausius-Clapeyron, **Equação 2.3**, aos dados obtidos das isotermas de sorção obtidas nas temperaturas de 10, 28 e 40 °C.

2.2.5 Reuso dos Sorventes

Para estudar a capacidade de reutilização dos sorventes, 200 mg de material foram colocados em contato com 200 mL de EE 20 mg L⁻¹, sob agitação de 180 rpm durante 1 h, a temperatura ambiente (25 °C). A determinação da concentração de equilíbrio foi realizada a partir de medidas da absorvância das soluções que foram obtidas no UV-visível (λ = 280 nm). Posteriormente, o material foi lavado com acetonitrila, para remoção do EE sorvido no material, centrifugado e seco. Subsequentemente, 200 mL de EE 20 mg L⁻¹ foram adicionados e o procedimento foi repetido até a saturação do material.

2.2.6 Oxidação de Sulfeto

Os materiais carbonáceos foram utilizados como catalisadores no processo de oxidação de sulfeto.

Para avaliar a eficiência dos catalisadores na oxidação do sulfeto, foram realizados experimentos em batelada. As misturas resultantes (catalisadores e solução de aproximadamente 8 g L^{-1} de sulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)) foram mantidas a temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) em um agitador orbital a 200 rpm. Os sobrenadantes foram separados usando uma centrífuga e diluídos ($100 \mu\text{L}$ em 10 mL), conforme necessário, para que as concentrações remanescentes de soluções pudessem ser determinadas a $229,5 \text{ nm}$, usando o espectrômetro Shimadzu 2550 e uma curva de calibração, **Figura 7.6** do Apêndice seção 7.2. A concentração exata da solução de sulfeto de sódio foi determinada por titulação com solução de ácido clorídrico previamente padronizada.

O tempo de equilíbrio para a oxidação foi inicialmente determinado por um estudo cinético de 72 horas utilizando 10 mg de cada um dos catalisadores preparados (M52A600, M52A650, M52A700 e M52A800) e 10 mL da solução de sulfeto de sódio. Os testes foram feitos em duplicata. Com o melhor catalisador (M52A600), foram realizados testes de reutilização repetindo a cinética de oxidação quatro vezes.

2.3 Referências Bibliográficas

- [1] J.C. Santamarina, K.A. Klein, Y.H. Wang, E. Prencke, Specific surface: determination and relevance, *Can. Geotech. J.* 39 (2002) 233–241.
- [2] A.M.G. Carvalho, D.H.C. Araújo, H.F. Canova, C.B. Rodella, D.H. Barrett, S.L. Cuffini, R.N. Costa, R.S. Nunes, X-ray powder diffraction at the XRD1 beamline at LNLS, *J. Synchrotron Radiat.* 23 (2016) 1501–1506.
- [3] M. Abbate, F.C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M.C. Rocha, H. Tolentino, The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results, *J. Synchrotron Radiat.* 6 (1999) 964–972.
- [4] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [5] X. Yang, B. Al-Duri, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 287 (2005) 25–34.
- [6] T. Horikawa, Y. Zeng, D.D. Do, K.-I. Sotowa, J.R. Alcántara Avila, On the isosteric heat of adsorption of non-polar and polar fluids on highly graphitized carbon black, *J. Colloid Interface Sci.* 439 (2015) 1–6.

CAPÍTULO 3: MCM-41

Aplicação da MCM-41
hidrofobizada com CTA^+Br^-

3.1 Resumo Parcial

Neste capítulo, a MCM-41 com canais hidrofobizados com CTA^+Br^- (M52CTA^+) foi utilizada como sorvente para os contaminantes amoxicilina e 17α -etinilestradiol. O material apresenta uma maior capacidade de sorção do antibiótico (55 mg g^{-1}) em relação ao hormônio (15 mg g^{-1}). Estudos da influência do tempo, pH e temperatura na sorção dos contaminantes foram realizados.

Para a amoxicilina foram necessários 90 min para que o equilíbrio de sorção fosse atingido e, para o 17α -etinilestradiol, esse tempo foi de 60 min. O pH da solução influenciou significativamente a capacidade de sorção dos contaminantes, sendo que a AMX é melhor sorvida em pH 6 e o EE em pH 10. Isso está relacionado à variação das espécies das moléculas orgânicas em diferentes valores de pH. Foi realizado também o estudo do efeito da temperatura no processo de sorção e, com os dados obtidos das isotermas em diferentes temperaturas, foi possível obter o valor do calor isostérico de adsorção envolvido no processo de sorção da AMX ($11,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) e do EE ($6,6 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Para efeito de comparação, foi realizado o estudo do efeito da temperatura na sorção do antibiótico amoxicilina em uma amostra de carvão ativado comercial e então foi possível propor um mecanismo de sorção dos contaminantes no material M52CTA^+ . Pelos resultados obtidos, observou-se que o processo de sorção dos contaminantes utilizando os materiais M52CTA^+ e carvão ativado são diferentes. No primeiro, o calor isostérico de adsorção aumenta com o aumento da quantidade sorvida começando em $Q_{\text{ST}} = 11,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e no carvão ativado o calor isostérico ($Q_{\text{ST}} = 56,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) de adsorção diminui como o aumento da quantidade adsorvida. Ainda assim, o material sintetizado nesse trabalho apresentou uma maior capacidade de remoção da amoxicilina em relação ao carvão ativado. Além disso, por meio dos dados obtidos por medidas de espectroscopia de vida-média de pósitrons, verificou-se que de fato, os contaminantes estão sendo sorvidos pelas cadeias de CTA^+Br^- presente no material e não somente pelos poros do mesmo.

3.2 Introdução

3.2.1 MCM-41

A MCM-41 foi sintetizada, pela primeira vez, em 1992, pela companhia Mobil e é umas das sílicas mesoporosa da classe M41S.^[1,2] A MCM-41 é definida como um material mesoporoso ordenado de sílica, **Figura 3.1**, que apresenta canais hexagonais regulares, área superficial entre 700 – 1500 m² g⁻¹, tamanho de poro entre 3 – 4 nm e volume de poro na ordem de 0,7 – 1,0 cm³ g⁻¹.^[3,4]

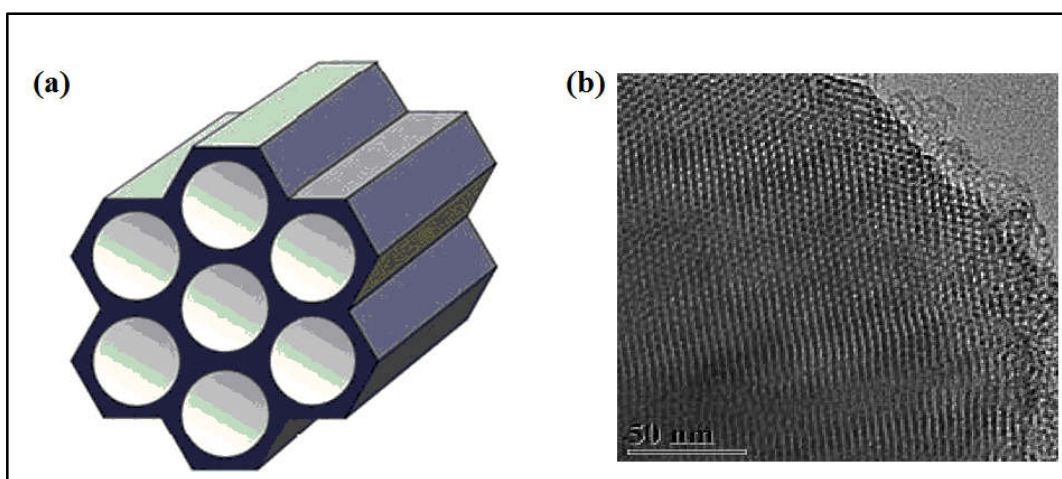


Figura 3.1: (a) Estrutura da MCM-41^[5] e (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da MCM-41.

Para preparar esses materiais utiliza-se direcionadores de estruturas, como o surfactante CTA⁺Br⁻. Em um trabalho realizado por Barrera *et al.*,^[5] foi avaliado a influência da quantidade do surfactante (CTA⁺Br⁻) na síntese da MCM-41. Essa influência foi analisada após a remoção do surfactante, por calcinação, e caracterização dos materiais obtidos. Os autores concluíram que a quantidade dessa molécula influencia significativamente nas características texturais e estruturais do material. A **Figura 3.2a**, apresenta o padrão de difração de raios X da MCM-41 sintetizada com diferentes razões CTA⁺Br⁻/TEOS. Os difratogramas apresentaram os picos (100), (110) e (200) característicos da MCM-41. Além disso, observa-se que quando a relação molar CTA⁺Br⁻ /TEOS foi aumentada, a posição do pico (100) deslocou para valores maiores de 2θ, sugerindo uma diminuição no tamanho do mesoporos e/ou na espessura da parede

dos poros.^[5] A difração de raios X, permite determinar a distância entre os centros dos poros (a) e o espaço interplanar (d_{100}) dos materiais, **Figura 3.2b**.

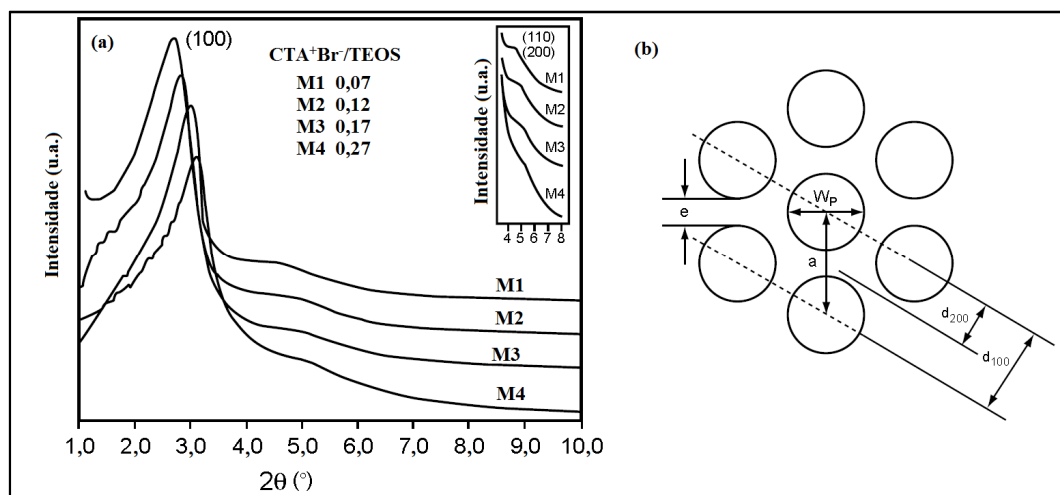


Figura 3.2: (a) Padrão de difração de raio X da MCM-41 sintetizada com diferentes razões molares CTA⁺Br/TEOS, (b) Esquema da estrutura geométrica de poros cilíndricos nos materiais mesoporosos.^[5]

A MCM-41 desperta grande interesse para aplicações ambientais, pois apresenta propriedades únicas e vantajosas, tais como: elevada área superficial (700 – 1500 m² g⁻¹), tamanhos de poros regulares (30 – 40 Å), elevada estabilidade térmica, devido a espessura da parede de sílica, bem como estruturas estáveis e interligadas com a superfície ativa dos poros, devido a presença dos grupos Si-OH, que facilita a modificação ou funcionalização com grupos orgânicos.^[4-6]

Estes materiais apresentam grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície, que possuem características hidrofílicas, limitando a adsorção de alguns compostos, como os contaminantes orgânicos.^[7] De acordo com a literatura, para que haja uma boa remoção de contaminantes orgânicos é interessante um equilíbrio entre as propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas do adsorvente, uma vez que o caráter hidrofílico é responsável por uma boa dispersão do material no meio aquoso e o caráter hidrofóbico é responsável por uma boa interação entre o adsorvente e o adsorvato.^[8]

3.2.2 Funcionalização da MCM-41

A modificação química da superfície da matriz inorgânica se torna mais adequada para aplicações específicas. A modificação pode ser inorgânica ou orgânica. A primeira normalmente é feita por dopagem direta da superfície da sílica com íons metálicos

enquanto a segunda pode ser realizada com a introdução de grupos orgânicos nos poros acessíveis da MCM-41, manipulando as propriedades químicas e físicas desses materiais sem comprometer a geometria básica e a resistência mecânica.^[4]

Normalmente, os pesquisadores modificam a superfície da sílica por meio da funcionalização, utilizando precursores de sílica do tipo $R'Si(OR)_3$, onde R pode ser qualquer grupo funcional. Na **Figura 3.3**, estão representadas algumas substâncias utilizadas na funcionalização de sílicas mesoporosas.^[9]

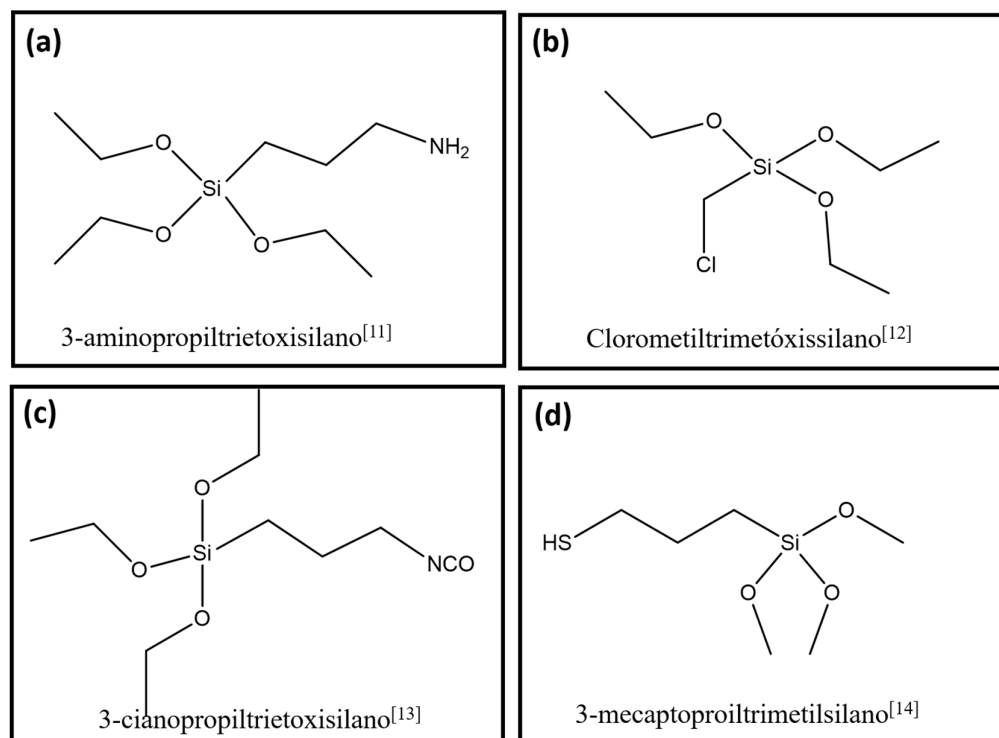


Figura 3.3: Alguns compostos utilizados para funcionalizar MCM-41 descritos na literatura.

A funcionalização pode ser realizada durante ou após a síntese do material, sendo que nesse último a funcionalização ocorre em etapa separada, **Figuras 3.4 e 3.5**, respectivamente.^[9,14,15]

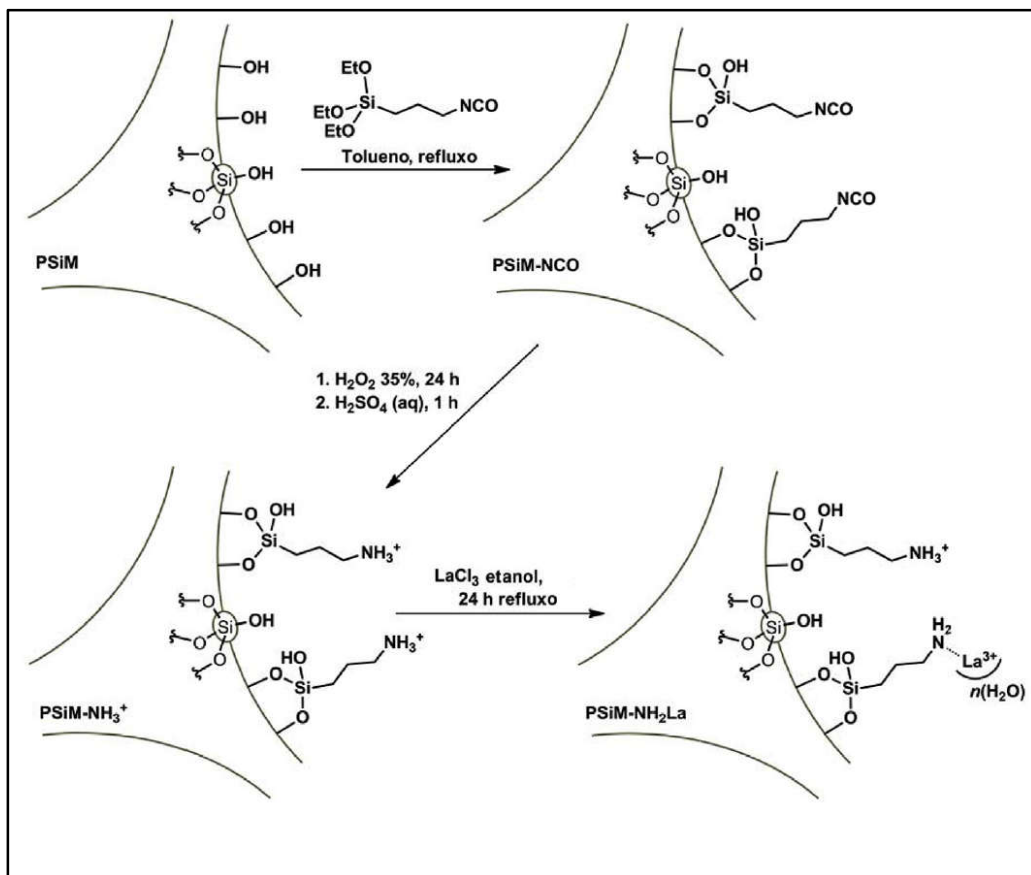


Figura 3.4: Esquema de funcionalização da MCM-41 a partir da sílica calcinada.^[12]

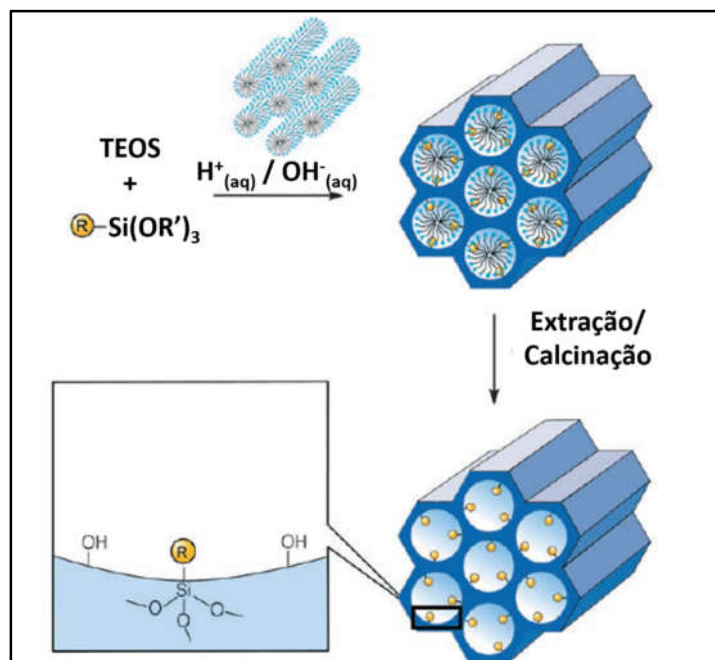


Figura 3.5: Esquema de funcionalização do material mesoporoso durante a síntese.^[15]

O ajuste da polaridade das superfícies dos poros de uma matriz inorgânica por meio da funcionalização com grupos orgânicos amplia consideravelmente a gama de materiais que podem ser utilizados.^[15]

Vários pesquisadores vêm estudando o uso de MCM-41 funcionalizada para aplicações ambientais e tecnológicas. Por exemplo, Yoshitake e colaboradores,^[16] funcionalizaram a MCM-41 com grupos mono, di e triamino (3-aminopropiltrimetoxisilano, [1-(2-aminoetil)-3-aminopropil]trimetoxisilano, ou (trimetoxisililo)propildietilemetriamina) para ser aplicada na remoção de cromato (CrO_4^{2-}) e arsenato (AsO_4^{3-}).^[16]

Um estudo, realizado em 2004, mostrou que quando a MCM-41 é funcionalizada com Fe^{3+} e 1-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, o material obtido funciona como um eficiente adsorvente de ânions tóxicos. Segundo os autores, os valores máximos de adsorção foram de 1,56, 0,99, 0,81 e 1,29 mmol g^{-1} para arsenato, cromato, selenato (SeO_4^{2-}) e molibdato (MoO_4^{2-}), respectivamente, e a elevada capacidade de adsorção do material é atribuída a interações entre o Fe^{3+} e os ânions.^[17]

Puanngam e Unob,^[18] estudaram a remoção de Hg(II) utilizando MCM-41 funcionalizada com 2-(3-(2-aminoetil)propil)etanamina. Eles verificaram que a adsorção dos íons Hg (II) ocorreu rapidamente com a MCM-41 modificada e a faixa de pH ótima para a adsorção foi entre 4 – 7. A adsorção realizada a 25 °C se ajustou ao modelo de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de 0,70 mmol g^{-1} , em pH 3.^[18]

Chen *et al.*,^[19] sintetizaram o material Fe-MCM-41, para aplicá-lo como adsorvente do antibiótico Norfloxacin (NFX). As quantidades de NFX adsorvidas chegaram a 117 mg g^{-1} com a presença de ferro no material. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem e a isoterma de adsorção foi melhor ajustada ao modelo de Freundlich. Segundo os autores, o processo de adsorção ocorre por meio de interações eletrostáticas e interações π - π .^[19]

Em 2013, um grupo de pesquisadores, modificou a MCM-41 com Cr e ou Cr/V para desidrogenação do *n*-butano, utilizando-se a técnica de impregnação úmida, onde o teor de metal manteve-se em torno de 4% em massa.^[20] O material com teores de Cr de 1,2% e V de 2,8%, em peso, apresentou maior conversão de butano e seletividade de 88,5% de buteno a 600 °C.^[20]

Outro estudo realizado por Carraro e colaboradores,^[21] mostrou a modificação da MCM-41 com níquel (Ni), em diferentes concentrações, para adsorção de gás hidrogênio. Eles concluíram que os materiais produzidos exibiram boa regularidade estrutural,

mantendo a estrutura da MCM-41 após a inserção do metal. No entanto, um alto teor de Ni afeta o ordenamento estrutural, a área superficial específica e o volume de poros do material, mas aparentemente não altera o diâmetro dos poros. Assim, o pequeno teor de níquel nos materiais teve um efeito positivo na capacidade de armazenamento de hidrogênio. O níquel em materiais mesoporosos aumenta a adsorção de hidrogênio devido ao efeito de “Spillover”, o que implica a dissociação das moléculas de hidrogênio em átomos por metais de transição e subsequente difusão destes átomos para o material hospedeiro.^[21]

A MCM-41 também foi modificada com complexos de molibdênio e (3-cloropropil)trimetilsilano, **Figura 3.6**, para que os novos materiais pudessem ser aplicados em processos catalíticos como oxidação do *cis*-cicloocteno e *trans*-hex-2-en-1-ol.^[22]

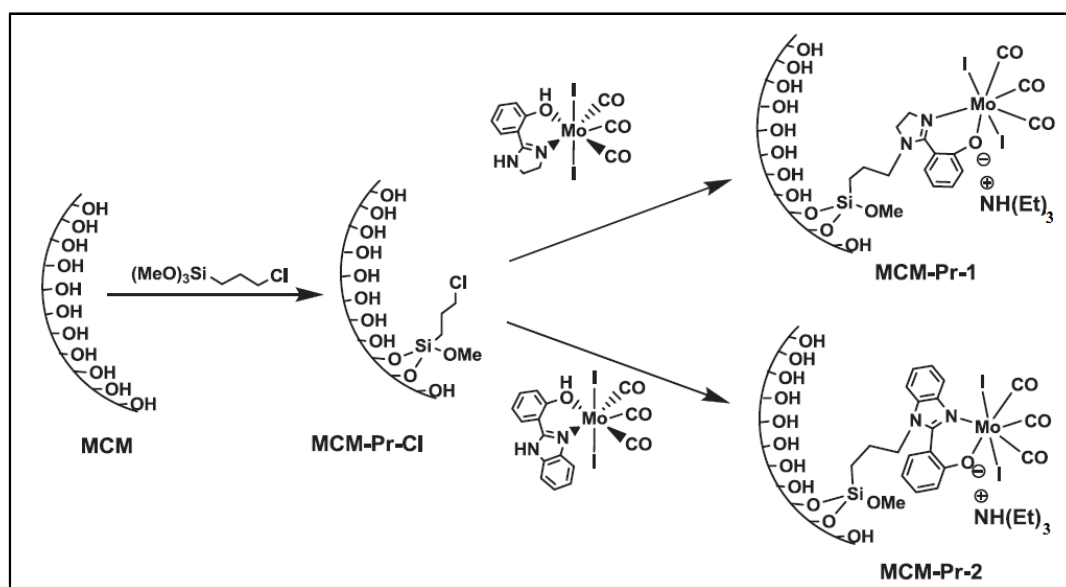


Figura 3.6: Esquema da funcionalização da MCM-41.^[22]

Por fim, a **Figura 3.7**, representa o processo de liberação controlada de ibuprofeno (IBU) utilizando material mesoporoso dopado com európio. Os autores realizaram teste de armazenamento e liberação de ibuprofeno (IBU) e eles observaram que a intensidade da luminescência variava de acordo com a quantidade liberada da droga, tornando a liberação do fármaco facilmente rastreada e monitorada pela mudança da intensidade da luminescência.^[23]

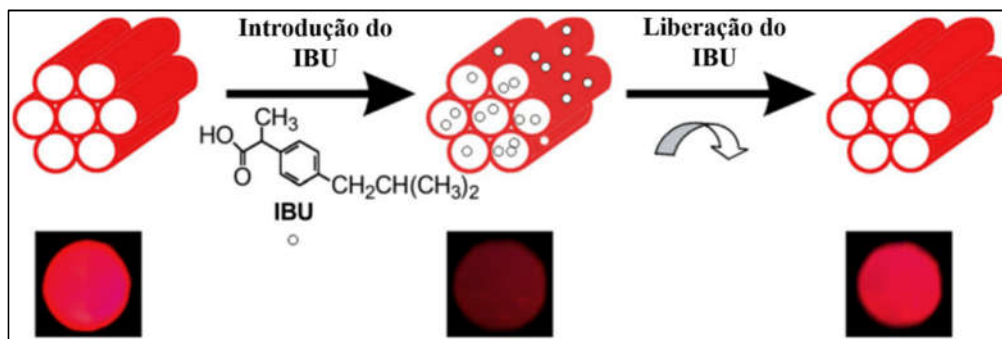


Figura 3.7: Esquema do processo de liberação de IBU utilizando MCM-41.^[23]

Alternativamente, a funcionalização após a calcinação, alguns pesquisadores tem utilizado o surfactante presente na MCM-41 (ou seja, o material sem calcinar) em aplicações nas quais uma superfície hidrofóbica seja importante, uma vez que, a funcionalização e/ou modificação da superfície da MCM-41, durante ou após a síntese, é um processo mais longo e de elevado custo.

Ghiaci *et al.*^[24] estudaram a influência do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA), presente na MCM-41, na capacidade de adsorção de benzeno, tolueno e fenol. Eles concluíram que a MCM-41 na presença do HDTMA apresentou maior capacidade de adsorção quando comparado as zeólitas modificadas com o mesmo surfactante, **Tabela 3.1.**^[24]

Tabela 3.1: Quantidade de adsorção máxima ($q_{\text{máx}}$) encontrada nos materiais MCM-41 e ZSM-5-31 ambos na presença do surfactante HDTMA

Contaminante	MCM-41 + HDTMA ZSM-5-31 + HDTMA	
	$q_{\text{máx}}$ (mg kg ⁻¹)	
Benzeno	112900	7742
Tolueno	145200	9332
Fenol	59350	7422

Várias amostras de MCM-41 foram sintetizadas controlando-se a remoção do surfactante (CTA⁺Br⁻) por meio de processos de extração. Em um dos trabalhos publicados foi demonstrado que a porosidade e os sítios catiônicos gerados pelo CTA⁺Br⁻ desempenham um papel importante no processo de adsorção de anilina. Os materiais que tiveram o surfactante parcialmente removido exibiram melhor desempenho de adsorção do que o material cujo surfactante foi completamente removido.^[25] Comportamento

semelhante foi observado para a remoção de fenol e *o*-clorofenol,^[26] de bisfenol A^[7] e de 17 α -etinilestradiol,^[7,27] que mostraram que a MCM-41 (com CTA⁺Br⁻) apresentou capacidade superior na remoção dos contaminantes do que a MCM-41 calcinada (sem CTA⁺Br⁻) devido à hidrofobicidade criada pelo surfactante.

Neste capítulo serão descritos os resultados obtidos para a sorção do hormônio 17 α -etinilestradiol e para o antibiótico amoxicilina utilizando-se a MCM-41 contendo CTA⁺Br⁻ (52% - M52CTA⁺). Estes estudos foram realizados com o objetivo de propor um mecanismo de sorção e investigar os fatores que podem afetá-lo como o tempo, pH e temperatura.

3.2.3 Processos de Adsorção

Em geral adsorção é a acúmulo de uma substância em uma interface que pode ser: gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, solução A-solução B. A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato e a superfície na qual o adsorvato se acumulou é designado de adsorvente.

O processo de adsorção pode ser definido como adsorção física ou química. A adsorção física baseia-se em interações fracas como, por exemplo, de van der Waals e é caracterizada por pequenas energias de adsorção (até 40 kJ mol⁻¹).^[28] A adsorção química é causada por interações eletrostáticas fortes, como forças iônicas, e é caracterizada por possuir grandes energias de adsorção (40 a 400 kJ mol⁻¹).^[29,30]

A quantidade de calor liberada por unidade de molécula adicionada à fase adsorvida, a temperatura constante, é definida como calor isostérico de adsorção (Q_{ST}).^[31]

O calor isostérico de adsorção é definido como a variação da energia que ocorre quando um número infinitesimal de moléculas são transferidos para o adsorvente, além disso, ele é definido como o valor negativo da entalpia, sob pressão constante, e pode ser calculado utilizando-se a **Equação 2.3** (Parte Experimental).^[32]

$$Q_{st} = RT^2 \left(\frac{d(\ln P)}{dT} \right)_q \quad \text{Equação 2.3}$$

O cálculo do calor isostérico pela **Equação 2.3** nos dá uma estimativa da soma de todos os calores envolvidos no processo de adsorção, dessorção do solvente, adsorção do solvato, etc. Processos com valores de Q_{ST} abaixo de 40 kJ mol⁻¹ são considerados do tipo fisissorção. Nesses processos, espera-se um decréscimo de Q_{ST} com o aumento da

quantidade sorvida,^[33,34] uma vez que, normalmente, os sítios de adsorção mais ativos são preenchidos prioritariamente.^[31]

O estudo do calor isostérico ajuda na caracterização e desenvolvimento de materiais e na otimização dos processos de adsorção.^[35] Vários trabalhos que visam o estudo do calor isostérico em processos de sorção em meio aquoso foram encontrados na literatura. Por exemplo, na adsorção de metais pesados, como Cd(II), Ni (II) e Zn (II), em soluções aquosas utilizando cinzas de casca de arroz foi realizado o estudo do calor isostérico e o resultado mostrou que o material possui uma superfície heterogênea com locais de sorção diferentes.^[35]

A sílica mesoporosa SBA-15 foi modificada com 3-aminopropil (AP), N-propil etilendiamina (DA) ou N-propil dietilenotriamina (TA). A capacidade de adsorção de CO₂ a pressões abaixo de 2 kPa está correlacionada com o número de centros nitrogenados de cada ligante. Os valores de Q_{st} correlacionam-se com a basicidade dos átomos de nitrogênio dos respectivos ligantes e sua disponibilidade estérica. Os ligantes AP e DA com nitrogênio mais básico apresentaram os maiores níveis de adsorção isostérica na cobertura zero ($Q_{st} = 72\text{kJ/mol}$), enquanto o ligante TA, com menor basicidade e disponibilidade estérica, apresentou menor valor de calor isostérico de adsorção ($Q_{st} = 40\text{kJ / mol}$). Este baixo valor mostra que, além da basicidade da amina, também o fator entrópico pode influenciar as diferenças nos aquecedores isostéricos de adsorção.^[36]

3.3 Parte Experimental

3.3.1 Síntese do Material M52CTA⁺

A uma suspensão de CTA⁺Br⁻, 3,94 g (364,45 g mol⁻¹, 10,8 mmol) em 108 mL de água deionizada, foi adicionada uma solução de NaOH (54,0 mL de uma solução aquosa 1 mol L⁻¹) a temperatura ambiente. A suspensão permaneceu sob agitação magnética vigorosa até a obtenção de uma solução límpida. A essa solução foi adicionado tetraetilortosilicato (TEOS) (20 mL, 90 mmol) gota a gota. Obteve-se uma emulsão que permaneceu sob agitação constante, a temperatura ambiente, durante 24 h. O sólido obtido foi separado por filtração a vácuo, lavado com água deionizada até condutividade inferior a 10 μS cm⁻¹ e seco em estufa por 12 h a 60 °C, obtendo-se o material denominado M52CTA⁺, onde M indica MCM-41, 52CTA⁺ o teor real de CTA⁺Br⁻ (sem o íon Br⁻) presente no material.^[2,27]

3.4 Resultados e Discussões

Em estudos anteriores foi avaliada a influência da razão molar CTA^+Br^- TEOS na síntese da MCM-41. O material que apresentou melhores características texturais e estruturais foi o M52 com 52% de CTA^+Br^- em sua estrutura.^[27,37]

Em seguida, serão discutidos os resultados inéditos do efeito do pH, tempo e temperatura no processo de sorção dos contaminantes.

3.4.1 Caracterizações do Material M52CTA⁺

No espectro de absorção na região do infravermelho, do material M52, observa-se bandas características do surfactante (3500-1500, 2920, 2840, 1474 e 722 cm^{-1}) e da sílica (3500, 960, 1080-1160, 810 e 460 cm^{-1}). Por meio da análise térmica, estimou-se a porcentagem de 52% de CTA^+Br^- no material sintetizado e pela diferença de temperatura de decomposição foi possível propor que esse está presente tanto no exterior como no interior dos poros do material.^[27,37] A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K mostrou que o material tem baixa área superficial (5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) devido à presença de CTA^+Br^- dentro dos poros. Pelo difratograma de raios X, observou-se os picos (100) característicos de células hexagonais, bem como os outros dois picos em (110) e (200), típicos para uma variedade de células hexagonais^[2,5] e por fim, pela microscopia eletrônica de transmissão (MET), pôde ser visto que houve formação de cavidades ordenadas cilindricamente características desses materiais.^[27,37]

3.4.2 Sorção de AMX e EE no Material M52CTA⁺

3.4.2.1 Efeito do pH

O estudo do efeito do pH na sorção dos contaminantes é importante, uma vez que esse parâmetro pode interferir na carga da superfície do sorvente, no grau de ionização do sorvato e na dissociação de grupos funcionais presentes no sorvente.^[7,38]

O efeito do pH sobre a sorção da AMX e do EE no material M52CTA⁺ foi investigado. A **Figura 3.8** apresenta a variação da sorção da amoxicilina, em mg g⁻¹, com o pH.

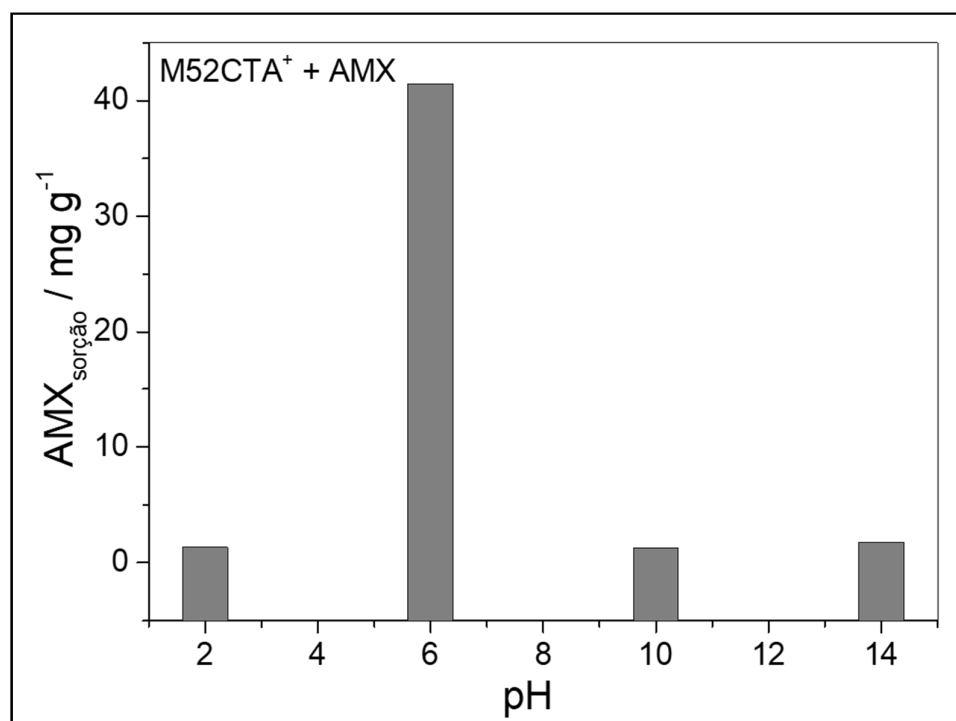


Figura 3.8: Efeito do pH na sorção de AMX (50 mg L⁻¹) pelo material M52CTA⁺ a temperatura ambiente.

Para a AMX, a maior capacidade de sorção pelo M52CTA⁺ ocorreu em pH 6,0 (41,4 mg_{AMX} g⁻¹). Nos demais valores de pH, a capacidade de sorção não foi significativa, 1,3; 1,2 e 1,8 mg_{AMX} g⁻¹ para pH 2,0; 10,0 e 14,0, respectivamente.

Esses resultados podem ser justificados considerando-se que em pH igual a 6, a molécula de amoxicilina é predominantemente neutra, como é mostrado nas **Figuras 3.9a** e **3.9b**.

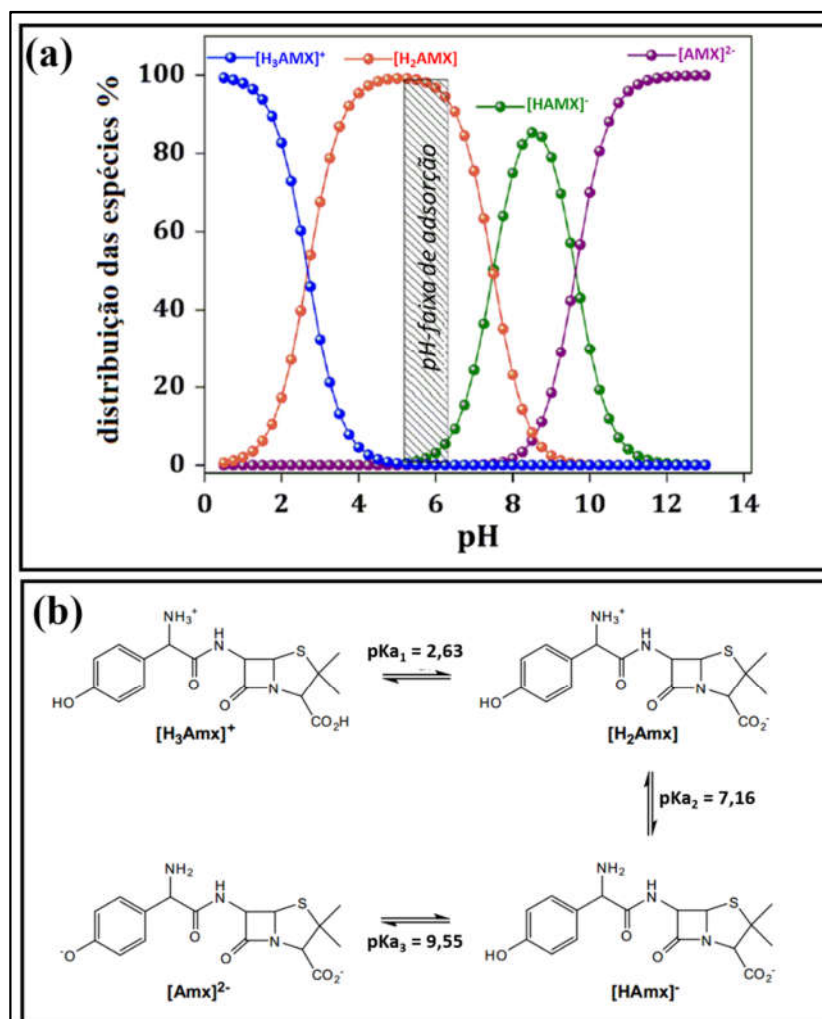


Figura 3.9: (a) Diagramas de especiação de moléculas de AMX (C_0 200 mg L⁻¹) em solução [39] e (b) Estruturas da AMX em diferentes valores de pH.

Pelo diagrama anterior (**Figura 3.9a**), verifica-se que em meio ácido (pH abaixo de 4), a maior parte das moléculas de AMX encontra-se protonada, ou seja, apresenta uma carga líquida positiva (**Figura 3.9b**) e, provavelmente, a sorção não ocorre devido a presença do CTA⁺ que é um surfactante catiônico, fazendo com que haja repulsão eletrostática entre a AMX e o sorvente. Já, em meio básico, (pH acima de 10), a carga líquida da amoxicilina é negativa e, novamente, a sorção é baixa. Isso pode ser justificado pela presença dos grupos silanóis, no sorvente, que se encontram desprotonados, ou seja, há uma densidade de carga negativa excessiva, ocorrendo novamente repulsão eletrostática entre a AMX e o sorvente.

A **Figura 3.10** apresenta a variação de sorção do hormônio 17 α -etinilestradiol com o pH no material M52CTA⁺. Verifica-se que a melhor sorção ocorreu em pH 10,0

(15,4 mg_{EE} g⁻¹). Em valores de pH iguais a 2,0; 6,0 e 14,0 a capacidade de sorção diminuiu para 6,6; 12,1 e 5,1 mg_{EE} g⁻¹, respectivamente.

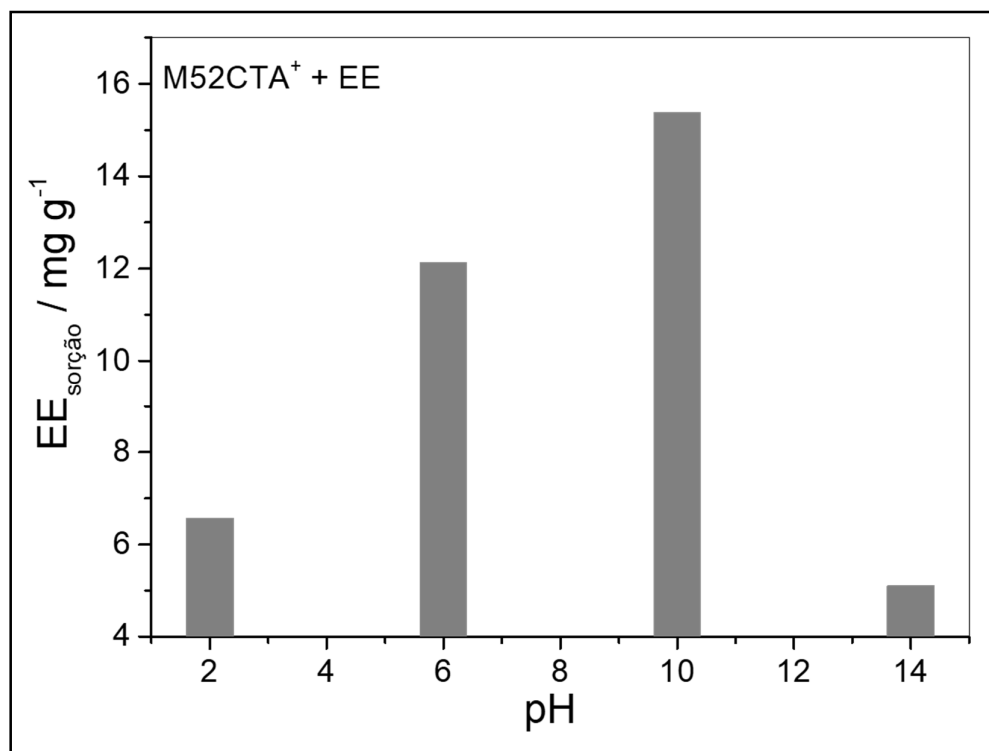


Figura 3.10: Efeito do pH na sorção de EE (20 mg L⁻¹) pelo material M52CTA⁺ a temperatura ambiente.

De forma análoga aos dados da variação de sorção da AMX com o pH, esses resultados também podem ser justificados pelo fato, de que nesses valores de pH, as moléculas de 17 α -etinilestradiol são predominantemente neutras (~70%), como é mostrado na **Figuras 3.11a** e **3.11b**. Pelo diagrama de distribuição das espécies do hormônio EE (**Figura 3.11a**), verifica-se que na faixa de valores de pH entre 1 – 9 as moléculas de EE encontram-se neutras, e que em pH acima de 12 as moléculas são essencialmente aniônicas.

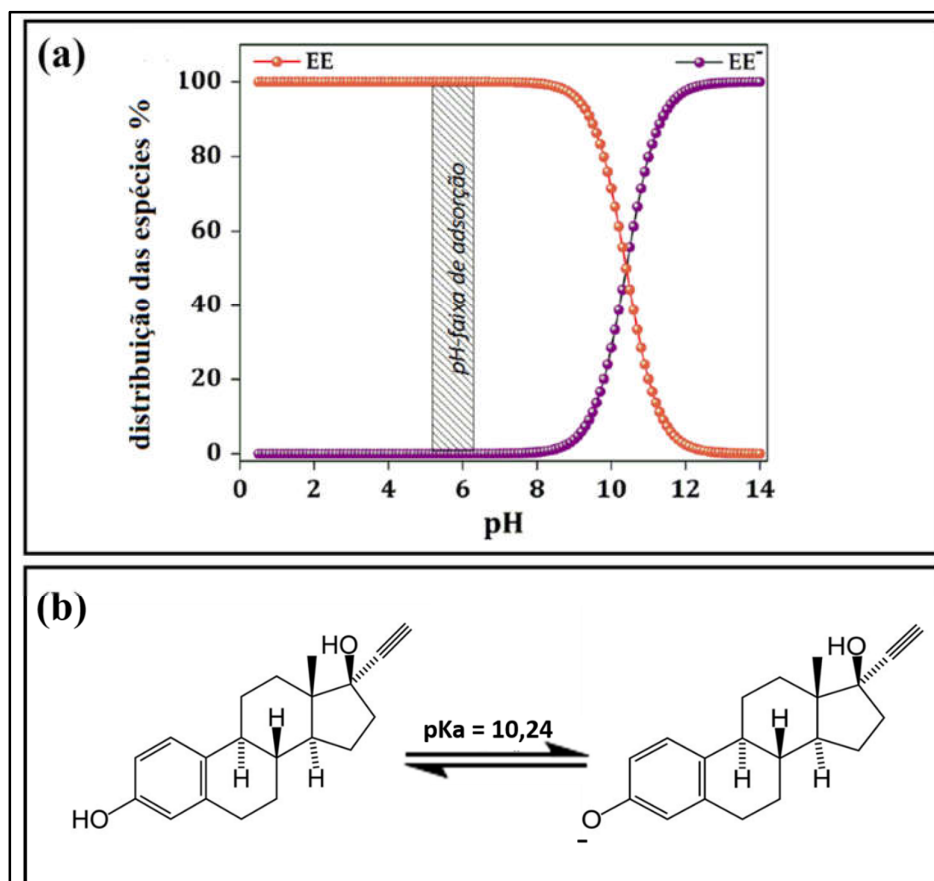


Figura 3.11: (a) Diagramas de especiação de moléculas de 17α -etinilestradiol (C_0 25 mg L⁻¹) em solução^[39] e (b) Estruturas do 17α -etinilestradiol em diferentes valores de pH.

A variação do pH além de alterar a estrutura dos contaminantes, pode modificar a carga superficial do material.^[7] Diante disso, é interessante conhecer como o material se comporta com a variação do pH. Liu e colaboradores,^[7] estudaram o potencial zeta da MCM-41 com o surfactante em sua estrutura. Eles concluíram que o material apresenta carga superficial positiva (~ 30 mV) e constante no intervalo $3 < \text{pH} < 10$. Acima de pH 10, a superfície do material continua positiva, porém, o valor do potencial diminui significativamente (~ 15 mV). Isso pode ser devido à carga negativa dos grupos Si-OH na superfície do material e das estruturas desprotonadas dos contaminantes (AMX⁻, AMX²⁻ e EE⁻), o que leva à repulsão entre a superfície do material e os contaminantes.^[7]

Diante dos resultados obtidos e da literatura, é possível estimar que a sorção dos contaminantes ocorre, principalmente, devido a atração entre sorvente/sorvato, sugerindo que a interação entre o sorvente e os contaminantes seja do tipo forças de dispersão (entre o surfactante e os contaminantes) e ligações de hidrogênio (entre os contaminantes e os grupos silanóis da superfície) Adicionalmente, observa-se que na sorção do hormônio não houve diferença significativa em pH 6 (12 mg g⁻¹) e 10 (15 mg g⁻¹) e que a capacidade de

sorção do EE do material é inferior a sorção da AMX (41 mg g^{-1}), a qual foi bastante influenciada pela variação do pH.

3.4.2.2 Estudo Cinético

As Figuras 3.12a e 3.12b apresentam as curvas de cinética de sorção do antibiótico AMX e do hormônio EE pelo material M52CTA⁺.

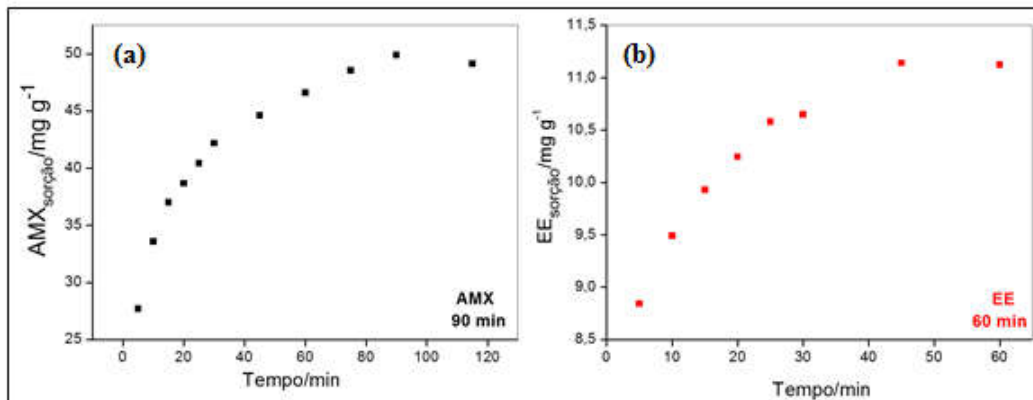


Figura 3.12: Curvas de cinética de sorção pelo material M52CTA⁺, obtidas em pH 6 e temperatura ambiente (a) AMX (100 mg L^{-1}) e (b) EE (20 mg L^{-1}).

Verifica-se que para que seja atingido o equilíbrio de sorção pelo sorvente, são necessários 90 e 60 min para AMX e EE, respectivamente. Comparando-se esses dados com os valores da literatura, observa-se que o material M52CTA⁺ atinge o equilíbrio em um tempo relativamente baixo. Em um estudo que usa cinza de casca de amêndoas na adsorção de AMX, é necessário um tempo de 400 min para que o equilíbrio de sorção seja alcançado.^[40] Su e colaboradores,^[41] avaliaram que 120 min é o tempo necessário para que o equilíbrio na adsorção de EE seja alcançado, utilizando SiO₂/nanotubos de carbono ou Al₂O₃/nanotubos de carbono.^[41] Pode-se propor que o material M52CTA⁺ atinge o equilíbrio de sorção mais rapidamente, em relação aos dados da literatura, devido à presença de mesoporos nesse sólido, que facilita a difusão dos contaminantes para as cavidades do material.^[27]

Normalmente, nos estudos cinéticos de adsorção, compara-se o coeficiente de correlação dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (**Equações 3.1 e 3.2**), e o que melhor se ajustar aos dados experimentais e apresentar maior coeficiente de determinação (R^2), é considerado o melhor para aquele processo.^[42-44]

$$\ln(q_{m\acute{a}x,cal} - q_t) = \ln(q_{m\acute{a}x,cal}) - k_1 t \quad \text{Equa\c{c}\~{o} 3.1}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{m\acute{a}x,cal}^2} + \frac{t}{q_{m\acute{a}x,cal}} \quad \text{Equa\c{c}\~{o} 3.2}$$

Outro modelo utilizado para estudar a taxa de adsor\c{c}\~{o} de primeira e segunda ordem \c{e} o modelo de cin\c{e}tica de Langmuir. Esse modelo correlaciona a raz\~{a}o k_1/k_2 com a fra\c{c}\~{o} de cobrimento (θ_e), **Equa\c{c}\~{o}es 3.3 e 3.4**.^[44]

$$\theta_e = \frac{K_L(q_{m\acute{a}x}X + C_0) + 1 - \sqrt{K_L^2(C_0 - q_{m\acute{a}x}X)^2 + 2K_L(C_0 + q_{m\acute{a}x}X) + 1}}{2K_L q_{m\acute{a}x}X} \quad \text{Equa\c{c}\~{o} 3.3}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\sqrt{K_L^2(C_0 - q_{m\acute{a}x}X)^2 + 2K_L(C_0 + q_{m\acute{a}x}X) + 1}}{K_L q_{m\acute{a}x}X} \quad \text{Equa\c{c}\~{o} 3.4}$$

Sendo que:^[44,45]

$q_{m\acute{a}x, cal}$ (mg g⁻¹) \c{e} a quantidade m\acute{a}xima adsorvida te\~{o}rica (durante a cin\c{e}tica),

q_t (mg g⁻¹) \c{e} a quantidade adsorvida no tempo t (min),

k_1 (min⁻¹) e k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) s\~{a}o as constantes das taxas dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente,

θ_e \c{e} a propor\c{c}\~{a}o da superf\i{}cie ocupada pelo soluto em equil\i{}brio,

$q_{m\acute{a}x}$ \c{e} a quantidade m\acute{a}xima adsorvida, determinada por Langmuir (mg g⁻¹),

C_0 \c{e} a concentra\c{c}\~{a}o de adsorvato em solu\c{c}\~{a}o no tempo zero (mg L⁻¹),

X \c{e} a quantidade de adsorvente (mg).

Neste trabalho, foram utilizadas ambas metodologias para explicar a cin\c{e}tica de sor\c{c}\~{a}o de AMX e EE no material M52CTA⁺. Adicionalmente, foi feito o teste do qui-quadrado n\~{a}o linear, χ^2 , que \c{e} uma ferramenta \u00fatil que compara os dados experimentais e te\~{o}ricos. Um pequeno valor de χ^2 indica semelhan\c{c}as entre os dados te\~{o}ricos (q_{cal}) e experimentais (q_{exp}), enquanto um elevado valor de χ^2 representa grande varia\c{c}\~{a}o dos dados experimentais, **Equa\c{c}\~{o} 3.5**.^[46]

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{cal}} \quad \text{Equa\c{c}\~{o} 3.5}$$

As **Figuras 3.13a e 3.13b** e **Tabela 3.2**, apresentam os dados de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, ajustados para os dados experimentais.

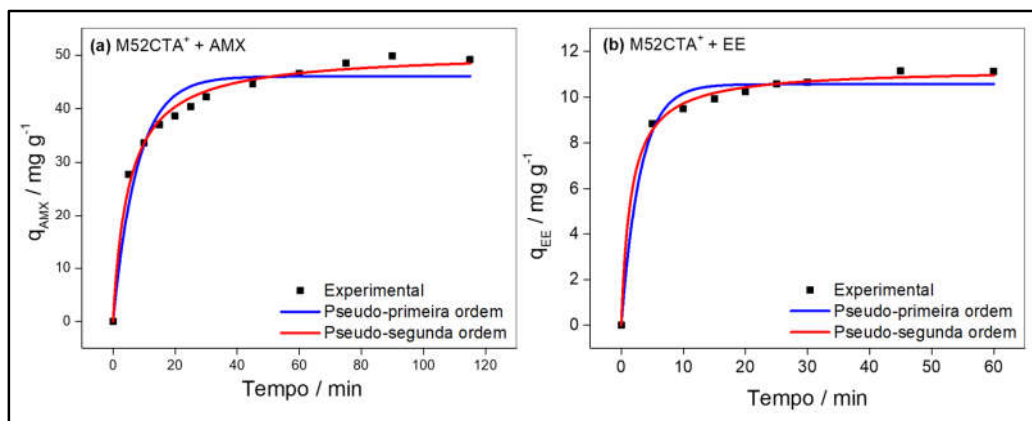


Figura 3.13: Curvas cinéticas de sorção para o material M52CTA⁺ (a) AMX (100 mg L⁻¹) e (b) EE (20 mg L⁻¹) obtidas a temperatura ambiente e curvas de ajustes dos dados pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Tabela 3.2: Valores de parâmetros da cinética de sorção do material M52CTA⁺ com os contaminantes AMX e EE ajustados pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e cinética de Langmuir.

Material	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Cinética de Langmuir
M52CTA ⁺ + AMX	$q_{\text{máx, cal}} = 46,04 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $k_1 = 0,128 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9418$ $\chi^2 = 11,03$	$q_{\text{máx, cal}} = 50,58 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $k_2 = 0,0038 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,989$ $\chi^2 = 2,07$	$k_1/k_2 = 0,11$ $\theta_e = 0,177$
M52CTA ⁺ + EE	$q_{\text{máx, cal}} = 10,56 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $k_1 = 0,327 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,981$ $\chi^2 = 0,231$	$q_{\text{máx, cal}} = 11,24 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $k_2 = 0,0569 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,996$ $\chi^2 = 0,047$	$k_1/k_2 = 1,46$ $\theta_e = 0,099$

Pode-se observar que o modelo de pseudo-segunda ordem ajusta-se melhor aos dados experimentais, sugerindo que o processo de sorção da AMX ($q_{\text{máx,exp}} = 49,8$ e $q_{\text{máx,cal}} = 50,58 \text{ mg g}^{-1}$) e EE ($q_{\text{máx,exp}} = 11,11$ e $q_{\text{máx,cal}} = 11,24 \text{ mg g}^{-1}$) no material M52CTA⁺ ocorre seguindo esse modelo. Quando um processo de adsorção segue o modelo de pseudo-segundo ordem, infere-se que a adsorção no material é afetada, principalmente, pela disponibilidade de locais de adsorção ativos no adsorvente em vez da concentração do adsorvante em solução.^[43,47,48] Desta maneira, podemos dizer, que como a cinética do material obtido, se ajusta melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem,

significa que o CTA⁺ tem participação significativa na sorção dos contaminantes, uma vez que, esse modelo sugere que os sítios ativos aonde ocorrem a sorção são de grande importância.

Os resultados obtidos pelo modelo cinético de Langmuir mostraram que o material M52CTA⁺ apresenta cinética de pseudo-primeira ordem para a sorção de EE, uma vez que $k_1/k_2 > \theta_e$, isto é, a adsorção é limitada pela concentração do contaminante. Por outro lado, a sorção de AMX pelo material M52CTA⁺ é governada pelo modelo de pseudo-segunda ordem ($k_1/k_2 < \theta_e$), como sugerido pela comparação dos valores de R^2 .^[48]

Neste caso, o processo de sorção do AMX e EE pelo M52CTA⁺ não segue um modelo clássico de adsorção, sugerindo que, esses processos estejam sendo governados por outros fatores, além dos normalmente estudados como concentração e número de sítios ativos no adsorvente. Provavelmente, dentro dos canais hidrofóbicos do M52CTA⁺, a presença de solvente (água) é menor, devido ao efeito hidrofóbico, aonde a fraca interação de hidrocarbonetos, ou porções de hidrocarbonetos, com água, faz com que o hidrocarboneto previra um ambiente livre de água^[49] e a sorção ocorre em uma fase não aquosa dentro do material que altera as forças de interação entre o adsorvente, o que, neste caso, favorece a sorção.

3.4.2.3 *Isotermas de Adsorção*

As **Figuras 3.14a e 3.14b** e a **Tabela 3.3** mostram os ajustes para os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich nos processos de sorção de AMX e EE, respectivamente, no material M52CTA⁺. O modelo de Langmuir é baseado na suposição de que a adsorção máxima ocorre quando uma monocamada saturada de moléculas de soluto está presente na superfície do material e que esta superfície é homogênea.^[50,51] Já o modelo de isoterma de Freundlich se aplica à adsorção em superfícies heterogêneas e o processo de adsorção se dá em multicamadas, portanto não há saturação.^[50,52]

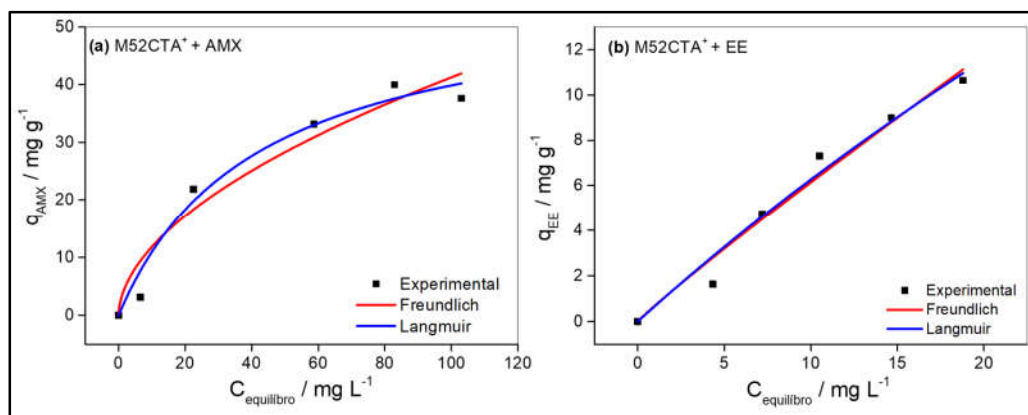


Figura 3.14: Curvas de ajuste dos modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir para sorção de (a) AMX e (b) EE.

Tabela 3.3: Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes da isoterma de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais de sorção de AMX e EE pelo material M52CTA⁺ (28 °C).

Material	Langmuir	Freundlich
M52CTA ⁺ + AMX	$q_{\text{máx,cal}} = 56,6 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $K_L = 0,023 \text{ L mg}^{-1}$ $R^2 = 0,9694$ $\chi^2 = 9,36$	$n = 1,837$ $K_F = 3,36 \text{ g}^{-1}$ $R^2 = 0,9324$ $\chi^2 = 20,69$
M52CTA ⁺ + EE	$q_{\text{máx,cal}} = 74 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $K_L = 0,0092 \text{ L mg}^{-1}$ $R^2 = 0,9686$ $\chi^2 = 0,55$	$n = 1,060$ $K_F = 0,70 \text{ g}^{-1}$ $R^2 = 0,9692$ $\chi^2 = 0,611$

Nota-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais para sorção de AMX é o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9694$, $\chi^2 = 9,36$), **Tabela 3.3**. Já quando o sorvente é o hormônio EE, o modelo que melhor se adequa é o de Freundlich ($R^2 = 0,9692$, $\chi^2 = 0,611$). As isotermas podem ser classificadas de acordo com sua inclinação inicial.^[53] A isoterma de sorção do antibiótico no material M52CTA⁺ pode ser classificada como do tipo L, que considera que nesse caso há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração de contaminante aumenta.^[53]

No caso do hormônio, mesmo os valores de R^2 sendo próximos, acredita-se que o modelo de Langmuir não se adequa aos dados experimentais, pois o valor da quantidade máxima adsorvida ($q_{\text{máx,cal}} = 74 \text{ mg g}^{-1}$) está muito distante do experimental

($q_{\text{máx,exp}} = 10,64 \text{ mg g}^{-1}$). Ressalta-se que valores de $n > 1,0$ sugerem que a remoção do contaminante, ocorre *via* um processo físico, como já previsto e discutido anteriormente (efeito do pH) que sugere que a sorção ocorra por um processo de atração entre o material e o hormônio por meio de forças de van der Waals.^[50,54]

A diferença entre os ajustes experimentais e teóricos quando se adsorve AMX e EE podem ser explicados pelo grau de saturação das isotermas. Na isoterma de sorção do EE, **Figura 3.14b**, não se obteve a saturação do material. Diante disso o modelo que melhor ajusta os dados obtidos é o de Freundlich, que considera a formação de multicamadas. No entanto, é importante destacar que mesmo que o fator de correlação sugere que o melhor modelo para a sorção de EE no material M52CTA⁺ seja o de Freundlich ($R^2 = 0,9692$) não se pode propor que esse realmente seja o modelo de adsorção do EE, visto que a saturação do material não foi observada, o que impede a aplicação do modelo de Langmuir.^[55]

3.4.2.4 Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura foi avaliado realizando a sorção de AMX e EE em diferentes temperaturas, 10, 28 e 40 °C, **Figuras 3.15a e 3.15b**. Para cada contaminante, foi escolhido o valor de pH em que o material M52CTA⁺ apresentou a maior capacidade de sorção, ou seja, pH 6 para a amoxicilina e pH 10 para o 17 α -etinilestradiol.

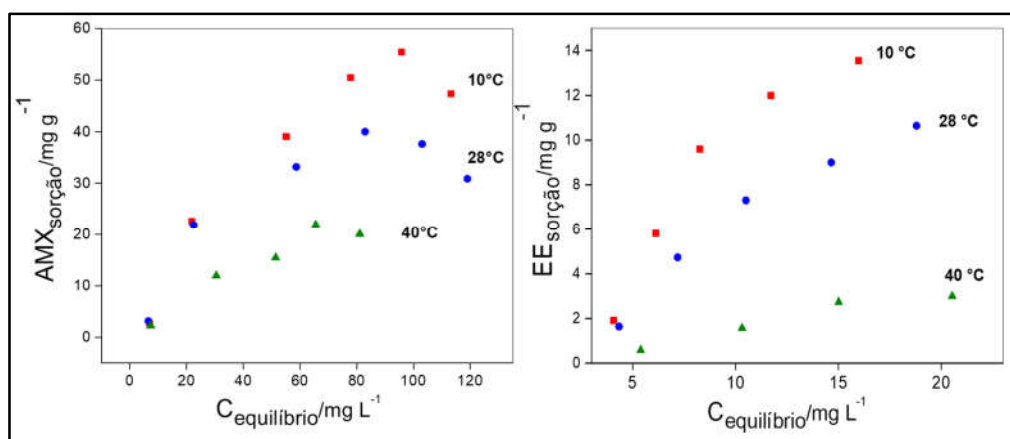


Figura 3.15: Isotermas de sorção para (a) AMX e (b) EE, para o material M52CTA⁺ em diferentes temperaturas (10, 28 e 40 °C) e pH 6 e 10, respectivamente.

Pelas isotermas de sorção em diferentes temperaturas, é possível notar uma forte dependência da capacidade de sorção com o aumento da temperatura, para a AMX a

capacidade máxima sorvida a 10, 28 e 40 °C diminui de 55, 40 e 21 mg_{AMX} g⁻¹, e para o EE a 10, 28 e 40 °C diminui de 12, 9 e 3 mg_{EE} g⁻¹, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com o que ocorre nos processos de adsorção física, que é um processo exotérmico, desfavorecido a altas temperaturas.^[31]

Para propor um mecanismo de sorção dos contaminantes AMX e EE pelo material M52CTA⁺, foram analisadas as tendências do gráfico de van't Hoff, (**Equação 3.6**, **Figuras 3.16a** e **3.16b**) que relaciona o logaritmo natural da concentração de contaminante no equilíbrio, ln(C_{equilíbrio}), com o inverso da temperatura, 1/T (K⁻¹), e no qual q é a quantidade adsorvida. A variação da inclinação das retas sugere como o calor de sorção varia no intervalo de temperatura estudado e a não linearidade das retas indica, qualitativamente, que o calor de sorção não é constante neste intervalo.

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + C \quad \text{Equação 3.6}$$

Sendo que:^[56]

K é a constante de equilíbrio,

ΔH é a variação da entalpia (kJ mol⁻¹),

R é a constante universal dos gases (8,314462 J K⁻¹ mol⁻¹),

T é a temperatura (K),

C é uma constante.

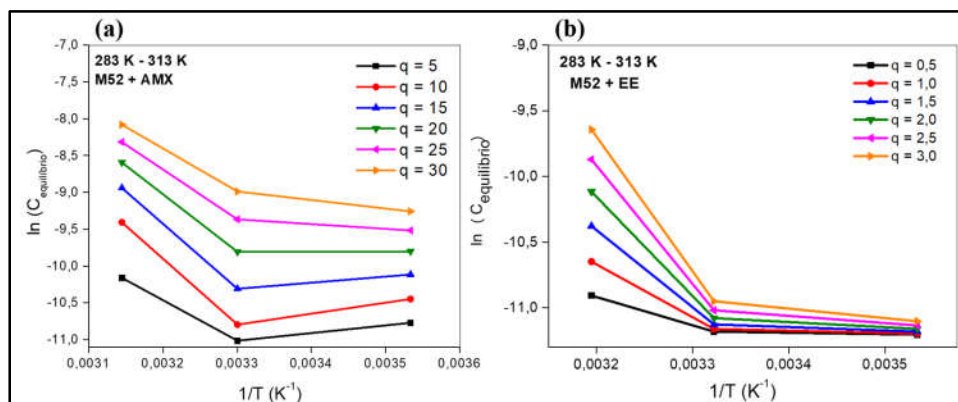


Figura 3.16: Gráficos de van't Hoff para sorção de (a) AMX e (b) EE pelo material M52CTA⁺.

Considerando-se que a determinação do calor isotérico de sorção (Q_{ST}) ajuda na caracterização e desenvolvimento de materiais e na otimização dos processos de sorção, foi feito o estudo da variação do Q_{ST} com a quantidade sorvida (q) para a sorção de AMX

e de EE, Construiu-se um gráfico Q_{ST} vs q , para cada contaminante, utilizando-se os dados obtidos dos gráficos de van't Hoff (inclinação da reta, para cada valor de quantidade adsorvida) e a **Equação 2.3 (Parte Experimental)**, (**Figuras 3.17 e 3.18**).

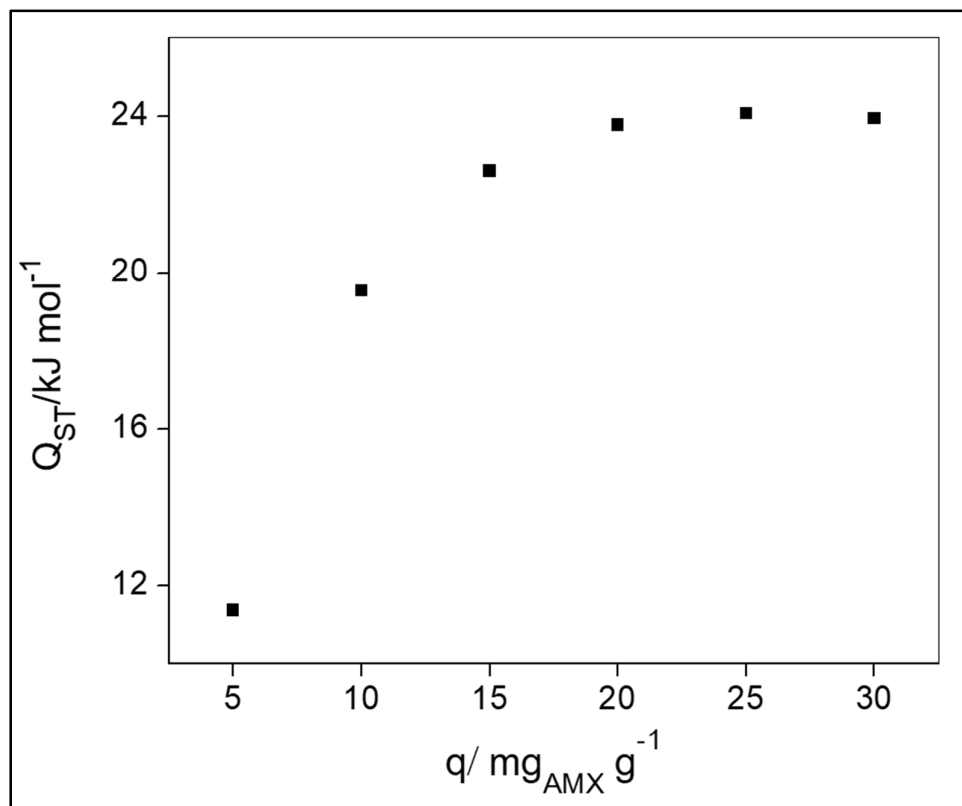


Figura 3.17: Calor isostérico de sorção de AMX para o material M52CTA⁺, obtido nas temperaturas de 10, 28 e 40 °C em pH 6.

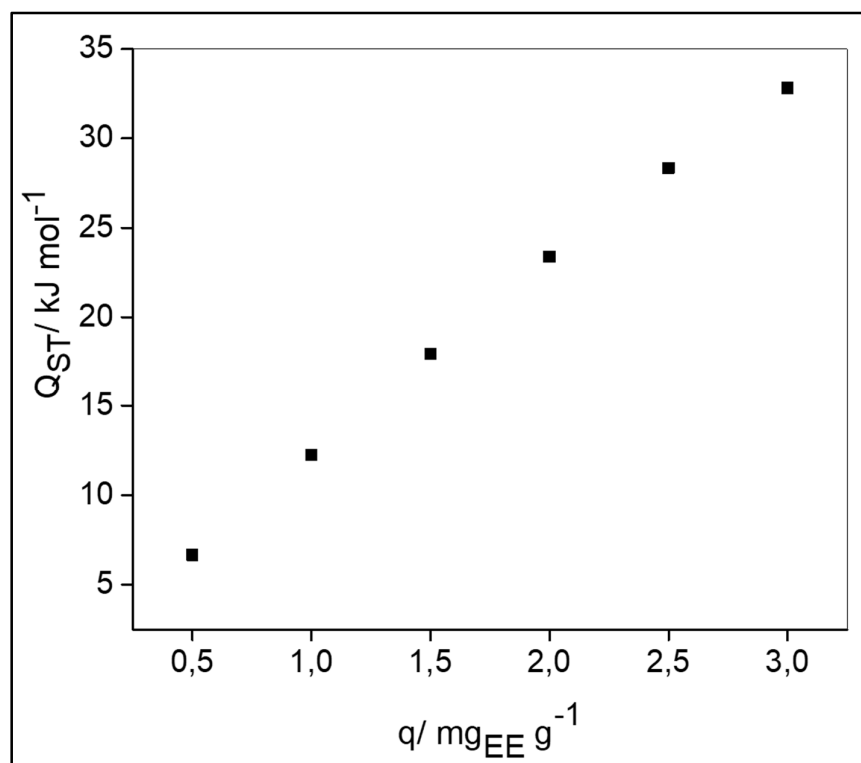


Figura 3.18: Calor isostérico de sorção de EE para o material M52CTA⁺, obtido nas temperaturas de 10, 28 e 40 °C em pH 10.

Verifica-se que na sorção de AMX e EE pelo material M52CTA⁺ há um aumento no valor de Q_{ST} com o aumento da quantidade do contaminante sorvido, o que sugere que a sorção da segunda molécula de contaminante é mais favorável do que a primeira.^[31] Diante desses resultados, acredita-se que a sorção da primeira molécula de contaminante, remova a organização das micelas dentro dos tubos da MCM-41, favorecendo a sorção das outras moléculas seguintes de contaminante, **Figura 3.19**.

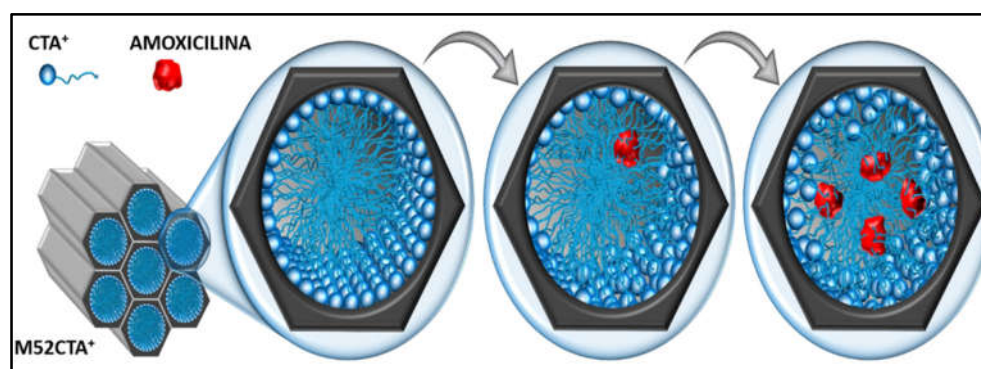


Figura 3.19: Esquema da sorção dos contaminantes nos tubos da MCM-41 preenchidos com micelas de CTA⁺Br⁻.

Considerando-se a capacidade de sorção do material de M52CTA⁺ (12 mg_{EE} g⁻¹ e 40 mg_{AMX} g⁻¹), a sua baixa área específica, 5 m² g⁻¹,^[27] e o comportamento do calor isostérico, é possível sugerir que as moléculas de AMX e EE são sorvidas principalmente dentro dos tubos da MCM-41 cheios de micelas de CTA⁺.

É importante destacar que os dados de capacidade de sorção máxima de AMX pelo material M52CTA⁺, a 28 °C, que foi de aproximadamente 40 mg_{AMX} g⁻¹, é superior aos encontrados na literatura, por exemplo, a adsorção de amoxicilina em nanotubos de carbono magnéticos de paredes múltiplas foi de 23,44 mg g⁻¹ e a capacidade de adsorção de amoxicilina em cinzas de casca de amêndoa foi de 3,2 mg g⁻¹.^[40] Pinto e colaboradores,^[55] avaliaram a adsorção de antibióticos β-lactâmicos utilizando lama vermelha tratada como adsorvente. Os materiais apresentaram capacidade de adsorção, para amoxicilina, cefalexina e ceftriaxona, entre 21 – 29 mg g⁻¹.

Comparando-se os resultados obtidos para remoção de EE utilizando como sorvente o material M52CTA⁺, 12,0 mg_{EE} g⁻¹ (pH 10), verifica-se que o valor obtido também é mais elevado do que os resultados obtidos com outros materiais de áreas superficiais semelhantes, tais como, carvão ativado, obtido a partir de pó de café (0,007 mg g⁻¹)^[58] e coluna de adsorção utilizando como adsorvente um carvão ativado preparado a partir da pirólise da mistura de pó de café, serragem de eucalipto, hidróxido de cálcio e óleo de soja (7,8 mg g⁻¹).^[59]

3.4.2.5 Comparação com o Carvão Ativado

Para comprovar que o mecanismo de sorção dos contaminantes pelo material M52CTA⁺ é diferente do proposto para outros materiais, estudou-se a sorção de AMX em carvão ativado comercial (Sulfal Brasil, área superficial de 980 m² g⁻¹). O carvão ativado (CA) é conhecido na literatura como um bom adsorvente de contaminantes e, na maioria dos casos, o processo que ocorre no mesmo é de adsorção física.^[60] O estudo foi realizado utilizando apenas o antibiótico porque esse contaminante permite trabalhar com concentrações maiores, possibilitando a saturação do material com o mesmo.

A **Figura 3.20** e a **Tabela 3.4**, mostram os dados da cinética de sorção da AMX no CA.

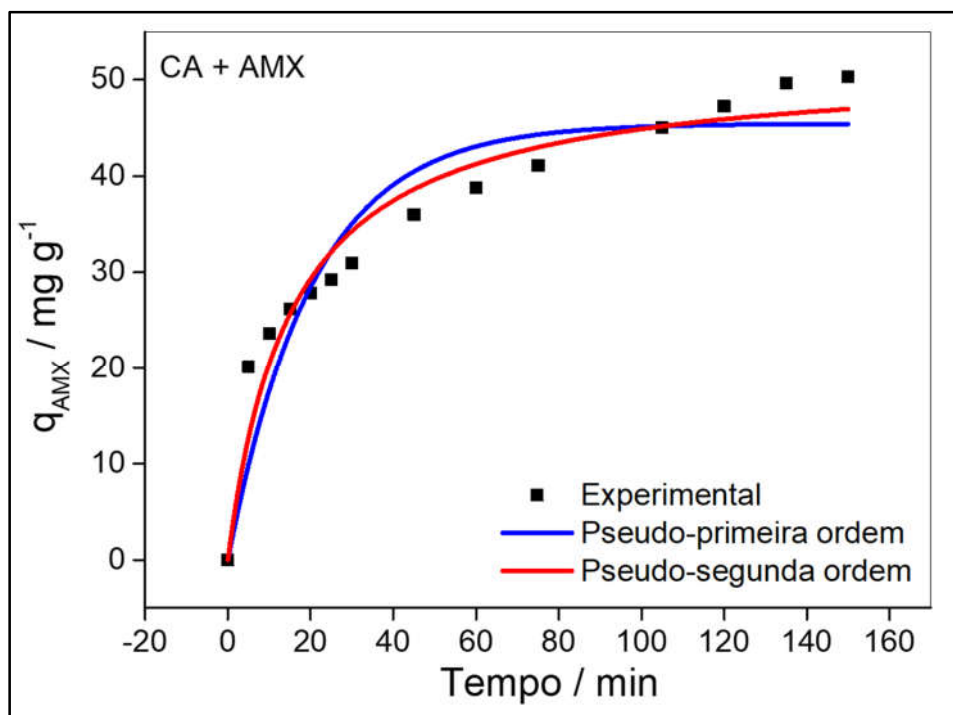


Figura 3.20: Curva cinética de sorção para AMX (100 mg L^{-1}) no carvão ativado obtido a temperatura ambiente e curvas de ajustes pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Tabela 3.4: Valores de parâmetros da cinética de adsorção de amoxicilina em carvão ativado.

Material	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Cinética de Langmuir
CA+ AMX	$q_{\text{máx,cal}} = 45,44 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $k_1 = 0,049 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,883$ $\chi^2 = 22,20$	$q_{\text{máx,cal}} = 51,74 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $k_2 = 0,0012 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,945$ $\chi^2 = 10,49$	$k_1/k_2 = 1,77$ $\theta_e = 0,059$

Comparando o fator de correlação dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, verifica-se que a cinética de adsorção de amoxicilina no carvão ativado é de pseudo-segunda ordem, ou seja, a adsorção é afetada principalmente pela disponibilidade dos sítios ativos presente no carvão ativado, igual ao material M52CTA⁺.^[43,47,48]

A **Figura 3.21** apresenta a isoterma de adsorção de AMX no CA em diferentes temperaturas (10 e 30 °C), e a **Figura 3.22** e a **Tabela 3.5** representam os ajustes para os modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir para adsorção de amoxicilina a 30 °C.

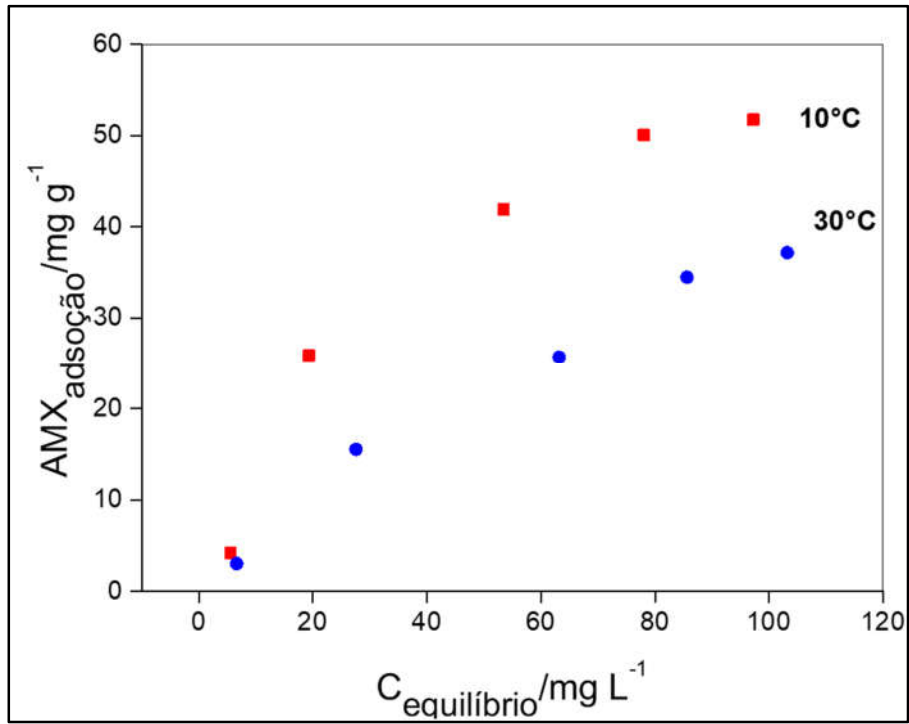


Figura 3.21: Isotermas de adsorção para AMX no CA em diferentes temperaturas e em pH 6.

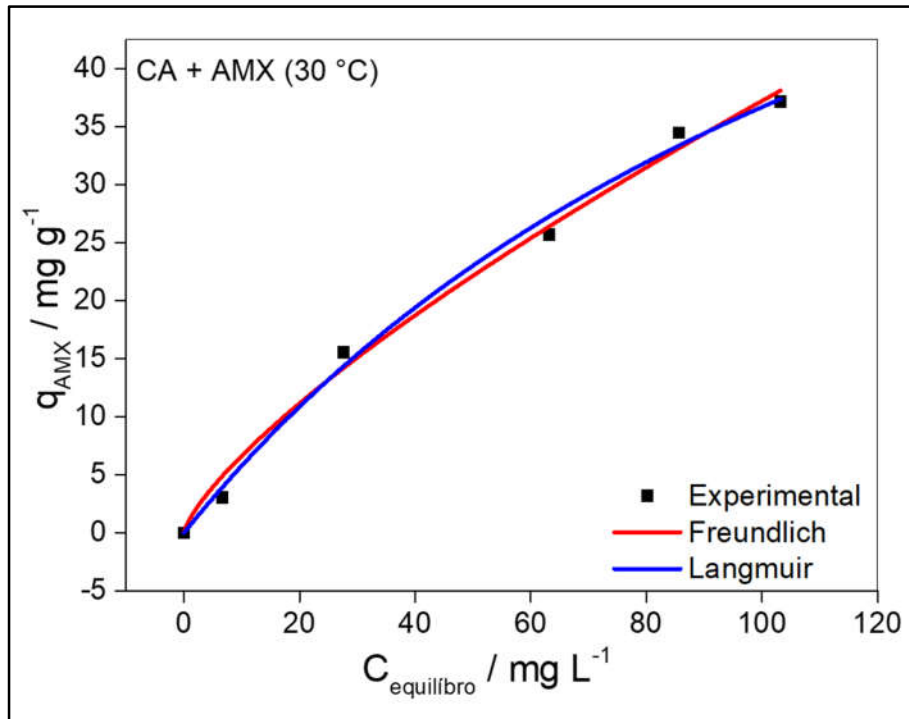


Figura 3.22: Curvas de ajuste dos modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir para adsorção de amoxicilina no carvão ativado.

Pela **Figura 3.22** e pelos valores da **Tabela 3.5**, verifica-se que o modelo que melhor ajusta ao processo de adsorção do antibiótico no carvão ativado é o de Freundlich, que considera que a adsorção ocorre em multicamadas.^[54]

Tabela 3.5: Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes da isoterma de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais de adsorção de AMX pelo carvão ativado (30 °C)

Material	Langmuir	Freundlich
CA + AMX	$q_{\text{máx,cal}} = 90,38 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$	$n = 1,334$
	$K_L = 0,0068 \text{ L mg}^{-1}$	$K_F = 1,18$
	$R^2 = 0,994$	$R^2 = 0,9915$
	$\chi^2 = 1,48$	$\chi^2 = 2,09$

Verifica-se que o carvão ativado apresentou uma capacidade máxima de adsorção experimental de aproximadamente $50 \text{ mg}_{\text{AMX}} \text{ g}^{-1}$ e $34 \text{ mg}_{\text{AMX}} \text{ g}^{-1}$ nas temperaturas de 10 e 30 °C, respectivamente. Comparando os dados de capacidade máxima de sorção experimentais de AMX pelo material M52CTA⁺, com os dados do CA, verifica-se que o primeiro material apresenta maior capacidade de remoção de AMX (55 e $40 \text{ mg}_{\text{AMX}} \text{ g}^{-1}$, em 10 e 28 °C, respectivamente).

Da mesma forma que anteriormente, calculou-se os valores de Q_{ST} , em função da quantidade adsorvida de AMX no CA, **Figura 3.23**.

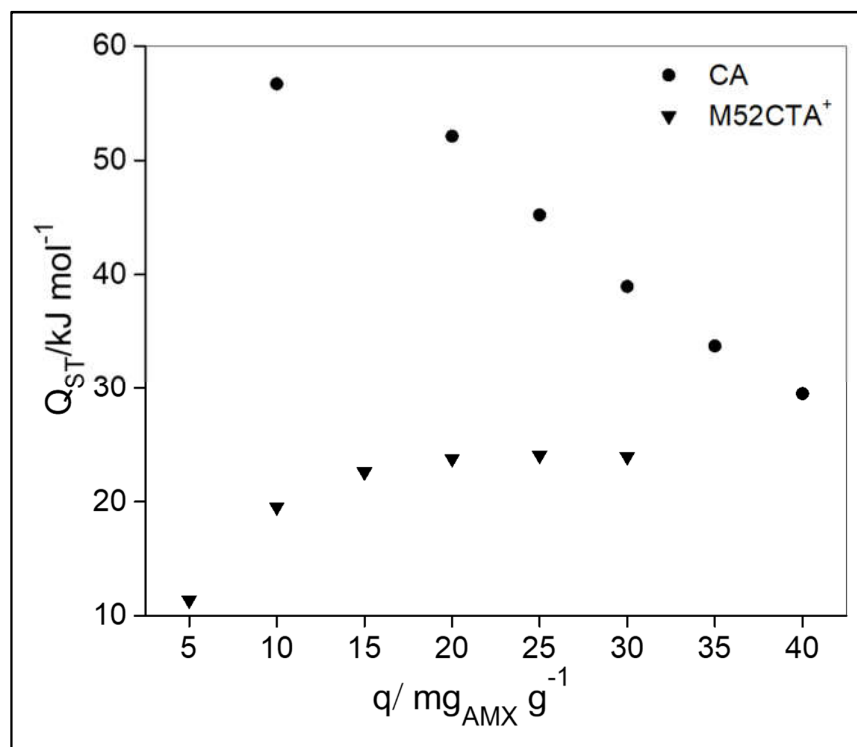


Figura 3.23: Calor isostérico de sorção de AMX para o CA e para o M52CTA⁺.

O valor do Q_{ST} estimado, quando um número infinitesimal de moléculas de AMX é transferido para o CA, foi de $56,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ que é superior ao sistema discutido anteriormente (M52CTA⁺, 11 kJ mol^{-1}). Esse resultado sugere que as interações envolvidas na sorção de AMX pelo M52CTA⁺ são mais fracas do que as interações existentes na sorção de AMX pelo CA. Além disso, a variação do Q_{ST} com o número de moléculas adsorvidas no CA diminui, sugerindo que os sítios ativos são preenchidos primeiramente.^[31] Esses resultados sugerem que o mecanismo de sorção de AMX pelo material M52CTA⁺ e pelo CA são diferentes, ou seja, no material M52CTA⁺ ocorre a sorção do contaminante entre as micelas de CTA⁺Br⁻, sendo esse processo favorecido após a sorção da primeira molécula, pois há a quebra da organização das estruturas micelares dentro dos tubos da MCM-41, gerando mais espaços para que outras moléculas de contaminante possam ser sorvidas. No CA o mecanismo ocorre por adsorção onde há a adesão do contaminante na superfície do material, **Figura 3.24**.

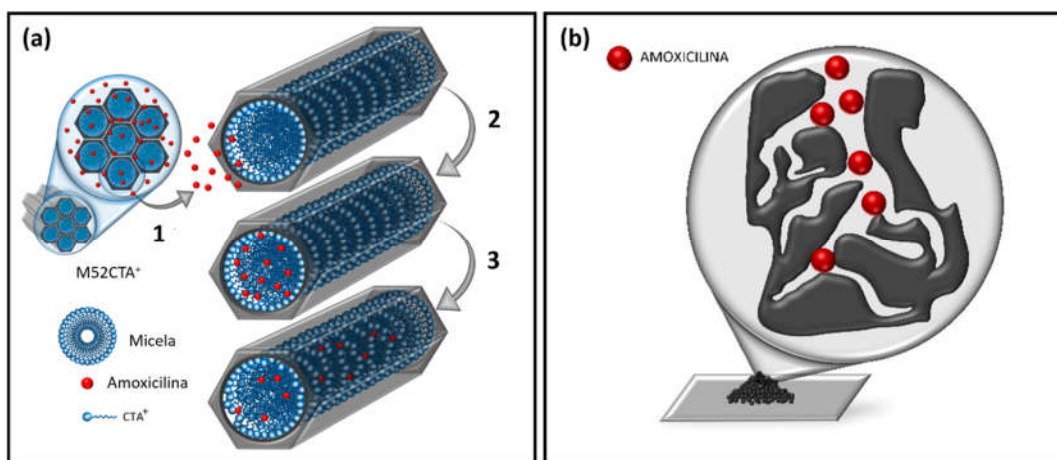


Figura 3.24: Proposta de mecanismo de sorção do antibiótico amoxicilina pelos materiais (a) M52CTA⁺ e (b) Carvão ativado.

3.4.2.6 Estudo por Espectroscopia de Vida-média de Póstron

Medidas de espectroscopia de vida-média de pósitrons (EVMP) foram feitas nos sistemas M52CTA⁺ e M52CTA⁺ + AMX (M52CTA⁺ após sorção de AMX). Os parâmetros de aniquilação (τ_3 e I_3) e os volumes livres obtidos estão apresentados na **Tabela 3.6**. Ressalta-se que os dados de espectroscopia de vida-média de pósitron obtidos para o material M52CTA⁺ e o hormônio 17 α -etinilestradiol, já foram discutidos em trabalhos anteriores e encontram-se publicados.^[27,37]

Tabela 3.6: Parâmetros de EVMP (vidas médias, τ_3 , intensidades, I_3) e volumes livres (V) do CTA⁺Br⁻. Espectros obtidos a (295 ± 1) K, análises com três componentes, τ_1 fixado em 0,120 ns.

Amostra	τ_3 / ns	I_3 / %	V/Å ³
Amoxicilina	1,76 ± 0,07	15,2 ± 0,7	75,158
CTA ⁺ Br ⁻	1,60 ± 0,05	19,6 ± 0,9	61,59
M52CTA ⁺	2,79 ± 0,06	22,5 ± 0,2	176,97
M52CTA ⁺ + amoxicilina	2,42 ± 0,03	23,8 ± 0,3	138,02

Os sistemas M52CTA⁺ e M52CTA⁺ + AMX formaram quantidades significativas de Ps (I_3 entre 15 e 24 %). A sorção de amoxicilina pela M52CTA⁺ provocou um pequeno acréscimo no I_3 , **Figura 3.25**. Como pode ser observado pelos dados apresentados na **Tabela 3.6**, a amoxicilina pura forma menos Ps que a M52CTA⁺. No entanto, é interessante observar que o sistema M52CTA⁺ + amoxicilina apresenta I_3 superior ao da amoxicilina pura e da M52CTA⁺.

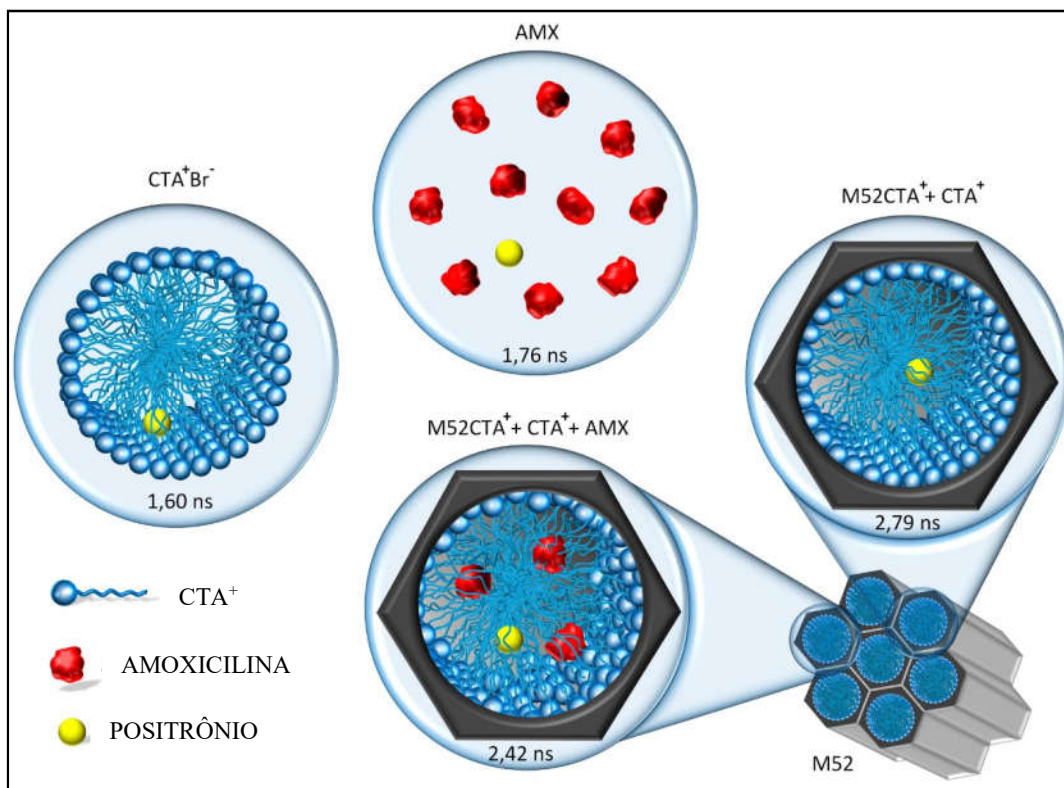


Figura 3.25: Esquema da aniquilação de pósitron no CTA^+Br^- , amoxicilina, M52CTA^+ e $\text{M52CTA}^+ + \text{AMX}$;

Oliveira e colaboradores^[61] verificaram que a formação de interações entre duas moléculas orgânicas pode levar a um aumento, ou decréscimo, no I_3 .^[61] Por exemplo, a formação de ligação de hidrogênio entre o óxido de trifenilfosfina (TPPO) e acetanilida provoca um significativo aumento no I_3 . Dessa forma, é possível que a interação entre moléculas de amoxicilina e CTA^+Br^- esteja relacionada ao aumento do I_3 observado, o que está de acordo com os resultados de calor isostérico que indicam a sorção de amoxicilina pelas micelas de CTA^+Br^- no material M52CTA^+ .

As amostras apresentaram vidas-médias de *o*-Ps (τ_3) entre 1,76 e 2,42 ns, para amoxicilina e $\text{M52CTA}^+ + \text{AMX}$, indicando haver apenas aniquilação do *o*-Ps no *bulk* da matéria e indicando que os poros do material M52CTA^+ estão preenchidos, já que estudos anteriores, mostraram que quando o *o*-Ps que sofre aniquilação dentro das vacâncias volumosas da MCM-41 calcinada a 700 °C apresenta vida-média de 22,7 ns,^[37]

Os volumes livres do CTA^+Br^- e da amoxicilina são semelhantes (61,590 e 75,158 Å³ respectivamente) e significativamente menores que os das amostras M52CTA^+ e $\text{M52CTA}^+ + \text{amoxicilina}$ (176,97 e 138,02 Å³ respectivamente), indicando haver um

espaçamento maior entre as moléculas de CTA^+Br^- na M52CTA^+ , permitindo que as moléculas de amoxicilina penetrem os poros da M52CTA^+ e interajam com o CTA^+Br^- .

A amostra $\text{M52CTA}^+ + \text{AMX}$ apresentou um τ_3 e, conseqüentemente, um volume livre, inferior aos obtido para a M52CTA^+ indicando que, além do CTA^+Br^- , a amoxicilina também está preenchendo os poros dos materiais após o processo de sorção. Dessa forma, a redução no τ_3 , e provavelmente o acréscimo no I_3 , evidenciam a sorção de amoxicilina pelo material M52CTA^+ , por meio de interações sorvente/sorvato e sorvato/sorvato, o que também foi observado pelos estudos de calores isostérico, **Figura 3.26**.

3.5 Conclusões Parciais

Por meio dos resultados apresentados neste capítulo, pode-se concluir que a MCM-41 hidrofobizada com CTA^+Br^- é um bom sorvente de antibióticos e hormônios, e que alguns parâmetros como tempo de contato, pH da solução e temperatura influenciam significativamente no processo de sorção desses contaminantes.

Além disto, a capacidade de sorção dos contaminantes pelo material M52CTA^+ foi melhor do que a capacidade de sorção encontrados na literatura e pelo CA. Por meio do estudo do calor isostérico, pelo valor encontrado e pelo comportamento do gráfico Q_{ST} X q para ambos os casos, foi possível propor um mecanismo de sorção utilizando ambos materiais. O processo de remoção desses contaminantes no material M52CTA^+ ocorre por meio de interações sorvente/sorvato e sorvato/sorvato, diferentemente do processo que ocorre utilizando carvão ativado como adsorvente, que acontece por meio de adsorção.

Também foi possível demonstrar que a espectroscopia de vida-média de pósitrons, se torna uma ferramenta útil no estudo do volume livre e conseqüentemente no mecanismo de sorção, indicando, por meio da diminuição do volume livre, que a mesma ocorre dentro dos poros preenchidos pelas micelas de CTA^+ , corroborando com os dados de calores isostéricos encontrados.

3.6 Referências Bibliográficas

- [1] A. Schwanke, A. dos Santos, A.G. Santos, L. Bieseki, L. Di Souza, P. Campos, S. Pergher, *Materiais Mesoporosos um caminho acessível*, Editora da UFRN, 2016.
- [2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*. 359 (1992) 710–712.
- [3] S. Loganathan, M. Tikmani, A.K. Ghoshal, Novel Pore-Expanded MCM-41 for CO₂ Capture: Synthesis and Characterization, *Langmuir*. 29 (2013) 3491–3499.
- [4] S. Alahmad, Modification of Mesoporous Silica MCM-41 and its Applications- A review, *Orient. J. Chem*. 28 (2012) 01-11.
- [5] D. Barrera, J. Villarroel-Rocha, L. Marengo, M. Oliva, K. Sapag, Non-hydrothermal Synthesis of Cylindrical Mesoporous Materials: Influence of the Surfactant/Silica Molar Ratio, *Adsorpt. Sci. Technol*. 29 (2011) 975–988.
- [6] Z. Wu, D. Zhao, Ordered mesoporous materials as adsorbents, *Chem. Commun*. 47 (2011) 3332–3338.
- [7] X. Liu, Y. Hu, J. Huang, C. Wei, Detailed characteristics of adsorption of bisphenol A by highly hydrophobic MCM-41 mesoporous molecular sieves, *Res. Chem. Intermed*. 42 (2016) 7169–7183.
- [8] 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.
- [9] W.A. Talavera-Pech, A. Esparza-Ruiz, P. Quintana-Owen, A.R. Vilchis-Nestor, C. Carrera-Figueiras, A. Ávila-Ortega, Effects of different amounts of APTES on physicochemical and structural properties of amino-functionalized MCM-41-MSNs, *J. Sol-Gel Sci. Technol*. 80 (2016) 697–708.
- [10] H. Ritter, M. Nieminen, M. Karppinen, D. Brühwiler, A comparative study of the functionalization of mesoporous silica MCM-41 by deposition of 3-aminopropyltrimethoxysilane from toluene and from the vapor phase, *Microporous Mesoporous Mater*. 121 (2009) 79–83.
- [11] M. Keppeler, J. Holzbock, J. Akbarzadeh, H. Peterlik, N. Hüsing, Inorganic–organic hybrid materials through post-synthesis modification: Impact of the treatment with azides on the mesopore structure, *Beilstein J. Nanotechnol*. 2 (2011) 486–498.
- [12] C.A. Amaya Vargas, J.I. dos Santos, C.C. Nascentes, Â.M.L. Denadai, M.H. Araujo, T.A.S. Brandão, Phosphate ester cleavage by a positively charged porous silica adorned with lanthanum (III), *Microporous Mesoporous Mater*. 268 (2018) 144–152.

- [13] J.C. Santos, C.R.S. Matos, G.B.S. Pereira, T.B.S. Santana, H.O. Souza, L.P. Costa, E.M. Sussuchi, A.M.G.P. Souza, I.F. Gimenez, Stable CdTe nanocrystals grown in situ in thiol-modified MCM-41 mesoporous silica: Control synthesis and electrochemical detection of Cu^{2+} , *Microporous Mesoporous Mater.* 221 (2016) 48–57.
- [14] F. de Clippel, M. Dusselier, S.V. de Vyver, L. Peng, P. A. Jacobs, B. F. Sels, Tailoring nanohybrids and nanocomposites for catalytic applications, *Green Chem.* 15 (2013) 1398–1430.
- [15] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216–3251.
- [16] H. Yoshitake, T. Yokoi, T. Tatsumi, Adsorption of Chromate and Arsenate by Amino-Functionalized MCM-41 and SBA-1, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4603–4610.
- [17] T. Yokoi, T. Tatsumi, H. Yoshitake, Fe^{3+} coordinated to amino-functionalized MCM-41: an adsorbent for the toxic oxyanions with high capacity, resistibility to inhibiting anions, and reusability after a simple treatment, *J. Colloid Interface Sci.* 274 (2004) 451–457.
- [18] M. Puanngam, F. Unob, Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(II) ions, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 578–587.
- [19] W. Chen, X. Li, Z. Pan, Y. Bao, S. Ma, L. Li, Efficient adsorption of Norfloxacin by Fe-MCM-41 molecular sieves: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 397–403.
- [20] B.P. Ajayi, B.R. Jermy, K.E. Ogunronbi, B.A. Abussaud, S. Al-Khattaf, n-Butane dehydrogenation over mono and bimetallic MCM-41 catalysts under oxygen free atmosphere, *Catal. Today.* 204 (2013) 189–196.
- [21] P. Carraro, V. Elías, A.A.G. Blanco, K. Sapag, G. Eimer, M. Oliva, Study of hydrogen adsorption properties on MCM-41 mesoporous materials modified with nickel, *Int. J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 8749–8753.
- [22] M.S. Saraiva, C.I. Fernandes, T.G. Nunes, C.D. Nunes, M.J. Calhorda, New Mo(II) complexes in MCM-41 and silica: Synthesis and catalysis, *J. Organomet. Chem.* 751 (2014) 443–452.
- [23] P. Yang, Z. Quan, C. Li, X. Kang, H. Lian, J. Lin, Bioactive, luminescent and mesoporous europium-doped hydroxyapatite as a drug carrier, *Biomaterials.* 29 (2008) 4341–4347.
- [24] M. Ghiaci, A. Abbaspur, R. Kia, F. Seyedeyn-Azad, Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41, *Sep. Purif. Technol.* 40 (2004) 217–229.

- [25] X. Yang, Q. Guan, W. Li, Effect of template in MCM-41 on the adsorption of aniline from aqueous solution, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2939–2943.
- [26] P.A. Mangrulkar, S.P. Kamble, J. Meshram, S.S. Rayalu, Adsorption of phenol and *o*-chlorophenol by mesoporous MCM-41, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 414–421.
- [27] T.A. Ribeiro-Santos, F.F. Henriques, J. Villarroel-Rocha, 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.
- [28] L. Sellaoui, E.C. Lima, G.L. Dotto, A.B. Lamine, Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies, *J. Mol. Liq.* 234 (2017) 375–381.
- [29] P. Somasundaran, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, CRC Press. (2015).
- [30] R.C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, 2005.
- [31] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Chapter 1 - Introduction, in: *Adsorpt. Powders Porous Solids*, Academic Press, London, 1999: pp. 1–26.
- [32] H. Pan, J.A. Ritter, P.B. Balbuena, Examination of the Approximations Used in Determining the Isosteric Heat of Adsorption from the Clausius–Clapeyron Equation, *Langmuir.* 14 (1998) 6323–6327.
- [33] T. Horikawa, Y. Zeng, D.D. Do, K.-I. Sotowa, J.R. Alcántara Avila, On the isosteric heat of adsorption of non-polar and polar fluids on highly graphitized carbon black, *J. Colloid Interface Sci.* 439 (2015) 1–6.
- [34] Í.X. García-Zubiri, G. González-Gaitano, J.R. Isasi, Isosteric heats of sorption of 1-naphthol and phenol from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers, *J. Colloid Interface Sci.* 307 (2007) 64–70.
- [35] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA), *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 267–278.
- [36] V. Zeleňák, M. Skřínska, A. Zukal, J. Čejka, Carbon dioxide adsorption over amine modified silica: Effect of amine basicity and entropy factor on isosteric heats of adsorption, *Chem. Eng. J.* 348 (2018) 327–337.
- [37] T.A. Ribeiro-Santos, *MCM-41 Contendo cavidades mesoporosas hidrofóbicas para adsorção de etinilestradiol*, Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- [38] G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-

- based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 97–110.
- [39] D. Barrera, J. Villarroel-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.
- [40] V. Homem, A. Alves, L. Santos, Amoxicillin removal from aqueous matrices by sorption with almond shell ashes, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90 (2010) 1063–1084.
- [41] W. Sun, C. Zhang, N. Xu, J. Ni, Effect of inorganic nanoparticles on 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol adsorption by multi-walled carbon nanotubes, *Environ. Pollut. Barking Essex* 1987. 205 (2015) 111–120.
- [42] E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics, *Water Res.* 43 (2009) 2419–2430.
- [43] G. Moussavi, A. Alahabadi, K. Yaghmaeian, M. Eskandari, Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 119–128.
- [44] Y. Liu, L. Shen, From Langmuir Kinetics to First- and Second-Order Rate Equations for Adsorption, *Langmuir*. 24 (2008) 11625–11630.
- [45] X. Yang, B. Al-Duri, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 287 (2005) 25–34.
- [46] Z.M. Magriotis, S.S. Vieira, A.A. Saczk, N.A.V. Santos, N.R. Stradiotto, Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 2199–2210.
- [47] J.M. Salman, V.O. Njoku, B.H. Hameed, Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: Kinetics and equilibrium, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 361–368.
- [48] Y. Liu, New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 320 (2008) 275–278.
- [49] B. Kronberg, The hydrophobic effect, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 22 (2016) 14–22.
- [50] P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination*. 261 (2010) 52–60.
- [51] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.

- [52] N.A.-H.J. Mahmood, Y.R. Abdulmajeed, Adsorption of amoxicillin onto Activated Carbon from aqueous solution, *Int. J. Curr. Eng. Technol.* 7 (2017) 62–67.
- [53] S.Z. Falone, E.M. Vieira, Adsorption/desorption of the explosive tetryl in peat and yellow-red argissol, *Quím. Nova.* 27 (2004) 849–854.
- [54] O. Pezoti, A.L. Cazetta, K.C. Bedin, L.S. Souza, A.C. Martins, T.L. Silva, O.O. Santos Júnior, J.V. Visentainer, V.C. Almeida, NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 288 (2016) 778–788.
- [55] C.B. Vidal, A.C.A. de Lima, R.F. do Nascimento, G.S.C. Raulino, D. de Q. Melo, *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Imprensa Universitária, 2014.
- [56] J.T. MacQueen, Some observations concerning the van't Hoff equation, *J. Chem. Educ.* 44 (1967) 755. doi:10.1021/ed044p755.
- [57] P.S. Pinto, G.D. Lanza, M.N. Souza, J.D. Ardisson, R.M. Lago, Surface restructuring of red mud to produce $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$ sites and mesopores for the efficient complexation/adsorption of β -lactam antibiotics, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 6762–6771.
- [58] A.K. Kumar, S.V. Mohan, Endocrine disruptive synthetic estrogen (17 α -ethynylestradiol) removal from aqueous phase through batch and column sorption studies: Mechanistic and kinetic analysis, *Desalination.* 276 (2011) 66–74.
- [59] S. Rovani, M.T. Censi, S.L. Pedrotti Jr., É.C. Lima, R. Cataluña, A.N. Fernandes, Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal, *J. Hazard. Mater.* 271 (2014) 311–320.
- [60] M. Rzepka, P. Lamp, M.A. de la Casa-Lillo, Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 10894–10898.
- [61] F.C. Oliveira, A.M.L. Denadai, L.D.L. Guerra, F.H. Fulgêncio, D. Windmöller, G.C. Santos, N.G. Fernandes, M.I. Yoshida, C.L. Donnici, W.F. Magalhães, J.C. Machado, Positronium formation studies in crystalline molecular complexes: Triphenylphosphine oxide – Acetanilide, *J. Mol. Struct.* 1037 (2013) 1–8.

CAPÍTULO 4: Argilas

Modificação,
Caracterizações e
Aplicações

4.1 Resumo Parcial

Neste capítulo foi investigada a intercalação do surfactante CTA^+Br^- nas argilas bentonita e vermiculita, para produzir argilas organofílicas, que foram utilizadas como sorventes para a remoção do contaminante 17α -etinilestradiol. As argilas foram intercaladas com diferentes teores de surfactante a fim de se obter razão $\text{CTA}^+\text{Br}^-/\text{argila}$ (m/m) de 0,75, 0,35, 0,15 e 0. As argilas puras e os materiais obtidos foram caracterizados por análise térmica, espectroscopia na região do infravermelho, absorção atômica, difração de raios X, adsorção-dessorção de N_2 a 77 K, microscopias eletrônica de varredura e transmissão e espectroscopia de vida-média de pósitrons.

A intercalação de CTA^+Br^- nas lamelas das argilas foi comprovada pelos espectros de absorção na região do infravermelho, que mostraram bandas características do CTA^+Br^- presente nas argilas após a modificação. O teor do surfactante presente nos materiais foi estimado por análise térmica. Para a bentonita, os teores de CTA^+Br^- encontrados foram de 34, 16 e 9% e para a vermiculita os teores de CTA^+Br^- encontrados foram de 19, 18 e 16%. Além disso, foi observado pelas curvas TG/DTG que a decomposição do surfactante ocorreu em temperaturas maiores que 248 °C (temperatura de decomposição do CTA^+Br^- puro), indicando a presença do CTA^+Br^- entre as lamelas das argilas. Adicionalmente, pelos difratogramas de raios X, observou-se o aumento do espaçamento basal em todos os materiais preparados, o que pode ser atribuído à presença do surfactante interlamelar.

Os testes de sorção do hormônio EE, indicam que o teor de CTA^+Br^- nas argilas interfere significativamente na capacidade de sorção desse contaminante, sendo o material B16CTA^+ o mais eficiente (11,6 $\text{mg}_{\text{EE}} \text{g}^{-1}$). Além disso, são necessários 45 min para que seja atingido o equilíbrio durante esse processo. Os melhores valores de pH para sorção do EE são 2 e 6, para B34CTA^+ e V19CTA^+ , respectivamente. Por último, foi investigado o reuso dos materiais (B16CTA^+ e V19CTA^+) na sorção do EE. Os resultados indicam que esses podem ser reutilizados por até 5 ciclos sem perder a eficiência. Nas medidas de espectroscopia de vida-média de pósitron realizadas na bentonita pura e na bentonita intercalada com diferentes teores CTA^+Br^- , houve um aumento no I_3 indicando que essa argila foi capaz de intercalar quantidades diferentes do surfactante. Na série das amostras de vermiculita pura e intercalada, houve um pequeno aumento do I_3 entre a argila pura e a argila intercalada com diferentes teores de CTA^+Br^- , sugerindo que a capacidade de intercalação da vermiculita não variou com a adição de CTA^+Br^- .

4.2 Introdução

De acordo com a definição da “*Internation Mineralogical Association*” argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais e que apresentam tamanho de partícula inferior a 2 μm .^[1] Os argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, encontrados na natureza, com estruturas cristalinas em camadas, compostos por folhas contínuas de tetraedros do tipo SiO_4^{4-} , ordenados hexagonalmente e condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes, **Figura 4.1(a)**.^[2] Os octaedros consistem em dois planos de íons hidroxila entre os quais se encontra Al^{3+} ou outro cátion metálico central (Fe^{2+} , Mg^{2+}) cercado por seis oxigênios ou hidroxilas. Esses octaedros também estão dispostos em um padrão hexagonal denominados folhas octaédricas, **Figura 4.1(b)**.^[3]

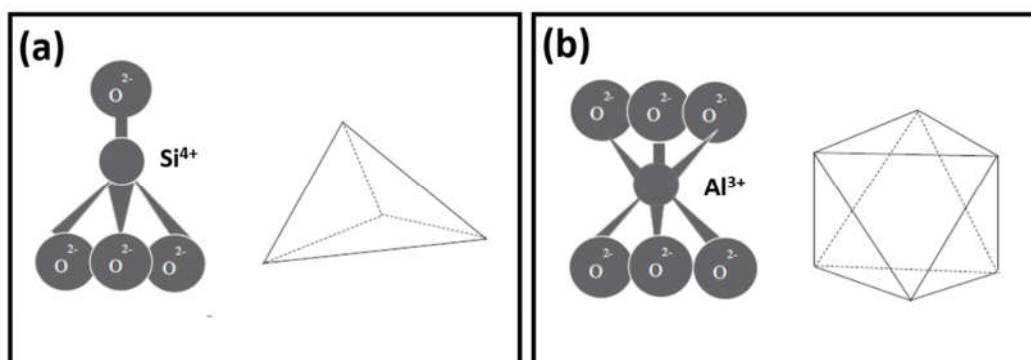


Figura 4.1: (a) Folha tetraédrica de SiO_4^{2-} formando uma rede hexagonal e (b) folha octaédrica com cátion central, Al^{3+} , cercado por seis oxigênios.^[3]

As argilas e argilominerais possuem pequeno tamanho de partícula e estrutura porosa complexa com alta área superficial específica, o que permite fortes interações físicas e químicas com as espécies dissolvidas. Essas interações são devidas à repulsão eletrostática, cristalinidade e adsorção ou reações específicas de troca catiônica.^[3,4] Elas apresentam diversas características físicas como plasticidade, encolhimento sob queima e secagem ao ar, grãos finos, apresentam cor após ser queimada e dureza. Geralmente, elas têm o potencial de troca iônica, sendo capazes de acomodar moléculas orgânicas iônicas e não iônicas.^[3,5]

As argilas são classificadas não apenas pelas diferenças em suas estruturas, mas também pelos tipos de metais substituídos, quantidades e tipos de íons trocáveis dentro das camadas intermediárias e as impurezas presentes, **Figura 4.2**. Com base nessas

diferenças, as argilas são divididas em classes ou grupos, como esmectitas (montmorilonita, saponita), mica (ilita), caulinita, vermiculita, serpentina, pirofilita (talco) e sepiolita etc.^[3-5]

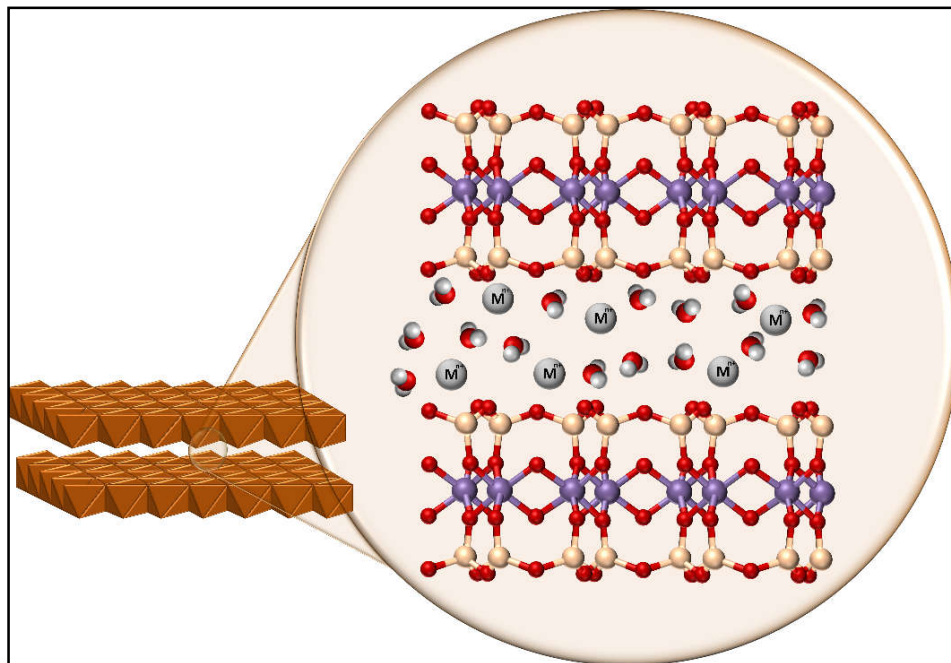


Figura 4.2: Estrutura de uma argila com os cátions metálicos (M^{n+}) e moléculas de água entre as lamelas.

As argilas naturais desempenham um papel importante no meio ambiente, atuando como “removedores” naturais de poluentes por meio de adsorção ou troca iônica. Assim, as argilas podem conter vários cátions e ânions trocáveis. Os principais cátions e ânions encontrados nas argilas são: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} e NO_3^- . Esses íons podem ser trocados, facilmente, sem alterar a estrutura da argila.^[6]

Há vários estudos na literatura que usam argilas naturais como adsorventes de diversos contaminantes. Bentonita foi utilizada na adsorção de verde malaquita, com remoção de aproximadamente 90% em pH 9.^[7] Um estudo realizado em 2017, mostrou que a mistura de duas argilas naturais (esmectita e caulinita) foi eficiente para adsorver carbamazepina (32 mg g^{-1}) e os anti-inflamatório naproxeno (37 mg g^{-1}) e ibuprofeno (36 mg g^{-1}).^[8]

Shattar e colaboradores,^[9] avaliaram o potencial da argila montmorilonita natural para adsorção do pesticida ametrina. A argila apresentou capacidade máxima de adsorção de $188,81 \text{ mg g}^{-1}$, seguindo o modelo de Langmuir, sugerindo que a adsorção ocorre pela

formação de uma monocamada. O estudo cinético mostrou que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a adsorção do pesticida ocorre em locais de ligação com diferentes energias. Por fim, os autores sugeriram que a adsorção do ametrina ocorre por meio da troca catiônica nas lamelas, mas também pode acontecer adsorção na borda e na superfície da argila.^[9]

Zhu *et al.*^[10] estudaram a adsorção de vanádio (V) tanto em caulinita quanto em montmorilonita. Eles concluíram que a complexação superficial e a interação eletrostática, por meio de uma ponte com o íon Na^+ , podem ser os mecanismos de adsorção, **Figura 4.3**. Na faixa de pH entre 4 – 10, o potencial zeta das argilas estava abaixo de zero, sugerindo que as superfícies dos minerais estavam negativas por desprotonação das folhas octaédricas e tetraédricas, formando na superfície o grupo SO^- (S = Si ou Al) sítio de adsorção propício para o V(V), H_2VO_4^- , por meio de complexação superficial. Adicionalmente, o íon Na^+ presente nas argilas, atua como ponte, fixando o H_2VO_4^- por interação eletrostática.^[10]

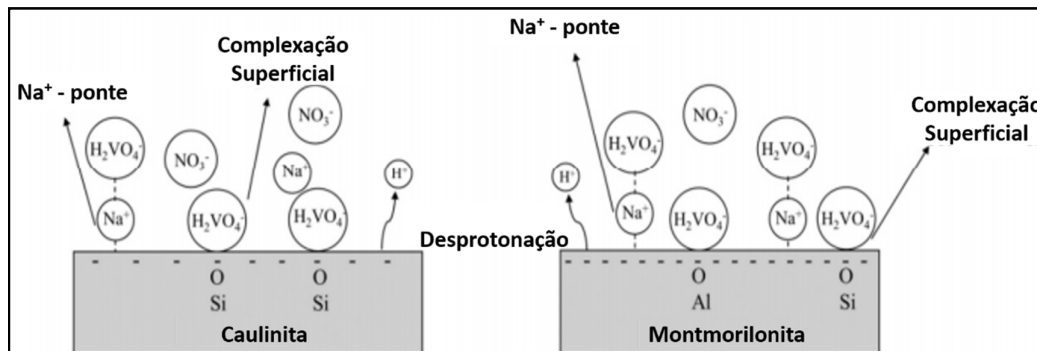


Figura 4.3: Possíveis mecanismos de adsorção de V (V) em caulinita e montmorilonita.^[10]

As argilas naturais são hidrofílicas e isso limita sua aplicação.^[11] A modificação das argilas tem despertado interesse, pois permite ampliar seu emprego em diversas áreas.

As argilas organofílicas são aquelas intercaladas com moléculas orgânicas. A inclusão dessas moléculas faz com que ocorra a expansão interlamelar e altera sua característica hidrofílica para hidrofóbica ou organofílicas.^[11] Diante disso, vários trabalhos vem sendo realizado desde 1920 para construir materiais híbridos (inorgânicos-orgânicos) para diversas aplicações.^[11-15] A bentonita foi modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio para ser aplicada na adsorção de cromato (405 mmol kg^{-1} , $\text{pH} = 4,2$).^[12] Em outro estudo a bentonita intercalada com surfactante catiônico cloreto de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA), foi utilizada para a remoção dos corantes azul de

metileno, cristal violeta e rodamina em meio aquoso, **Figura 4.4**. A sorção máxima dos corante foi encontrada em pH 9,0 (99,99% para azul de metileno, 95,0% para cristal violeta e 83,0% para rodamina).^[13]

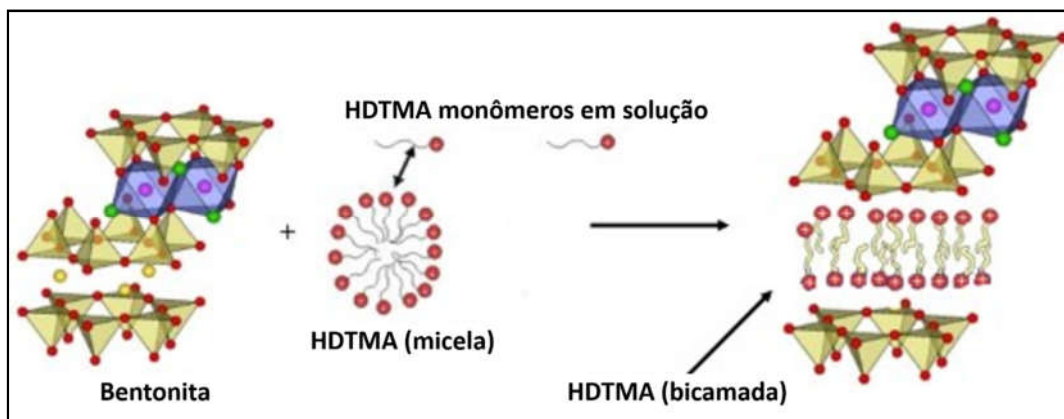


Figura 4.4: Esquema da intercalação do surfactante HDTMA entre as lamelas da bentonita.^[13]

Em outro trabalho, a vermiculita foi modificada com o surfactante CTA^+Br^- e posteriormente foi utilizada como adsorvente de ácido benzoico, atingindo a capacidade máxima de adsorção de $31,94 \text{ mg g}^{-1}$.^[14]

Wang e colaboradores,^[15] estudaram o uso de vermiculitas modificadas com os surfactantes brometo de 1,1'-didodecil-4,4'-trimetileno bispíridínio (BPy-12-3-12) e 1,1'-didodecil-4,4'-brometo de bispíridínio (BPy-12-0-12) para serem aplicados na adsorção do antibiótico sulfametoxazol (SMX), **Figura 4.5**. A vermiculita com BPy-12-3-12 apresentou maior eficiência de remoção (95%) do que a BPy-12-0-12-Vt (43%).^[15]

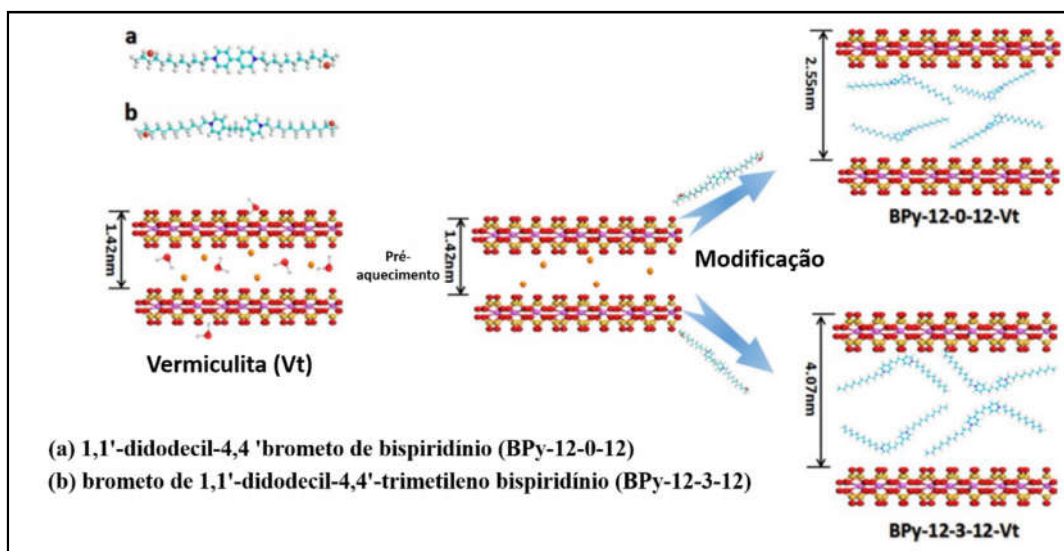


Figura 4.5: Esquema da modificação da argila vermiculita utilizando os surfactantes brometo de 1,1'-didodecil-4,4'-trimetileno bispíridínio (BPy-12-3-12) e 1,1'-didodecil-4,4'-brometo de bispíridínio (BPy-12-0-12).^[15]

4.2.1 Bentonita

A bentonita, **Figura 4.6**, é uma argila constituída principalmente pelo argilomineral montmorilonita, de fórmula química $(\text{Si}_{7,8}\text{Al}_{0,2})^{\text{IV}}(\text{Al}_{3,4}\text{Mg}_{0,6})^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, apresenta em sua composição teórica (sem considerar a intercalação) SiO_2 (66,7%), Al_2O_3 (28,3%) e H_2O (5%).^[6] Ela é uma argila altamente coloidal, plástica e é composta de partículas muito finas, que são produzidas por desvitrificação.^[3]

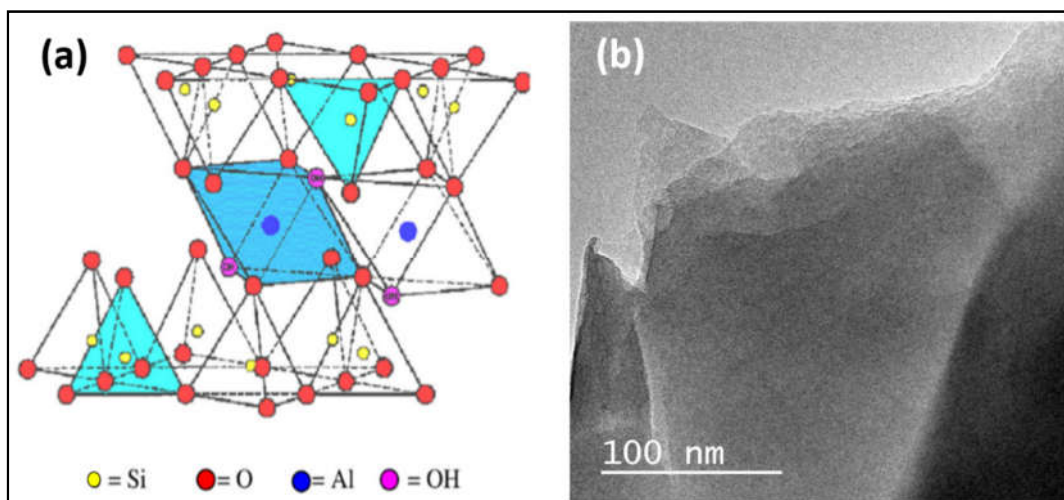


Figura 4.6: (a) Estrutura da bentonita^[6] e (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da bentonita.

Quando as folhas tetraédricas e octaédricas são unidas para formar uma camada, a estrutura resultante pode ser eletricamente neutra ou carregada negativamente, mas devido às substituições de cátions estruturais nas camadas por cátions de menor valência, surge uma carga negativa das camadas.^[16]

Por meio da fórmula química desse mineral é possível observar que alguns íons Si^{4+} podem ser substituídos por íons Al^{3+} na camada tetraédrica e íons Al^{3+} podem ser substituídos por cátions Mg^{2+} na camada octaédrica. Assim, a carga líquida da camada da bentonita é $[7,8(+4)] + 0,2(+0,3)] + [3,4(+3)] + [0,6(+2)] + [20(-2)] + [4(-1)] = -1,4$ cargas por célula unitária. A carga negativa resultante é equilibrada por cátions trocáveis adsorvidos entre as camadas e ao redor de suas bordas.^[6]

A bentonita apresenta duas folhas compostas por tetraedros de sílica e uma folha contendo octaedros de alumínio. As folhas tetraédricas e octaédricas se combinam de tal maneira que as arestas de cada folha do tetraedro de sílica e uma folha do octaedro de alumina formam uma camada comum pelo átomo de oxigênio e, por isto, é referida como um mineral do tipo T-O-T, **Figura 4.7.**^[6,17] A ligação entre duas folhas de sílica é muito fraca, o que permite que a água e os íons trocáveis entrem. Isto leva ao desenvolvimento da capacidade de expansão.^[3]

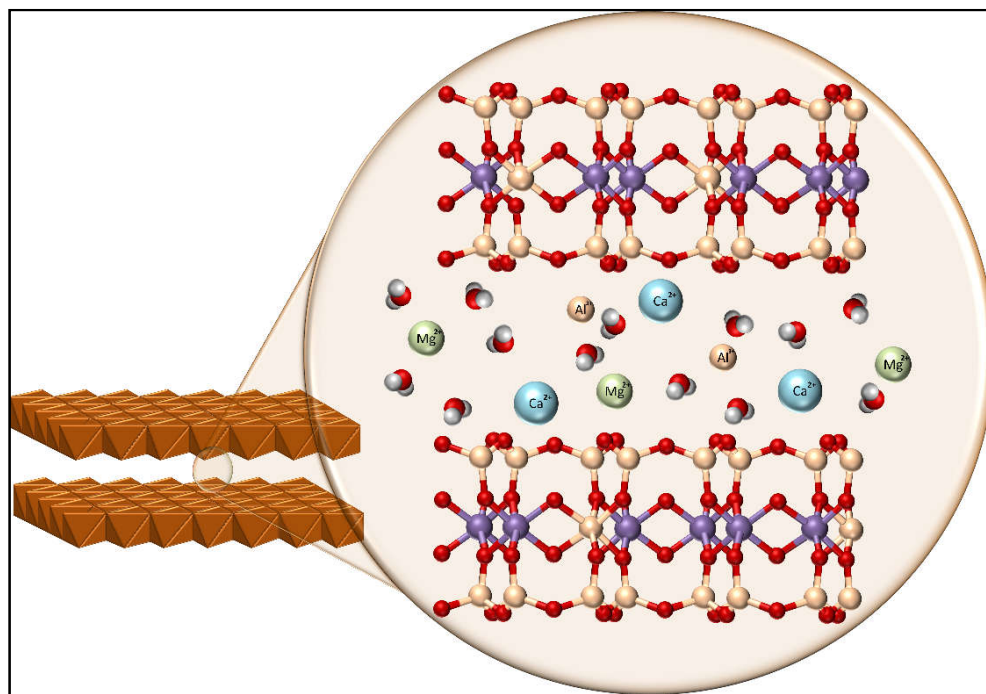


Figura 4.7: Estrutura geral da bentonita com cátions metálicos e moléculas de água entre as lamelas.

A bentonita, por ocorrer naturalmente, está se tornando um substituto para o uso de materiais de adsorção caros, como o carvão ativado, devido à sua disponibilidade, custo relativamente baixo e alta capacidade de adsorção para vários íons de metais pesados. As superfícies quimicamente modificadas da bentonita têm sido amplamente investigadas e desempenham um papel muito importante em aplicações devido à sua reação de troca iônica e alto volume de poros.^[3]

4.2.2 Vermiculita

A argila vermiculita, **Figura 4.8a**, é um mineral pertencente à classe dos silicatos, da família dos filossilicatos e ao grupo das micas. A célula unitária da vermiculita pode ser escrita, de forma geral, como $X_4(Y_{2-3})O_{10}M.nH_2O$. Sendo M os cátions interlamelares substituíveis (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ e K^+), Y os cátions da camada octaédrica (Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} e Al^{3+}) e X os cátions da camada tetraédrica (Si^{4+} e Al^{3+}).^[18]

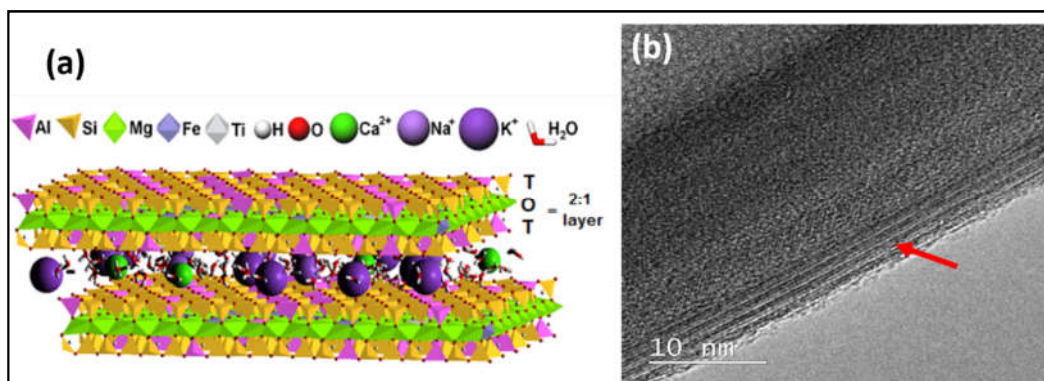


Figura 4.8: (a) Estrutura da vermiculita^[18] e (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da vermiculita.

Os vértices dos tetraedros e octaedros são compostos por íons hidroxila ou íons oxigênio. Uma camada hidratada está localizada entre as lamelas (T-O-T), constituídas também por metais bivalentes. Quando o silício tetravalente é substituído por alumínio trivalente, na camada tetraédrica da lamela da vermiculita, uma carga negativa é gerada sobre a camada, essa carga negativa é neutralizada pela presença de cátions interlamelares, **Figura 4.9**.^[19] No entanto, a carga negativa na camada da vermiculita é maior do que nas esmecitas ($>0,6$), devido a substituição de Si^{4+} por Al^{3+} em locais tetraédricos.^[16] Sendo assim, as lamelas T-O-T são ligadas em conjunto por cátions e moléculas de água.^[19]

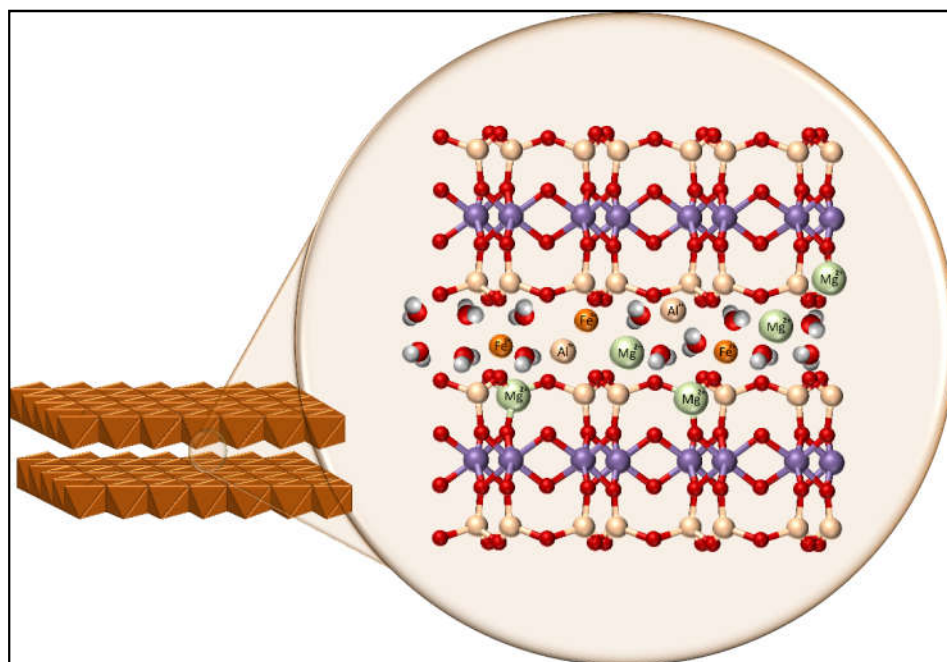


Figura 4.9: Estrutura geral da vermiculita com cátions metálicos e moléculas de água entre as lamelas.

Diante disso, nesse trabalho as argilas bentonita e vermiculita foram modificadas com o surfactante brometo hexadeciltrimetilamônio, CTA^+Br^- , por meio da intercalação do mesmo entre as lamelas das argilas. Os materiais obtidos foram utilizados como sorvente para o contaminante ambiental 17α -etinilestradiol.

4.3 Parte Experimental

4.2.1 Intercalação das Argilas

4.3.1.2 Tratamento Prévio das Argilas

Em uma primeira etapa, 10 g de bentonita ou vermiculita foram dispersos em 100 mL de água destilada com agitação magnética constante por 12 h. Em seguida, foram adicionados 100 mL de uma solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, para a remoção dos grupos carbonatos presentes nas argilas. O sistema ficou sob agitação magnética por 12 h, a temperatura ambiente. Posteriormente, os materiais foram filtrados e adicionaram-se 100 mL de H_2O_2 (30% m/m), sob agitação por 12 h, para eliminação de matéria orgânica. Em seguida, os sólidos obtidos foram filtrados e lavados com água destilada. Aos sólidos

obtidos, foram adicionados 100 mL de uma solução de NaCl 1 mol L⁻¹, para fazer a troca catiônica entre Ca²⁺ e Na⁺ e, posteriormente, fazer a troca dos íons Na⁺ por CTA⁺.^[20,21]

Os materiais permaneceram sob agitação durante 12 h a temperatura ambiente e, posteriormente, foram lavados com água destilada para remover o excesso de sal. Finalmente, as argilas foram secas a 60 °C por 24 h, obtendo-se os materiais **BE** (bentonita) e **VE** (vermiculita).^[21,22]

4.3.1.3 Intercalação do CTA⁺Br⁻

A intercalação com CTA⁺Br⁻ nos materiais BE e VE foi realizada utilizando-se três razões CTA⁺Br⁻/argila (m/m): 0,75, 0,35 e 0,15, seguindo a metodologia já descrita na literatura.^[22] Por exemplo, a síntese do material com razão CTA⁺Br⁻/argila (m/m) de 0,75 foi realizada da seguinte maneira: 1,5 g de CTA⁺Br⁻ foi solubilizado em água deionizada. Em seguida, foram adicionados 2,0 g da argila previamente tratada. A mistura ficou em agitação por 24 h a temperatura ambiente. Em seguida, os materiais foram lavados com água deionizada para retirar o excesso de CTA⁺Br⁻ e os sólidos foram secos em estufa a 60 °C por 12 h. Os mesmos procedimentos foram realizados para razões CTA⁺Br⁻/argila (m/m): 0,75 e 0,35.

As razões CTA⁺Br⁻/argila definidas anteriormente são teóricas. Após a caracterização dos materiais por análise térmica obteve-se a porcentagem, em massa, de CTA⁺Br⁻ presente nas amostras. Os materiais preparados foram nomeados utilizando-se as letras iniciais das argilas B ou V, seguido do teor real de surfactante, como por exemplo, a bentonita intercalada com 9% de CTA⁺Br⁻ foi nomeada de B9CTA⁺.

As **Tabelas 4.1** e **4.2** mostram as razões CTA⁺Br⁻/argila estudadas, com as respectivas nomenclaturas.

Tabela 4.1: Razão CTA⁺Br⁻/bentonita, teórica e real, e identificação das amostras preparadas.

Razão m/m Teórica CTA ⁺ Br ⁻ /bentonita	Razão m/m Real CTA ⁺ Br ⁻ /bentonita	Nome do material
0	0	BE
0,75	0,34	B34CTA ⁺
0,35	0,16	B16CTA ⁺
0,15	0,09	B9CTA ⁺

Tabela 4.2: Razão $\text{CTA}^+\text{Br}^-/\text{vermiculita}$ teórica e real, e identificação das amostras preparadas.

Razão m/m Teórica $\text{CTA}^+\text{Br}^-/\text{vermiculita}$	Razão m/m Real $\text{CTA}^+\text{Br}^-/\text{vermiculita}$	Nome do material
0	0	VE
0,75	0,19	V19CTA ⁺
0,35	0,18	V18CTA ⁺
0,15	0,16	V16CTA ⁺

4.4 Resultados e Discussões

4.4.1 Caracterização dos Materiais

A análise térmica foi realizada com intuito de estimar o teor de CTA⁺Br⁻ intercalado nas argilas, bem como estudar as perdas de massa envolvidas. Nas **Figuras 4.10a** e **4.10b**, são apresentadas as curvas TG e DTG (deconvoluídas utilizando o programa Origin® e o modelo Gaussian) , em atmosfera de ar, para o surfactante, a bentonita pura e para as amostras de bentonita intercaladas com diferentes teores de CTA⁺Br⁻.

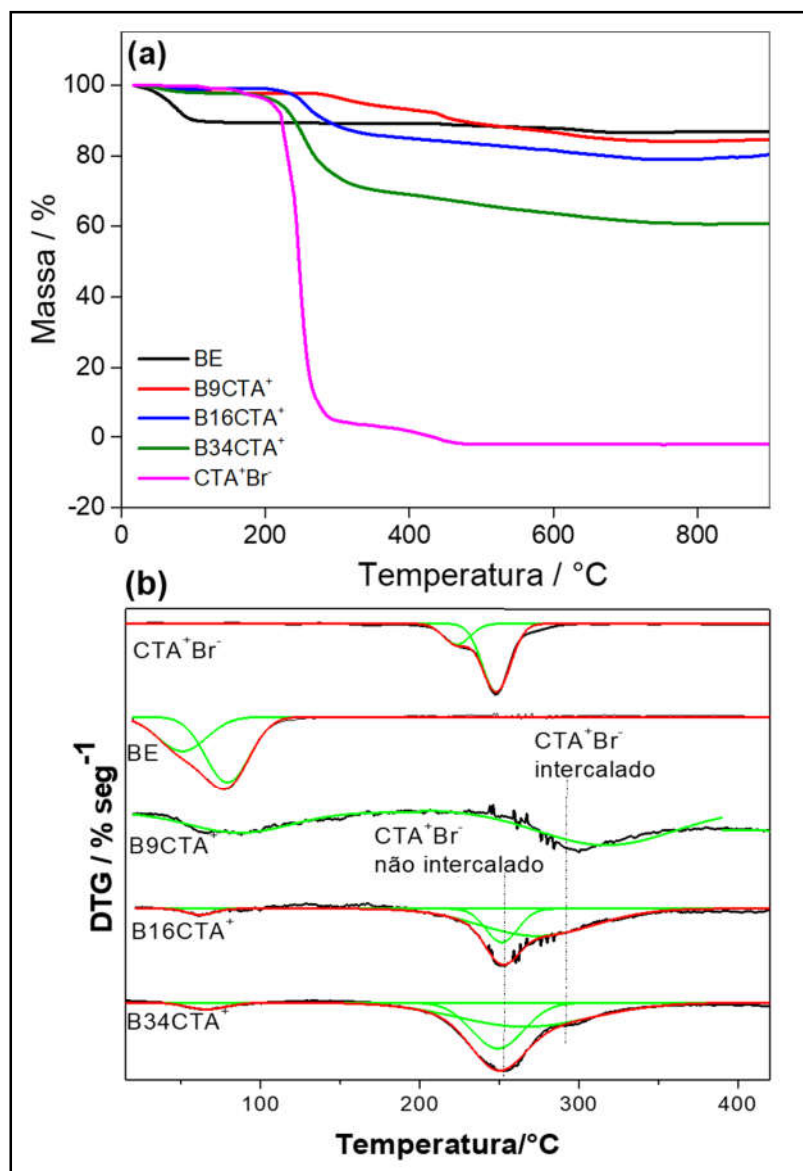


Figura 4.10: Curvas (a) TG e (b) DTG da bentonita e do CTA⁺Br⁻ puros e dos materiais, à base desse mineral, com diferentes teores de CTA⁺Br⁻.

Nas curvas TG/DTG é possível observar que todos os materiais apresentaram uma perda de massa inicial, abaixo de 100 °C, relacionada à perda de água adsorvida.^[23–25]

As curvas TG/DTG do CTA⁺Br⁻ puro (**Figura 4.10**), sugerem que a decomposição do mesmo ocorre em duas etapas, em 220 e 248 °C. Já nos materiais intercalados com diferentes teores de surfactante, essas perdas de massas ocorrem em temperaturas maiores, sugerindo que houve a intercalação do CTA⁺ entre as lamelas das argilas. As curvas TG/DTG do material B9CTA⁺, apresentaram apenas uma perda de massa em 300 °C (9%), evidenciando apenas a presença de CTA⁺Br⁻ intercalado. Por outro lado, as curvas TG/DTG das argilas modificadas B16CTA⁺ e B34CTA⁺ apresentaram perdas em

aproximadamente 250 °C (12 e 27%, para B16CTA⁺ e B34CTA⁺, respectivamente) e 300 °C (4% para B16CTA⁺ e 7% B34CTA⁺, respectivamente), provavelmente relacionadas à decomposição do CTA⁺Br⁻, não intercalado e intercalado, respectivamente. Esse fato pode indicar que há um excesso de CTA⁺Br⁻ que não conseguiu entrar na estrutura da bentonita nessas duas amostras.

As Figura **4.11a** e **4.11b** apresentam as curvas TG e DTG, respectivamente, para o surfactante, a vermiculita pura e para a vermiculita intercalada com CTA⁺Br⁻.

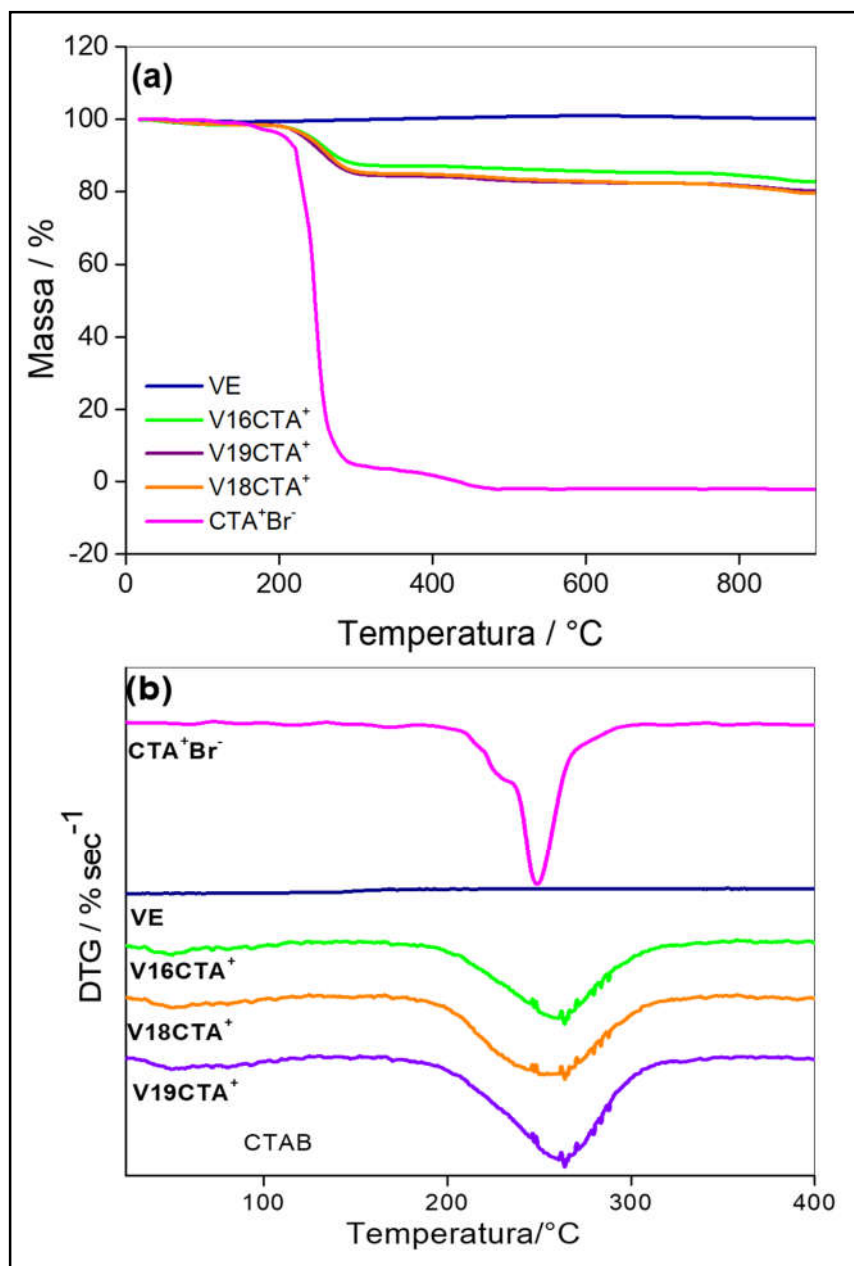


Figura 4.11: Curvas, em atmosfera de ar, (a) TG e (b) DTG da vermiculita pura CTA^+Br^- e dos materiais, à base desse mineral, com diferentes teores de CTA^+Br^- .

Pelas curvas TG/DTG da vermiculita pura (VE) verifica-se uma perda de massa de aproximadamente 1,5%, em temperaturas até 100 °C que pode ser relacionada a desidratação do mineral.^[24,25] Também foi observada uma pequena perda em aproximadamente 800 °C relacionada à desidroxilação da vermiculita e um ganho de massa em aproximadamente 600 °C, sugerindo a oxidação de íons ferro presente na argila (ampliação da curva TG do material VE encontra-se na **Figura 7.7** do Apêndice seção 7.3).^[27,28]

Os materiais V16CTA⁺, V18CTA⁺ e V19CTA⁺, mostraram perdas de massa entre 262 – 266 °C, provavelmente relacionadas à decomposição do CTA⁺Br⁻ intercalado na estrutura da vermiculita. Pelas curvas TG/DTG acredita-se que não há CTA⁺Br⁻ em excesso nessa argila. Contudo, é possível observar que o CTA⁺Br⁻ intercalado na vermiculita decompõe a temperatura inferior (próximo ao CTA⁺Br⁻ não intercalado nos materiais baseado em bentonita). A discussão, a seguir, pretende esclarecer essa diferença de comportamento.

Como a decomposição do CTA⁺Br⁻ ocorre em temperaturas de aproximadamente 248 °C e nas argilas intercaladas com CTA⁺Br⁻, essa decomposição ocorreu em 300 e 262 °C para bentonita e vermiculita, respectivamente, acredita-se que o modo de intercalação do surfactante nas argilas ocorreu de forma diferente, e que o CTA⁺Br⁻ provavelmente está intercalado mais fortemente na bentonita do que na vermiculita.

A diferença do teor de CTA⁺Br⁻ intercalado nas duas argilas (bentonita e vermiculita), sugere que a bentonita tem um poder de troca catiônica maior do que a vermiculita. Ambos os minerais estudados, tem elevada capacidade de troca catiônica devido à substituição isomórfica dos principais cátions, Si⁴⁺ e Al³⁺ por cátions de valência menor, como Al³⁺ e Mg²⁺, respectivamente. A extensão e a localização destas substituições, ou seja, se elas ocorrem nas folhas tetraédricas ou octaédricas, fazem com que as propriedades das argilas sejam diferentes. Na bentonita, essas substituições ocorrem principalmente nas folhas octaédricas, ou seja, entre as camadas onde há cátions que equilibram o excesso de carga negativa, como consequência disto, as interações entre os cátions e as duas folhas tetraédricas são fracas, levando a uma grande expansão interlamelar, **Figura 4.12a**. Na vermiculita, a maioria das substituições ocorrem nas folhas tetraédricas, e isto limita o potencial da vermiculita em expandir o seu espaço interlamelar, **Figura 4.12b**.^[29,30]

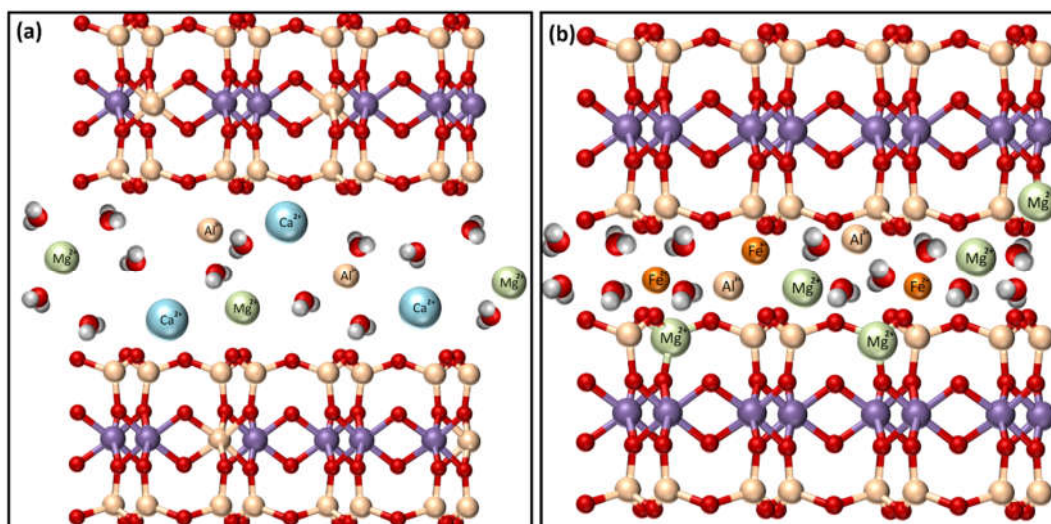


Figura 4.12: Substituições isomórficas na (a) bentonita e (b) vermiculita.

Para identificar os grupos funcionais presentes nos materiais, foi realizada análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho do CTA⁺Br⁻, das argilas puras e das argilas intercaladas com CTA⁺Br⁻ (**Figuras 4.13a e 4.13b**).

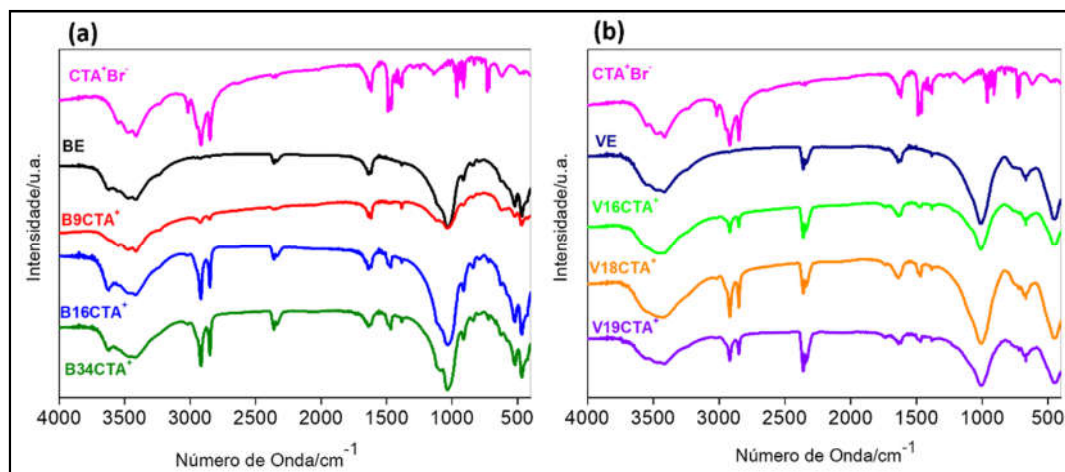


Figura 4.13: Espectros de absorção na região do infravermelho do CTA⁺Br⁻, argilas puras e argilas intercaladas com diferentes teores de surfactante. Em (a) materiais à base de bentonita e em (b) materiais à base de vermiculita.

Pelos espectros do CTA⁺Br⁻ e das argilas intercaladas com o mesmo, observa-se bandas nas regiões de 2850 – 2920 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹ devido às vibrações –CH e –NH, respectivamente, características do surfactante. As bandas em 1490 e 1475 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos grupos CH₃ [–N⁺(CH₃)₃] do CTA⁺Br⁻, corroborando com a presença do surfactante nas argilas.^[31] Para as argilas puras e intercaladas com CTA⁺Br⁻, há bandas

nas regiões de 3500 cm^{-1} , devido à presença de Si–OH, $1160 - 1080\text{ cm}^{-1}$ características de vibrações e Si–O–Al e Si–O–Si. As bandas em 650 e 450 cm^{-1} são atribuídas ao grupo Si–O.^[27,28,32–35] Adicionalmente, a bentonita apresenta uma banda entre $3500-3600\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao grupo hidroxila coordenado aos cátions octaédricos. A banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de flexão de H–O–H da água ligada à estrutura de argila e por fim as bandas de 250 e 470 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração Si–O–Al e Si–O, respectivamente.^[9,36]

Para determinar o teor dos metais presentes nas argilas antes e após a intercalação com CTA^+Br^- , foi realizada medidas por absorção atômica por chama dos materiais. A **Tabela 4.3** mostra os teores de alguns metais presentes nas argilas puras e nas argilas intercaladas, exceto para o material V18CTA^+ , que devido a falta de material, não foi possível analisar.

Tabela 4.3: Teores dos metais alumínio, cálcio, ferro e magnésio presentes nas argilas puras e intercaladas.

Material	Alumínio (%)	Cálcio (%)	Ferro (%)	Magnésio (%)
BE	3,68	0,26	-	1,57
B9CTA ⁺	3,77	0,20	-	1,22
B16CTA ⁺	3,48	0,07	-	0,97
B34CTA ⁺	3,29	0,06	-	0,99
VE	7,10	-	6,57	10,37
V16CTA ⁺	5,90	-	6,62	9,10
V18CTA ⁺	-	-	-	-
V19CTA ⁺	5,42	-	4,09	6,33

A bentonita pura (BE) apresenta inicialmente, como alguns dos seus íons, alumínio, cálcio e magnésio. Pelos dados da **Tabela 4.3**, é possível observar uma diminuição considerável na quantidade desses íons após o tratamento das amostras com o surfactante, o que sugere a substituição desses íons entre as lamelas pelo CTA^+ .^[37,38]

Pelos dados da absorção atômica, **Tabela 4.3**, observa-se que a vermiculita (VE) tem em sua composição os íons (Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} e Al^{3+}), após a intercalação de CTA^+ o teor de todos os íons diminui significativamente, acredita-se que esses metais podem ter sido substituídos pelo CTA^+ .^[18]

Os difratogramas de raios X dos compósitos BE/CTA^+ , **Figura 4.14**, mostram que quando o CTA^+Br^- é adicionado à argila pura, os picos, da fase do mineral, se deslocam

para valores de 2θ menores, indicando uma expansão interlamelar da estrutura, devido à presença do CTA^+Br^- . Para obter o valor de d_{001} , foi utilizado a lei de Bragg, **Equação 4.1**.^[39]

$$2d_{001}\text{sen}\theta = n\lambda \quad \text{Equação 4.1}$$

Na qual: n é um número natural, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{001} é a distância entre os planos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

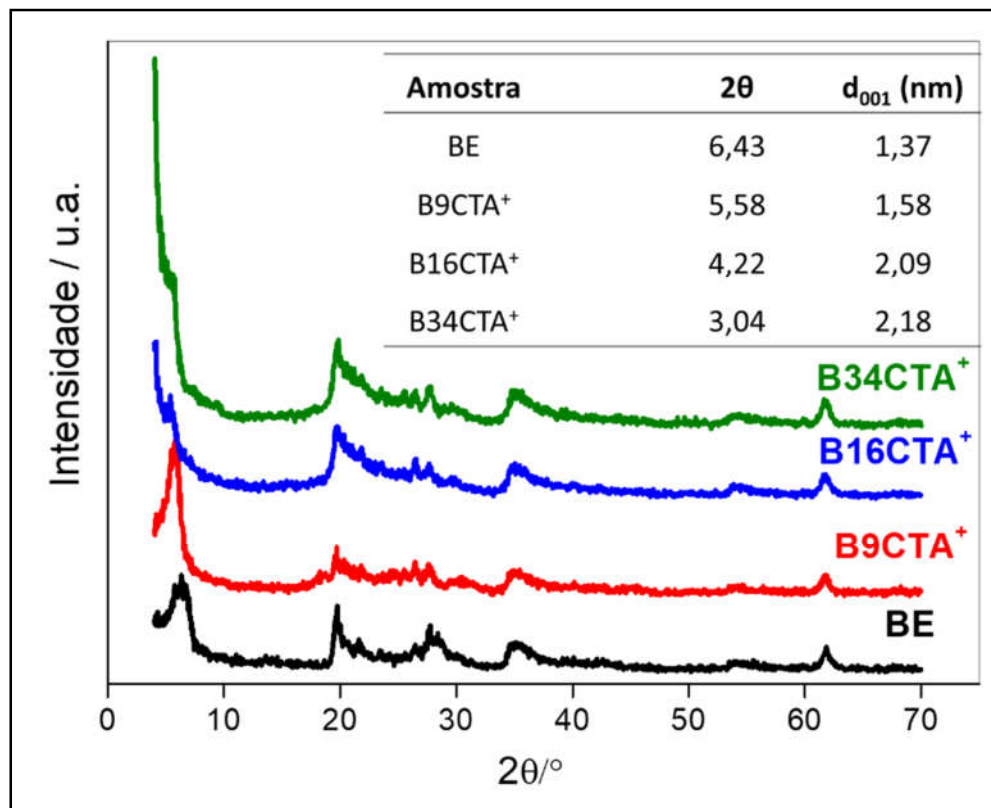


Figura 4.14: Difratogramas de raios X da bentonita pura e dos materiais intercalados.

Pelos difratogramas dos materiais, observa-se que com o aumento da quantidade de CTA^+Br^- utilizado na síntese, houve o aumento do espaço interlamelar, isto é, de 1,37 nm (bentonita pura) para 1,58, 2,09 e 2,18 nm para B9CTA⁺, B16CTA⁺ e B34CTA⁺, respectivamente. Esses resultados combinados com os de análise térmica sugerem fortemente que o CTA^+ foi intercalado no espaço interlamelar da bentonita.

Os padrões de difração da vermiculita antes e depois da intercalação com CTA^+ são mostrados na **Figura 4.15**.

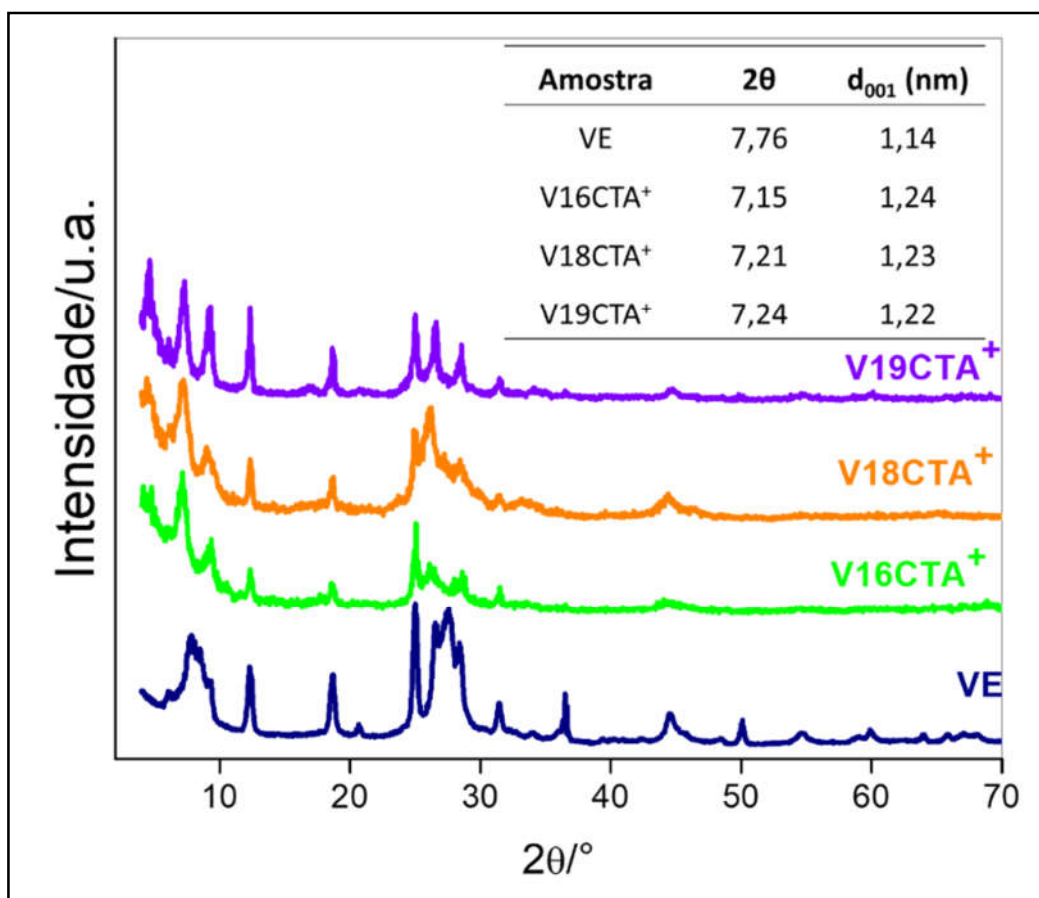


Figura 4.15: Difractogramas de raios X da vermiculita pura e dos materiais intercalados.

Quando o CTA⁺ é adicionado à vermiculita pura (d_{001} 1,14 nm), observa-se um deslocamento, dos picos de difração dessa fase, para menores valores de 2θ , indicando novamente, que houve a expansão interlamelar de 1,24, 1,23 e 1,22 nm para V16CTA⁺, V18CTA⁺ e V19CTA⁺, respectivamente. Esses resultados sugerem novamente que ocorreu a inserção do surfactante na vermiculita, como já indicado pelos estudos de análise térmica (**Figura 4.11**) e que essa argila tem capacidade de troca iônica menor, comparada com a bentonita.

Na **Figura 4.16** estão apresentadas algumas propostas de intercalação de surfactantes em argilas, descritas na literatura.^[11,23,24,40,41,42]

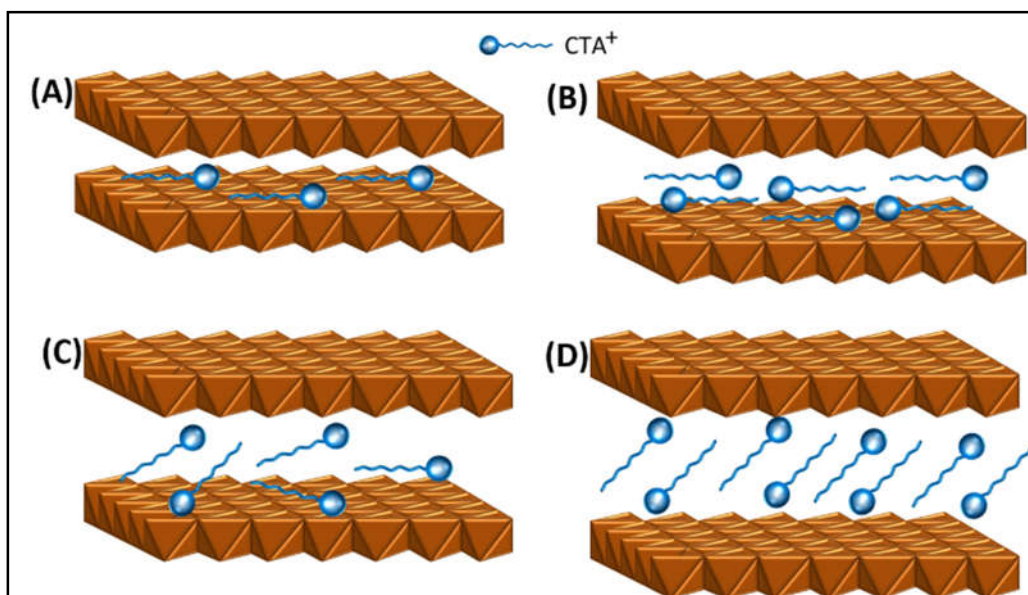


Figura 4.16: Orientações dos surfactantes intercalados entre as lamelas das argilas: (A) monocamada, (B) bicamada, (C) pseudo-tricamada e (D) tipo parafina.^[11]

Para um espaço basal com valor menor que 1,32 nm, a intercalação do surfactante é considerada uma única camada (monocamada), para espaçamento de aproximadamente 1,80 nm, o surfactante está em bicamada e para valores maiores que 2,0 nm as intercalações são consideradas do tipo pseudo-tricamada ou parafina, respectivamente, **Figura 4.16 (A-D)**.^[11,23,24,40,41,42]

Diante disso, os resultados para B9CTA⁺, B16CTA⁺ e B34CTA⁺ sugerem que o CTA⁺Br⁻ está organizado na forma de monocamada para o primeiro e em bicamada para os demais materiais. Já os valores de d_{001} encontrados para as amostras de vermiculita intercaladas, indicam que o CTA⁺Br⁻ está organizado em monocamada para todos os materiais.^[43] Esses resultados podem explicar o fato da decomposição do CTA⁺ nas amostras à base de bentonita ocorra em temperaturas maiores, quando comparada aos materiais contendo vermiculita, como pode ser visto pelas curvas TG/DTG de ambas as argilas intercaladas com diferentes teores de CTA⁺, **Figuras 4.10 e 4.11**.

Xi e colaboradores^[41] propõem um modelo no qual sugerem que em determinadas quantidades de tensoativo (brometo de octadeciltrimetilamônio) na bentonita é formado um arranjo lateral de bicamada, mas o excesso desse tensoativo leva à formação de uma intercalação do tipo pseudo-tricamada.^[41]

Wu e colaboradores,^[44] intercalaram a vermiculita com diferentes surfactantes, entre eles o CTA⁺. Eles observaram que o principal mecanismo de intercalação é via troca iônica dos cátions existentes entre as lamelas da argila e que a força eletrostática (Van der

Waals) é a principal força de interação entre a camada orgânica e a camada de estrutura de vermiculita, não ocorrendo ligação química entre o surfactante e a vermiculita.^[44]

Adicionalmente, eles analisaram a concentração de HCl utilizado no preparo prévio da argila e o teor de CTA⁺ utilizado, e concluíram que ao utilizar uma concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹, a intercalação diminui, pois, o mesmo lixivia os cátions presentes entre as lamelas, impossibilitando a troca iônica entre eles e o surfactante. Por outro lado, quando o teor de CTA⁺ é baixa, pouca quantidade de surfactante é intercalada, causando pouca alteração no espaço entre as camadas, mas o aumento do teor de CTA⁺ leva a um aumento significativo no espaço entre as camadas, e o arranjo do surfactante entre as lamelas muda de monocamada para bicamada.^[44] Sendo assim, pode-se concluir que o tipo de intercalação depende do mineral, do tratamento prévio realizado nas argilas, do intercalante e do teor do mesmo.

A **Figura 4.17** mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da bentonita pura e da bentonita intercalada com diferentes quantidades de CTA⁺Br⁻.

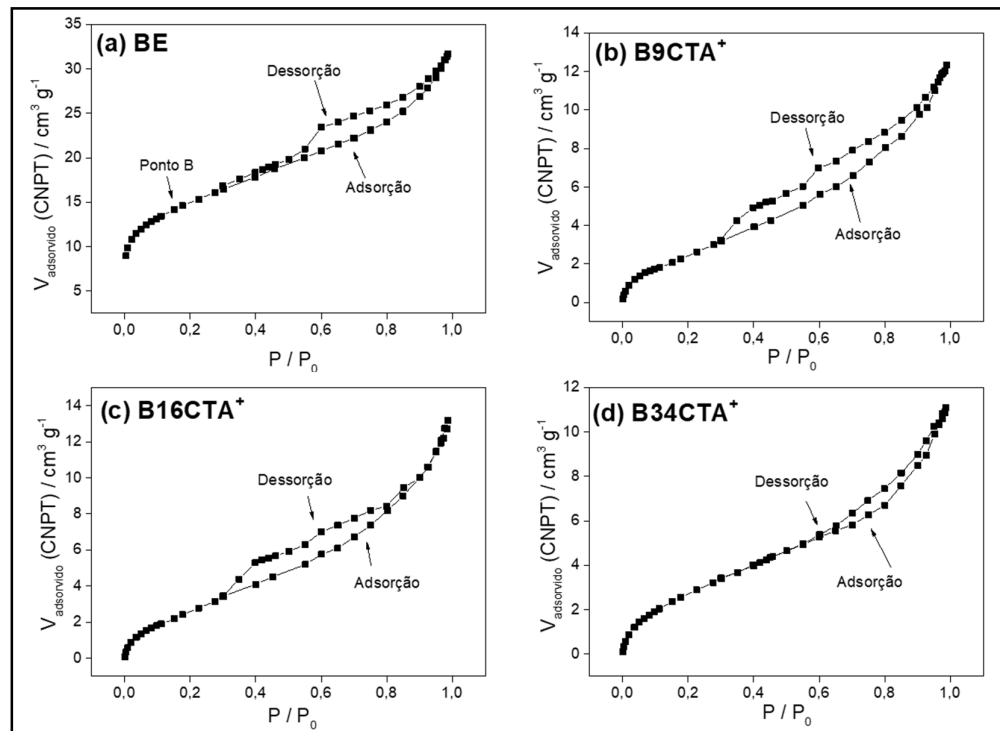


Figura 4.17: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (a) bentonita pura (b) B9CTA⁺, (c) B16CTA⁺ e (d) B34CTA⁺

Observa-se pelas áreas superficiais apresentadas para os materiais BE (53 m² g⁻¹), B9CTA⁺ (9 m² g⁻¹), B16CTA⁺ (10 m² g⁻¹) e B34CTA⁺ (11 m² g⁻¹), que essa diminui

consideravelmente após a intercalação, o que corrobora com a discussão anterior de que o surfactante está intercalado nas camadas da bentonita.

De acordo com a classificação da IUPAC, os materiais exibiram isotermas do tipo II, que são típicas de materiais porosos, cuja a adsorção do N_2 no material ocorre formação de uma monocamada incompleta (inflexão Ponto B antes de $P/P_0 = 0,2$) e em seguida há formação de multicamada e é governada principalmente pela condensação capilar.^[9,45] Além disso, o rápido aumento de volume adsorvido no início das isotermas, sugere a presença de microporos.^[45] Além disso, as isotermas apresentam histerese do tipo H3 que são características de agregados rígidos de partículas na forma de placas como as argilas.

A **Figura 4.18**, apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para a vermiculita pura e para a vermiculita intercalada com diferentes teores de CTA^+ .

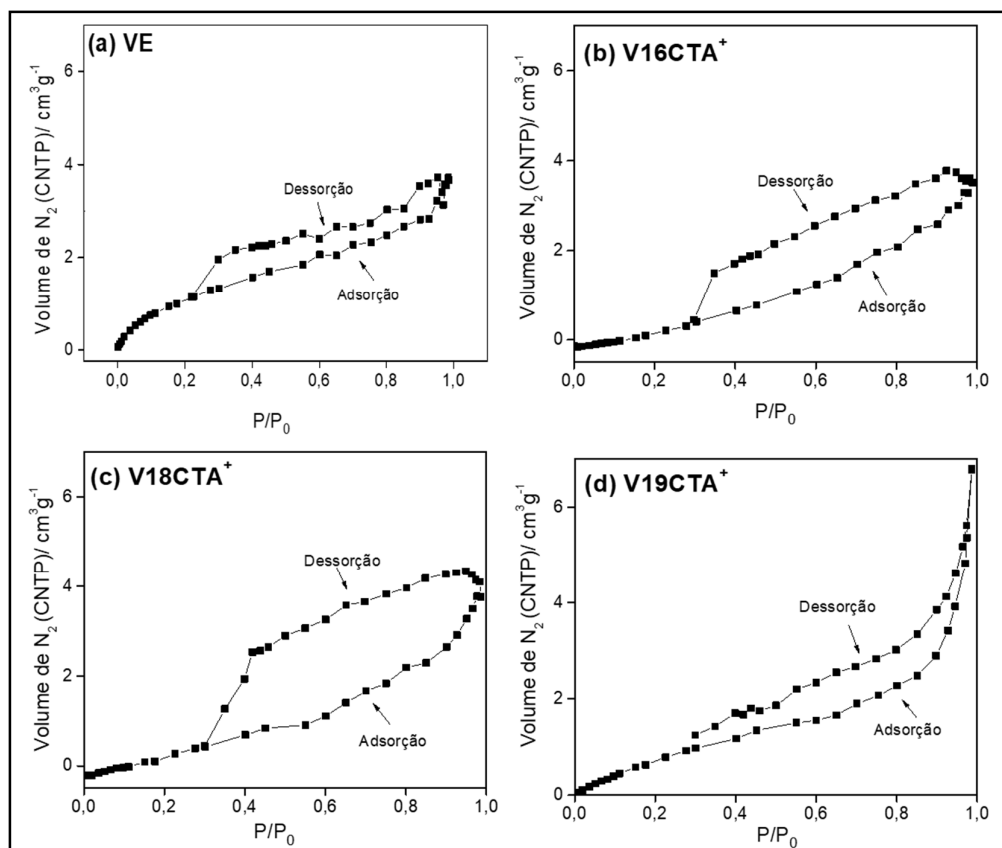


Figura 4.18: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (a) vermiculita pura (b) $V16CTA^+$, (c) $V18CTA^+$ e (d) $V19CTA^+$

A área superficial específica, medida por BET para vermiculita pura mostrou um valor de $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e após a intercalação a área superficial passou a ser 13, 5 e $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para $V16CTA^+$, $V18CTA^+$ e $V19CTA^+$, respectivamente. A isoterma de adsorção-dessorção

de N₂ para a vermiculita pura (VE) é do tipo II, característica de materiais porosos e histerese H3, características de argila. O crescimento abrupto da isoterma no início, sugere a presença de microporos.^[45]

Após a inserção do surfactante na argila, observa-se que há uma mudança no perfil das isotermas de adsorção-dessorção de N₂. Os materiais V16CTA⁺, V18CTA⁺ e V19CTA⁺, apresentam perfis de isotermas do tipo III, porque a concavidade da curva está levemente voltada para cima indicando que a interação N₂-material nos materiais com CTA⁺ é mais fraca. Os materiais V16CTA⁺ e V18CTA⁺ apresentam histerese H2(b) que está associada a materiais com poros bloqueados e o material V19CTA⁺ apresentou histerese do tipo H3 característica de argila.^[45]

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (**Figuras 4.19 e 4.20**) dos materiais das séries da bentonita e da vermiculita não se observam mudanças significativas nas morfologias dos materiais após a intercalação, quando comparados aos seus análogos puros. Contudo, percebe-se a tendência de formação de aglomerados com a presença do surfactante.

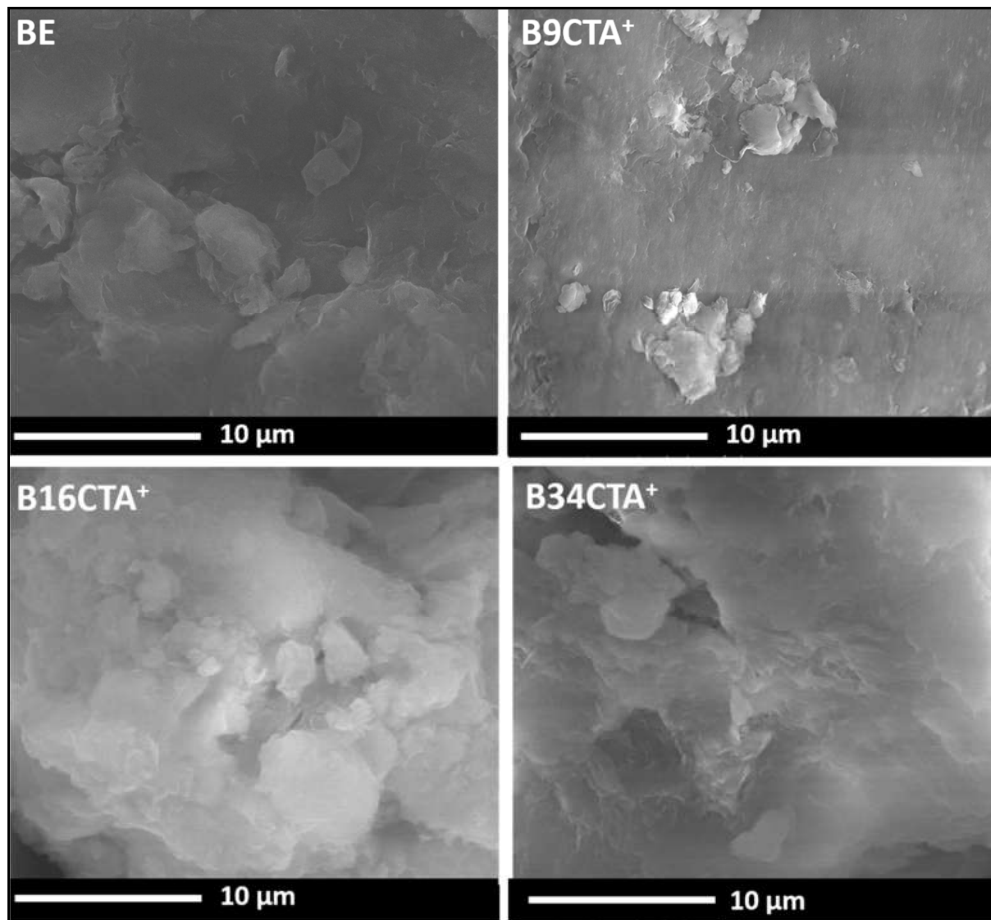


Figura 4.19: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das bentonita pura (BE) e da bentonita modificada com CTA^+Br^- .

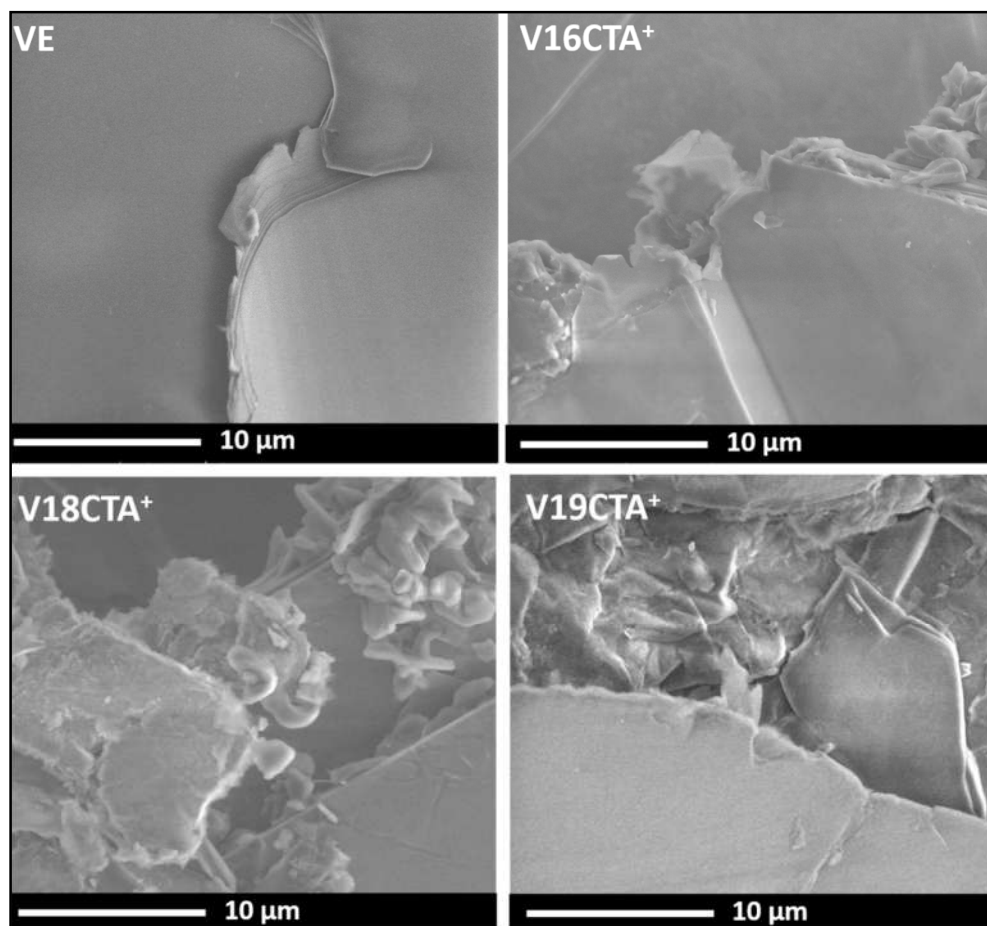


Figura 4.20: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da vermiculita pura (VE) e da vermiculita modificada com CTA^+Br^- .

Já pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, é possível observar as lamelas presentes nas argilas antes e após a intercalação com CTA^+ , sugerindo que a inserção do surfactante nas argilas não danificou a estrutura, **Figura 4.21**.

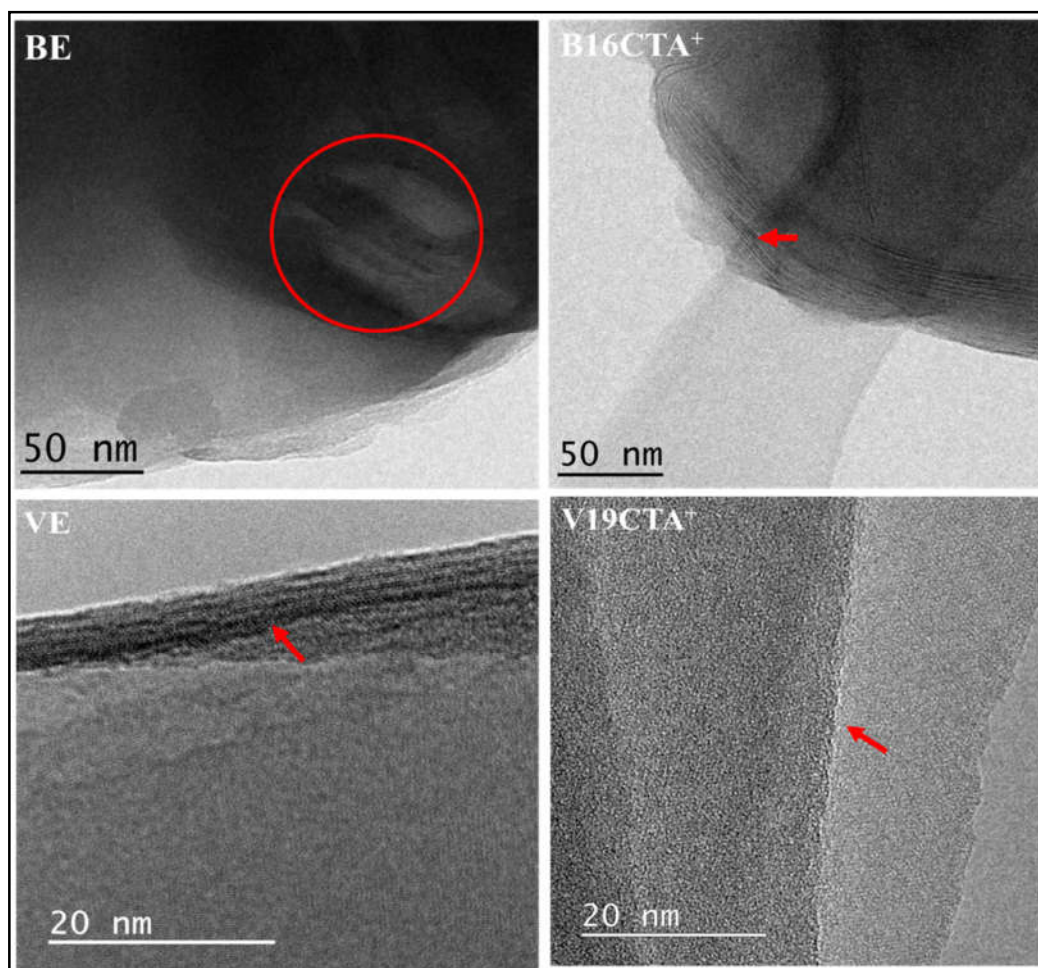


Figura 4.21: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das argilas puras (BE e VE) e dos materiais B16CTA⁺ e V19CTA⁺.

Adicionalmente, foram feitas medidas de EVMP para bentonita (BE), vermiculita (VE), CTA⁺Br⁻ puro, e para as argilas intercaladas com diferentes teores de CTA⁺, para avaliar a interação do surfactante nesses sólidos.

A bentonita e vermiculita pura formaram baixas quantidades de Ps (I_3 inferior a 8%), enquanto o CTA⁺Br⁻ puro formou quantidades significativas de Ps (I_3 por volta de 19%). Dessa forma, a capacidade da bentonita e vermiculita de intercalar CTA⁺ pode ser avaliada pela variação no I_3 das amostras, **Tabela 4.4**.

Tabela 4.4: Parâmetros de EVMP (vidas médias, τ_3 , intensidades, I_3 , do *o*-Ps) e volumes livres (V) do CTA^+Br^- puro, das argilas puras e das argilas com diferentes teores de CTA^+Br^- intercalado. Espectros obtidos a (295 ± 1) K, análises com três componentes, τ_l fixado em 0,120 ns.

Amostra	τ_3/ns	$I_3/\%$	$V/\text{\AA}^3$
CTA^+Br^-	$1,60 \pm 0,05$	$19,6 \pm 0,9$	61,59
BE	$2,26 \pm 0,06$	$7,6 \pm 0,1$	121,84
B9CTA⁺	$2,11 \pm 0,04$	$10,2 \pm 0,2$	107,23
B16CTA⁺	$2,33 \pm 0,02$	$16,6 \pm 0,1$	128,81
B34CTA⁺	$2,36 \pm 0,03$	$17,6 \pm 0,1$	131,85
VE	$2,62 \pm 0,09$	$4,3 \pm 0,2$	158,71
V16CTA⁺	$2,58 \pm 0,05$	$7,1 \pm 0,1$	154,53
V18CTA⁺	$2,44 \pm 0,09$	$7,1 \pm 0,2$	140,00
V19CTA⁺	$2,59 \pm 0,09$	$7,4 \pm 0,2$	155,59

Os espectros foram satisfatoriamente ajustados com três componentes e os valores obtidos de τ_3 de todas as amostras são inferiores a 3 ns, indicando haver apenas aniquilação do *o*-Ps no *bulk* da matéria. Além disso, esses resultados indicam a ausência de grandes volumes livres (máximo de aproximadamente 158\AA^3), nas argilas puras (BE e VE). A título de comparação, o estudo por EVMP da MCM-41 (calcinaada a $700 \text{ }^\circ\text{C}$), apresentou volume livre de poros igual a $3313,9 \text{\AA}^3$ ($\tau_4 = 22,7$ e $\tau_3 = 3,35$).^[46]

Em relação às amostras B9CTA^+ , B16CTA^+ e B34CTA^+ , um aumento gradativo do I_3 com o aumento da concentração de CTA^+ foi observado, indicando que o CTA^+ é capaz de se intercalar na estrutura da bentonita.

Por outro lado, houve um pequeno acréscimo no I_3 entre a vermiculita pura ($I_3 = 4,3\%$) e a V16CTA^+ ($I_3 = 7,1\%$), mas nas demais amostras o I_3 permaneceu constante ($I_3 \sim 7\%$). Esses resultados indicam que, ao contrário da bentonita, a vermiculita intercala um menor teor de CTA^+ , como foi observado pelas curvas TG/DTG e pelos difratogramas de raios X dos materiais. A **Figura 4.22**, mostra a relação entre I_3 e o teor de CTA^+ nas argilas.

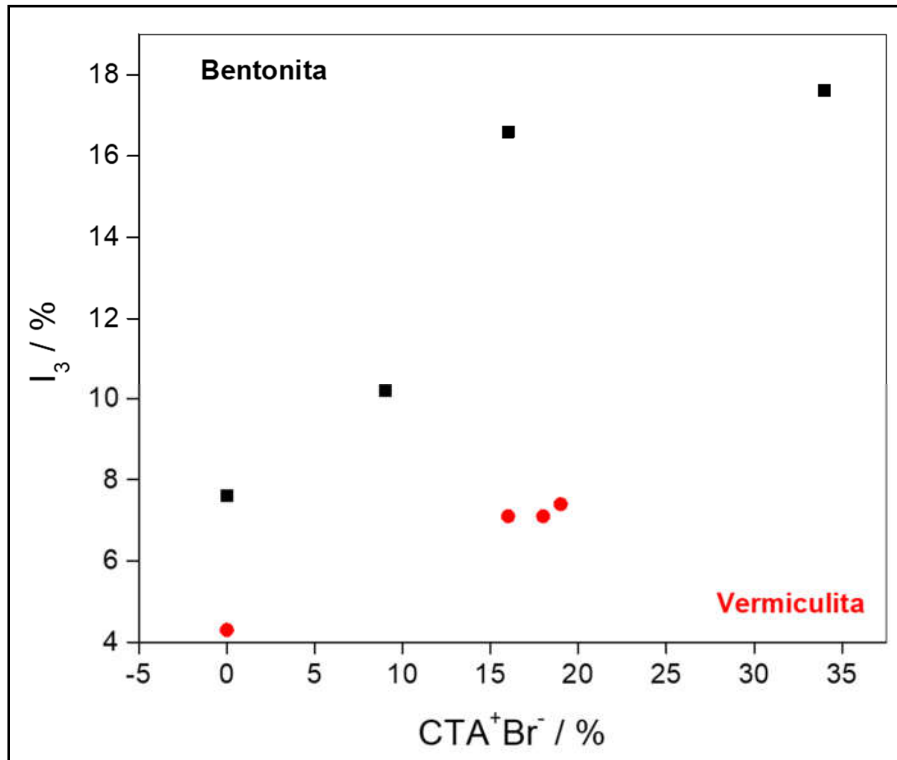


Figura 4.22: Relação entre I_3 e o teor de CTA^+Br^- das argilas.

4.4.2 Sorção de EE nos Materiais

4.4.2.1 Sorção de EE na Bentonita

4.4.2.1.1 Isotermas de Adsorção da Bentonita

A remoção do contaminante EE por processo de sorção foi investigada para os diferentes compósitos preparados. As isotermas de sorção para a bentonita pura e para bentonita com diferentes teores de CTA^+ são mostradas na **Figura 4.23**.

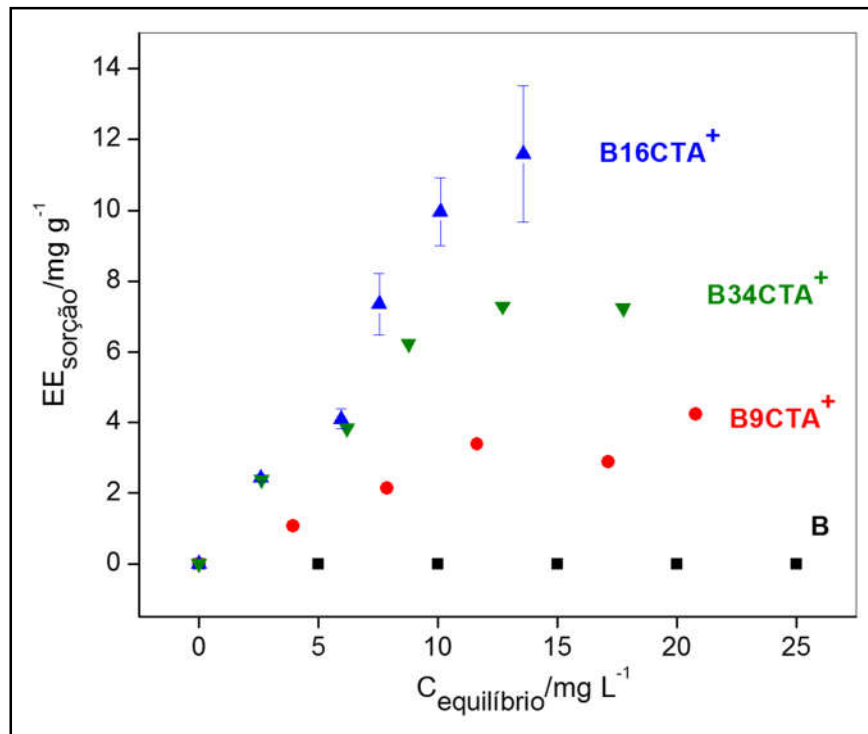


Figura 4.23: Isoterma de sorção do hormônio 17 α -etinilestradiol utilizando-se como sorvente a bentonita pura e os materiais intercalados com CTA⁺, obtidas em pH 6 e temperatura ambiente.

Pelas isotermas de sorção da bentonita pura (BE) verifica-se que a mesma não apresenta capacidade de sorção de EE, mas por outro lado, a presença do CTA⁺ nessa argila, aumentou a capacidade de sorção, para 4,3, 11,6 e 7,3 mg g⁻¹, para B9CTA⁺, B16CTA⁺ e B34CTA⁺, respectivamente. É interessante observar que, a amostra com maior teor de CTA⁺ (B34CTA⁺) apresentou capacidade de sorção menor que o material B16CTA⁺. Esse resultado sugere que o excesso de CTA⁺ dificulta a sorção de EE pelo compósito. A **Figura 4.24** esquematiza, de forma geral, o processo de intercalação do surfactante e de sorção do EE. Embora as razões para este efeito ainda não sejam bem estabelecidas, pode-se sugerir que o CTA⁺ está completamente intercalado no material B9CTA⁺ (**Figura 4.24b**) e que nos materiais B16CTA⁺ (**Figura 4.24c**) e B34CTA⁺ (**Figura 4.24d**), parte do CTA⁺ está intercalado e parte está na superfície externa da argila, de acordo com os resultados das curvas TG/DTG. Como se esperaria que a sorção de EE no material B34CTA⁺ fosse maior, e isso não aconteceu, sugere-se que há excesso de CTA⁺ dificultando a entrada do EE.

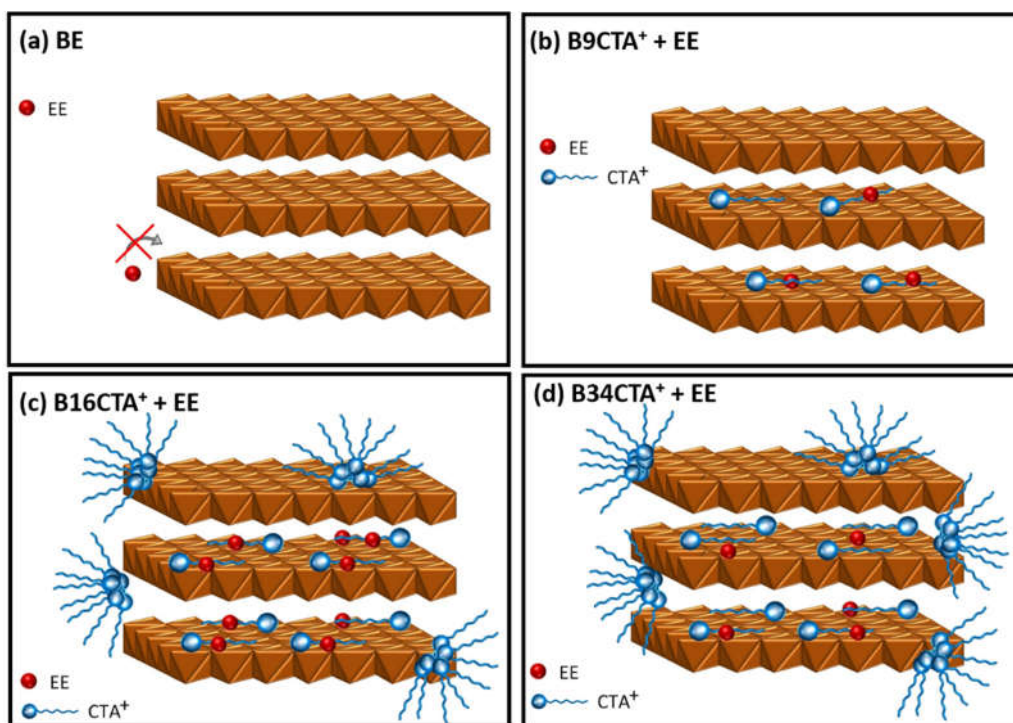


Figura 4.24: Representação esquemática (a) argila pura e da localização do CTA⁺Br⁻ e do EE nos compósitos (b) B9CTA⁺ (c) B16CTA⁺ e (d) B34CTA⁺.

Considerando que o material B16CTA⁺ foi o melhor material para sorção de EE, foi feito os ajustes na isoterma de sorção para os modelos de Langmuir e Freundlich, **Figura 4.25** e a **Tabela 4.5**.

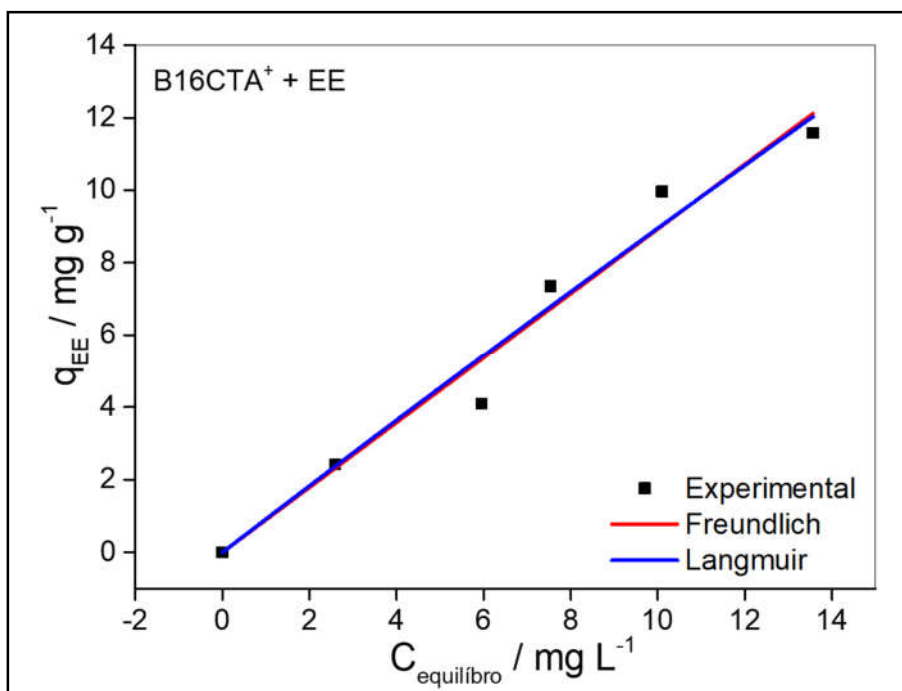


Figura 4.25: Modelos de sorção de 17 α -etinilestradiol no material B16CTA⁺.

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros de sorção de EE no material B16CTA⁺.

Material	Langmuir	Freundlich
B16CTA ⁺	$q_{\text{máx}} = 339,83 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$	$n = 1,00$
	$K_L = 0,0027 \text{ L mg}^{-1}$	$K_F = 0,893 \text{ g}^{-1}$
	$R^2 = 0,9621$	$R^2 = 0,9618$
	$\chi^2 = 0,766$	$\chi^2 = 0,7718$

Pelos dados obtidos não se observa diferenças entre os valores do parâmetro R^2 encontrados para os dois modelos, porém o valor de quantidade máxima adsorvida ($q_{\text{máx}}$) calculada pelo modelo de Langmuir ($339,83 \text{ mg g}^{-1}$), é muito superior ao dado experimental ($11,6 \text{ mg g}^{-1}$) invalidando o ajuste pelo modelo de Langmuir e sugerindo que o processo de sorção de EE utilizando B16CTA⁺, segue melhor o modelo de Freundlich, que indica que a sorção ocorre em multicamadas com interação entre as moléculas adsorvidas sobre a superfícies.^[47,48] Além disso, o parâmetro n , obtido pelo ajuste do modelo de Freundlich é uma medida da linearidade de adsorção. Como n é igual a 1, sugere-se que todos os sítios envolvidos no processo têm a mesma energia, ou seja, o processo de sorção no material é favorável.^[48,49]

4.3.2.1.2 Estudo Cinético da Bentonita

Observa-se pela **Figura 4.26** que o tempo necessário para se atingir a sorção máxima de EE para o material B16CTA⁺ é de 30 min, e que esse tempo é inferior aos valores encontrados na literatura.^[50,51]

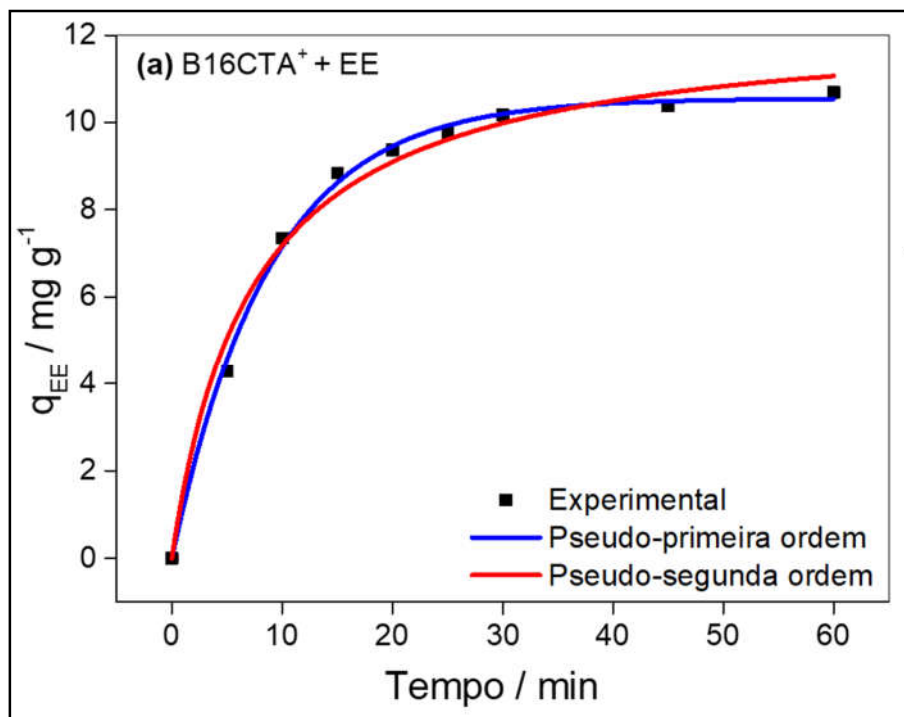


Figura 4.26: Cinética de sorção de EE pelo material B16CTA⁺, obtida a temperatura ambiente e pH 6.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e cinética de Langmuir, **Figura 4.26** e **Tabela 4.6**.

Segundo os ajustes, a cinética de sorção para o material B16CTA⁺ é predominantemente pseudo-primeira ordem, e nesse caso a sorção do EE é proporcional ao número de sítios.^[52,53]

Tabela 4.6: Valores de parâmetros da cinética de sorção do material B16CTA⁺ e V18CTA⁺ com o contaminante EE.

Material	Pseudo-Primeira ordem	Pseudo-Segunda ordem	Cinética de Langmuir
B16CTA ⁺	$q_e = 10,55 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $k_1 = 0,113 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,997$ $\chi^2 = 0,032$	$q_e = 12,40 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $k_2 = 0,011 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,986$ $\chi^2 = 0,176$	$k_1/k_2 = 1,18$ $\theta_e = 0,33$

4.3.2.1.3 Efeito do pH da Bentonita

Entre os fatores mais importantes no processo de adsorção está o estudo do pH. O pH inicial do processo de adsorção afeta os mecanismos de adsorção na superfície e reflete a natureza da interação físico-química das espécies em solução e os locais de adsorção no adsorvente.^[54] A **Figura 4.27** apresenta os dados de sorção de EE nos materiais modificados com surfactante, em diferentes valores de pH.

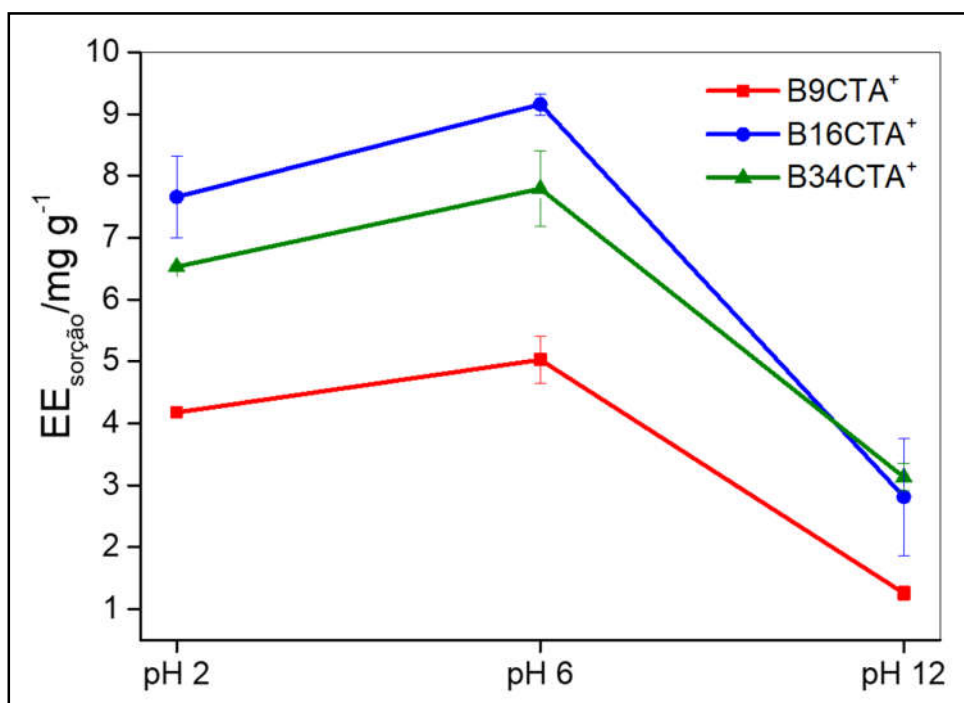


Figura 4.27: Efeito do pH na sorção de EE (20 mg L⁻¹) nas argilas intercaladas com CTA⁺, em temperatura ambiente.

É possível observar em pH 6 é quando ocorre a maior sorção do hormônio, seguido do pH 2 e por último pH 12. Em pH básico, a sorção diminui significativamente. Segundo

Ceylan e colaboradores,^[53] em pH elevados a argila modificada com CTA^+Br^- está carregada negativamente, levando ao aumento da força de repulsão eletrostática entre o surfactante e o hormônio que também se encontra carregado negativamente (**Figura 3.12**).^[54,55]

4.4.2.2 Sorção de EE na Vermiculita

4.4.2.2.1 Isotermas de Adsorção na Vermiculita

A **Figura 4.28**, mostra as isotermas de sorção de EE para a vermiculita pura e para as amostras de vermiculita intercaladas com diferentes teores de CTA^+ .

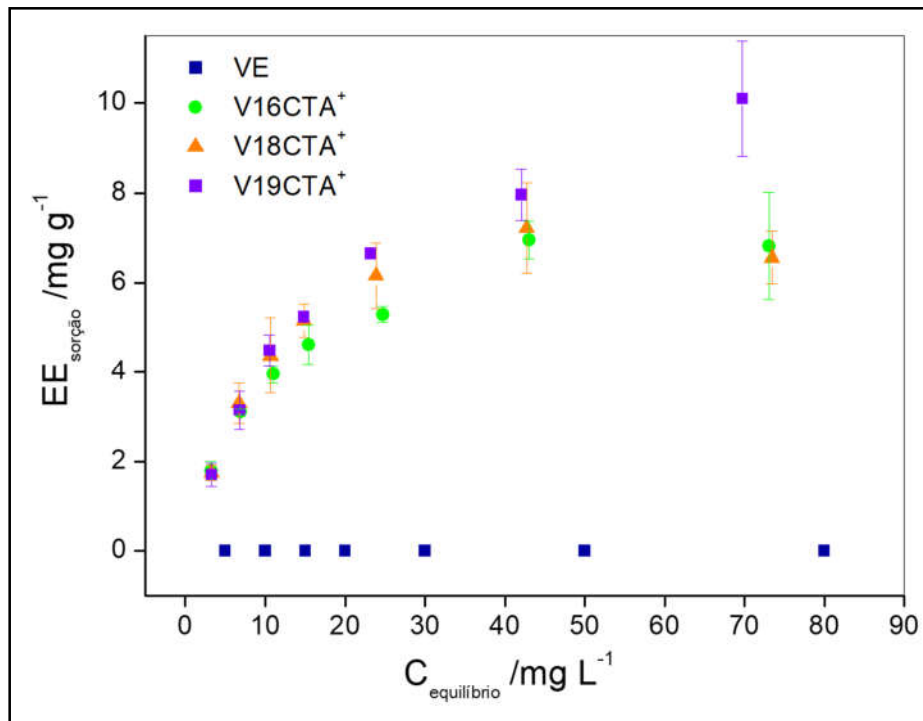


Figura 4.28: Isotermas de sorção do EE pela vermiculita pura e intercaladas com CTA^+Br^- , obtidas em pH 6 e temperatura ambiente.

Da mesma maneira que para a bentonita pura, a vermiculita sem CTA^+ não tem capacidade de sorção do hormônio EE. Por outro lado, a presença de CTA^+ na vermiculita fez com que as argilas adsorvessem na faixa de 6,8 – 10,0 $\text{mg}_{\text{EE}} \text{g}^{-1}$. Pode-se perceber que as capacidades de sorção do hormônio pelas amostras de vermiculita intercaladas com CTA^+ são similares. Essa é mais uma evidência de que o teor de CTA^+ nesses materiais são muito próximas, como já verificado pela análise térmica e difração de raios X.

Os dados experimentais do material V18CTA⁺ foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, **Figura 4.29** e **Tabela 4.7**.

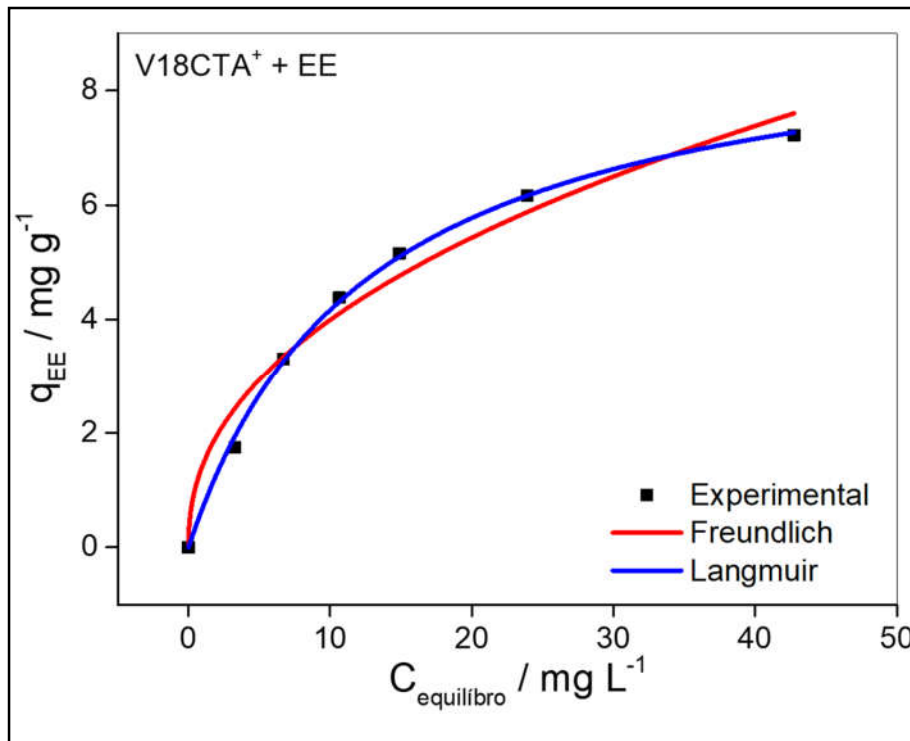


Figura 4.29: Modelos de sorção de 17 α -etinilestradiol no material V18CTA⁺.

Tabela 4.7: Parâmetros calculados para os modelos de Langmuir e Freundlich para a amostra V18CTA⁺.

Material	Langmuir	Freundlich
V18CTA ⁺	$q_{\text{máx}} = 9,41 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$	$n = 2,25$
	$K_L = 0,079 \text{ L mg}^{-1}$	$K_F = 1,43 \text{ g}^{-1}$
	$R^2 = 0,9985$	$R^2 = 0,9706$
	$\chi^2 = 0,009$	$\chi^2 = 0,1863$

Pelos ajustes realizados, observa-se que o modelo que melhor se adapta a isoterma de sorção do hormônio nesse material é o modelo de Langmuir, indicando a sorção ocorre em monocamada, **Figura 4.29** e **Tabela 4.7**. A isoterma de sorção de Langmuir é baseada na suposição de que a adsorção máxima ocorre quando uma monocamada saturada de moléculas de soluto está presente na superfície do material e a energia de adsorção é constante, ou seja, a superfície do adsorvente é homogênea.^[56]

4.3.2.2.2 *Estudo Cinético da Vermiculita*

O tempo necessário para se atingir a sorção máxima do hormônio pelo material V18CTA⁺ é de 20 minutos, **Figura 4.30** e **Tabela 4.8**.

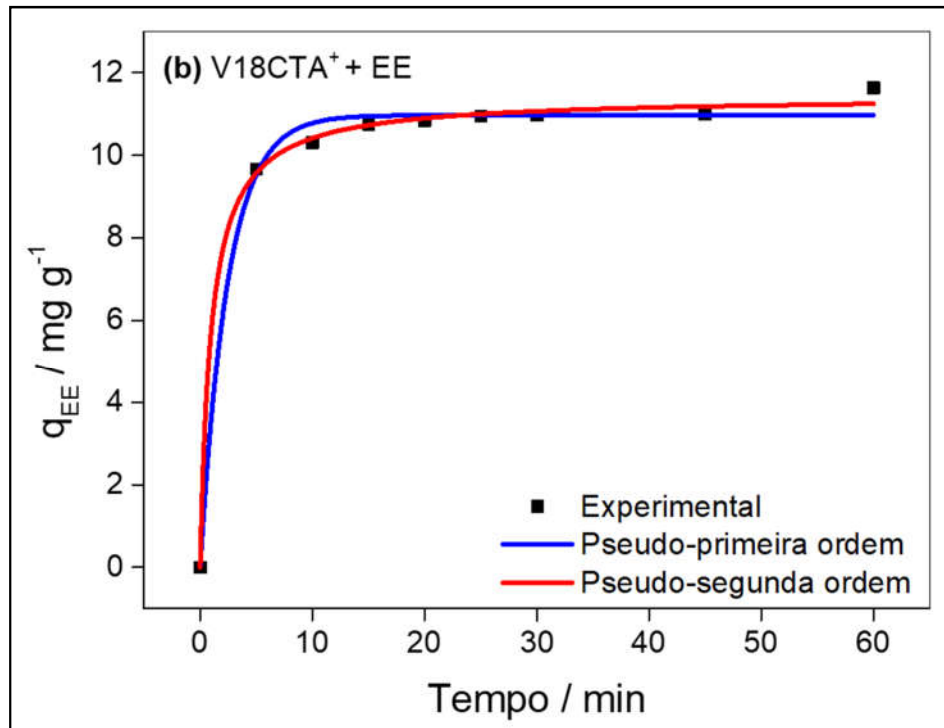


Figura 4.30: Cinética de sorção de EE pelo material V18CTA⁺, obtida a temperatura ambiente e pH 6.

Tabela 4.8: Valores de parâmetros da cinética de sorção do material B16CTA⁺ e V18CTA⁺ com o contaminante EE.

Material	Pseudo-Primeira ordem	Pseudo-Segunda ordem	Cinética de Langmuir
V18CTA ⁺	$q_e = 10,97 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $k_1 = 0,406 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,992$ $\chi^2 = 0,105$	$q_e = 11,42 \text{ mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $k_2 = 0,0902 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9976$ $\chi^2 = 0,032$	$k_1/k_2 = 1,66$ $\theta_e = 0,39$

Segundo os ajustes realizados, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e cinética de Langmuir, pode-se propor que a cinética de sorção para o material V18CTA⁺ segue o modelo de pseudo-segunda ordem, que sugere que a sorção do contaminante ocorre em locais com diferentes energias.^[9,53]

4.3.2.2.3 Efeito do pH da Vermiculita

A **Figura 4.31** apresenta os dados de sorção de EE nos materiais a base de vermiculita modificados com surfactante, em diferentes valores de pH.

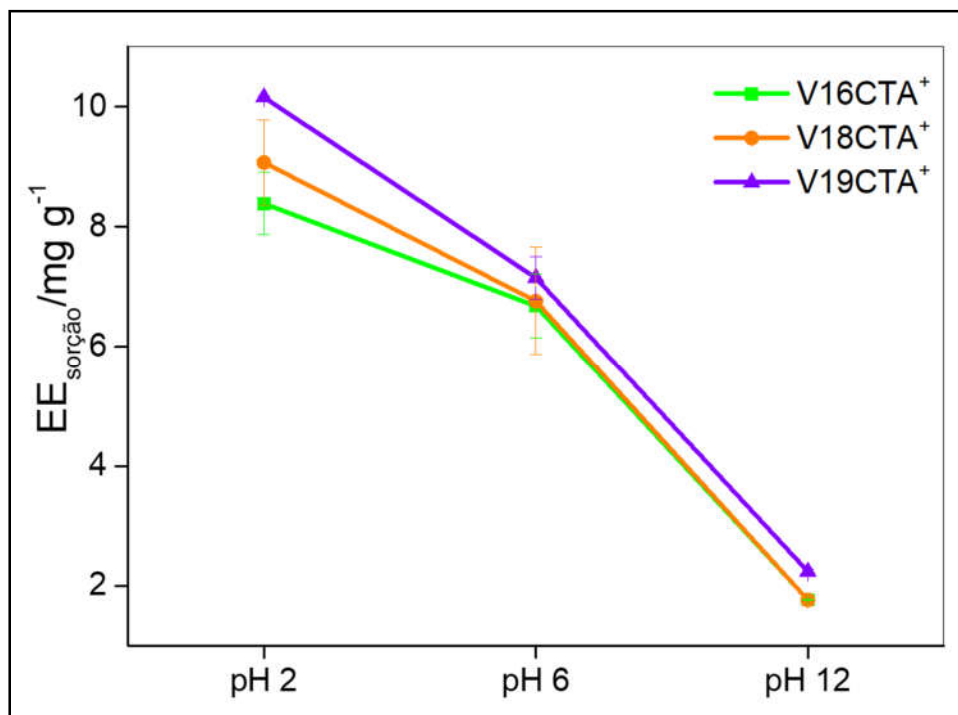


Figura 4.31: Efeito do pH na sorção de EE (20 mg L⁻¹) nas argilas intercaladas com CTA⁺, em temperatura ambiente.

É possível observar que todos os materiais apresentam melhor capacidade de sorção em pH 2. Com o aumento do pH, a sorção do hormônio diminui expressivamente.

Thanos e colaboradores,^[57] estudaram o potencial zeta da vermiculita modificada com o surfactante brometo de hexadecilamônio. Eles verificaram que a mesma apresentou carga superficial positiva em toda faixa de pH estudada (2 – 9), mas acima de pH = 3 essa carga superficial positiva diminui.^[57] Diante disso, sugere-se que a diminuição da capacidade de sorção com o aumento do pH provavelmente deve a repulsão eletrostática entre os grupos SiO⁻ e/ou AlO^{-[10]} e o contaminante também carregado negativo em pH básico (**Figura 3.12**).

4.4.2.3 Reuso dos Sorventes

Para que um material seja viável na aplicação para a remoção de contaminantes, é necessário que além de uma boa capacidade de sorção ele possa ser reutilizado. Assim, os sorventes B16CTA⁺ e V19CTA⁺, que apresentaram melhores capacidades de sorção de EE, foram testados quanto a suas capacidades de reutilização, **Figura 4.32**.

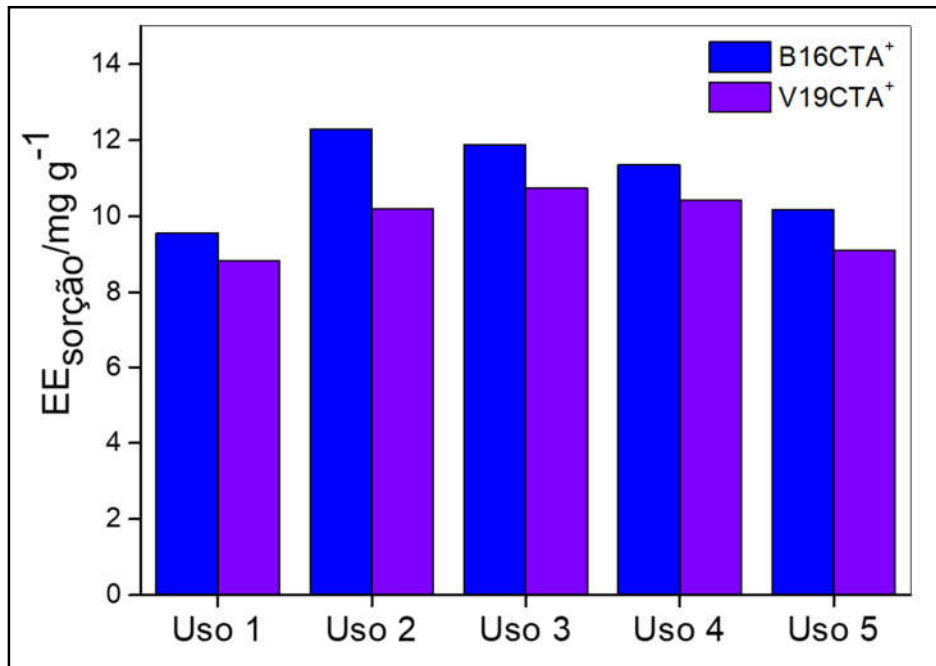


Figura 4.32: Reuso dos materiais B16CTA⁺ e V19CTA⁺ na sorção de EE (20 mg L⁻¹) a temperatura ambiente e pH 6.

Observa-se que o Uso 2 apresenta uma capacidade de sorção maior do que o Uso 1. Esse aumento pode ser explicado pela quebra da organização do CTA⁺ entre as lamelas das argilas, gerando espaços para que mais moléculas de 17 α -etinilestradiol possam ser inseridos entre as camadas das argilas modificadas.

Verifica-se que ambos os materiais podem ser reutilizados, para a sorção do EE, até cinco vezes sem perda de eficiência. Isso torna esses sorventes promissores para a sorção de contaminantes em meio aquoso. Além disso, a pequena queda na capacidade de sorção, pode estar relacionada com a presença de EE que não foi completamente removido e/ou pela lixiviação do CTA⁺, durante o processo de lavagem.

4.4.2.4 Proposta de Mecanismo

Após serem modificados com CTA^+Br^- , observou-se por absorção atômica, que a parte dos cátions presente entre as lamelas foram substituídos pelo surfactante, e que a presença dele é essencial para a sorção do hormônio.

De acordo com as caracterizações e resultados obtidos, sugere-se que a sorção do EE nos materiais modificados, ocorra por meio de interações íon-dipolo entre o CTA^+ e o EE na bentonita e na vermiculita intercalada com diferentes teores de CTA^+ . Adicionalmente, acredita-se que nos materiais cuja intercalação ocorreu com formação de bicamada (**Figura 4.15b**), B16CTA^+ e B34CTA^+ , além do mecanismo via interação íon-dipolo possa estar acontecendo, simultaneamente, a sorção/partição, ou seja, moléculas de EE encontra-se entre duas moléculas de CTA^+ , **Figura 4.33**.^[15,54]

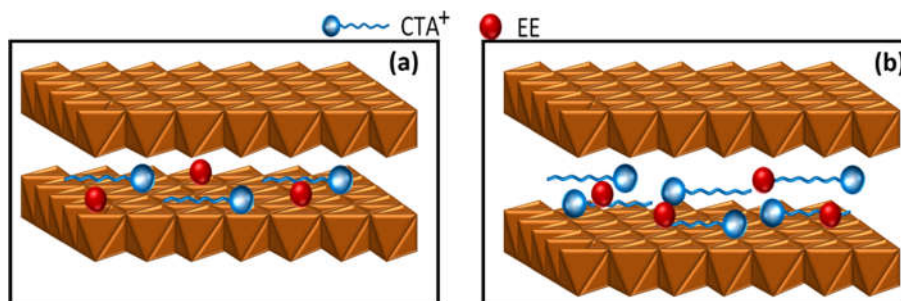


Figura 4.33: Esquema da sorção de EE (a) Vermiculitas intercaladas com surfactante formando monocamada e (b) B16CTA^+ e B34CTA^+ intercaladas com surfactante formando bicamada.

4.5 Conclusões Parciais

Os resultados obtidos nessa parte do trabalho mostraram que foi possível intercalar o surfactante CTA^+Br^- nas argilas bentonita e vermiculita para a obtenção de um material com melhores propriedades sorptivas. Contudo, devido a diferença do espaço e localização disponíveis para essas substituições de cátions nesses dois minerais, bentonita (octaédrica) e vermiculita (tetraédrica), o grau de intercalação das mesmas é diferente. A bentonita apresentou uma maior capacidade de troca catiônica quando comparada a vermiculita. Isso pôde ser verificado pelas curvas TG/DTG dos materiais, em que os materiais do tipo bentonita/ CTA^+Br^- apresentaram duas regiões de decomposição do CTA^+Br^- e em temperaturas maiores que o CTA^+Br^- puro. Os materiais vermiculita/ CTA^+Br^- , apresentaram perdas de massa apenas em uma região com

temperaturas próximas a decomposição do surfactante puro. Pelos difratograma de raios X, observou-se o aumento do espaço basal das argilas modificadas, com intercalação do CTA^+Br^- orientando-se em bicamada e monocamada para bentonita e vermiculita, respectivamente. A técnica de aniquilação de pósitrons corroborou com as outras técnicas utilizadas confirmando, por meio do I_3 , que a bentonita intercalou um maior teor de CTA^+Br^- em relação à vermiculita.

Por fim, considerando todos as caracterizações e resultados foi proposto um mecanismo de sorção, o qual considera que a sorção do hormônio pela bentonita intercalada ocorra via interação íon-dipolo e sorção/partição e apenas interação íon-dipolo na vermiculita.

4.6. Referências Bibliográficas

- [1] B. Velde, Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in: B. Velde (Ed.), *Orig. Mineral. Clays Clays Environ.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995: pp. 8–42.
- [2] A.C.V. Coelho, P. de S. Santos, H. de S. Santos, Special clays: what they are, characterization and properties, *Quím. Nova.* 30 (2007) 146–152.
- [3] M.K. Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 438–462.
- [4] R.E. Grim, *Applied Clay Mineralogy*, Fifth or Later Edition edition, McGraw-Hill Inc., US, New York, 1962.
- [5] T. Shichi, K. Takagi, Clay minerals as photochemical reaction fields, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 1 (2000) 113–130.
- [6] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 140 (2008) 114–131.
- [7] S.S. Tahir, N. Rauf, Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere.* 63 (2006) 1842–1848.
- [8] H. Khazri, I. Ghorbel-Abid, R. Kalfat, M. Trabelsi-Ayadi, Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 3031–3040.
- [9] S.F.A. Shattar, N.A. Zakaria, K.Y. Foo, Utilization of montmorillonite as a refining solution for the treatment of ametryn, a second generation of pesticide, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 3235–3242.
- [10] H. Zhu, X. Xiao, Z. Guo, X. Han, Y. Liang, Y. Zhang, C. Zhou, Adsorption of vanadium (V) on natural kaolinite and montmorillonite: Characteristics and mechanism, *Appl. Clay Sci.* 161 (2018) 310–316.
- [11] L.B. de Paiva, A.R. Morales, F.R.V. Díaz, Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques, *Cerâmica.* 54 (2008) 213–226.
- [12] B.S. Krishna, D.S.R. Murty, B.S. Jai Prakash, Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate, *Appl. Clay Sci.* 20 (2001) 65–71.
- [13] T.S. Anirudhan, M. Ramachandran, Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm, *Process Saf. Environ. Prot.* 95 (2015) 215–225.
- [14] E. Sadeghi Pouya, H. Abolghasemi, M. Assar, S.J. Hashemi, A. Salehpour, M. Foroughi-dahr, Theoretical and experimental studies of benzoic acid batch

- adsorption dynamics using vermiculite-based adsorbent, *Chem. Eng. Res. Des.* 93 (2015) 800–811.
- [15] J. Wang, M. Gao, F. Ding, T. Shen, Organo-vermiculites modified by heating and gemini pyridinium surfactants: Preparation, characterization and sulfamethoxazole adsorption, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 546 (2018) 143–152.
- [16] M.F. Brigatti, E. Galán, B.K.G. Theng, Chapter 2 - Structure and Mineralogy of Clay Minerals, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), *Dev. Clay Sci.*, Elsevier, 2013: pp. 21–81.
- [17] S. Kumar, C. Guria, A. Mandal, Synthesis, characterization and performance studies of polysulfone/bentonite nanoparticles mixed-matrix ultra-filtration membranes using oil field produced water, *Sep. Purif. Technol.* 150 (2015) 145–158.
- [18] M. Valaskova, G. Simha, Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use, in: M. Valaskova (Ed.), *Clay Miner. Nat. - Their Charact. Modif. Appl.*, InTech, 2012.
- [19] S. Malamis, E. Katsou, A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms, *J. Hazard. Mater.* 252–253 (2013) 428–461.
- [20] Y. Park, G.A. Ayoko, J. Kristof, E. Horváth, R.L. Frost, Thermal stability of organoclay with mono- and di-alkyl cationic surfactants, *J. Therm. Anal. Calorim.* 110 (2012) 1087–1093.
- [21] S. Karaca, Gürses, A. Rses, M. Ejder Korucu, Investigation of the Orientation of CTA, *J. Chem.* 2013 (2012) 1–10.
- [22] B. Zohra, K. Aicha, S. Fatima, B. Nouredine, D. Zoubir, Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, *Chem. Eng. J.* 136 (2008) 295–305.
- [23] Z. Hu, G. He, Y. Liu, C. Dong, X. Wu, W. Zhao, Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 75–76 (2013) 134–140.
- [24] Z. Sun, Y. Park, S. Zheng, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Thermal stability and hot-stage Raman spectroscopic study of Ca-montmorillonite modified with different surfactants: A comparative study, *Thermochim. Acta.* 569 (2013) 151–160.
- [25] W.H. Yu, Q.Q. Ren, D.S. Tong, C.H. Zhou, H. Wang, Clean production of CTAB-montmorillonite: formation mechanism and swelling behavior in xylene, *Appl. Clay Sci.* 97–98 (2014) 222–234.
- [26] A. Kiran Kumar, S. Venkata Mohan, Removal of natural and synthetic endocrine disrupting estrogens by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) as adsorbent: Kinetic and mechanistic evaluation, *Sep. Purif. Technol.* 87 (2012) 22–30.

- [27] R.K. Bhandari, S.L. Deem, D.K. Holliday, C.M. Jandegian, C.D. Kassotis, S.C. Nagel, D.E. Tillitt, F.S. Vom Saal, C.S. Rosenfeld, Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species, *Gen. Comp. Endocrinol.* 214 (2015) 195–219.
- [28] A.K. Kumar, S.V. Mohan, Endocrine disruptive synthetic estrogen (17 α -ethynylestradiol) removal from aqueous phase through batch and column sorption studies: Mechanistic and kinetic analysis, *Desalination.* 276 (2011) 66–74.
- [29] O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, E. Mentasti, Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Appl. Clay Sci.* 38 (2008) 227–236.
- [30] Evangelou, V. P., Wiley: Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications, (1998).
- [31] X.-H. Liu, X.-H. Luo, S.-X. Lu, J.-C. Zhang, W.-L. Cao, A novel cetyltrimethyl ammonium silver bromide complex and silver bromide nanoparticles obtained by the surfactant counterion, *J. Colloid Interface Sci.* 307 (2007) 94–100.
- [32] C. Aftafa, F.O. Pelit, E.E. Yalçinkaya, H. Turkmen, İ. Kapdan, F. Nil Ertaş, Ionic liquid intercalated clay sorbents for micro solid phase extraction of steroid hormones from water samples with analysis by liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1361 (2014) 43–52.
- [33] 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 ethinylestradiol, *J. Hazard. Mater.* 248–249 (2013) 295–302.
- [34] S. Ben Fredj, J. Nobbs, C. Tizaoui, L. Monser, Removal of estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), and 17 α -ethinylestradiol (EE2) from wastewater by liquid–liquid extraction, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 417–426.
- [35] L. Joseph, L.K. Boateng, J.R.V. Flora, Y.-G. Park, A. Son, M. Badawy, Y. Yoon, Removal of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon, *Sep. Purif. Technol.* 107 (2013) 37–47.
- [36] F. Ding, M. Gao, T. Shen, H. Zeng, Y. Xiang, Comparative study of organo-vermiculite, organo-montmorillonite and organo-silica nanosheets functionalized by an ether-spacer-containing Gemini surfactant: Congo red adsorption and wettability, *Chem. Eng. J.* 349 (2018) 388–396.
- [37] A.J. Schwanke, S.B.C. Pergher, Porous heterostructured clays - recent advances and challenges - revisão, *Cerâmica.* 59 (2013) 576–587.
- [38] A.C. Johnson, J.P. Sumpter, Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4697–4703.
- [39] L.R.B. Elton, D.F. Jackson, X-Ray Diffraction and the Bragg Law, *Am. J. Phys.* 34 (1966) 1036–1038.

- [40] H. He, R.L. Frost, F. Deng, J. Zhu, X. Wen, P. Yuan, Conformation of Surfactant Molecules in the Interlayer of Montmorillonite Studied by ^{13}C Mas NMR, *Clays Clay Miner.* 52 (2004) 350–356.
- [41] Y. Xi, Z. Ding, H. He, R.L. Frost, Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 116–120.
- [42] T.J. Tambach, E.S. Boek, B. Smit, Molecular order and disorder of surfactants in clay nanocomposites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2700–2702.
- [43] Z. Li, W.-T. Jiang, H. Hong, An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 71 (2008) 1525–1534.
- [44] N. Wu, L. Wu, L. Liao, G. Lv, Organic intercalation of structure modified vermiculite, *J. Colloid Interface Sci.* 457 (2015) 264–271.
- [45] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [46] T.A. Ribeiro-Santos, MCM-41 Contendo cavidades mesoporosas hidrofóbicas para adsorção de etinilestradiol, *Dissertação (mestrado)*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- [47] J. Yang, M. Yu, W. Chen, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 414–422.
- [48] O. Pezoti, A.L. Cazetta, K.C. Bedin, L.S. Souza, A.C. Martins, T.L. Silva, O.O. Santos Júnior, J.V. Visentainer, V.C. Almeida, NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 288 (2016) 778–788.
- [49] C.B. Vidal, A.C.A. de Lima, R.F. do Nascimento, G.S.C. Raulino, D. de Q. Melo, *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Imprensa Universitária, 2014.
- [50] B. Pan, B. Xing, Adsorption kinetics of 17α -ethinyl estradiol and bisphenol A on carbon nanomaterials. I. Several concerns regarding pseudo-first order and pseudo-second order models, *J. Soils Sediments.* 10 (2010) 838–844.
- [51] W. Sun, C. Zhang, N. Xu, J. Ni, Effect of inorganic nanoparticles on 17β -estradiol and 17α -ethynylestradiol adsorption by multi-walled carbon nanotubes, *Environ. Pollut. Barking Essex* 1987. 205 (2015) 111–120.
- [52] A.M.S. Mimura, T.V. de A. Vieira, P.B. Martelli, H. de F. Gorgulho, Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , *Quím. Nova.* 33 (2010) 1279–1284.

- [53] Y. Liu, New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 320 (2008) 275–278.
- [54] Z. Ceylan, D. Mustafaoglu, E. Malkoc, Adsorption of phenol by MMT-CTAB and WPT-CTAB: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study, *Part. Sci. Technol.* 36 (2018) 716–726.
- [55] D. Barrera, J. Villarroel-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.
- [56] P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination.* 261 (2010) 52–60.
- [57] A.G. Thanos, E. Katsou, S. Malamis, K. Psarras, E.A. Pavlatou, K.J. Haralambous, Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 211–212 (2012) 77–88.

CAPÍTULO 5: Materiais Carbonáceos

Síntese, Caracterizações e
Aplicação

5.1 Resumo Parcial

Neste trabalho, estudou-se a síntese de nanomateriais de carbono dopados com N a partir da MCM-41 impregnada com ferro (10% em peso), utilizando acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio por processo de deposição química da fase vapor (CVD) a 600, 650, 700 e 800 °C. Os materiais obtidos mostraram uma razão N/C entre 8,3-10,1% e um teor de carbono entre 14-31%. Resultados de MET, TG, análise elementar, espectroscopia Raman e DRX mostraram que a síntese em temperaturas mais altas levou à formação de maiores quantidades de nanoestruturas de carbono e com um maior grau de organização, ou seja, nanotubos de carbono e estruturas semelhantes a *bambu* com maiores teores de nitrogênio em sua estrutura. Contudo, os resultados de XPS mostraram que as estruturas de carbono obtidas a 800 °C têm preferencialmente a presença de espécies menos reativas de nitrogênio, nitrogênio grafítico, enquanto os materiais obtidos a 600 e 650 °C apresentam preferencialmente grupos mais reativos de nitrogênio, como piridina. Esses materiais foram utilizados como catalisadores para a oxidação de sulfetos. O tipo de grupo nitrogenado presente na estrutura de carbono influenciou diretamente a atividade dos materiais. Os catalisadores obtidos a temperaturas mais baixas apresentaram a melhor cinética de oxidação de sulfeto, o que foi relacionado à presença de maior teor de grupos nitrogenados mais reativos.

5.2 Introdução

O carbono é um dos elementos químicos mais versáteis na tabela periódica, devido ao tipo, força, e número de ligações que pode formar com muitos elementos diferentes.^[1] Os materiais carbonáceos existem em uma ampla variedade de formas, incluindo o grafite, diamante, fulereno, carvão ativado e nanotubos de carbono.^[2]

A primeira menção da possibilidade de formação de filamentos de carbono a partir da decomposição térmica de um hidrocarboneto gasoso, no caso foi utilizado metano (CH₄), foi relatada em 1889. No entanto, é difícil considerar esse trabalho como a primeira evidência da existência de nanotubos, uma vez que, a microscopia, nessa época, não apresentava resolução suficiente para visualizar filamentos pequenos (menores que alguns micrômetros de diâmetro) e não era capaz de revelar se esses possuíam uma cavidade interna ainda menor.^[3,4]

Em 1991 os nanotubos de carbono (CNTs) foram reconhecidos como um material com grande potencial para diversas aplicações.^[3-5] Os nanotubos de carbono foram sintetizados usando um método de evaporação de descarga em arco semelhante ao utilizado para a síntese de fulereno.^[5]

Os nanotubos de carbono, vem sendo investigados como potenciais adsorventes na remoção de contaminantes ambientais.^[6-8] Gotovac e colaboradores^[9] testaram a remoção de fenantreno utilizando nanotubos de carbono de parede simples,^[9] já a sorção competitiva de pireno, fenantreno, e naftaleno em nanotubo de carbono de multicamadas foi estudada por Yang e colaboradores.^[10] Silva,^[8] sintetizou nanotubos de carbono, utilizando um rejeito de minério de ferro como catalisador e suporte para a produção de nanomateriais de carbono e etileno ou acetonitrila como fonte de carbono e, avaliou a capacidade dos materiais obtidos na remoção do hormônio 17 α -etinilestradiol.^[8]

Esses materiais podem ser produzidos por métodos diferentes, mas o processo de deposição química em fase vapor ou CVD (*chemical vapor deposition*) está ganhando cada vez mais importância e é considerado o método mais prático e econômico para a produção de nanotubos de carbono em grande escala. Diferentes compostos podem ser utilizados como fonte de carbono para a síntese dessas nanoestruturas.^[11-13]

5.2.1 Processo CVD

O método CVD é um processo no qual um ou mais precursores são transportados por meio da fase vapor para o local da reação, normalmente um tubo dentro de um forno, e se decompõem sobre uma matriz aquecida.^[14–16]

No CVD de carbono ocorre a deposição de estruturas carbonáceas,^[17,18] por meio da decomposição catalítica de uma fonte de carbono volátil, sobre um suporte termicamente estável,^[19] com a formação de alguns subprodutos gasosos que são expelidos para fora do tubo.^[13,14] As fontes de carbono mais utilizadas são monóxido de carbono,^[20] benzeno,^[11] etileno,^[12] metano^[18] e etanol.^[21] Os principais suportes utilizados são a sílica, óxido de magnésio (MgO) e a alumina, pois esses materiais além de serem termicamente estáveis apresentam grandes áreas superficiais.^[22]

Para a formação dos nanotubos é necessária a presença de catalisadores, geralmente metais de transição dispersos sobre o suporte. O sistema catalisador é preparado pela precipitação de sais metálicos ou impregnação dos sais dos catalisadores no suporte cerâmico, seguida de uma calcinação, **Figura 5.1.**^[1]

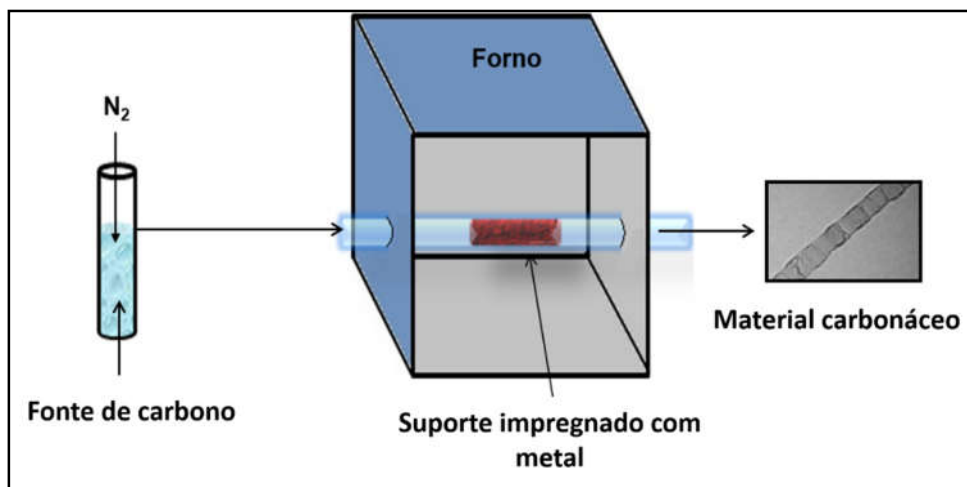


Figura 5.1: Esquema da síntese de nanotubos de carbono por meio do processo CVD.

As propriedades dos materiais carbonáceos como nanotubos, nanofibras e grafenos, podem ser modificadas substancialmente por dopagem com diferentes heteroátomos como nitrogênio, boro, fósforo e outros. Por exemplo, a dopagem de nanotubos de carbono com nitrogênio (N-CNTs) é acompanhada por um considerável aumento de propriedades eletroquímicas, mecânicas e catalíticas em comparação com nanotubos não dopados.^[23]

A utilização de nitrogênio gasoso é uma estratégia de dopagem de N após o processo CVD, mas estudos mostraram que há pouca incorporação de nitrogênio nas estruturas grafiticas, quando se parte dessa molécula gasosa.^[24] A amônia (NH₃) tem sido amplamente utilizada na preparação de nanotubos dopados com N^[24] e é popularmente relatada nos estudos de dopagem pós-síntese.^[25,26] A dopagem com N dos nanotubos de carbono, utilizando NH₃, produz principalmente nanotubos de carbono com grupos nitrogenados do tipo grafitico, enquanto outras fontes de nitrogênio como misturas de acetonitrila e N,N'-dimetilformamida, podem produzir grupos nitrogenados do tipo piridínicos e pirrólicos. Adicionalmente, a acetonitrila pode atuar como fonte de carbono a temperaturas relativamente mais baixas e ser menos tóxica, em relação à amônia, por exemplo.^[27]

Diante disso, o objetivo deste trabalho é sintetizar compósitos, utilizando MCM-41/CTA⁺ como matriz inorgânica, que será importante para a dispersão dos materiais em meio aquoso, núcleos magnéticos de ferro, que permite a deposição de carbono necessária para formar as nanoestruturas de carbono, além de fornecer as propriedades magnéticas dos materiais,^[7] e nanoestruturas de carbono que serão importantes para a oxidação do sulfeto.^[28]

5.3 Parte Experimental

5.3.1 Impregnação do Material M52CTA⁺ com Ferro

O material M52CTA⁺ (2 g) foi adicionado a uma solução aquosa (50 mL) de cloreto de ferro(III) hexahidratado (0,968 g, 0,279 mmol), para obter 10% de Fe em relação à massa de M52CTA⁺. Em seguida, a mistura foi mantida sob agitação e aquecimento até evaporação completa da água. O sólido obtido foi seco em estufa durante 12 h e o material obtido foi denominado M52_Fe10.^[6]

5.3.2 Síntese dos Nanotubos de Carbono

A síntese dos nanotubos de carbono, foi realizada pelo processo CVD (*chemical vapor deposition*), utilizando acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio. Para isso, 200 mg de material impregnado com ferro (M52_Fe10) foi colocado em um tubo de quartzo e esse foi colocado em um forno tubular horizontal. Os materiais foram aquecidos a 600, 650, 700 ou 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ durante 1 h, com a acetonitrila sendo arrastado pelo N₂ com fluxo de 100 mL min⁻¹.

Os materiais, após o processo CVD, foram identificados utilizando-se o prefixo M52 seguido pelas letras A (fonte de carbono acetonitrila) e pelos números 600, 650, 700 ou 800, que indicam as temperaturas de calcinação, **Tabela 5.1**.

Tabela 5.1: Condições utilizadas na síntese de cada material e os respectivos nomes.

Material de partida	Fonte de Carbono	Temperatura (°C)	Material após CVD
M52_Fe10	Acetonitrila	600	M52A600
M52_Fe10	Acetonitrila	650	M52A650
M52_Fe10	Acetonitrila	700	M52A700
M52_Fe10	Acetonitrila	800	M52A800

5.4 Resultados e Discussões

5.4.1 Caracterização dos Materiais

Os materiais foram sintetizados pelo processo CVD, utilizando a MCM-41/CTA⁺ (M52CTA⁺) como matriz inorgânica, ferro como catalisador e acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio nas temperaturas de 600, 650, 700 ou 800 °C. Os materiais obtidos foram nomeados de acordo com as condições de síntese, precedidos por **M52, A** indicando acetonitrila como fonte de carbono e **600, 650, 700** ou **800**, representando a temperatura utilizada no processo, por exemplo, o material obtido a 600 °C, foi nomeado de M52A600.

Os materiais obtidos após o processo CVD, foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise térmica (TG/DTG), análise elementar (CHN), espectroscopia Raman, difração de raios X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Posteriormente, os materiais foram aplicados na oxidação de sulfeto.

A **Figura 5.2**, apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de todos os materiais obtidos. As imagens de MET dos materiais M52A600, M52A650 (**Figuras 5.2A e 5.2B**) indicaram a presença de uma matriz porosa que pode ser associada à estrutura da sílica. Além disso, é possível observar a presença de camadas de carbono, confirmando a deposição de carbono sobre os materiais após o processo de CVD. Porém, o carbono presente nesses materiais não é nanoestruturado.

O material M52A700 mostrou uma estrutura de sílica porosa e grandes aglomerados de sílica não porosa e M52A800 apresentou apenas estruturas de sílica não porosa. Em trabalhos anteriores, foi demonstrado que quando a MCM-41/CTA⁺ (M52CTA⁺) é calcinada a 550 °C, é formada uma sílica mesoporosa com um diâmetro poroso médio de $\sim 40 \text{ \AA}$.^[29] Para as amostras, M52A700 e M52A800 são observados nanotubos de carbono (CNT) com estruturas semelhantes a *bambu* e núcleos de ferro encapsulados por camadas de carbono. Nanotubos de carbono com estruturas semelhantes a *bambus* (**Figuras 5.2C e 5.2D**) são característicos de CNT dopados com nitrogênio.^[30] A estrutura de *bambu* é conhecida como um “cone empilhado” com separação periódica.^[31] De acordo com a literatura, a formação de estrutura semelhante a *bambu* é causada pela presença de N na rede grafitica, devido a diferença do comprimento de

ligação C-N (1,34 Å) e C-C (1,38 Å), assim o N promove curvaturas por toda a estrutura gráfica, devido a tensão causada pela presença do nitrogênio.^[27,31–34]

A presença de núcleos magnéticos encapsulados é muito interessante, pois permite que esses materiais sejam aplicados e, após o uso, possam ser removidos do meio de reação pela aproximação de um campo magnético.^[35]

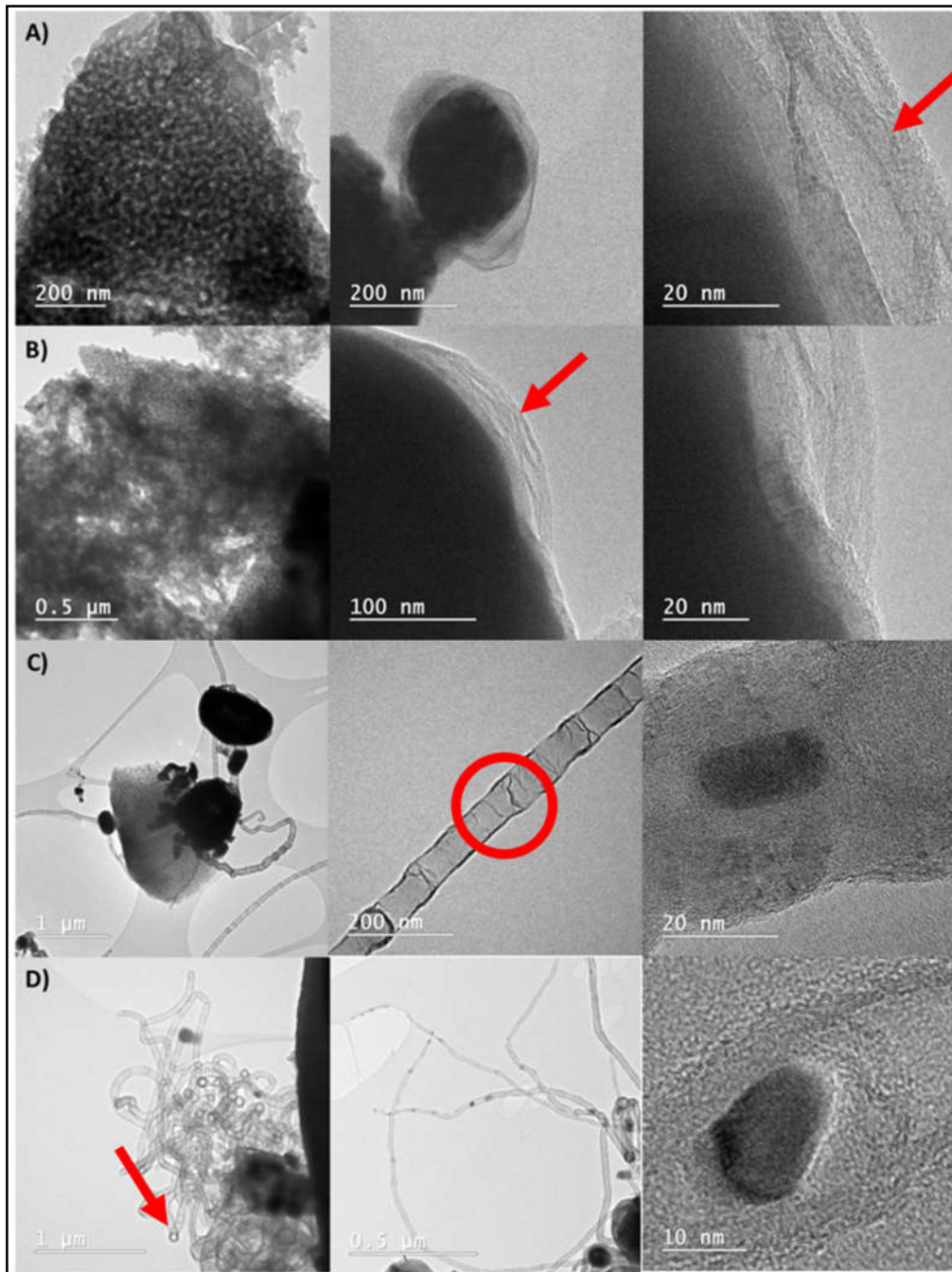


Figura 5.2: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais (a) M52A600, (b) M52A650, (c) M52A700 e (d) M52A800.

As **Figuras 5.3 e 5.4** apresentam as curvas TG/DTG para o precursor dos materiais (M52_Fe10) e dos materiais obtidos após o processo CVD, respectivamente.

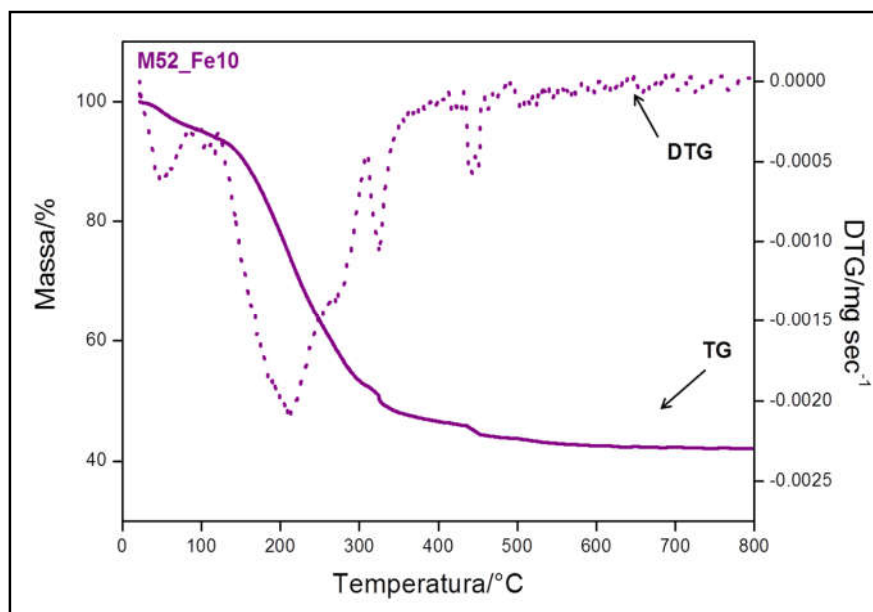


Figura 5.3: Curvas TG/DTG, em atmosfera de ar, do material impregnado com 10% de Fe, M52_Fe10.

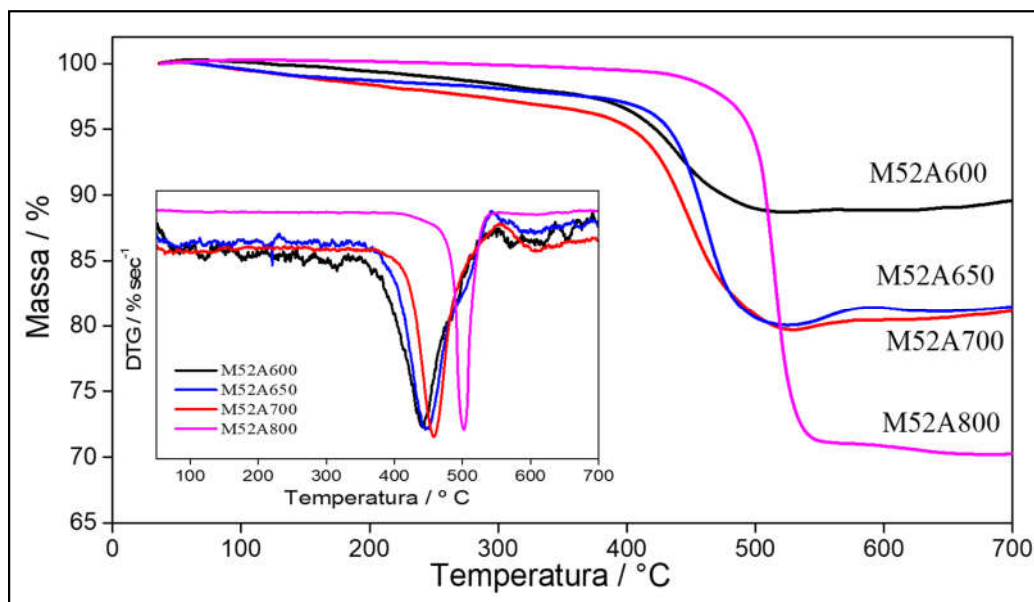


Figura 5.4: Curvas TG e DTG, em atmosfera de ar, dos compósitos sintetizados em diferentes temperaturas.

Observa-se pela curva TG do material impregnado com ferro (M52_Fe10), que há uma perda de massa, abaixo de 100 °C, referente a água adsorvida no material (6%) e uma segunda perda de massa (50%) no intervalo de temperatura entre 115 – 458 °C provavelmente devido à decomposição do CTA⁺.

As curvas TG/DTG, dos materiais M52A600, M52A650, M52A700, apresentaram perdas de massa entre 350 – 550 °C, relacionadas à oxidação de estruturas de carbono (**Equação 5.1**),^[36] centradas em 442, 445 e 458 °C, respectivamente.



A presença de um evento alargado na DTG desses materiais pode indicar a formação de diferentes tipos de estruturas carbonáceas, com diferentes estabilidades térmicas.^[36] Assim, o material M52A700 além de apresentar estruturas semelhantes a *bambu*, provavelmente também contém outras estruturas de carbono menos organizadas.

Já para a amostra M52A800, a curva DTG do evento de decomposição térmica é estreita e deslocada para temperaturas mais altas (450 – 550 °C, centrada a 500 °C), indicando que nesta temperatura houve a formação de espécies de carbono mais organizadas, estáveis e homogêneas.

De acordo com a literatura, os nanotubos de carbono dopados com N apresentam temperaturas de oxidação entre 450 – 700 °C, valores similares aos observados neste trabalho.^[37] Também é possível observar que o material obtido em temperatura mais alta foi o que apresentou maior temperatura de oxidação (observada na curva DTG), o que indica que o aumento da temperatura CVD favorece a formação de estruturas de carbono mais estáveis, como observado pela microscopia eletrônica de transmissão.^[38,39]

O teor de carbono e nitrogênio das amostras foi determinado por análise elementar, **Tabela 5.2**. É possível observar que temperaturas mais elevadas levam à maiores rendimentos na formação de estruturas de carbono e, conseqüentemente, a um maior teor de nitrogênio. A partir do cálculo da razão de conteúdo de nitrogênio em função do teor de carbono presente nas amostras, é possível observar que o processo de introdução de nitrogênio em estruturas carbonáceas não foi o mesmo nas diferentes temperaturas de reação, ou seja, quanto maior a temperatura da reação, maior o teor de estruturas de carbono formado, além da formação de espécies mais ricas em nitrogênio.^[32]

Tabela 5.2: Teor de carbono e nitrogênio e relação C/N, obtidos por análise elementar.

	C (%)	N (%)	N/C (%)
M52A600	14,5	1,2	8,3
M52A650	14,3	1,2	8,4
M52A700	20,2	2,7	8,4
M52A800	30,7	3,1	10,1

Nos resultados de análise elementar e análise termogravimétrica, é possível observar que em todos os materiais, após o processo CVD, ocorreu um aumento do teor de carbono. O rendimento do processo CVD variou de 14 – 31%.

Em um estudo reportado na literatura, vermiculita impregnada com ferro ou ferro e molibdênio foi utilizada como matriz inorgânica no processo CVD, utilizando metano como fonte de carbono a 800 °C. Pela análise térmica os teores de carbono encontrados foram de: 2%, 3%, 6% e 21% para as amostras impregnadas apenas com Fe e Fe/Mo, respectivamente.^[6]

Teixeira e colaboradores,^[7] utilizaram crisotila impregnada com ferro para produzir materiais anfílicos, utilizando etanol como fonte de carbono a 800 °C. Pela análise elementar, eles encontraram teores de carbono de aproximadamente 3, 4, 12 e 22% em massa para amostras contendo 1, 5 e 15% de Fe, respectivamente.^[7]

Martins e colaboradores (2017),^[40] sintetizaram materiais carbonáceos utilizando MCM-41 (calcinação), impregnada com diferentes teores de ferro, 2,5, 5 e 10%. O teor de carbono encontrado, após o processo CVD utilizando etanol como fonte de carbono, a 700 °C, foi de 12, 13 e 15%, respectivamente.^[40]

Silva, em 2018,^[8] encontrou teores de carbono de 4,2, 9,1 e 34,4% para os materiais obtidos a 600, 700 e 800 °C, respectivamente, utilizando acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio e rejeito de ferro como matriz, ainda segundo Silva, o valor médio do teor de carbono formado utilizando acetonitrila (42,75%) foi maior que para aqueles obtidos utilizando etileno (26,05%), sugerindo a influência da fonte de carbono no processo CVD.^[8,41]

A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar a natureza do carbono presente nas amostras. Os espectros obtidos mostraram para todas as amostras, **Figura 5.5**, a presença de uma banda em aproximadamente 1570 cm⁻¹, denominada banda G, que está relacionada com a presença de carbono organizado, do tipo sp² e uma banda próxima a 1350 cm⁻¹ (banda D) relacionada à presença de estruturas de carbono

desorganizadas ou defeitos em uma estrutura de carbono do tipo sp^2 .^[42] Adicionalmente, para a amostra M52A800 também é observada uma terceira banda em cerca de 2700 cm^{-1} (banda G'), característica de materiais carbonáceos derivados de estruturas gráficas e com nanotubos de carbono com maior qualidade ou pureza.^[43–45]

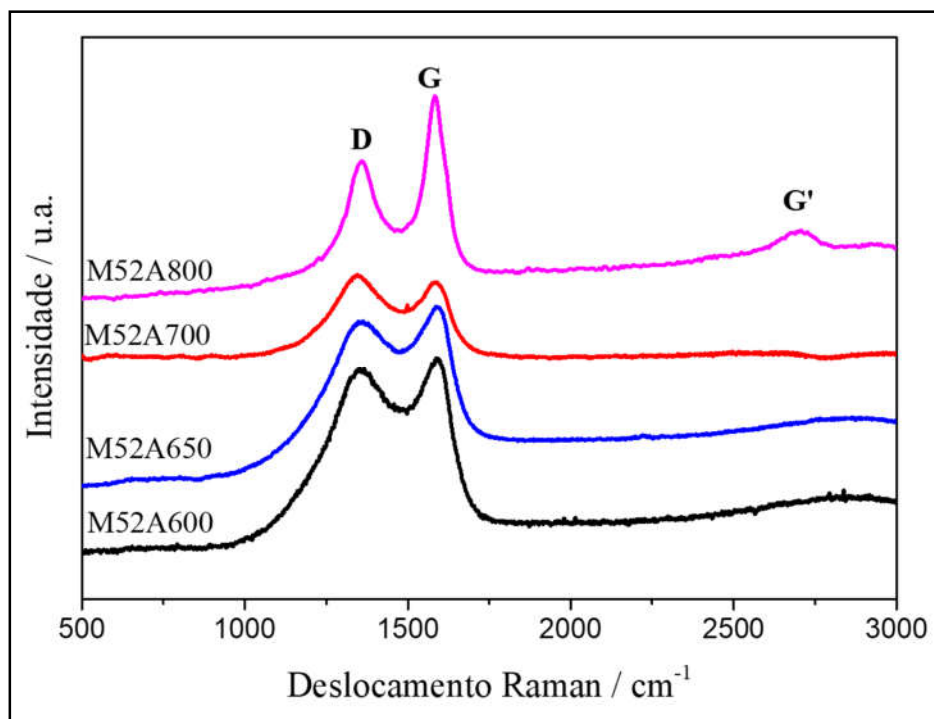


Figura 5.5: Espectros Raman das amostras M52A600, M52A650, M52A700 e M52A800.

O grau de organização das estruturas pode ser relacionado à intensidade relativa das bandas D e G, ou seja, quanto menor a razão I_D/I_G , mais organizadas são as estruturas de carbono e menor o número de defeitos na amostra.^[42] A razão I_D/I_G observada para a amostra M52A800 ($I_D/I_G = 0,73$) é menor do que a observada para as outras amostras ($I_D/I_G = 0,93 - 0,99$), sugerindo que as estruturas de carbono presentes na amostra M52A800 são mais organizadas comparadas às estruturas de carbono formadas após tratamentos a temperaturas inferiores a 800 °C . Estes resultados estão de acordo com os observados por MET e termogravimetria.^[38]

De acordo com a literatura, a região entre 1000 e 1800 cm^{-1} dos espectros Raman de materiais carbonáceos pode ser formada por outras bandas que podem fornecer informações adicionais sobre esses materiais. Assim, foram feitos ajustes nos espectros

Raman obtidos para as quatro amostras utilizando cinco contribuições de acordo com o modelo de Lorentz (**Figura 5.6**), os ajustes foram realizados no programa Origin®

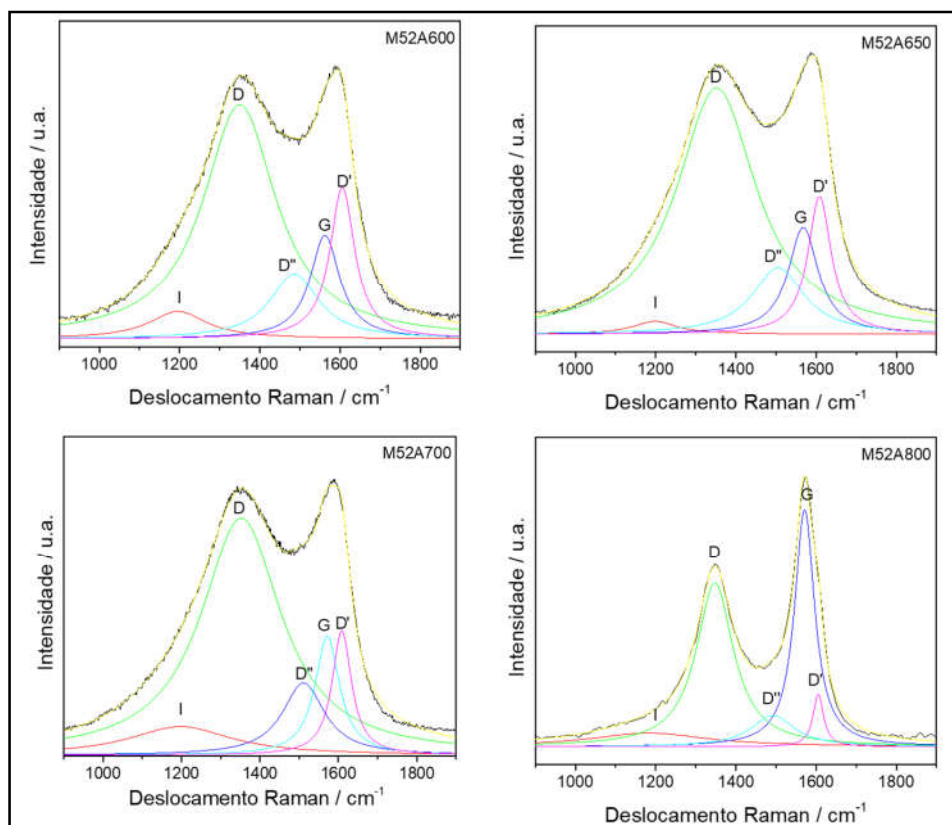


Figura 5.6: Curvas de ajuste dos espectros Raman de M52A600, M52A650, M52A700 e M52A800.

Pela **Figura 5.6**, observa-se que além das bandas D e G, é possível observar outras 3 bandas:

- * Banda D' – próximo a 1620 cm^{-1} : relacionada aos defeitos ou espaçamento irregular (d_{002}) na estrutura dos materiais de carbono;^[46,47]

- * Banda D'' – cerca de 1500 cm^{-1} : relacionada com defeitos de empilhamento nas estruturas de carbono;^[48]

- * Banda I – próximo a 1200 cm^{-1} : relacionada a uma distorção $sp^{2[48]}$ e pode estar presente em espectros de nanotubos de carbono dopados ou não dopados.^[32]

Todas essas contribuições já estão relatadas na literatura para materiais dopados com nitrogênio.^[32,49] Entretanto, essas bandas também podem estar presentes em materiais não dopados com nitrogênio.^[50]

É interessante notar que, embora a amostra M52A800 tenha uma alta relação C/N (10%), a intensidade relativa da banda D' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$) e da banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) é muito menor quando comparada com essas mesmas bandas observadas para os outros materiais. Este fato pode ser justificado pela alta temperatura utilizada no processo CVD para a formação desse material, o que auxilia na formação de estruturas mais organizadas. Assim, a alta temperatura utilizada no processo, fez com que o material M52A800 apresentasse estrutura carbonosa mais organizada em relação aos demais, mesmo com alto teor de nitrogênio, que normalmente causa defeito na estrutura. Esses resultados corroboram com os dados obtidos por MET e TG/DTG.

Em geral, temperaturas de síntese mais baixas levam à formação de uma menor quantidade de estruturas de carbono. Além disso, há mais defeitos e o teor de nitrogênio dopado é menor. Enquanto a temperaturas mais elevadas, $800 \text{ }^\circ\text{C}$, conduzem à formação de um material com maior teor de carbono e nitrogênio dopado, e uma maior organização quando comparada com as outras.

Os padrões de DRX dos materiais são mostrados na **Figura 5.7**. Todas as amostras apresentaram fases de carbeto de ferro Fe_3C (JCDPS-34-1) e ferro, Fe (JCDPS -6-696), formadas durante o processo de CVD.

A formação da fase Fe_3C indica o crescimento de carbono nas partículas de ferro^[18] e essa fase pode ser formada segundo a **Equação 5.2**.^[51]



Para o material sintetizado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, devido ao seu maior conteúdo de carbono organizado, é possível identificar também a fase carbono-grafite (JCDPS - 41-1487), que não pode ser identificada nos outros materiais. O difratograma mostra um pico amplo na região entre $10 - 18^\circ$ que pode ser atribuído à sílica amorfa. A literatura mostra que um pico amplo na faixa de $17 - 30^\circ$ é típico desse tipo de estrutura.^[52-54] Vale ressaltar que a região observada nos difratogramas é deslocada para menores valores de 2θ , já que o comprimento de onda utilizado nas medidas foi de $1,0348 \text{ \AA}$, enquanto os dados da literatura foram obtidos na presença de radiação com comprimento de onda igual a $1,5406 \text{ \AA}$.^[52]

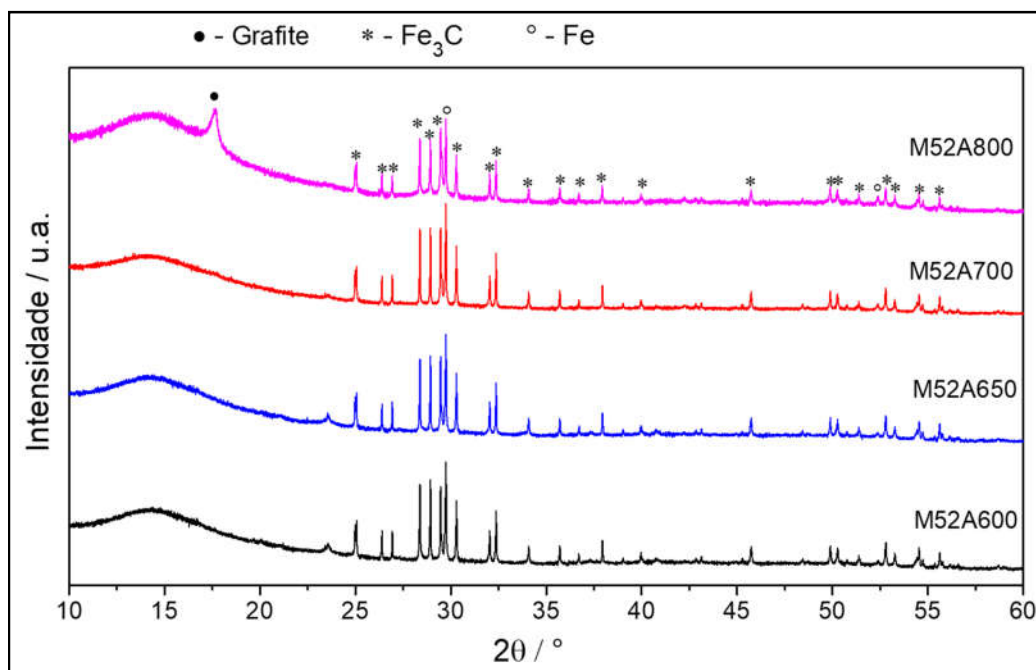


Figura 5.7: Padrões de difração de raios X dos materiais M52A600, M52A650, M52A700 e M52A800.

Todos os materiais apresentaram baixos valores de áreas superficiais, 62, 56, 39, 42 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para M52A600, M52A650, M52A700 e M52A800, respectivamente. Geralmente, a sílica mesoporosa apresenta maiores valores de área quando calcinada para remoção do surfactante, porém, como mostrado nas imagens de microscopia (**Figura 5.2**), o suporte, após o processo CVD, está recoberto por camadas gráficas, o que pode contribuir para a redução da sua área.

Para fazer a análise química superficial dos materiais e tentar avaliar as características estruturais dos mesmos, foram realizadas medidas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Os espectros de XPS das amostras apresentaram sinais referentes ao carbono, nitrogênio, oxigênio e silício, **Figura 5.8**. A **Tabela 5.3** apresenta os valores, em energia, para os picos dos elementos C, N e O. Normalmente, a ligação C - C em materiais gráficas, apresenta um sinal em 284,5 eV. Nos materiais obtidos, os picos de carbono observados estão centralizados entre 285,12 e 286,07 eV. De acordo com a literatura, esses maiores valores de energia encontrados, pode ser devido a presença de dopantes, como o nitrogênio, nas estruturas gráficas. Esse deslocamento acontece, devido à transferência de carga eletrônica do C para o N.^[55,56] Além disso, a presença de grupos funcionais oxigenados pode contribuir para a presença de bandas entre 286 e 289 eV.^[48] O maior deslocamento do valor máximo do sinal de carbono, em relação ao

carbono grafítico, foi observado para o material M52A800, **Tabela 5.3**, sugerindo que essa amostra possui um maior teor de nitrogênio dopado na estrutura, como esperado a partir dos resultados de análise MET, TG/DTG, DRX e CHN.

Tabela 5.3: Valores de energia das contribuições C, N e O obtidas pelo XPS para os materiais M52A600, M52A650 e M52A800.

Amostra	Elemento	Energia (eV)
M52A600	C 1s	285,12
	N 1s	399,83
	O 1s	532,24
M52A650	C 1s	285,50
	N 1s	400,05
	O 1s	532,46
M52A800	C 1s	286,07
	N1s	400,85
	O1s	532,54

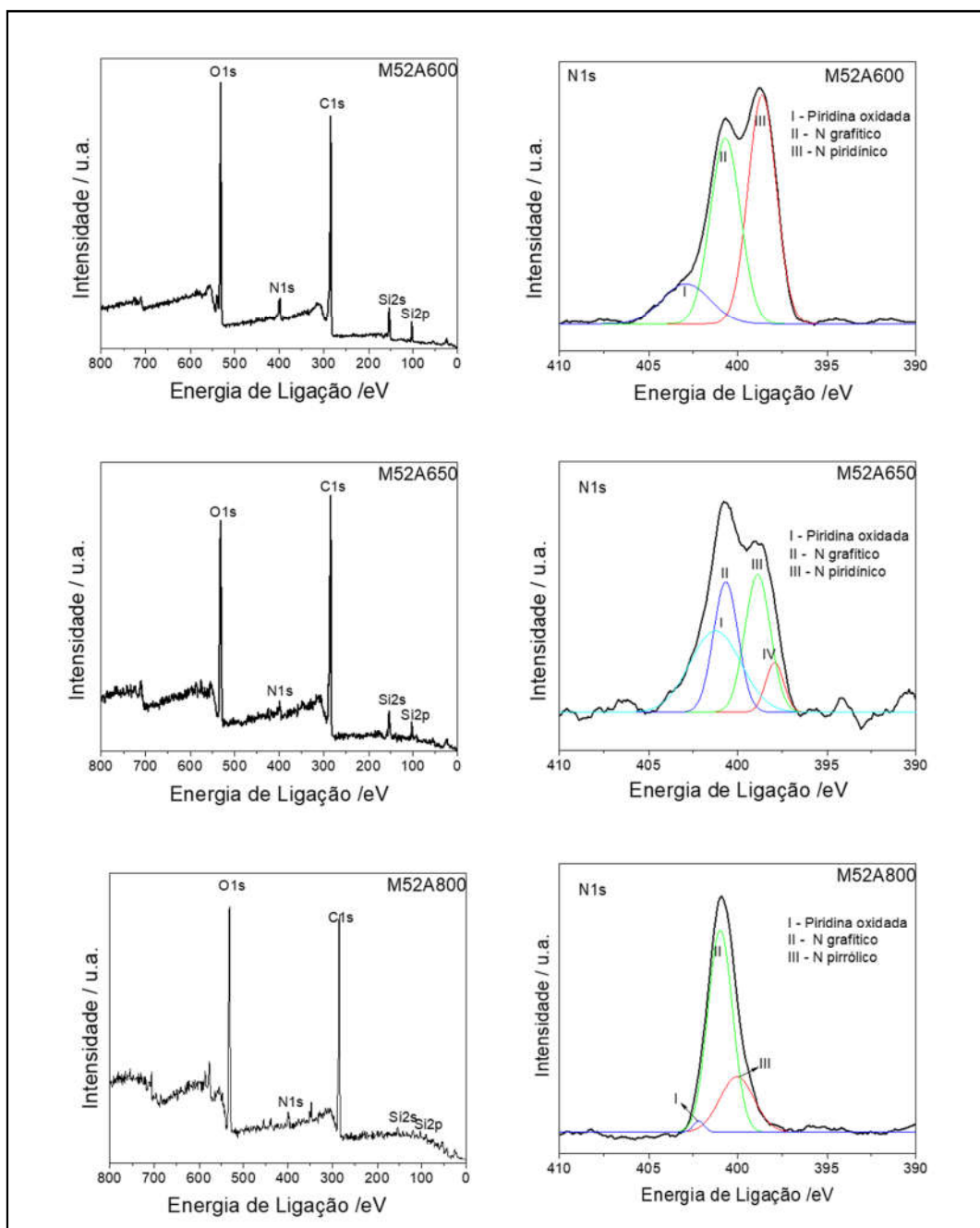


Figura 5.8: Espectros de XPS das amostras M52600, M52650 e M52800.

Nos espectros de nitrogênio, **Figura 5.8**, é possível observar duas bandas principais: uma contribuição perto de 401 eV (400,7 para M52A600 e M52A650 e 400,9 eV para M52A800, respectivamente) referente ao nitrogênio grafítico, o que indica que o N está dopado nas estruturas de carbono.^[49,55,57-59] Além disso, para os materiais M52A600 e M52A650 é possível observar um pico em 398 eV que pode estar associado

a grupos piridínicos, e para M52A800 um pico próximo a 400 eV associado a grupos pirrólicos.^[37,46,59]

Além disso, é possível observar picos acima de 402 eV. De acordo com a literatura, picos entre 402 e 405 eV podem ser atribuídos a espécies de piridina oxidadas.^[60-62]

Com o aumento da temperatura, observa-se um aumento da área do pico relativo do nitrogênio grafítico em relação ao sinal dos grupos piridínico e pirrólico. De acordo com a literatura, esse comportamento é esperado e indica que o aumento da temperatura favorece a organização, com menos grupos defeituosos (piridínicos e pirrólicos), das estruturas de carbono formadas e da inserção de nitrogênio na estrutura de grafite.^[32,37] A **Figura 5.9** apresenta os teores de nitrogênio piridínicos + pirrólicos e nitrogênio grafítico para os materiais M52A600, M52A650 e M52A800.

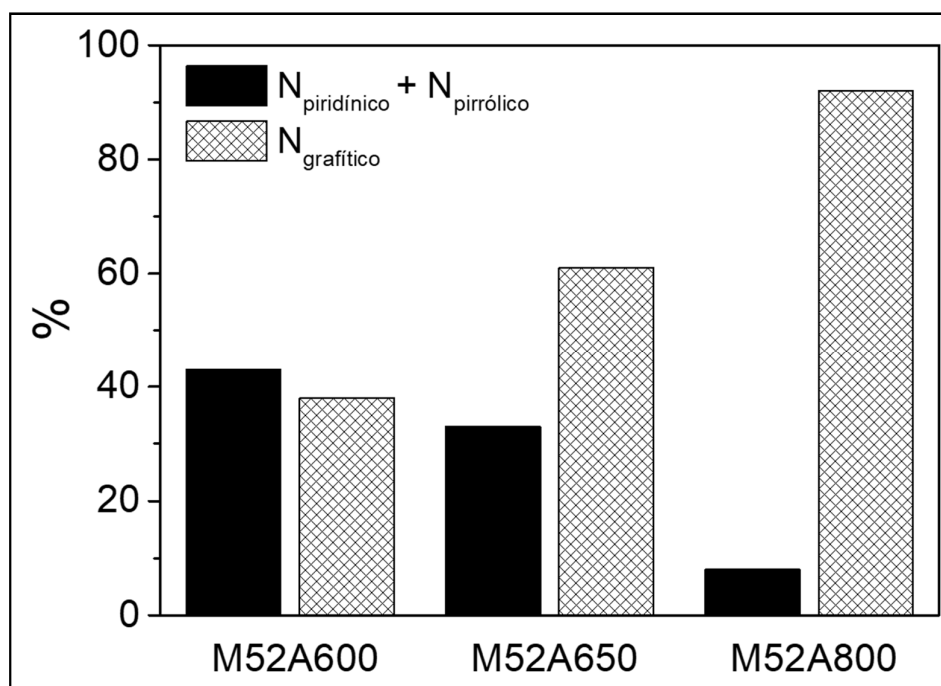


Figura 5.9: Distribuição de espécies de nitrogênio, obtidas por XPS, para os materiais M52A600, M52A650 e M52A800.

Finalmente, os espectros de XPS do oxigênio para as amostras M52A600, M52A650 e M52A800 apresentaram picos centrados em 532,24, 532,46 e 532,46 eV. A principal contribuição para esses sinais é a ligação Si-O.^[63]

5.4.2 Oxidação de sulfeto

5.4.2.1 Cinética de Oxidação

Os materiais de carbono dopados obtidos foram utilizados para a oxidação de íons sulfeto, em meio aquoso. A diminuição da banda referente ao íon sulfeto, 229,5 nm, observada pela espectroscopia UV-Vis, na presença do material M52A600 é mostrado na **Figura 5.10** e a cinética de oxidação do sulfeto, observada na presença dos diferentes materiais é representada na **Figura 5.11**.

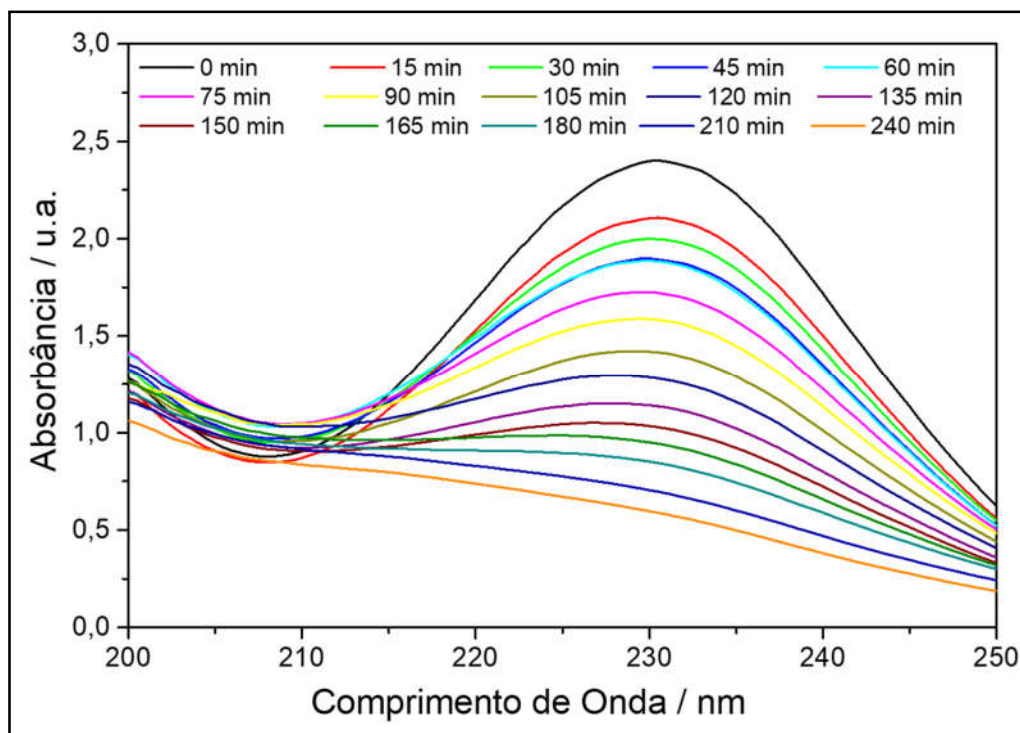


Figura 5.10: Espectro de absorção de sulfetos na região do UV na presença de M52A600.

As medidas cinéticas, **Figura 5.10**, foram realizadas monitorando a diminuição da banda que representa o íon dissulfeto (S_2^{2-} , 229,5nm). Pelos dados obtidos, **Figura 5.11**, é possível observar que todos os materiais carbonáceos são eficientes para oxidação de sulfeto em meio aquoso. Testes de oxidação de sulfeto de referência na ausência de carbono ($M52CTA^+$) mostraram remoções inferiores a 26%, mostrando que o processo de CVD e a estrutura carbonácea dopada formada são essenciais para a oxidação dos sulfetos. De acordo com os dados da literatura e os resultados obtidos, acredita-se que a

presença de grupos nitrogenados nos nanomateriais sintetizados seja responsável pela oxidação do sulfeto.^[64,65]

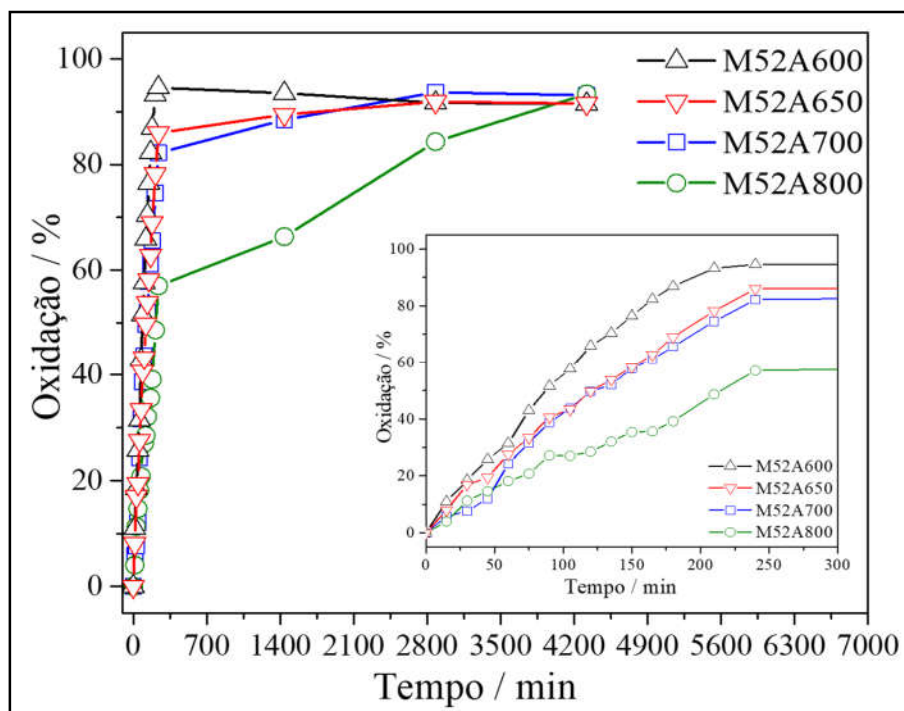


Figura 5.11: Cinética de oxidação de sulfeto dos materiais M52A600, M52A650, M52A700 e M52A800. Figura inset: Ampliação da cinética de oxidação de sulfeto dos materiais (0 – 240 min).

Materiais carbonáceos dopados com nitrogênio têm sido usados para a oxidação de H_2S . Sun *et al.*^[64] sintetizaram um carbono mesoporoso rico em nitrogênio para a oxidação de H_2S . Os autores discutiram a importância do teor de nitrogênio e do tipo de dopagem (ou seja, N piridínico, pirrólico e grafítico) para a oxidação do H_2S . Segundo os autores, a presença de sítio básico de Lewis e água permite a formação de bissulfeto (HS^-) a partir do H_2S . Além disso, as moléculas de oxigênio atmosférico são adsorvidas na superfície do carbono, especialmente na superfície dos grupos piridínicos, formando radicais oxigênio que serão responsáveis pela oxidação de HS^- em enxofre elementar. Adib *et al.*^[28] estudaram o uso de carvão ativado com nitrogênio para oxidação de sulfeto de hidrogênio. De acordo com os autores, a presença de nitrogênio auxilia na difusão do H_2S na água adsorvido na superfície do material e na liberação do íon HS^- . O íon HS^- é adsorvido na estrutura de carbono-nitrogênio e reage com o íon superóxido (O_2^-) para formar espécies oxidadas de enxofre. O íon superóxido é formado na superfície do carbono a partir do oxigênio atmosférico.^[66]

Os materiais sintetizados a temperaturas mais baixas, isto é, 600 e 650 °C, apesar de conterem menores teores de nitrogênio em relação ao M52A800, **Figura 5.9**, apresentam maior taxa de oxidação (95 e 85%, respectivamente). Os resultados de MET, TG/DTG, Raman e XPS mostraram que temperaturas mais elevadas utilizadas durante o processo CVD resultaram na formação de estruturas de carbono mais organizadas, ou seja, com maior conteúdo de nitrogênio quaternário ou grafítico.

Assim, embora o aumento da temperatura favoreça a formação de um maior teor de estruturas de carbono dopadas, o nitrogênio presente nesses materiais é mais estável e menos disponível para atuar como um sítio básico para a participação na oxidação do sulfeto. De acordo com os resultados obtidos e com os dados da literatura, acredita-se que a presença de espécies mais reativas de nitrogênio, como os grupos piridínicos e pirrólicos, são responsáveis pela oxidação do sulfeto na presença de oxigênio atmosférico.^[28,64,67]

Durante a oxidação do sulfeto, observou-se o aparecimento de bandas atribuídas à formação de polissulfetos, essas moléculas são responsáveis pela coloração azul-esverdeada da solução de sulfeto de sódio ao longo da reação de oxidação, **Figura 5.12**.

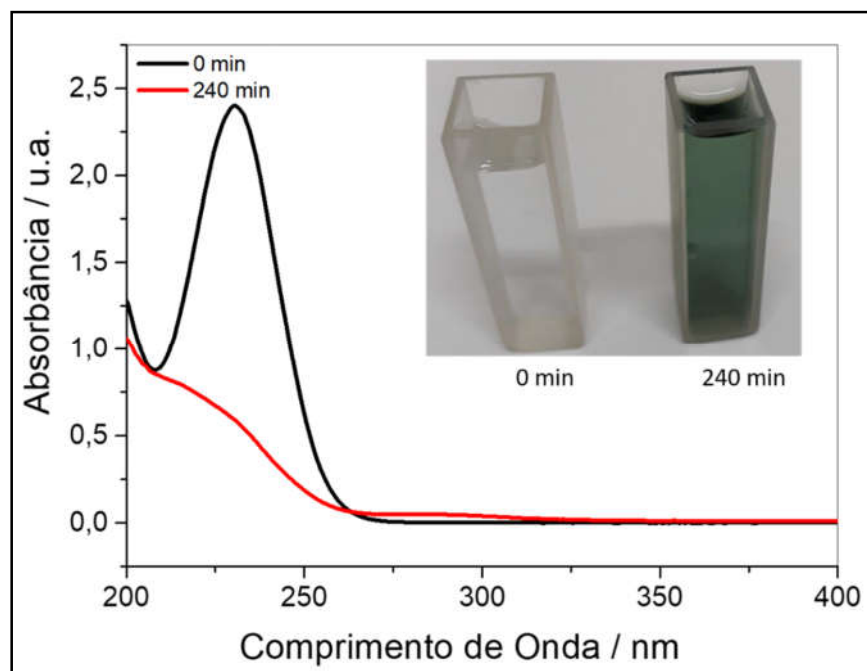


Figura 5.12: Espectros e soluções de sulfeto antes (incolor) e após (verde) a reação com o material M52A600.

Para identificar as possíveis espécies formadas após a oxidação, a solução obtida foi analisada por espectroscopia Raman. Para realizar a análise, a solução foi centrifugada para separar o material da solução. Depois a solução foi deixada em um recipiente para secar e formar um pó, no qual foi medido o espectro, **Figura 5.13**. De acordo com a literatura é possível identificar bandas em 678, 641 e 353 cm^{-1} relacionadas a S_4^- , bandas a 546 e 231 cm^{-1} correspondentes a S_3^- , bandas a 555, 546, 138 e 353 cm^{-1} relacionadas a bandas S_5^- em 454, 462, 119 e 138 cm^{-1} relacionadas com S_2^{2-} , bandas a 454, 353 e 263 cm^{-1} correspondendo a S_6^{2-} , bandas a 339, 662, 993, 1101 e 1126 cm^{-1} correspondentes a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, bandas em 183, 170 e 153 cm^{-1} relacionado à ligação C-S e uma banda a 1061 cm^{-1} relatada como relacionada ao HSO_4^- .^[70-73]

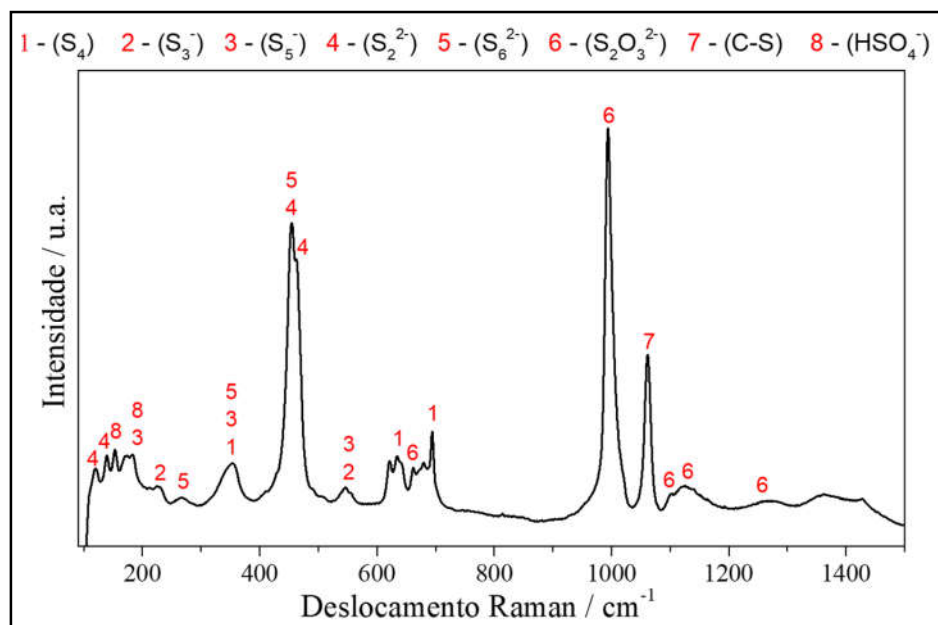


Figura 5.13: Espectro Raman do sólido obtido após secagem da solução.

5.4.2.2 Reuso do Catalisador

Para avaliar a capacidade de reuso, o melhor material (M52A600), foi submetido ao teste de oxidação por quatro vezes. As reações foram realizadas sob as mesmas condições da reação inicial (**Figura 5.14**). O teste mostrou que a taxa de oxidação do material é melhor nos ciclos de reutilização, o que pode ser explicado pelo fato que nos ciclos subsequentes a espécie oxidante já está adsorvida na superfície do sólido.

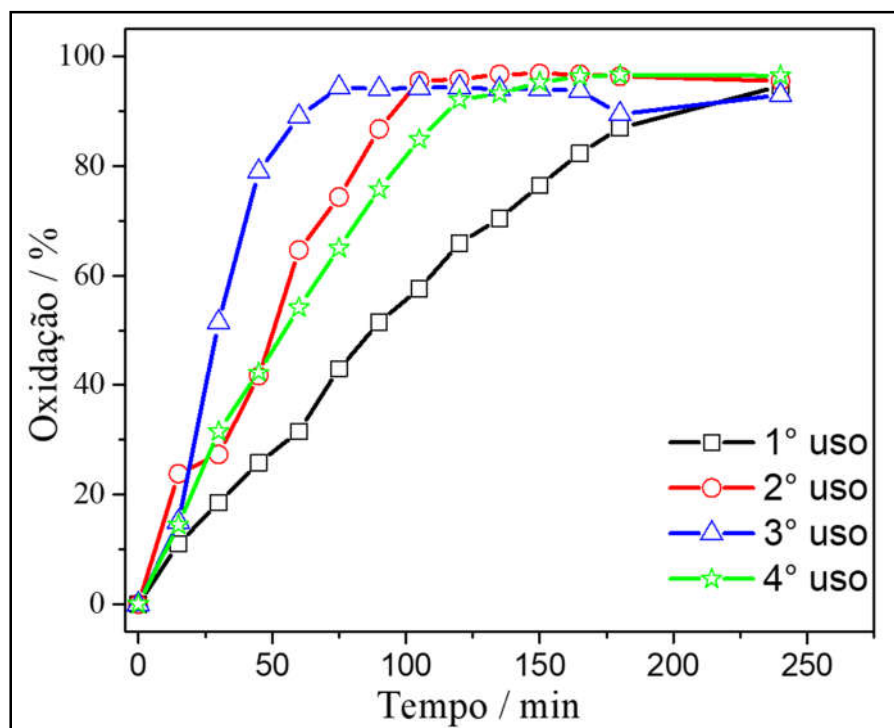


Figura 5.14: Reuso do material M52A600, para a reação com Na_2S aquoso.

5.4.2.3 Proposta de Mecanismo

De acordo com os resultados obtidos e a literatura, acreditamos que a presença de espécies mais reativas de nitrogênio, como os grupos piridina e pirrólico são responsáveis pela oxidação do sulfeto na presença de oxigênio atmosférico.^[67] Provavelmente, em meio aquoso, a maioria das espécies de enxofre presentes estão na forma de bissulfeto (HS^-).^[74,75] Diante dos resultados obtidos e, baseado na literatura, foi possível propor um mecanismo de oxidação de sulfeto utilizando os materiais obtidos.

Em uma primeira etapa, o íon HS^- é quimicamente adsorvido nas estruturas de carbono, próximo à posição de nitrogênio no grupo piridina^[28] e há a formação do íon superóxido (O_2^-), a partir do oxigênio dissolvido na água, na presença de estruturas dopadas com nitrogênio.^[70,76] De acordo com a literatura, os radicais oxigênio formados na presença de grupos piridínicos também podem atuar na oxidação de sulfetos.^[64] As espécies oxigenadas reagirão então com o íon HS^- para produzir espécies oxidadas de enxofre, polissulfetos e água. Os materiais sintetizados a temperaturas mais baixas apresentaram os melhores resultados como catalisadores para a oxidação de sulfetos. Essa melhor atividade pode estar associada à presença de mais defeitos na estrutura dos materiais de carbono formados e uma maior quantidade de nitrogênio mais reativo, ou seja, piridínico em sua estrutura, como observado pela distribuição de espécies de

nitrogênio, obtidas por XPS, **Figura 5.15**. A literatura mostra que a oxidação de sulfetos não é eficiente em materiais de carbono não dopados com grupos de nitrogênio.^[28,65]

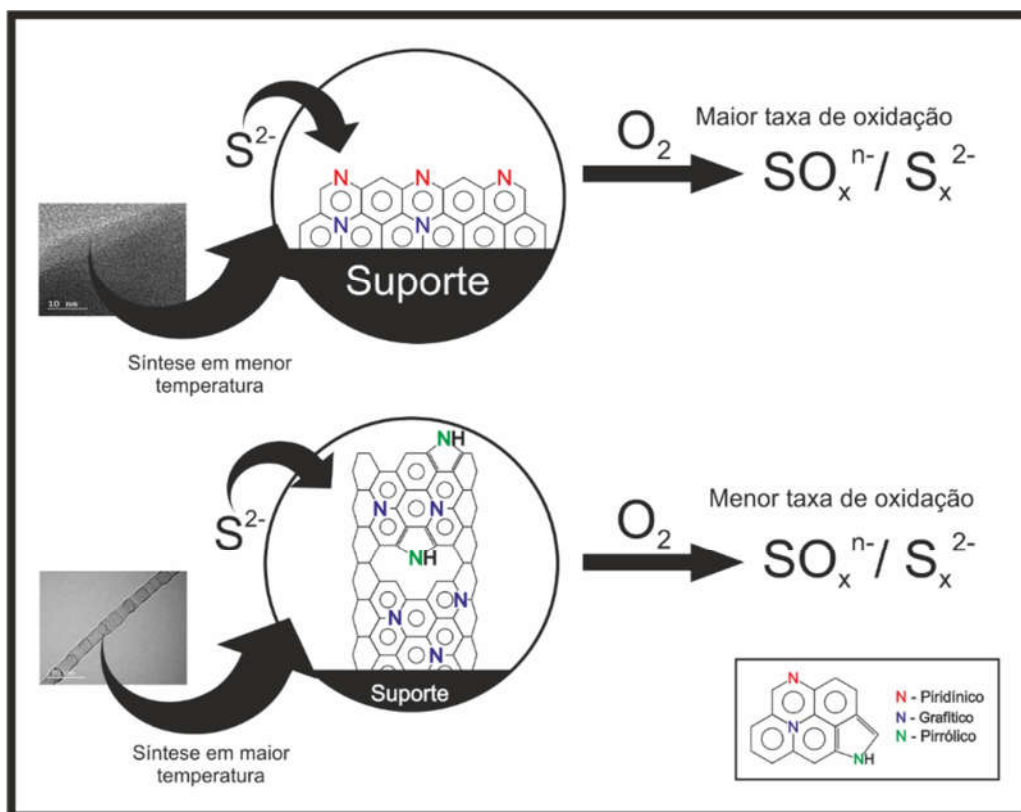


Figura 5.15: Esquema da oxidação do sulfeto nos materiais obtidos em menor e maior temperatura, respectivamente.

5.5 Conclusões Parciais

Como conclusão parcial deste capítulo verificou-se que foi possível sintetizar nanotubos de carbono dopados com nitrogênio em uma matriz de sílica impregnada com ferro a diferentes temperaturas. A temperatura de síntese mais elevada (800 °C) levou à formação de uma maior quantidade de nanoestruturas de carbono contendo nitrogênio grafítico, enquanto os outros materiais, obtidos a temperaturas mais baixas, apresentaram menores teores de carbono e o principal grupo nitrogenado presente é do tipo piridínico. A diferença no grupo nitrogenado presente nos materiais não afetou a capacidade de oxidação de sulfeto, uma vez que, todos os materiais apresentaram boa capacidade de oxidação, porém, as melhores taxas de oxidação foram obtidas nos materiais obtidos em temperaturas mais baixas, devido à presença de espécies mais reativas de nitrogênio.

5.6. Referências Bibliográficas

- [1] M.J. O’Connell, *Carbon Nanotubes Properties and Applications*, 1st ed., CRC Press, 2006.
- [2] Q. Wang, X.H. Han, A. Sommers, Y. Park, C. T’ Joen, A. Jacobi, A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks, *Int. J. Refrig.* 35 (2012) 7–26.
- [3] M. Monthieux, V.L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, *Carbon.* 44 (2006) 1621–1623.
- [4] L. Brownlie, J. Shapter, Advances in carbon nanotube n-type doping: Methods, analysis and applications, *Carbon.* 126 (2018) 257–270.
- [5] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56–58.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] R.C.F. Silva, Utilização de um rejeito de minério de ferro para a produção de nanomateriais de carbono em leito fluidizado e aplicação desses materiais na adsorção de um contaminante emergente, (2018).
- [9] S. Gotovac, Y. Hattori, D. Noguchi, J. Miyamoto, M. Kanamaru, S. Utsumi, H. Kanoh, K. Kaneko, Phenanthrene Adsorption from Solution on Single Wall Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 16219–16224.
- [10] K. Yang, X. Wang, L. Zhu, B. Xing, Competitive Sorption of Pyrene, Phenanthrene, and Naphthalene on Multiwalled Carbon Nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5804–5810.
- [11] J.W. Ward, B.Q. Wei, P.M. Ajayan, Substrate effects on the growth of carbon nanotubes by thermal decomposition of methane, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 717–725.
- [12] C.E. Baddour, C. Briens, Carbon Nanotube Synthesis: A Review, *Int. J. Chem. React. Eng.* 3 (2005).
- [13] S. Douven, S.L. Pirard, F.-Y. Chan, R. Pirard, G. Heyen, J.-P. Pirard, Large-scale synthesis of multi-walled carbon nanotubes in a continuous inclined mobile-bed rotating reactor by the catalytic chemical vapour deposition process using methane as carbon source, *Chem. Eng. J.* 188 (2012) 113–125.

- [14] J.-H. Park, *Chemical Vapor Deposition*, 1st edition, ASM International, Materials Park, Ohio, 2001.
- [15] P. Serp, P. Kalck, R. Feurer, *Chemical Vapor Deposition Methods for the Controlled Preparation of Supported Catalytic Materials*, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3085–3128.
- [16] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, eds., *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2001.
- [17] J.W. Seo, E. Couteau, P. Umek, K. Hernadi, P. Marcoux, B. Lukić, C. Mikó, M. Milas, R. Gaál, L. Forró, *Synthesis and manipulation of carbon nanotubes*, *New J. Phys.* 5 (2003) 120.
- [18] A.-C. Dupuis, *The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review*, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 929–961.
- [19] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 49–54.
- [20] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H.W. Kroto, *The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs)*, *J. Phys. Chem. Solids.* 54 (1993) 1841–1848.
- [21] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide*, *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996) 471–475.
- [22] H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons*, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3282–3284.
- [23] D.A. Svintsitskiy, L.S. Kibis, D.A. Smirnov, A.N. Suboch, O.A. Stonkus, O.Y. Podyacheva, A.I. Boronin, Z.R. Ismagilov, *Spectroscopic study of nitrogen distribution in N-doped carbon nanotubes and nanofibers synthesized by catalytic ethylene-ammonia decomposition*, *Appl. Surf. Sci.* 435 (2018) 1273–1284.
- [24] W. Lv, K. Shi, L. Li, S. Shao, *Nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes and their electrocatalysis towards oxidation of NO*, *Microchim. Acta.* 170 (2010) 91–98.
- [25] X.-F. Li, K.-Y. Lian, L. Liu, Y. Wu, Q. Qiu, J. Jiang, M. Deng, Y. Luo, *Unraveling the formation mechanism of graphitic nitrogen-doping in thermally treated graphene with ammonia*, *Sci. Rep.* 6 (2016) 23495.
- [26] Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, S. Sun, Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, S. Sun, *Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions*, *Catalysts.* 5 (2015) 1574–1602.

- [27] E.T. Mombeshora, A.L.L. Jarvis, P.G. Ndungu, B.P. Doyle, E. Carleschi, V.O. Nyamori, Some perspectives on nitrogen-doped carbon nanotube synthesis from acetonitrile and N,N'-dimethylformamide mixtures, *Mater. Chem. Phys.* 199 (2017) 435–453.
- [28] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen-Containing Activated Carbons, *Langmuir*. 16 (2000) 1980–1986.
- [29] T.A. Ribeiro-Santos, F.F. Henriques, J. Villarroel-Rocha, 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.
- [30] X. Ma, E.G. Wang, CN_x/carbon nanotube junctions synthesized by microwave chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 978–980.
- [31] J. Liu, Y. Zhang, M.I. Ionescu, R. Li, X. Sun, Nitrogen-doped carbon nanotubes with tunable structure and high yield produced by ultrasonic spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7837–7844.
- [32] T. Sharifi, F. Nitze, H.R. Barzegar, C.-W. Tai, M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, L. Stobinski, T. Wågberg, Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion, *Carbon*. 50 (2012) 3535–3541.
- [33] M. Terrones, A.M. Benito, C. Manteca-Diego, W.K. Hsu, O.I. Osman, J.P. Hare, D.G. Reid, H. Terrones, A.K. Cheetham, K. Prassides, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Pyrolytically grown B_xC_yN_z nanomaterials: nanofibres and nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 257 (1996) 576–582.
- [34] T. Katayama, H. Araki, K. Yoshino, Multiwalled carbon nanotubes with bamboo-like structure and effects of heat treatment, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 6675–6678.
- [35] A. D. Purceno, B. F. Machado, A.P. C. Teixeira, T. V. Medeiros, A. Benyounes, J. Beausoleil, H. C. Menezes, Z. L. Cardeal, R. M. Lago, P. Serp, Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotubes containing N-doped and undoped sections: powerful tensioactive nanostructures, *Nanoscale*. 7 (2015) 294–300.
- [36] J.P.C. Trigueiro, G.G. Silva, R.L. Lavall, C.A. Furtado, S. Oliveira, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, L.O. Ladeira, J.-W. Liu, R.L. Frost, G.A. George, Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 3477–3486.
- [37] O. Guellati, F. Antoni, M. Guerioune, D. Bégin, New doping process mode to synthesize in situ N-MWNTs in novel coaxial nanostructure, *Catal. Today*. 301 (2018) 164–171.
- [38] M. Golshadi, J. Maita, D. Lanza, M. Zeiger, V. Presser, M.G. Schrlau, Effects of synthesis parameters on carbon nanotubes manufactured by template-based chemical vapor deposition, *Carbon*. 80 (2014) 28–39.

- [39] C.J. Lee, J. Park, Y. Huh, J. Yong Lee, Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition, *Chem. Phys. Lett.* 343 (2001) 33–38.
- [40] A.R. Martins, A.B. Salviano, A.A.S. Oliveira, R.V. Mambrini, F.C.C. Moura, Synthesis and characterization of catalysts based on mesoporous silica partially hydrophobized for technological applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 5991–6001.
- [41] K.A. Shah, B.A. Tali, Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 41 (2016) 67–82.
- [42] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87.
- [43] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57.
- [44] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.* 409 (2005) 47–99.
- [45] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, A.G.S. Filho, R. Saito, Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* 368 (2010) 5355–5377.
- [46] Bulusheva L. G., Okotrub A. V., Kinloch I. A., Asanov I. P., Kurennya A. G., Kudashov A. G., Chen X., Song H., Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes, *Phys. Status Solidi B.* 245 (2008) 1971–1974.
- [47] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications, *ACS Catal.* 2 (2012) 781–794.
- [48] S. Maldonado, S. Morin, K.J. Stevenson, Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping, *Carbon.* 44 (2006) 1429–1437.
- [49] Y. Chen, J. Wang, H. Liu, M.N. Banis, R. Li, X. Sun, T.-K. Sham, S. Ye, S. Knights, Nitrogen Doping Effects on Carbon Nanotubes and the Origin of the Enhanced Electrocatalytic Activity of Supported Pt for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 3769–3776.
- [50] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon.* 43 (2005) 1731–1742.
- [51] J.C. Tristão, Materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro recobertos por carbono: síntese, caracterização e aplicações, (2010).

- [52] P. Lu, Y.-L. Hsieh, Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw, *Powder Technol.* 225 (2012) 149–155.
- [53] Y. Liu, Y. Guo, Y. Zhu, D. An, W. Gao, Z. Wang, Y. Ma, Z. Wang, A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1314–1319.
- [54] H. Dong, M. Wei, J. Li, J. Fang, L. Gao, X. Li, A. Xu, Catalytic performance of supported $g\text{-C}_3\text{N}_4$ on MCM-41 in organic dye degradation with peroxymonosulfate, *RSC Adv.* 6 (2016) 70747–70755.
- [55] S. H. Lim, H.I. Elim, X. Gao, A. Wee, W. Ji, J. Lee, J. Lin, Electronic and optical properties of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes, *Phys Rev B.* 73 (2006).
- [56] H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, S. Désilets, H. Abou-Rachid, M. Jaidann, L.-S. Lussier, Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes, *Carbon.* 48 (2010) 1498–1507.
- [57] S. Point, T. Minea, B. Bouchet-Fabre, A. Granier, G. Turban, XPS and NEXAFS characterisation of plasma deposited vertically aligned N-doped MWCNT, *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 891–895.
- [58] H.C. Choi, J. Park, B. Kim, Distribution and Structure of N Atoms in Multiwalled Carbon Nanotubes Using Variable-Energy X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 4333–4340.
- [59] Y. Zhong, M. Jaidann, Y. Zhang, G. Zhang, H. Liu, M.I. Ionescu, R. Li, X. Sun, H. Abou-Rachid, L.-S. Lussier, Synthesis of high nitrogen doping of carbon nanotubes and modeling the stabilization of filled DAATO@CNTs (10,10) for nanoenergetic materials, *J. Phys. Chem. Solids.* 2 (2010) 134–139.
- [60] E.J. Biddinger, D. von Deak, U.S. Ozkan, Nitrogen-Containing Carbon Nanostructures as Oxygen-Reduction Catalysts, *Top. Catal.* 52 (2009) 1566–1574.
- [61] A. Hachimi, B. Merzougui, A. Hakeem, T. Laoui, G. Swain, Q. Chang, M. Shao, A. A, Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes Using Injection-Vertical Chemical Vapor Deposition: Effects of Synthesis Parameters on the Nitrogen Content, *J. Nanomater.* 2015 (2015).
- [62] P.H. Matter, L. Zhang, U.S. Ozkan, The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Catal.* 239 (2006) 83–96.
- [63] F. Wu, G. Ye, R. Yi, T. Sun, C. Xu, J. Chen, Novel polyazamacrocyclic receptor decorated core-shell superparamagnetic microspheres for selective binding and magnetic enrichment of palladium: synthesis, adsorptive behavior and coordination mechanism, *Dalton Trans.* 45 (2016) 9553–9564.

- [64] F. Sun, J. Liu, H. Chen, Z. Zhang, W. Qiao, D. Long, L. Ling, Nitrogen-Rich Mesoporous Carbons: Highly Efficient, Regenerable Metal-Free Catalysts for Low-Temperature Oxidation of H₂S, *ACS Catal.* 3 (2013) 862–870.
- [65] Q. Liu, M. Ke, P. Yu, H.Q. Hu, X.M. Yan, Adsorption/oxidation of sulfur-containing gases on nitrogen-doped activated carbon, *MATEC Web Conf.* 63 (2016) 01033.
- [66] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świtkowski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon.* 35 (1997) 1799–1810.
- [67] Y. Zheng-Fa, W. Xu-Zhen, H. Ya-Nan, Z. Zong-Bin, R. Li, J. Qiu, Facile Preparation of Nitrogen-doped Porous Carbons via Salt Melt Synthesis with Efficient Catalytic Desulfurization Performance, *J. Inorg. Mater.* 32 (2017) 770.
- [68] R. Steudel, G. Holdt, T. Göbel, Ion-pair chromatographic separation of inorganic sulphur anions including polysulphide, *J. Chromatogr. A.* 475 (1989) 442–446.
- [69] M.E. Fleet, X. Liu, X-ray absorption spectroscopy of ultramarine pigments: A new analytical method for the polysulfide radical anion S₃⁻ chromophore, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 65 (2010) 75–79.
- [70] C. Schmidt, T.M. Seward, Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: Ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of H₂S, HS⁻, SO₂, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, S₃⁻ and H₂O at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature, *Chem. Geol.* 467 (2017) 64–75.
- [71] M. Hagen, P. Schiffels, M. Hammer, S. Dörfler, J. Tübke, M.J. Hoffmann, H. Althues, S. Kaskel, In-Situ Raman Investigation of Polysulfide Formation in Li-S Cells, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1205–A1214.
- [72] S.A. Khan, R.W. Hughes, P.A. Reynolds, Raman spectroscopic determination of oxoanions in aqueous polysulfide electrolyte solutions, *Vib. Spectrosc.* 56 (2011) 241–244.
- [73] T. Chivers, C. Lau, Raman spectroscopic identification of the S₄N⁻ and S₃⁻ ions in blue solutions of sulfur in liquid ammonia, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 453–455.
- [74] M. Pourbaix, A. Pourbaix, Potential-pH equilibrium diagrams for the system S-H₂O from 25 to 150°C: Influence of access of oxygen in sulphide solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56 (1992) 3157–3178.
- [75] F.J. Millero, The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters, *Mar. Chem.* 18 (1986) 121–147.
- [76] B. Stöhr, H.P. Boehm, R. Schlögl, Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate, *Carbon.* 29 (1991) 707–720.

CAPÍTULO 6

Conclusões Finais e Perspectivas Futuras

6.1 Conclusões Finais

Neste trabalho foram desenvolvidas rotas promissoras de síntese de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, que podem ser utilizados como sorventes de antibióticos e hormônios. O surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTA^+Br^-) foi utilizado na hidrofobização das cavidades da MCM-41 (Capítulo 3) e na intercalação de argilas naturais (Capítulo 4).

Foi possível propor um mecanismo de sorção dos contaminantes dentro das cavidades hidrofóbicas do material M52CTA^+ , bem como estudar alguns parâmetros que influenciam no processo de sorção, tais como, tempo, pH e temperatura. Diante dos resultados obtidos, acredita-se que o mecanismo de sorção dos contaminantes no material ocorra por meio de interações de van der Waals entre o sorvente e o sorvato.

Nas argilas naturais também foi possível criar cavidades hidrofóbicas, devido à intercalação do CTA^+Br^- , produzindo argilas organofílicas para remoção do hormônio 17α -etinilestradiol. Foram sintetizados três materiais a base de cada argila. Pelas caracterizações, verificou-se que as argilas têm poder de intercalação distintas devido a localização das substituições isomórficas. Como na bentonita essas substituições ocorrem principalmente nas folhas octaédricas as interações entre as folhas tetraédricas e os cátions são mais fracas, contribuição para uma expansão interlamelar. Por outro lado, na vermiculita essas substituições ocorrem nas folhas tetraédricas, limitando seu potencial em expandir. As argilas apresentaram capacidade de sorção do hormônio e os materiais B16CTA^+ e V19CTA^+ puderam ser eficientemente reutilizados até cinco vezes na sorção do EE.

Por último, no Capítulo 5, uma série de materiais carbonáceos dopados com nitrogênio, utilizando o material M52CTA^+ como suporte, ferro como catalisador e acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio, foram obtidos, caracterizados e aplicados em testes de oxidação de sulfeto em meio aquoso. Os materiais obtidos a temperaturas menores, foram os que apresentaram maior eficiência devido a presença de nitrogênio reativo (piridínico), sendo possível propor um mecanismo para o processo. Em contrapartida os materiais sintetizados a temperaturas maiores apresentaram maiores quantidades de carbono e nitrogênio, mais organizado e semelhantes a *bambu*.

6.2 Perspectivas Futuras

Como trabalhos futuros tem-se as seguintes propostas:

- Fazer testes de sorção de EE utilizando menor quantidade de massa do material M52CTA⁺ para tentar alcançar a saturação do material;
- Testar outros contaminantes (bisfenol A e amoxicilina) nas argilas modificadas com CTA⁺Br⁻;
- Sintetizar novos materiais carbonáceos, utilizando outras fontes de carbono, como etanol, e aplicar os materiais obtidos na oxidação de sulfetos.

CAPÍTULO 7

Apêndices

7. Apêndices

7.1 Fundamentos da Espectroscopia de Vida-média de Póstron

7.1.1 O Póstron (e^+)

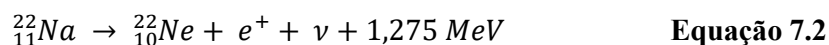
O póstron (e^+) é a antipartícula do elétron (e^-), tendo exatamente as mesmas propriedades do elétron, exceto pela carga com o mesmo módulo, mas sinal oposto (positivo). O póstron sofre aniquilação com o elétron, onde a massa de ambos será convertida em radiação eletromagnética. O póstron pode ser produzido pelo decaimento de radionuclídeos, conforme representado pela **Equação 7.1**:^[1]



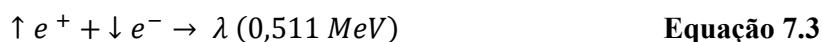
onde ν é um neutrino e γ corresponde à radiação gama.

O radionuclídeo ${}^{22}\text{Na}$ é amplamente utilizado como fonte de póstrons nas espectroscopias de aniquilação, uma vez que possui meia-vida relativamente longa ($t_{1/2} = 2,6$ anos) e é facilmente excretado pelos organismos em caso de contaminação.

Para o ${}^{22}\text{Na}$, o processo de decaimento e consequente emissão de póstron (também conhecido como radiação β^+) pode ser descrito pela **Equação 7.2**:



A aniquilação entre um póstron e um elétron pode ser descrita pela **Equação 7.3**, onde as setas representam o spin do póstron e do elétron:



7.1.2 O Positrônio (Ps)

Dependendo das propriedades físico-químicas do meio material em que se encontra, antes de se aniquilar, o póstron pode se ligar a um elétron formando o positrônio (Ps). A existência do Ps foi confirmada experimentalmente por Deutsch.^[2]

O Ps pode se apresentar como orto-positrônio (*o*-Ps), caso os spins do elétron e do pósitron sejam paralelos ($\uparrow\uparrow$) (**Equação 7.4**) ou para-positrônio (*p*-Ps), caso esses spins sejam antiparalelos ($\uparrow\downarrow$) (**Equação 7.5**).

$$\uparrow e^+ + \uparrow e^- \rightarrow (\uparrow e^+ \uparrow e^-) \quad \text{Equação 7.4}$$

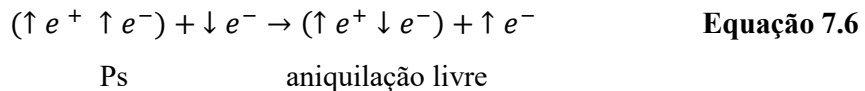
$$\uparrow e^+ + \downarrow e^- \rightarrow (\uparrow e^+ \downarrow e^-) \quad \text{Equação 7.5}$$

A aniquilação do *p*-Ps ocorre *via* emissão de dois fótons γ , com 0,511 MeV de energia cada, enquanto a aniquilação do *o*-Ps ocorre por emissão de três fótons γ com energia total de 1,02 MeV.

Os valores das vidas médias no vácuo do *o*-Ps (τ_3) e do *p*-Ps (τ_1) são, respectivamente, 142 ns e 0,125 ns. Como o *o*-Ps apresenta uma vida média relativamente longa, é possível estudar o seu comportamento quando inserido em um meio material.^[1,3,4]

7.1.3 Aniquilação “pick-off”

Em um meio material, o *o*-Ps, cujos spins do elétron e do pósitron são paralelos ($\uparrow\uparrow$), pode sofrer aniquilação com um elétron de spin oposto ao do pósitron que esteja ligado a uma molécula do meio (aniquilação “pick off”), de acordo com a **Equação 7.6**.



A aniquilação “pick-off” reduz a vida média (τ_3) do *o*-Ps (140 ns no vácuo) para valores que podem variar entre alguns décimos a dezenas de ns. O valor de τ_3 dependerá do diâmetro dos volumes livres presentes na amostra, como será discutido no tópico sobre Modelo do Volume Livre.

7.1.4 Modelo de Formação do Positrônio

Existem cinco modelos que se propõem a explicar a formação do Ps: modelos de Ore,^[5] “spur”,^[6] volume livre,^[7] ressonante^[8] e sistema cibotático correlato.^[3]

Para a discussão dos resultados obtidos nesse trabalho, é necessário fazer uma análise mais aprofundada apenas do modelo do volume livre, uma vez que ele foi utilizado para se obter os volumes livres médios das amostras.

7.1.5 *Modelo do Volume Livre*

O modelo do volume livre, proposto inicialmente por Tao,^[7] é aplicado em sistemas sólidos. Apesar de não explicar corretamente a formação de Ps, é aplicado de forma bastante eficaz na determinação do diâmetro médio de volume livre presente nas amostras sólidas.^[1,3,4]

Segundo esse modelo, só seria possível formar Ps no interior de espaços vazios pré-existentes na matéria que pudessem alojá-lo. O Ps é formado na vizinhança entre a matéria, rica em elétrons, e espaços vazios presentes na matéria, de densidade eletrônica praticamente nula, migrando em seguida para o interior desses espaços. Após migrar para dentro do espaço vazio, o Ps eventualmente atingiria novamente a vizinhança matéria-espaço vazio, onde o *o*-Ps sofreria aniquilação “*pick off*” com um dos elétrons do meio. Dessa forma, a quantidade de Ps dependeria da quantidade presente desses espaços vazios e a vida média do Ps seria função do volume destes espaços.^[7]

O modelo falha ao relacionar a quantidade de Ps formado com a quantidade de volumes livres, uma vez que materiais com a mesma estrutura cristalina não formam necessariamente quantidades similares de Ps. No entanto, o modelo do volume livre acerta quando afirma que a vida média do Ps é proporcional ao volume destes espaços.

Para o caso de um volume livre idealizado como um poço de potencial esférico e profundidade infinita, Eldrup *et al.* relacionaram o τ_3 (Equação 7.7) com o raio do poço de potencial (r_0), e com a espessura Δr da camada homogênea de elétrons na superfície interna do poço de potencial, **Figura 7.1**.^[9]

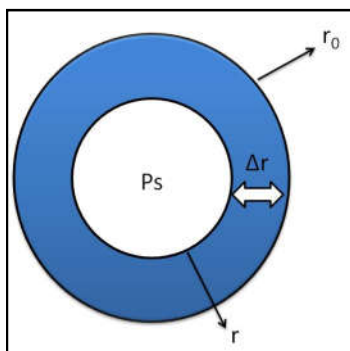


Figura 7.1: Esquema do poço de potencial de raio r_0 , limitado por uma camada de elétrons de espessura Δr .

$$\frac{1}{\tau_3} = \left[1 - \frac{r}{r_0} + \frac{1}{2\pi} \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi r}{r_0} \right) \right] \quad \text{Equação 7.7}$$

A espessura da camada eletrônica (Δr) é dada por $\Delta r = r_0 - r = 1,656 \text{ \AA}$. A **Equação 7.7** foi aplicada a compostos onde se conhecia as dimensões dos espaços vazios a partir de outras técnicas. Como mostra a Equação 7.7, a vida média do *o*-Ps aumenta com o raio do volume livre (r). A partir da obtenção experimental do τ_3 , é possível obter o volume dos espaços vazios da amostra. A Equação 7.7 fornece bons resultados tanto para sólidos iônicos quanto moleculares e é muito utilizada para a determinação de volumes livres em polímeros.^[10]

7.1.6 Obtenção e Tratamento dos Espectros

O destino do pósitron em um meio material é sua aniquilação com um elétron desse mesmo meio. A espectroscopia de aniquilação de pósitrons (EVMP) baseia-se nas diferenças entre as vidas médias do *o*-Ps, *p*-Ps e e^+ livre, consistindo na medida do tempo decorrido entre o “nascimento” do pósitron, ou seja, quando ele é produzido a partir do decaimento radioativo do ^{22}Na , e a sua aniquilação. Quando o pósitron é emitido pelo ^{22}Na , ocorre quase que simultaneamente a emissão de fótons gama com 1,28 MeV de energia, que são detectados pelo aparelho como o sinal “START”. Quando o pósitron sofre a aniquilação, são emitidos fótons com 0,511 MeV, que fornecem o sinal “STOP”. O tempo entre o sinal “START” e “STOP” corresponde à vida média das espécies positrônicas (*p*-Ps, e^+ livre e *o*-Ps). O sistema eletrônico de EVMP é formado basicamente de dois detectores (“start” e “stop”), um para o fóton nuclear de 1,28 MeV e o outro para o fóton de 0,511 MeV, como mostrado na **Figura 7.2**.

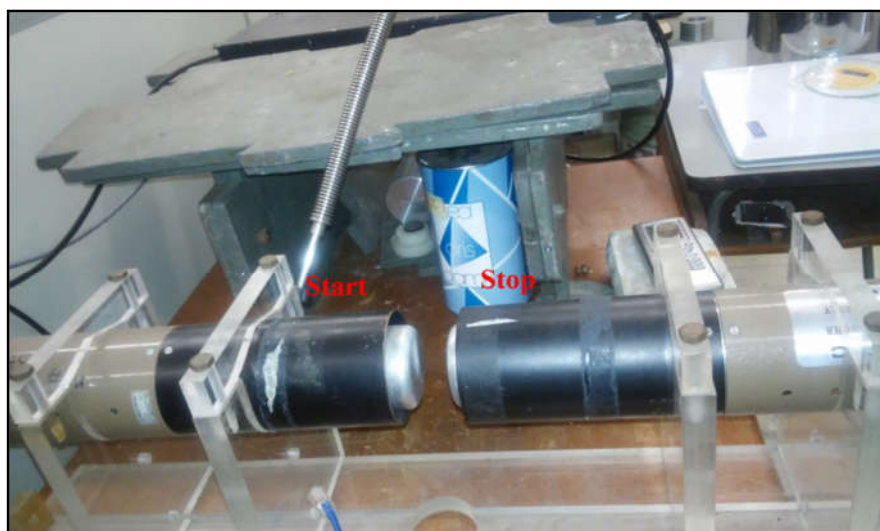


Figura 7.2: Equipamento utilizado para fazer as medidas de EVMP.

A fonte de pósitron ^{22}Na , com aproximadamente 740 kBq (20 μCi) de atividade, adquirida da Perkin-Elmer, é preparada adicionando-se o ^{22}Na entre duas folhas de KaptonTM, com espessuras de aproximadamente 7,6 mm (**Figura 7.3**). Para o tratamento dos espectros, foi utilizado um fator de correção de fonte de aproximadamente 20 %.

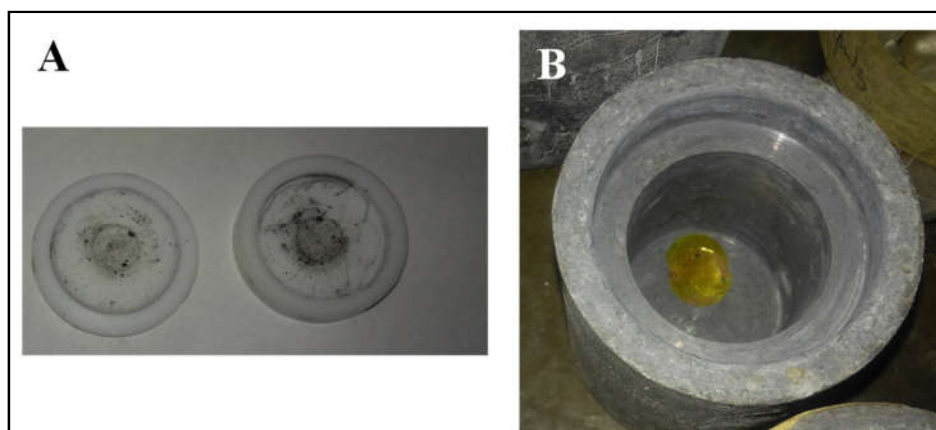


Figura 7.3: (a) Porta amostra e (b) folhas de KaptonTM onde é depositado o ^{22}Na utilizados durante as medidas de espectroscopia de vida-média de pósitrons.

Todas as medidas foram realizadas a (295 ± 1) K utilizando-se um sistema convencional de coincidência rápido-rápido (Ortec), com uma resolução de 260 ps.

Os espectros experimentais (mínimo de três para cada amostra) são tratados com o programa computacional Positronfit-Extended,^[11,12] obtendo-se os parâmetros de

aniquilação τ_i e I_i ($i = 1, 2, 3$) que referem-se às vidas médias (τ) e intensidades relativas (I) das espécies p -Ps, e^+ livre e o -Ps, respectivamente. Em materiais contendo volumes livres com diâmetros elevados, mesoporos, por exemplo, os espectros são tratados com 4 componentes, onde as componentes τ_4 e I_4 referem-se ao o -Ps inserido em um meio de baixa densidade eletrônica. Como a vida média do p -Ps é inferior à resolução do equipamento, o parâmetro τ_i é fixado em 0,120 ns. Tal artifício não altera o valor dos demais parâmetros e reduz a correlação entre os parâmetros ajustados.

7.2 Curvas Analíticas

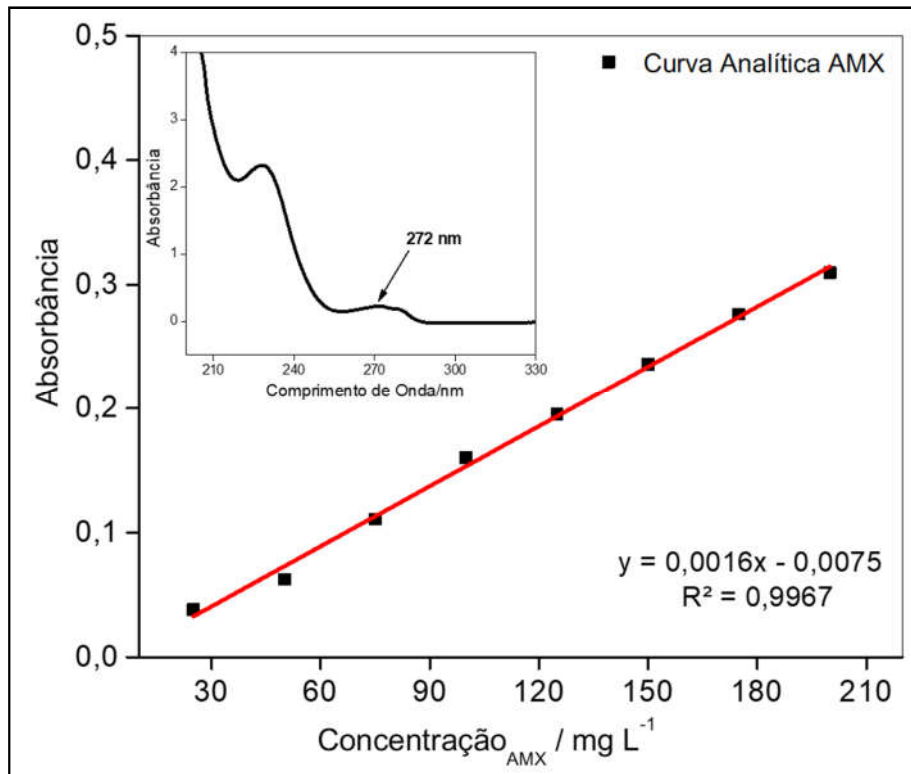


Figura 7.4: Curva analítica da amoxicilina obtida em temperatura ambiente e pH 6.

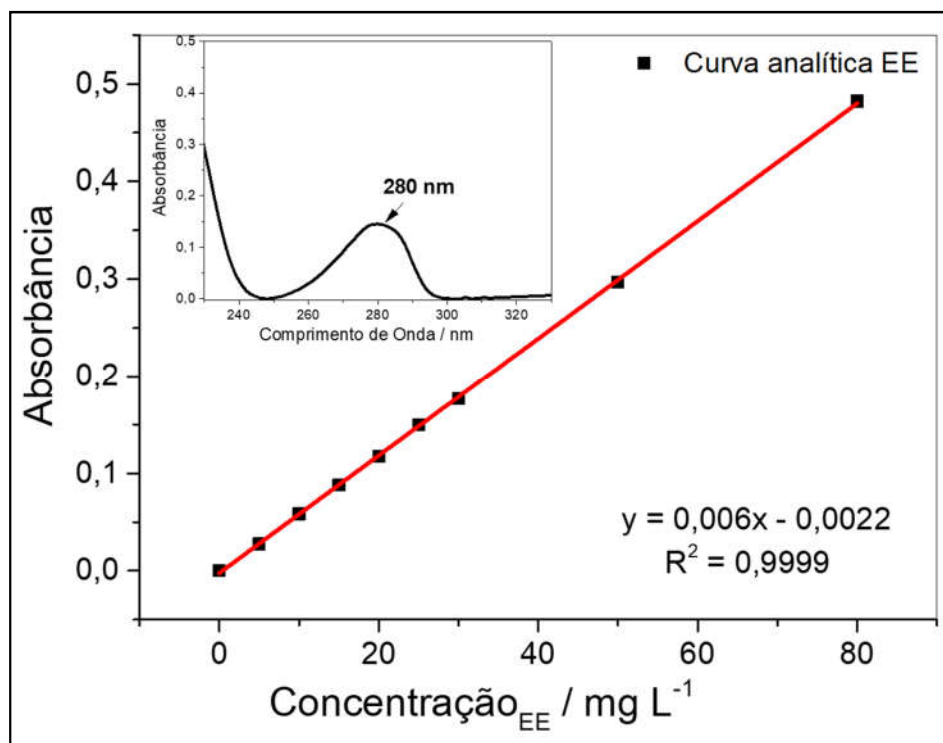


Figura 7.5: Curva analítica do 17 α -etinilestradiol obtida em temperatura ambiente e pH 6.

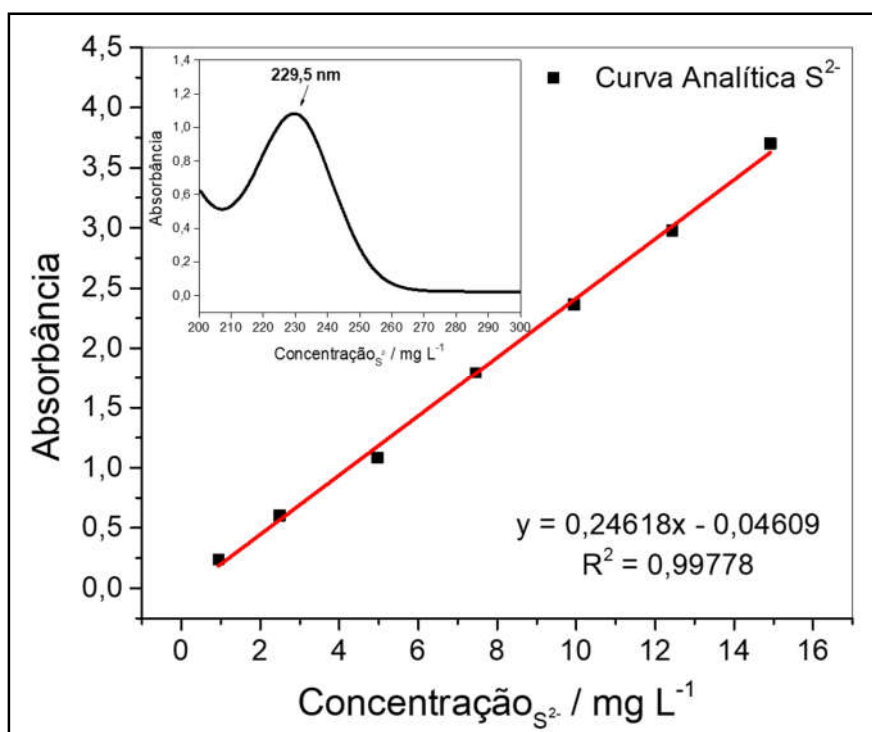


Figura 7.6: Curva de calibração da solução de sulfeto obtida por espectroscopia UV-Vis em 229,5 nm.

7.3 Análise Térmica Vermiculita Pura

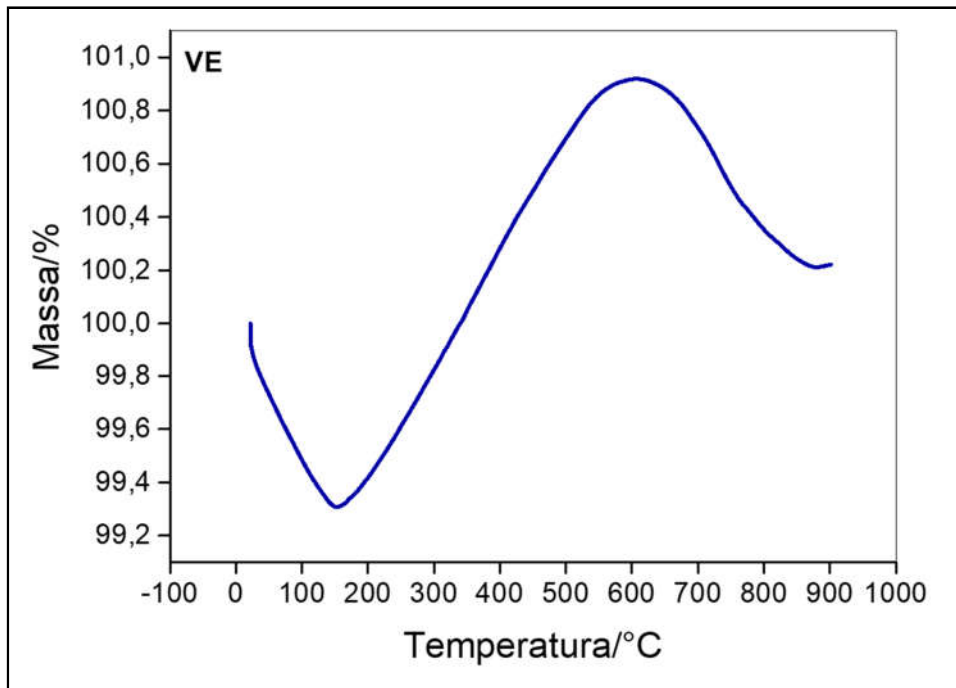


Figura 7.7: Análise térmica da vermiculita pura realizada em ar.

7.4 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

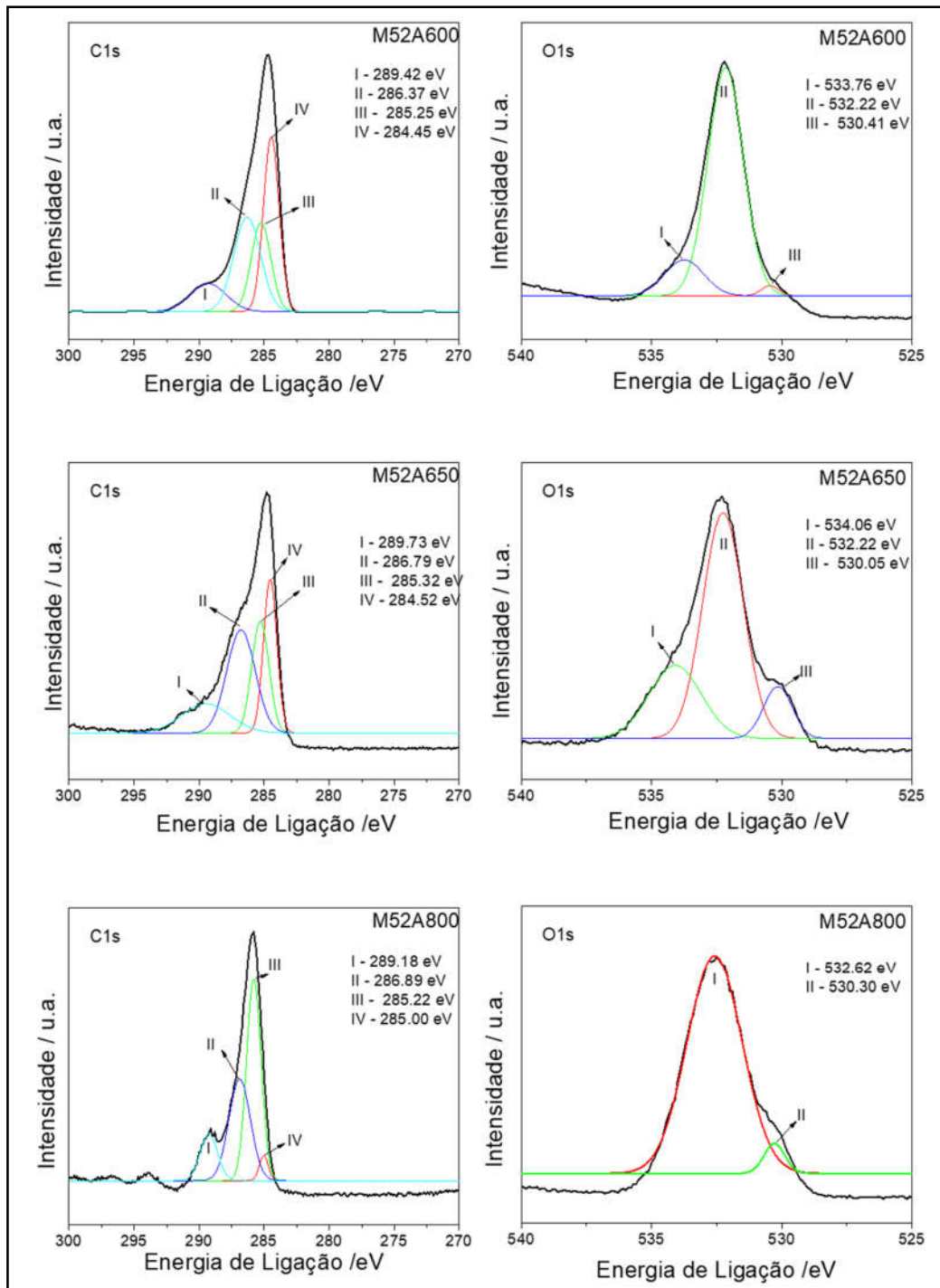


Figura 7.8: Espectros de XPS das amostras M52600, M52650 e M52800.

7.4 Patente Depositada

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020180688880

Título: "Processo de produção de catalisador contendo nanoestruturas de carbono dopadas com nitrogênio, catalisador e uso do catalisador para remoção de H₂S e sulfetos de efluentes líquidos e gasosos" - Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito PCT: 17/09/2018

7.5 Artigos Publicados Relacionados à Tese

7.5.1 Artigos Publicados

Journal: Chemical Engineering Journal

Título: Hydrophobic channels produced by micelle-structured CTAB inside MCM-41 mesopores: A unique trap for the hazardous hormone ethinyl estradiol

DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.029

Journal: Water Science and Technology

Título: Absorption of the harmful hormone ethinylestradiol inside hydrophobic cavities of CTA⁺ intercalated montmorillonite

DOI: 10.2166/wst.2016.207

Journal: International Journal of Environmental Science and Technology

Título: Porous expanded vermiculite containing intercalated cetyltrimethylammonium: a versatile sorbent for the hormone ethinylestradiol from aqueous medium

DOI: 10.1007/s13762-018-1901-x

Journal: Catalysis Today

Título: Nitrogen-doped carbonaceous materials obtained by CVD process from mesoporous silica for sulfides oxidation

DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.025

7.5.2 Artigos Publicados de Trabalhos Paralelos

Journal: Material & Design

Título: Bistable Copper(II) Metallosurfactant as Molecular Machine for the Preparation of Hybrid Silica-Based Porous Materials

DOI: 10.1016/j.matdes.2018.10.023

Journal: Journal of Luminescence

Título: Participation of electronic excited states in the positronium formation mechanism in the Gd(III) pentakis (picrate) complexes with imidazolium countercations

DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.05.032

Journal: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical

Título: K_2MgSiO_4 : A novel K^+ -trapped biodiesel heterogeneous catalyst produced from serpentinite $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

DOI: 10.1016/j.molcata.2016.02.006

Journal: Journal of Luminescence

Título: Luminescence and positron spectroscopies studies of tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) Europium(III) and Terbium(III) complexes containing 2-pyrrolidone as coligand

DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.07.031

7.6 Resumos Apresentados em Congressos

7.6.1 *XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (XVII BMIC) – 2014*

- Tatiana Ribeiro, Maria H. Araújo, Rochel M. Lago, Fernando Fulgêncio, Bárbara. C. C. Oliveira, Dario Windmüller, Welington F. Magalhães. Positronium formation and ethynilestradiol adsorption studies in MCM-41 mesoporous molecular sieves.
- João A. D. Silva, Maria H. Araujo, Tatiana A. R. Santos. Incorporating ionic liquids onto silica by co-condensation process: the influence of the amount of ionic liquid in absorption of anionic dye.

7.6.2 *38° Encontro Nacional da Sociedade Brasileira de Química – 2015*

- Luisa E. Milagre, Tatiana A. Ribeiro dos Santos, Fernando Fulgêncio, Rochel M. Lago, Jhonny Villarroel-Rocha, Karim Sapag, Maria Helena Araujo. Canais mesoporosos hidrofóbicos produzidos por micelas de CTAB: um *trap* para antibióticos.
- Ana E. Burgos, Tatiana A. Ribeiro dos Santos, Rochel Montero Lago. Adsorption of ethynylestradiol by CTAB exchanged in montmorillonite.

7.6.3 *XIV Brazil MRS Meeting – 2015*

- Tatiana A. Ribeiro-Santos, Luisa Emanule Milagre, Ana Paula Carvalho Teixeira and Maria Helena Araujo. Preparation of mesoporous materials using ionic liquid as the carbon source for the synthesis of new amphiphilic carbonaceous materials.

7.6.4 *5° Simpósio Latino Americano de Química de Coordinación y Organometálica – SILQCOM 2015*

- T. A. Ribeiro-Santos, W. D. do Pim, C. L. M. Pereira, M. H. Araujo. Preparation of a hybrid mesoporous silica using a versatile copper complex as a template.

7.6.5 XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – 2015

- Rodrigo M. Lacerda, Tatiana A. Ribeiro-Santos, Mateus Carvallho M. de Castro, Luisa E. Milagre, Rochel M. Lago, Ana Paula C. Teixeira, Maria Helena Araujo. MCM-41 hidrofobizada com CTAB para remoção de antibióticos.

7.6.6 II Congreso Nacional de La Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental – 2015

- T.A. Ribero-Santos, R.M. Lago and A.E. Burgos Castellanos. Sitio hidrofóbico en organoarcillas para absorción de la hormona EE Organoclay hydrophobic cavity for absorption of EE hormone.

7.6.7 19º Congresso Brasileiro de Catálise – 2017

- V. F. Almeida, L. E. Milagre, A. P. C. Teixeira, M. H. Araujo, S. S. Vieira, M. C. M. Castro, T. A. R. Santos. Materiais carbonáceos obtidos pelo processo CVD a partir da sílica mesoporosa para oxidação de sulfetos.

7.7 Referências Bibliográficas

- [1] P.E. Mallon, D.M. Schrader, Y.C. Jean, Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry, World Scientific, 2003.
- [2] M. Deutsch, Three-Quantum Decay of Positronium, Phys. Rev. 83 (1951) 866–867.
- [3] F. Fulgêncio, F.C. de Oliveira, D. Windmüller, H.F. Brito, O.L. Malta, G.F. de Sá, W.F. Magalhães, J.C. Machado, Evidence of the participation of electronic excited states in the mechanism of positronium formation in substitutional Tb_{1-x}Eu_x(dpm)₃ solid solutions studied by optical and positron annihilation spectroscopies, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 9996–10007.
- [4] C.M. Paranhos, B.G. Soares, J.C. Machado, D. Windmüller, L.A. Pessan, Microstructure and free volume evaluation of poly(vinyl alcohol) nanocomposite hydrogels, Eur. Polym. J. 43 (2007) 4882–4890.
- [5] A. Ore, J.L. Powell, Three-Photon Annihilation of an Electron-Positron Pair, Phys. Rev. 75 (1949) 1696–1699.
- [6] O.E. Mogensen, Spur reaction model of positronium formation, J. Chem. Phys. 60 (1974) 998–1004.
- [7] S.J. Tao, Positronium Annihilation in Molecular Substances, J. Chem. Phys. 56 (1972) 5499–5510.
- [8] Z. Zhang, Y. Ito, A new model of positronium formation: Resonant positronium formation, J. Chem. Phys. 93 (1990) 1021–1029.
- [9] M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood, The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid, Chem. Phys. 63 (1981) 51–58.
- [10] A. Marques Netto, S.I. Klein, R.S. Barbiéri, A.E. Mauro, W.F. Magalhaes, J.C. Machado, Positron Annihilation Studies in Some Solid Metallic Complexes, Mater. Sci. Forum. 105–110 (1992) 1653–1656.
- [11] P. Kirkegaard, M. Eldrup, Positronfit extended: A new version of a program for analysing position lifetime spectra, Comput. Phys. Commun. 7 (1974) 401–409.
- [12] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O.E. Mogensen, N.J. Pedersen, Program system for analysing positron lifetime spectra and angular correlation curves, Comput. Phys. Commun. 23 (1981) 307–335.