



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SBA-15 ORGANOFUNCIONALIZADA COM AMINOSSILANO COMO
ADSORVENTE PARA CORANTES REATIVOS, UTILIZANDO
PLANEJAMENTO FATORIAL**

ELLEN CRISTINY CARVALHO FIGUEIREDO

João Pessoa - PB – Brasil

Dezembro/2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ELLEN CRISTINY CARVALHO FIGUEIREDO

SBA-15 ORGANOFUNCIONALIZADA COM AMINOSSILANO COMO ADSORVENTE PARA CORANTES REATIVOS, UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título
de Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Gardênia da Fonseca

Co-Orientador: Prof.^o. Dr.^o. Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira

João Pessoa – PB – Brasil

dezembro/2012

F475s Figueiredo, Ellen Cristiny Carvalho.

SBA-15 organofuncionalizada com aminossilano como adsorvente para corantes reativos, utilizando planejamento fatorial / Ellen Cristiny Carvalho Figueiredo.- João Pessoa, 2012.

90f. : il.

Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca

Co-orientador: Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Sindio e Francilíria, ao meu marido, Wildenes, minhas filhas, Emilly e Evellyn, a Rita, Francisco e minhas grandes amigas Natalia e Tatiana pelo incentivo e pela compreensão. Dedico este trabalho com todo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por ter me dado a vida, me iluminado e por ter me dado a oportunidade de conquistar esta grande vitória.
- Ao Prof.^o Dr.^o. Fernando e a Dr.^a Patrícia pela orientação, pela paciência, pelas sugestões e discussões e pela grande contribuição na realização deste trabalho.
- A Prof.^a Dr.^a Gardênnia pela orientação, grande consideração e respeito que tenho pela sua pessoa, pelas sugestões e orientações que foram de grande contribuição para este trabalho.
- Aos amigos que fizeram parte do grupo LCCQS: Ana Fernanda, Ane, André, Evandro, Líbia, Handerson, Hellockston, Hudemberg, Hugo, Israel, Josiane, Márcia, Michelle, Verinha, Dariston, Katarine, Kaline, Haryane, Saloana, Francisco, Franklin e Édson.
- A todos os meus amigos da UFPB, em especial aos amigos de todas as horas: Líbia, Hellockston e Michelle que me ajudaram muito para finalizar esse trabalho. Obrigada!
- A Ramon Kenned e a Vaeudo pelo encaminhamento das amostras ao IQ/UNICAMP e ao Cléo (IQ/UNICAMP) pelas medidas de microscopia de transmissão.
- Ao Laboratório de Termoquímica de Materiais (LATMAT) do IQ/Unicamp na pessoa do Prof.^o Dr.^o. Claudio Airoidi.
- A todos os professores do PPGQ, que ministraram as disciplinas do mestrado, pelos conhecimentos transferidos.
- A Marcos Pequeno, secretário da Pós-Graduação, pelo apoio e pela amizade.
- Ao CETEM pelas medidas de área superficial, ao LNLS pelas medidas de SAXS e ao LACOM/UFPB pelas análises de DRX.
- A CAPES pela bolsa concedida.
- A todos que ajudaram na realização deste sonho, seja direta ou indiretamente. Muito obrigada!

RESUMO

Título: SBA-15 ORGANOFUNCIONALIZADA COM AMINOSSILANO COMO ADSORVENTE PARA CORANTES REATIVOS, UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL

Autor: Ellen Cristiny Carvalho Figueiredo

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira

Palavras-chave: sílica mesoporosa, SBA-15, planejamento experimental, adsorção, corantes aniônicos.

Neste trabalho, foi realizada a síntese da sílica SBA-15 pela hidrólise ácida do tetraetilortossilicato (TEOS) utilizando o copolímero plurônico P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀). A matriz precursora foi modificada organicamente por silanização com 3- trimetoxipropilsilildietilenotriamino, sendo denominada SBA-15-3N. Os sólidos foram caracterizados através das técnicas de difratometria de raios-X a baixo ângulo, análise elementar de CHN, medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear no estado sólido de ²⁹Si e ¹³C e microscopias eletrônicas de varredura e transmissão. A análise elementar indicou o ancoramento de 1,53 mmol de nitrogênio por grama de sílica, cuja presença foi confirmada nos espectros de infravermelho. Os dados de RMN de ²⁹Si indicaram a prevalência de grupos T² e T³ na amostra SBA-15-3N, e demonstraram a eficiência da funcionalização da sílica SBA-15. O estudo do potencial zeta mostrou que a SBA-15-3N apresenta carga superficial igual a zero em pH de 9,2, favorecendo a adsorção de corantes aniônicos em uma ampla faixa de pH. Finalmente, a matriz SBA-15-3N foi aplicada na retenção dos corantes reativos aniônicos azul de remazol RN e amarelo de remazol RG, utilizando um planejamento fatorial, para avaliar os efeitos dos fatores tempo de contato, temperatura e pH. Os resultados mostraram que a SBA-15-3N foi um adsorvente eficiente para a remoção de corantes reativos em solução aquosa. O uso do planejamento fatorial foi importante para estabelecer as condições experimentais otimizadas de adsorção, nas quais a capacidade máxima de retenção foi de 514 e de 370 mg/g para os corantes azul de remazol RN e amarelo de remazol RG, respectivamente, sendo que ambos os processos se ajustaram ao modelo de adsorção de Langmuir.

ABSTRACT

Title: ORGANOFUNCTIONALIZED SBA-15 WITH AMINATED SILANE AS ADSORBENT FOR REACTIVE DYES USING FACTORIAL DESIGN.

Author: Ellen Cristiny Carvalho Figueiredo

Supervisor 1: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca

Supervisor 2: Prof. Dr. Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira

Keywords: mesoporous silica, SBA-15, factorial design, adsorption, anionic dyes.

This work reports the synthesis of the SBA-15 mesoporous silica the acidic hydrolysis of the tetraethylortosilicate (TEOS), and using the P123 pluronic copolymer (EO₂₀PO₇₀EO₂₀). The precursor matrix was organically modified by silanization with the 3- trimethoxypropylsilyldiethylenetriamine, named as SBA-15-3N. The solids were characterized by low angle X-ray diffraction, CHN elemental analysis, N₂ adsorption/dessorption measurements, absorption infrared spectroscopy, ²⁹Si and ¹³C solid state nuclear magnetic resonance, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Elemental analysis data indicated the amount of 1.53 mmol of nitrogen per gram of silica, which was confirmed by the infrared spectra. ²⁹Si NMR showed the prevalence of T² and T³ species in the solid SBA-15-3N. These data demonstrated the efficiency of the organofunctionalization of the SBA-15. The measurements of zeta potential showed that the SBA-15-3N has null surface charge at pH 9.2, favoring the adsorption of anionic dyes in a wide pH range. Finally, the SBA-15-3N was applied in the retention of the anionic dyes RN remazol blue and RG remazol yellow, using a factorial design to evaluate the agitation time, temperature and pH. The results showed that the SBA 15-3N was an efficient adsorbent for removing of the reactive dyes from aqueous solution. The use of experimental design was important to establish the optimized conditions, where the maximum retention capacities were 514 and 370 mg/g for RN remazol blue and RG remazol yellow, respectively, and both processes were fitted to Langmuir modified adsorption model.

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	XIII
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	X
1.0 - INTRODUÇÃO	01
1.1 - Objetivos.....	03
2.0 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	06
2.1 - Sílicas mesoporosas.....	06
2.2 - Síntese de materiais mesoporosos.....	08
2.3 - O mecanismo de formação	10
2.4 - Híbridos orgânico-inorgânicos.....	11
2.5 - Sílica mesoporosa funcionalizada.....	12
2.6 - Corantes.....	14
2.6.1 - Classificação dos corantes.....	15
2.7 - Adsorção.....	16
2.8 - Planejamento experimental.....	18
3.0 - PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1 - Reagentes e solventes.....	22
3.2 - Preparação de soluções.....	22
3.3 - Síntese da SBA-15.....	23
3.4 - Funcionalização da SBA-15 com 3N	24
3.5 - técnicas de caracterização.....	25
3.5.1 - Potencial zeta da SBA-15-3N.....	25
3.5.2 - Difratomia de raio-X	26
3.5.3 - Microscopia eletrônica de varredura.....	26
3.5.4 - Microscopia eletrônica de transmissão.....	26
3.5.5 - Medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio.....	27
3.5.6 - Espectroscopia na região do infravermelho.....	27
3.5.7 - Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si e ¹³ C.....	27

3.5.8 – Análise elementar.....	28
3.6 – Ensaio de adsorção.....	28
3.6.1 – Influência do tempo.....	28
3.6.2 – Planejamento experimental.....	28
3.6.3 – Isotermas de equilíbrio para adsorção dos corantes azul de remazol RG e amarelo de remazol GR em SBA 15-3N.....	30
4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1 - Difractometria de raio-X a baixo ângulo.....	33
4.2 - Microscopia eletrônica de varredura e transmissão	34
4.3 - Medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio.....	36
4.4 - Espectroscopia na região do infravermelho.....	38
4.5 - Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si e ¹³ C	39
4.6 - Análise elementar.....	43
4.7 – Potencial zeta da SBA 15-3N	44
4.8 – Adsorção de corantes.....	46
4.8.1 – Influência do tempo.....	47
4.8.2 – Planejamento fatorial.....	48
4.8.2.1 - Análise dos ensaios de adsorção do corante azul de remazol RN aplicando planejamento experimental..	48
4.8.3 -Isoterma de adsorção para o corante azul de remazol RN em condições ótimas.....	53
4.8.4 - Análise dos ensaios de adsorção do corante amarelo de remazol RG aplicando planejamento experimental.....	55
4.8.5 - Isoterma de adsorção para o corante amarelo de remazol RG em condições ótimas.....	61
5.0 - CONCLUSÃO.....	64
6.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Estruturas das sílicas MCM-41 (fase hexagonal) (a), MCM-48 (fase cúbica) (b) e MCM-50 (fase lamelar) (b). <i>Adaptado de HOFFMANN, 2006</i>	6
Figura 2.2 Estrutura molecular do P123.....	7
Figura 2.3 Representação esquemática da síntese de materiais mesoporosos. <i>Adaptado de HATTON, 2005</i>	9
Figura 2.4 Mecanismo de síntese de materiais mesoporosos: (A) mecanismo de auto-organização cooperativa (B) mecanismo de direcionamento por cristal líquido. <i>Adaptado de WAN E ZHAO, 2007</i>	10
Figura 2.5 Incorporação de funções orgânicas em sílica mesoporosa: (a) pós-funcionalização (b) co-condensação. <i>Adaptado de HOFFMANN, 2006</i>	14
Figura 3.1 Esquema da reação de síntese da SBA 15.....	24
Figura 3.2 Sistema utilizado para a reação de funcionalização da sílica mesoporosa SBA-15-3N.....	25
Figura 4.1 Difratoograma da amostra SBA-15 pura.....	33
Figura 4.2 Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de SBA-15, antes da calcinação (a), após a calcinação (b) e depois do processo de funcionalização (c).....	35
Figura 4.3 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra da SBA-15 antes da funcionalização.....	36

Figura 4.4 Isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K da matriz SBA-15A antes da calcinação e da após funcionalização, SBA-15-3N.....	36
Figura 4.5 Espectros na região do infravermelho das amostras SBA-15 pura (a) e SBA-15-3N (b).....	38
Figura 4.6 Ilustração das estruturas das espécies Q^4 (I), Q^3 (II) e Q^2 (III).....	40
Figura 4.7 Espectros de RMN de ^{29}Si para as matrizes SBA-15 (a) e a SBA-15-3N (b).....	41
Figura 4.6 Espectro de RMN de ^{13}C para a matriz SBA 15-3N.....	42
Figura 4.9 Potencial zeta da matriz SBA-15-3N.....	45
Figura 5.1 Estruturas dos corantes azul de remazol RN (A), amarelo de remazol GR (B).....	46
Figura 5.2 Possibilidade de interação dos corantes reativos na superfície da SBA-15-3N.....	47
Figura 5.3 Efeito do tempo de contato na retenção do corante azul de remazol R (a) e do amarelo de remazol (b) em concentração de 500 mg L^{-1} frente ao adsorvente SBA-15-3N a $30 \text{ }^\circ\text{C}$	48
Figura 5.4 Superfície de resposta para os fatores tempo e pH aplicada aos dados adsorção.....	52

Figura 5.5 Isoterma de concentração na adsorção do corante azul de remazol em solução aquosa, na superfície da SBA-15-3N na temperatura ambiente de 30 °C, pH 6,6 e no tempo de 240 min.....	53
Figura 5.6 Forma linearizada da isoterma de adsorção do corante azul de remazol RN na superfície da SBA-15-3N na temperatura ambiente de 30 °C, pH 6,6 e no tempo de 240 min.....	54
Figura 5.7 Gráfico dos resíduos deixados pelo ajuste do modelo pelas respostas previstas.....	59
Figura 5.8 Superfície de resposta para os fatores temperatura e pH aplicada aos dados adsorção.....	60
Figura 5.9 Isoterma de concentração na adsorção do corante amarelo remazol RG na matriz SBA-15-3N na temperatura 40 °C, pH 6,6 e no tempo de 50 min.....	61
Figura 5.10 Forma linearizada da isoterma de adsorção do corante amarelo remazol RG na superfície da SBA-15-3N na temperatura 40 °C, pH 6,6 e no tempo de 50 min.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^3 com ponto central para adsorção do corante azul de remazol RN em SBA-15-3N.....	27
Tabela 3.2. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^3 com ponto central para adsorção do corante amarelo de remazol RN em SBA-15-3N	27
Tabela 3.3. Matriz do planejamento fatorial 2^3 com ponto central usada nos experimentos de adsorção dos corantes reativo azul de remazol RN e amarelo de remazol RG em SBA-15-3N.....	28
Tabela 4.1. Valores de 2θ , espaçamentos interplanares (d) e parâmetro de célula unitária (a_0) para a sílica mesoporosa SBA-15.....	34
Tabela 4.2. Dados de diâmetro de poros (Dp), volume de poros (Vp) e área superficial específica (S_{BET}) para as amostras de SBA 15 antes e após a calcinação e para matriz modificada SBA-15-3N.....	37
Tabela 4.3. Porcentagens (%) de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) contidos na SBA 15-3N e razões molares C/N experimental (exp) e teórica (teo).....	43
Tabela 5.1. Resposta (R) do planejamento fatorial para a adsorção do corante azul de remazol RN na SBA-15-3N.....	49
Tabela 5.2. Efeitos e curvatura para o planejamento experimental do corante azul de remazol RN com a SBA-15-3N.....	50

Tabela 5.3. Dados obtidos a partir da equação de Langmuir na adsorção do corante azul de remazol RN na matriz SBA-15-3N na temperatura de 30 °C, pH 6,6 e no tempo de 240 min.....	54
Tabela 5.4. Resposta (R) do planejamento fatorial para a adsorção do corante amarelo de remazol RG na SBA-15-3N.....	56
Tabela 5.5. Efeitos e curvatura para o planejamento experimental do corante amarelo de remazol RG com a SBA-15-3N.....	57
Tabela 5.6. Dados obtido a partir da equação de Langmuir na adsorção do corante amarelo de remazol GR na matriz SBA-15-3N na temperatura 40 °C, pH 6,6 e no tempo de 50 min.....	62

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SiO ₂	Sílica
TEOS	Tetraetilortossilicato
MCM	Mobil composition of matter
SBA	Santa Barbara Amorphous
3N	3-trimetoxipropilsilildietilenotriamina
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
CHN	Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
IV	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S _{BET}	Área Superficial BET
DRX	Difratometria de raios X
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo ângulo
P123	Plurônico 123
PEO	Poli(óxido de etileno)
PPO	Poli(óxido de propileno)
pH	Concentração hidrogeniônica
C ₀	Concentração inicial do corante
b	Constante de adsorção de Langmuir
C _e	Concentração no equilíbrio
q _{máx}	Quantidade máxima de corante adsorvida
q _e	Quantidade de corante adsorvida
R	Coeficiente de correlação
T	Temperatura
t	tempo

m	Massa em gramas
LCT	Direcionador por cristal líquido
MAS	Rotação do ângulo mágico
d	Espaçamento basal
R	Resposta do planejamento
a_0	Parâmetro de célula unitária

Capítulo I

Introdução

1.0 INTRODUÇÃO

A síntese inicial de materiais mesoporosos derivados de compostos de silicatos ou aluminossilicatos, denominados de família M41S, foi um marco, no sentido de obter novos materiais com propriedades superiores aos sólidos microporosos (CORMA, 1997). Esses materiais foram obtidos a partir da hidrólise do tetraetilortossilicato (TEOS) em presença de surfactantes contendo cadeias longas, que foram usados como agentes direcionadores, sendo o sistema final submetido a um tratamento hidrotérmico (KRESGE, 1992). Com isso, dependendo da natureza dos reagentes de partida e variando as condições de síntese, diferentes tipos de sílicas mesoporosas foram sintetizadas com estruturas ordenada (WAN e ZHAO, 2007).

A partir dessa descoberta, novos sólidos mesoporosos foram desenvolvidos, expandindo significativamente seu potencial de aplicação nos mais diversos campos (ALMEIDA et al, 2012). Entre esses materiais destaca-se a sílica mesoporosa com estrutura hexagonal de poros altamente ordenados, SBA-15 (Santa Barbara Amorphous), que possui uma rede de mesoporos de aproximadamente 6,0 nm de diâmetro e elevada área superficial, em torno de 800 m²/g (ZHAU et al., 1998). Uma grande vantagem da sílica SBA-15 é a elevada estabilidade térmica e hidrotérmica quando comparada aos materiais pertencentes à família M41S, devido à maior espessura das paredes nos poros e a presença de microporos em sua estrutura (TAGUCHI, 2005). Estas características tornaram a SBA-15 promissora para diversas aplicações como suporte para catalisadores (TAGUCHI, 2005), regeneração de tecidos ósseos, imobilização de proteínas ou enzimas (VALLET – REGÍ, 2008), carregadores de fármacos (VALLET – REGÍ, 2004) e como adsorventes (CESTARI et al, 2007), (SHAHBAZIA et al, 2010) (OLIVEIRA, 2009).

Outra característica interessante da SBA-15 é a variedade de modificações que podem ser realizadas na sua superfície, apresentando

grande versatilidade em adsorver compostos específicos. Por outro lado, o desenvolvimento de novos adsorventes para espécies poluentes como corantes orgânicos envolve um conhecimento multidisciplinar e, muitas vezes, o domínio dos sistemas em escala nanométrica visando a obtenção de sólidos com alta capacidade de adsorção e seletividade. Além das características físico-químicas dos adsorventes, as condições de adsorção envolvendo parâmetros como o tempo de contato, temperatura e pH são importantes neste tipo de sistema. Normalmente, esses parâmetros são variados de forma independente e sem levar em conta as interações entre eles. Neste caso, o uso de ferramentas estatísticas aplicadas a sistemas químicos podem ser utilizados, com destaque para o planejamento fatorial que pode ser empregado com o intuito de otimizar as condições de adsorção (CESTARI et al, 2007).

Nessa direção, o presente trabalho tem como finalidade a síntese da sílica mesoporosa SBA-15, que foi posteriormente modificada com um organossilano nitrogenado. Por fim, a matriz modificada foi aplicada na adsorção de corantes aniônicos de soluções aquosas, fazendo uso do planejamento fatorial.

1.1. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral a síntese, caracterização e modificação da sílica mesoporosa SBA-15 para aplicação na adsorção de corantes aniônicos utilizando o planejamento fatorial, com a finalidade de otimizar as condições experimentais para um melhor desempenho dos sistemas investigados.

Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar a sílica mesoporosa SBA-15 que utiliza como reagente o surfactante copolímero tribloco plurônico PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀ (P123).
- Modificar a superfície da SBA-15 com o organossilano 3-trimetoxipropilsilildietilenotriamina (3N);
- Caracterizar as sílicas mesoporosas precursora e modificada através das técnicas de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN); análise por adsorção/dessorção de nitrogênio; difratometria de raios X a baixo ângulo; espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear no estado sólido de ²⁹Si e ¹³C e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão;
- Empregar um planejamento fatorial para avaliar os fatores temperatura, pH e tempo de contato no processo de adsorção com corantes aniônicos azul de remazol RN e amarelo de remazol RG na SBA-15 modificada;
- Obter as isotermas de equilíbrio da adsorção dos corantes aniônicos em SBA-15 modificada a partir das informações referentes às condições otimizadas de tempo de contato, pH e temperatura determinadas pelo planejamento fatorial;

- Ajustar os dados das isotermas de adsorção ao modelo de Langmuir.

Capítulo II

Fundamentação

Teórica

2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Sílicas mesoporosas

De acordo com a classificação da IUPAC, os materiais porosos são divididos em classes, dependendo do tamanho de seus poros: microporosos (<2nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (> 50 nm) (SING, 1982).

No início da década de 90, cientistas da companhia Mobil[©] apresentaram uma série de sílicas e aluminossilicatos, estruturados por surfactantes predominantemente catiônicos, os quais foram chamados de família M41S, cujo arranjo de poros apresentava alta organização a curta distância. Sendo estes distribuídos uniformemente e também possuía uma alta área superficial específica. Esta importante contribuição introduziu na literatura o conceito de direcionador, ou seja, utilizava-se um arranjo molecular como molde para que a estrutura de sílica fosse condensada ao seu redor. Permiteu assim, o desenvolvimento de materiais mesoporosos, que apresenta conformações das mesofases nas formas hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50) (KRESGE, 1992), (BECK, 1992), (VARTULI, 1994), conforme mostra a Figura 2.1.

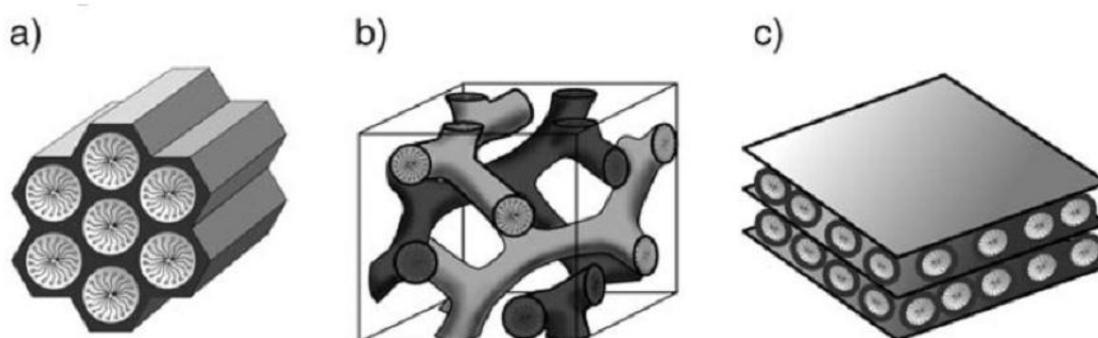


Figura 2.1. Estruturas das sílicas MCM-41 (fase hexagonal) (a), MCM-48 (fase cúbica) (b) e MCM-50 (fase lamelar) (c). *Adaptado de HOFFMANN, 2006.*

Dentre essas sílicas, a fase hexagonal (MCM-41) tem sido a mais estudada devido, principalmente, à facilidade de síntese quando comparada às demais (KRESGE, 1992), (BECK, 1992), (VARTULI, 1994), (ZHAO, et Al., 1998). No entanto, a grande limitação da sílica MCM-41 é a baixa estabilidade térmica e mecânica devido à espessura das paredes dos poros serem pequenas e da ausência de canais microporosos entre os mesoporos (WAN e ZHAO, 2007).

Desta forma a procura por sílicas mesoporosas com paredes de poros mais espessas e maior diâmetro de poros resultou na síntese de série SBA_n com destaque para a SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) (ZHAO, et al., 1998), (HOFFMANN, et al., 2006), (WAN E ZHAO, 2007). A SBA-15 possui uma rede hexagonal de mesoporos similar a da MCM-41 e apresenta uma combinação de propriedades importantes, tais como, tamanho de poros bem definido, alta estabilidade térmica, estreita distribuição de tamanho de poros, alta área superficial específica e grande capacidade de ser funcionalizada com diferentes grupos orgânicos (SZEGEDI et al., 2011).

Esta sílica é, geralmente, obtida em condições fortemente ácidas (pH < 2) utilizando copolímeros do tipo tribloco, como o plurônico P123, como agentes direcionadores de estrutura. O P123 é formado por um bloco central de polioxipropileno (PPO) e blocos terminais de polioxietileno (PEO). A estrutura molecular deste copolímero é apresentada na Figura 2.2.

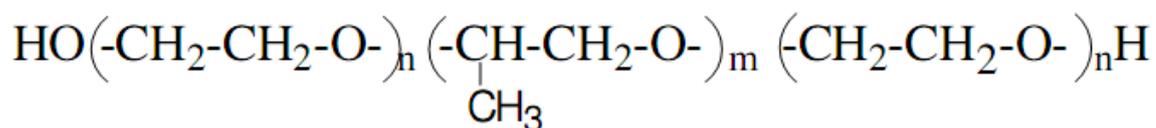


Figura 2.2. Estrutura molecular do P123.

Copolímeros desse tipo apresentam a habilidade de formar estruturas líquido-cristalinas e podem ser usados para sintetizar uma variedade de materiais mesoporosos ordenados com tamanhos de poros superiores com relação aos materiais da família M41S, sob condições

fortemente ácidas, onde as unidades PEO e as espécies catiônicas de sílica interagem para formar a rede porosa ordenada (HOFFMANN et al., 2006).

2.2 Síntese de materiais mesoporosos

Os materiais mesoporosos ordenados podem ser sintetizados de várias maneiras e os principais reagentes são o direcionador, uma fonte de sílica e um solvente, que, normalmente, é a água. Geralmente, utiliza-se surfactantes catiônicos, aniônicos ou neutros como agentes direcionadores, os quais são responsáveis pelo direcionamento da mesofase, baseada em interações eletrostáticas entre o surfactante e as espécies de sílica e em interações do tipo ligação de hidrogênio ou van der Waals (VARTULI, 1994).

Em geral, a formação da sílica mesoporosa é conduzida pelo processo sol-gel que está descrito em detalhes na seção 2.4. Ao final desse processo, o material mesoporoso é obtido quando o direcionador é removido, por calcinação ou extração por solvente.

As sínteses de materiais mesoporosos ocorrem através das rotas ácida ou básica. A Figura 2.3 mostra um processo genérico em que um surfactante e uma fonte de sílica são misturados e as micelas são formadas o arranjo pode variar dependendo do tipo e da concentração do surfactante. Em seguida um ácido ou uma base desencadeiam a hidrólise do precursor de sílica formando um sol de monômeros de sílica. As interações entre os monômeros e as micelas dos surfactantes resultam na formação do gel que gera o óxido de silício mesoporoso. Ao final, o surfactante é removido, obtendo-se então, a sílica mesoporosa (HATTON et al., 2005).

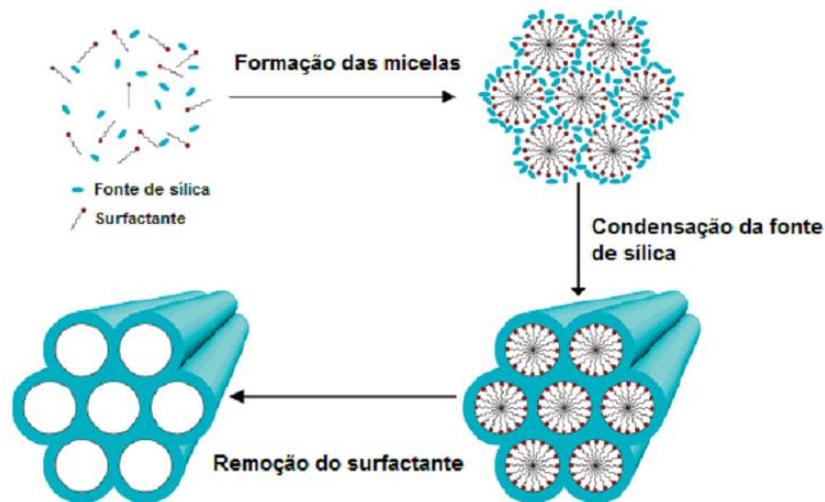


Figura 2.3. Representação esquemática da síntese de materiais mesoporosos. *Adaptado de HATTON et al., 2005.*

A obtenção das matrizes da família M41S gerou duas publicações em periódicos de alto impacto, despertando o interesse de uma série de grupos de pesquisa (KRESGE, 1992),(BECK et. al., 1992). Essa síntese foi realizada em água e em meio alcalino, utilizando surfactantes iônicos da estrutura, formando um material orgânico-inorgânico ordenado (KRESGE, 1992). Neste sistema, a organização molecular é dirigida por interações eletrostáticas entre os surfactantes carregados positivamente e as espécies de silicato carregadas negativamente em solução (KRESGE, 1992). Os materiais da família M41S foram inicialmente sintetizados em meio básico, sendo obtidas as três mesoestruturas definidas na Figura 2.1.

Também é possível a obtenção de sílicas mesoporosas similares às aquelas mencionadas, através da rota ácida, denominadas SBA_n (ZHAO et. al., 1998). SBA-1 apresenta arranjo cúbico, mas não bicontínuo como o MCM-48; SBA-15 e SBA-3 possuem uma estrutura semelhante à do MCM-41.

2.3 O mecanismo de formação

Com relação ao mecanismo de formação para obtenção de materiais mesoporosos, os mais aceitos atualmente são a auto-organização cooperativa (*cooperative self-assembly*) e o mecanismo de direcionamento por cristal líquido (LCT- *liquid crystal template*), conforme ilustrado na Figura 2.4.

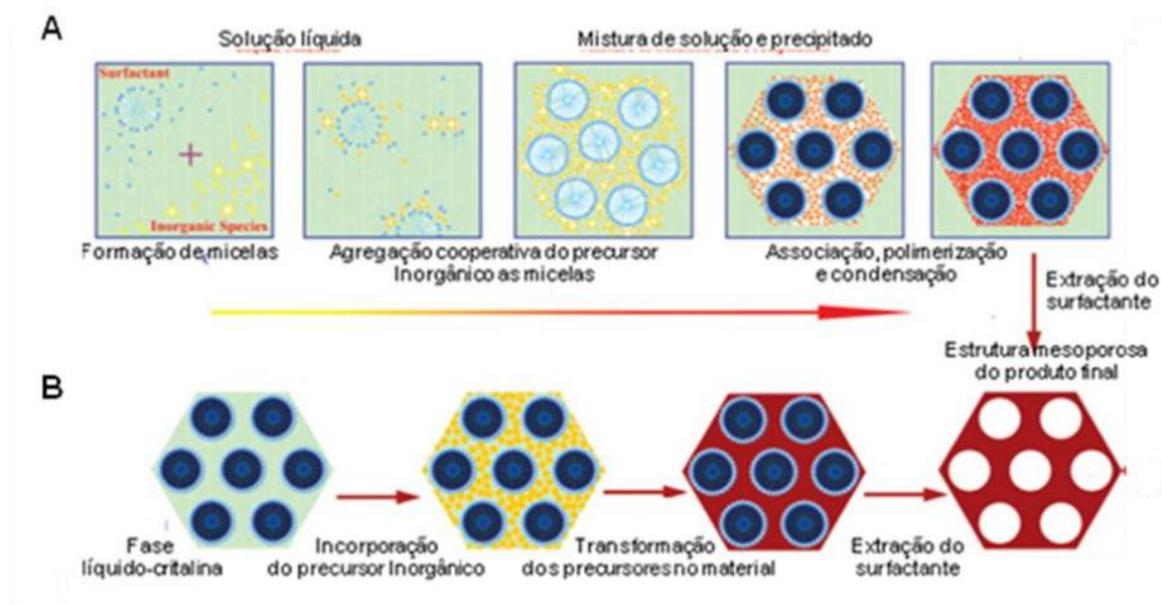


Figura 2.4 Mecanismo de síntese de materiais mesoporosos: (A) mecanismo de auto-organização cooperativa (B) mecanismo de direcionamento por cristal líquido. *Adaptado de WAN E ZHAO, 2007.*

De acordo com a Figura 2.4 (A), o processo de formação da mesoestrutura baseada no mecanismo de auto-organização cooperativa envolve cinco etapas: formação de micelas, retenção de silicatos às micelas, associação das micelas polimerizadas, precipitação e extração do surfactante (WAN e ZHAO, 2007).

Pela rota B, conhecida por mecanismo de direcionamento por cristal líquido (LTC), o surfactante está presente no meio reacional antes do início da síntese na forma de um fluido complexo organizado (WAN e ZHAO, 2007).

2.4 Híbridos orgânico-inorgânicos

As sílicas mesoporosas, discutidas nas seções anteriores, pertencem à classe de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, em que redes inorgânicas são formadas a partir da hidrólise e condensação de um precursor em torno de um arranjo molecular orgânico (ROMERO, 2004). A combinação dos componentes inorgânicos e orgânicos origina um único material, com propriedades melhores do que aquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes ser em nível molecular (FONSECA e AIROLDI, 2003).

As propriedades finais de um híbrido são alcançadas pela seleção da natureza química das fases orgânica e inorgânica, pelo controle do tamanho da partícula e da natureza da interface inorgânico-orgânica (WEN et al., 2008), (JOSÉ et al., 2005). Com base na natureza da interação entre a espécie inorgânica e orgânica, estes materiais híbridos podem ser divididos em duas classes. A classe 1 é constituída pelos sistemas cujas ligações mostram interações fracas entre os dois compostos, como a ligações de hidrogênio e van der Waals. A classe 2 corresponde a compostos híbridos em que os componentes orgânicos e inorgânicos são unidos por meio de fortes interações química, como a ligações covalentes ou iônicas (JUDEINSTEIN e SANCHEZ, 1996).

Independentemente da estratégia utilizada na preparação de um híbrido, como a SBA-15, o processo sol-gel é um dos métodos de síntese mais empregados (JOSÉ et al., 2005). Esse processo consiste basicamente na transformação de um sol em um gel. O sol é constituído de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 1000 nm) em um líquido e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou por cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida no seu interior (BRINKER e SCHERER, 1990).

No processo sol-gel os precursores mais empregados são os alcóxidos de silício, como o tetraetilortossilicato (TEOS) e o tetrametilortossilicato (TMOS) (ULRICH, 1990).

De forma geral, esse processo se inicia com um alcóxido apropriado, que é misturado em água ou em um solvente, como etanol ou metanol, para formar uma solução. A reação de hidrólise conduz à formação dos grupos silanóis, Si-OH. Estas espécies são apenas intermediárias, uma vez que sofrem condensação para formar grupos siloxanos Si-O-Si. À medida que as reações de hidrólise e condensação continuam, a viscosidade da solução aumenta para formar o gel (BRINKER e SCHERER, 1990). As reações químicas envolvidas no processo sol-gel são exemplificadas a seguir:



b) Condensação:



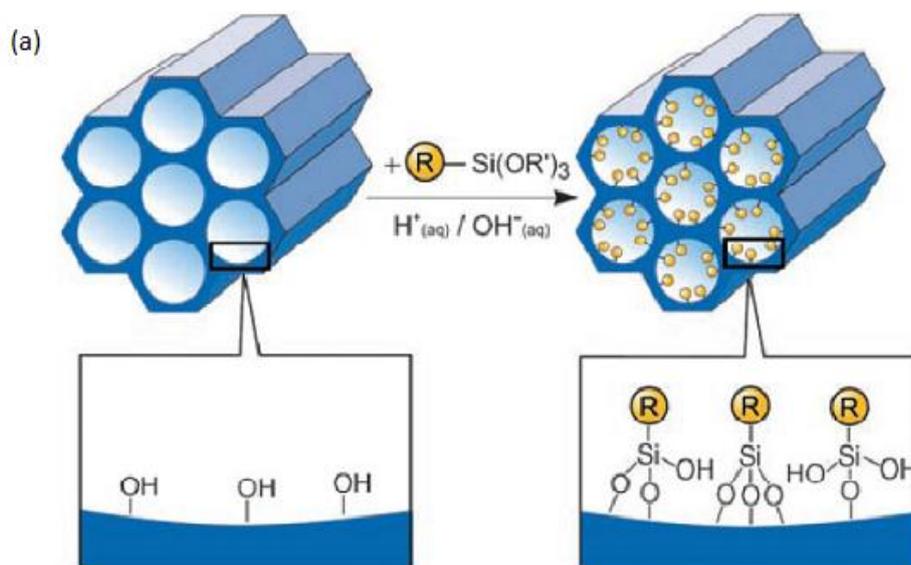
sendo R um grupo alquil. O processo sol-gel é relativamente complexo, já que vários parâmetros como pH da solução, razão água/alcóxido, o tempo, temperatura da reação, natureza do solvente entre outros influenciam nas reações de hidrólise e de condensação (FONSECA e AIROLDI, 2003).

2.5 Sílica mesoporosa funcionalizada

Como foi exposto na seção 2.4, a combinação da funcionalidade orgânica e inorgânica em um único material é particularmente atraente. Com isso, há um grande interesse acadêmico na possibilidade de combinar grupos funcionais orgânicos com as vantagens e características de superfícies inorgânicas. Nesta direção, similarmente como feito com a sílica gel, essa combinação ocorre pela modificação da superfície da sílica mesoporosa através de reações com organossilanos (VANSANT et al, 1995), de formula genérica $\text{Y}_3\text{Si-R-X}$, em que Y pode ser um grupo

alcóxido, R uma cadeia orgânica espaçadora como, por exemplo, o grupo propil $(CH_2)_3$ e X representa um grupo funcional.

A incorporação covalente de organossilanos em sílicas mesoporosas pode ser realizada pela rota de pós-funcionalização e pela rota da co-condensação (PAN et al., 2009). A primeira ocorre pela entrada do silano por ligação covalente na superfície dos poros, após a síntese do material mesoporoso. Na segunda rota, há incorporação direta das funções orgânicas durante o processo de síntese da mesoestrutura (SOLER-ILLIA et al., 2002). Uma ilustração destes processos é visualizada na Figura 2.5.



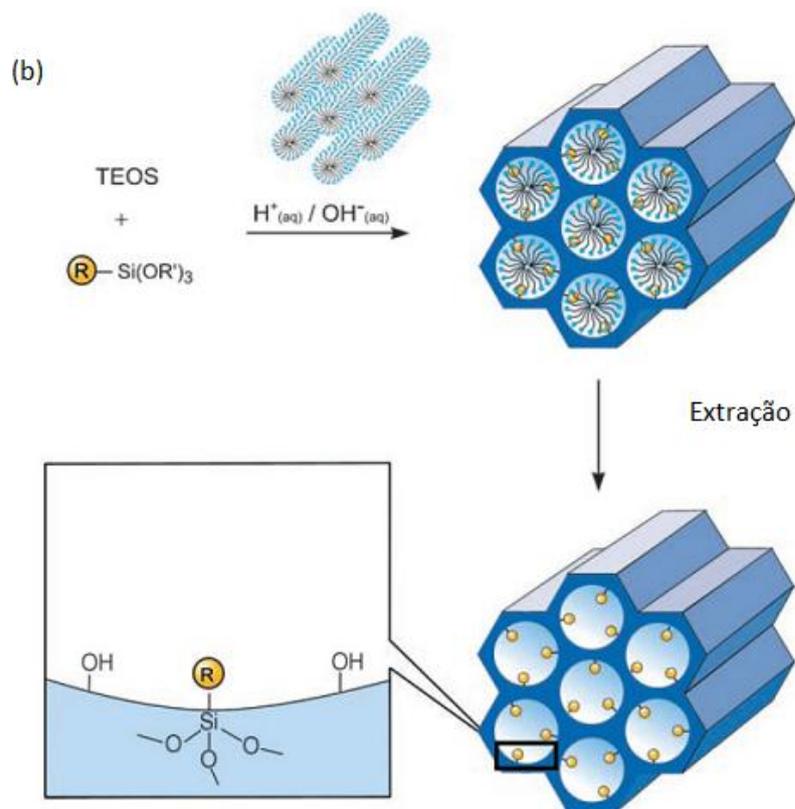


Figura 2.5 Incorporação de funções orgânicas em sílica mesoporosa: (a) pós-funcionalização (b) co-condensação. *Adaptado de HOFFMANN, 2006.*

2.6 Corantes

Os resíduos provenientes das indústrias do setor têxtil causam sérios problemas à sociedade (VIEIRA et al., 2009). Os efluentes dessas indústrias dispõem de uma grande quantidade de corante que, em mistura com a água, causam problemas graves ao ambiente, tais como, inibição do crescimento das plantas aquáticas e redução da penetração de luz solar o que afeta a atividade fotossintética normal das plantas, além da possibilidade de problemas de saúde, como o câncer (SAHA et al., 2011), (SOUZA, 2009). Estimativas apontam que existem cerca de 10 mil tipos de corantes e pigmentos comerciais e, anualmente, são produzidas mais 700.000 toneladas de corantes (SHARMA e KAUR, 2011). Em torno de 10 a 20% da produção mundial de corantes é aplicada no processo de tingimento (ANBIA e SALEHI, 2012), (WU et al., 2012).

Os principais métodos usados para diminuir a concentração de corantes em efluentes industriais são oxidação química, coagulação e floculação, tratamentos biológicos, separação por membrana e adsorção (WU et al., 2012). Entre essas técnicas, a adsorção é vista como um método economicamente viável. Entretanto, adsorventes com alto potencial de remoção possuem barreiras que impedem aplicação em escala industrial, como é caso do carvão ativado que possui uma alta taxa de remoção, mas a produção em grande escala é cara (SOUZA, 2009). A esse respeito, tem sido direcionada a atenção para a utilização de adsorventes de baixo custo, como pseudocaule de bananeira (SILVA et al., 2010), montmorillonita (ZERMANE et al., 2011), bentonita modificada (OZCAN et al., 2007) e casca de arroz (COSTA et al., 2009). Nesse sentido, podemos incluir a sílica mesoporosa como um adsorvente alternativo para remover corantes (ANBIA e SALEHI, 2012) ou outros contaminantes, como exemplo, fármacos e metais pesados (OLIVEIRA, et al., 2009).

2.6.1 Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados de diferentes formas, como por exemplo, pela sua estrutura química, pelo método o qual é fixado à fibra têxtil, pela sua solubilidade e também de acordo com o seu uso. De maneira geral, os corantes podem ser: não iônicos (dispersos), catiônicos (básicos) e aniônicos (ácidos, reativos e diretos), (WON et al., 2006).

Os corantes dispersos constituem uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (GUARATINI e ZANONI, 2000), (GUPTA e SUHAS, 2009).

Os corantes básicos ou catiônicos são solúveis em água e possuem ligações iônicas que são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos da fibra, o que implica que são fortemente ligados (GUPTA e SUHAS, 2009).

Os corantes ácidos correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos contendo de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos tornam o corante mais solúvel em água, que são aplicados em fibras nitrogenadas tais como, lã e seda (QIU et al., 2009), (MAKHOUKHI et al., 2010).

Os corantes diretos são compostos solúveis em água e capazes de tingir fibras de celulose (algodão, papel e couro) através de interações de van der Waals (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes reativos são os mais comuns corantes sintéticos utilizados na indústria de tingimento. Este tipo de corante é altamente solúvel em água e possui grupos reativos que podem formar ligações covalentes entre o corante e a fibra dos tecidos. (GUARATINI e ZANONI, 2000), (GUPTA e SUHAS, 2009). Neste trabalho, foram utilizados os corantes reativos azul de remazol RN e amarelo de remazol RG tendo em vista a presença de grupos cromóforos aniônicos que poderia interagir com os centros nitrogenados protonados presentes na SBA-15 funcionalizada.

2.7 Adsorção

O processo de adsorção consiste na incorporação de uma espécie denominada de adsorbato que se fixa a uma superfície, conhecida como, adsorvente. O processo de adsorção pode ocorrer de duas maneiras: adsorção física ou química. Na adsorção física, também denominada de fisissorção, o adsorbato é adsorvido sem que haja mudança na sua natureza química, ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas. Esse tipo de adsorção ocorre quando uma espécie é ligada à superfície de um sólido adsorvente por interações de van der Waals e ligação de hidrogênio (ADAMSON, 1990).

Na adsorção química, também denominada de quimissorção, o adsorbato sofre mudanças no seu ambiente químico, ocorrendo interações químicas intensas, como ligações iônicas entre o adsorbato e o adsorvente (ADAMSON, 1990).

A adsorção pode ser descrita quantitativamente por meio de uma isoterma que fornece a quantidade em mg da substância adsorvida por grama de sólido q_e versus a concentração de soluto em equilíbrio C_e (mg/L). Existem vários modelos que explicam o comportamento da isoterma de adsorção, sendo que o mais aplicado é o modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918).

Esse modelo considera a cobertura de monocamada do adsorbato sobre uma superfície homogênea do adsorvente, onde são encontrados sítios idênticos, igualmente disponíveis e com o mesmo potencial que não interagem entre si (LANGMUIR, 1918). A isoterma de Langmuir é representada pela Equação (1).

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{máx}} + \frac{1}{b \cdot q_{máx}} \quad (1)$$

em que C_e é a concentração de equilíbrio do corante (mg/L), q é a quantidade adsorvida no equilíbrio, q_{max} é a quantidade máxima do corante adsorvido (mg) por grama de adsorvente e b é a constante de adsorção de Langmuir. Os parâmetros q_{max} e b podem ser calculados a partir dos coeficientes angular e linear do gráfico de C_e/q versus C_e .

2.8. Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta utilizada para minimizar o número de experimentos e otimizar os processos, tendo como base a análise estatística (BARROS NETO et al., 2001).

O planejamento dos experimentos deve ser realizado para determinar, e também quantificar, a influência das variáveis sobre as respostas desejadas, buscando resultados mais confiáveis. Primeiramente, deve-se escolher os fatores a serem estudados e efetuar experimentos em diferentes níveis destes fatores. De um modo geral, o planejamento

fatorial pode ser representado por k^a , onde a é o número de fatores e k é o número de níveis escolhidos (NEVES et al., 2002).

Em um planejamento 2^a , os fatores são explorados em 2 níveis, sendo comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição desses sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, permitindo esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento (BARROS NETO et al., 2001).

Nesse trabalho foi realizado um planejamento com ponto central (nível zero) que é empregado quando a realização de repetições autênticas de um experimento pode ser algo inconveniente, neste caso devido à quantidade limitada do material adsorvente. Para contornar este problema e obter uma boa estimativa dos erros, um experimento é normalmente incluído no centro do planejamento, em que o valor médio dos níveis de todas as variáveis é empregado. Deste modo, é possível avaliar a significância dos efeitos ou coeficientes (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Os efeitos obtidos em cada um dos experimentos avaliados são, posteriormente, utilizados para gerar informações a respeito das tendências de cada fator estudado. Os efeitos são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível mais alto (+) (BARROS NETO et al., 2001). O efeito principal e de interação pode ser calculado a partir dos resultados do planejamento fatorial, usando a seguinte equação (CESTARI et al., 2008).

$$\text{efeito} = \bar{R}_{+,i} - \bar{R}_{-,i} \quad (2)$$

onde $\bar{R}_{+,i}$ é a média dos valores das respostas obtidas dos níveis altos (+) dos fatores, $\bar{R}_{-,i}$ é a média dos valores de resposta obtidos com níveis baixos (-) dos fatores (CESTARI et al., 2008). Sendo que, para o cálculo dos efeitos de interação entre as variáveis leva-se em consideração a multiplicação dos sinais já atribuídos as variáveis envolvidas.

O erro padrão de um efeito (s_{efeito}) é calculado pela raiz quadrada da variância do efeito (s^2) dos três ensaios repetidos no ponto central.

$$s_{efeito} = \sqrt{s^2} \quad (3)$$

Com o erro padrão podem ser construídos intervalos de confiança para os valores dos efeitos, a partir da seguinte equação:

$$\hat{E} - t_v \times s_{efeito} < E < \hat{E} + t_v \times s_{(efeito)}. \quad (4)$$

Em que E é o verdadeiro valor de um efeito, \hat{E} é o valor do efeito estimado, o t é o valor crítico da distribuição t de Student com v graus de liberdade.

O cálculo da curvatura global é dado pela diferença da média das respostas no ponto central pela média das respostas nos vértices de uma superfície quadrática (BARROS NETO et al., 2001).

Estatisticamente os valores dos efeitos e da curvatura global são significativos se suas estimativas forem superiores ao produto do erro padrão com o ponto da distribuição de Student, porque só assim o intervalo de confiança não incluirá o valor zero (BARROS NETO et al., 2001).

Capítulo III

PARTE

EXPERIMENTAL

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados foram o ácido clorídrico PA (HCl) da marca Dinâmica, co-polímero tribloco EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ (P123) da Aldrich, água destilada, tetraetilortossilicato (TEOS) (C₈H₂₀O₄Si) a 98% da Aldrich, tolueno PA (C₆H₅CH₃) da Dinâmica e o organossilano para a modificação posterior da SBA-15 foi o 3-trimetoxipropilsilildietilenotriamina a 98% (C₁₀H₂₇N₃O₃Si) denominado neste trabalho por 3N, da Acros Organics. Esses reagentes foram utilizados sem purificação ou tratamentos prévios.

Para a preparação das soluções tampões foram usados sem purificação prévia o biftalato de potássio PA (KHC₈H₄O₄) da marca Dinâmica, hidróxido de sódio PA (NaOH), ácido bórico PA (H₃BO₃) e cloreto de potássio PA (KCl), sendo os três últimos da marca Merck.

Para o estudo da adsorção foram usados os corantes azul de remazol RN e amarelo de remazol RG, fornecido gratuitamente pela Dystar Ltda, Suzano/São Paulo, que foram utilizados sem purificação prévia, na forma de solução aquosa preparada com água deionizada.

3.2 Preparação de soluções

3.2.1 - Solução tampão de pH igual a 4

Foi preparada 50,0 cm³ de uma solução de biftalato de potássio (0,10 mol dm⁻³). A essa solução foram adicionados 40,0 cm³ hidróxido de sódio (0,10 mol dm⁻³), cujo volume foi completado com água destilada em um balão volumétrico de 100,0 cm³ (ASSUMPÇÃO e MORITA, 1968).

3.2.2 - Solução tampão de pH igual a 6,5

Foi preparada 50,0 cm³ de uma solução de biftalato de potássio (0,10 mol dm⁻³). A essa solução foram adicionados 45,0 cm³ de hidróxido de sódio (0,10 mol dm⁻³), completando com água em um balão de 100,0 cm³ (ASSUMPÇÃO e MORITA, 1968).

3.2.3 - Solução tampão de pH igual a 9

Preparou-se uma solução de ácido bórico com cloreto de potássio sendo que inicialmente o ácido bórico recristalizado em água foi seco e armazenado em um dessecador com cloreto de cálcio, durante duas semanas. O cloreto de potássio foi previamente seco a 120 °C em estufa durante 48 h. Pesou-se 6,20 g de ácido bórico seco e 7,46 g de cloreto de potássio, que foram dissolvidos em água e o volume completado para um litro com água destilada. A essa solução, adicionou-se, finalmente, 21,40 cm³ de hidróxido de sódio (0,10 mol dm⁻³), resultando em um pH de 9 (ASSUMPÇÃO e MORITA, 1968).

3.3 Síntese da SBA-15

A preparação iniciou-se com a dissolução de 4,0 g do copolímero P123 em uma mistura de 30,0 g de água destilada e em meio fortemente ácido contendo 120,0 g de HCl 2,0 mol dm⁻³ (ZHAO et al., 1998^a; ZHAO et al., 1998^b). A mistura foi mantida sob agitação por 4 h, à temperatura de 40 °C até a completa dissolução do copolímero. A esta solução foram adicionados 8,25 g de tetraetilortossilicato (TEOS) sob agitação, que sofreu pré-hidrólise durante 1 h. Após a pré-hidrólise, a suspensão foi transferida para um vaso de Teflon e selada em autoclave de aço-inox. A mistura final foi aquecida por 24 h em estufa a 100 °C, depois foi filtrada e o material obtido foi seco a temperatura de 40 °C. A remoção do direcionador foi feita por calcinação, em um forno tubular no qual a

amostra obtida foi aquecida a uma taxa de 1 °C/min até 540 °C por 5 h em atmosfera ambiente. A rota de síntese encontra-se esquematizada no fluxograma da Figura 3.1.

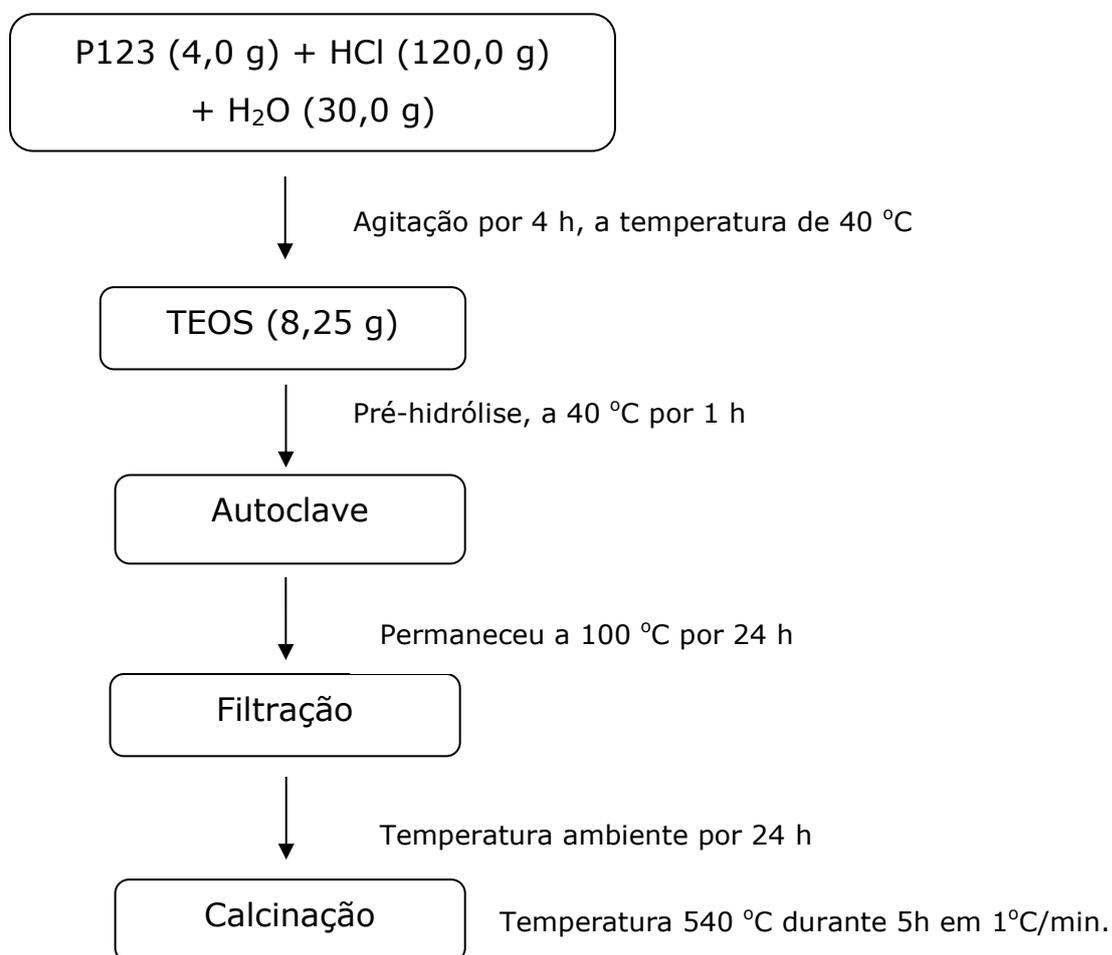


Figura 3.1. Esquema da reação de síntese da SBA-15.

Após a síntese, a SBA-15 foi caracterizada e em seguida funcionalizada para aplicação na adsorção dos corantes aniônicos.

3.4. Funcionalização da SBA-15 com 3N

O organossilano foi adicionado a uma massa de aproximadamente 1,50 g da SBA-15 em 60,0 cm³ de tolueno, mantendo-se o sistema sob agitação magnética, fluxo de nitrogênio a 80 °C, durante 24 h. A quantidade de organossilano adicionada foi baseada no valor médio de

grupos silanóis presente na superfície da sílica, $5,0 \text{ mmol g}^{-1}$ (BRINKER, 1992). Assim, foi adicionado um excesso de silano de três vezes em relação ao número de grupos OH livres. Ao final, o sólido foi recolhido por filtração, lavado com pequenas porções de tolueno e seco sob vácuo a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. A Figura 3.2 ilustra o sistema de silanização.

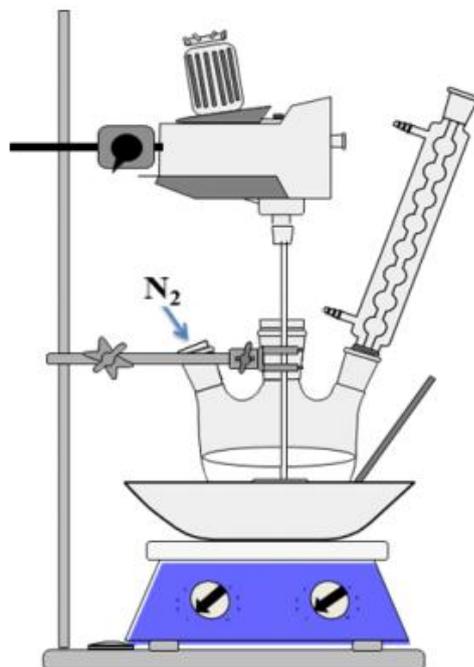


Figura 3.2 - Sistema utilizado para a reação de funcionalização da sílica mesoporosa SBA-15-3N.

3.5 Técnicas de caracterização

3.5.1 Potencial zeta da SBA-15-3N

O ponto de carga zero da SBA-15-3N foi estimado por medidas diretas do pH antes e após o contato com o sólido em soluções padrão (HCl/KCl e NaOH/KCl, força iônica constante e igual a 1 mol dm^{-3}) (CRISTIANO et al., 2011). Foram pesados aproximadamente $0,0225 \text{ g}$ da matriz em nove frascos diferentes e adicionados em cada um deles $20,0 \text{ cm}^3$ de soluções com pH inicial variando de 2 a 10. As soluções ficaram sob agitação constante por 24 h, sendo posteriormente centrifugadas e o

pH da solução final foi medido. Assim, foi feito o gráfico da variação de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ das soluções com o sólido. O valor do ponto de carga zero foi determinado, considerando ΔpH igual a 0.

3.5.2 Difratomia de raios X a baixo ângulo

A identificação da periodicidade do arranjo hexagonal de poros da matriz mesoporosa SBA-15 foi verificada por meio da difração de raios X a baixo ângulo em um difratômetro Philips X'pert MPD, equipado com um goniômetro PW3050, utilizando um alvo de cobre, de comprimento de onda de 0,154 nm. A faixa de varredura 2θ foi de 0,5 a 6,0°. Esse experimento foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas SP.

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio LEO modelo 1430. A amostra foi depositada sobre uma fita de carbono dupla face e metalizada com ouro.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um equipamento JEOL JEM 3010, com voltagem de 300 kV. As amostras foram preparadas adicionando-se, com auxílio de uma micropipeta, uma gota dos materiais dispersos em solventes adequados, sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono.

3.5.5 Medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio

As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras SBA-15 e SBA-15-3N foram realizadas através de um analisador Micromeritics ASAP 2010, após tratamento térmico prévio dos sólidos a 100⁰ C. As medidas de área superficial específica foram baseadas nas teorias de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938). O diâmetro médio de poros, o volume e a distribuição de tamanho dos poros foram determinados pelo método de Barret-Joyner-Halanda (BJH) (BARRET et al., 1951).

3.5.6 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, com transformada de Fourier, utilizando pastilhas de KBr contendo 1% em massa da amostra, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ e número de acumulações de 32.

3.5.7 Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si e ¹³C

Os espectros de ressonância magnética nuclear da amostra pura e funcionalizada foram obtidos através de um espectrômetro AC 300/P Bruker. As medidas foram realizadas nas frequências de 75,47 e 59,61 MHz, para carbono e silício, respectivamente. Foram aplicadas também as técnicas de polarização cruzada (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS) 4 kHz. As condições experimentais empregadas foram as seguintes: tempo de aquisição 3 s, sequência de pulso com tempo de contato de 3 ms para ¹³C e para ²⁹Si tempo de aquisição 5 s e tempo de contato 4 ms. O espectro de RMN foi útil para avaliação dos grupos orgânicos imobilizados na sílica após a reação de organofuncionalização.

3.5.8 Análise elementar

A amostra SBA-15-3N foi submetida à análise de percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio, em um analisador elementar Perkin Elmer modelo PE 2400.

3.6 Ensaios de adsorção

3.6.1 Influência do tempo

A influência do tempo na adsorção dos corantes azul de remazol RN e amarelo de remazol RG foi avaliada pelo método de batelada, em que amostras de massa (m) de aproximadamente 0,0225 g da SBA-15-3N foram suspensas em um volume (V) de 20,0 cm³ de uma solução aquosa dos corantes na concentração inicial (C_i) de 500 ppm. A suspensão foi, então, agitada mecanicamente a 150 rpm, à temperatura ambiente, variando-se o tempo entre 15 e 120 min. Após o período de contato, as misturas foram centrifugadas por 8 min, sendo alíquotas de 2 mL de cada sobrenadante coletadas, diluídas se necessário e as concentrações determinadas por espectrofotometria na região do visível, com comprimento de onda de 595 nm e 417 nm para os corantes azul e amarelo de remazol, respectivamente.

3.6.2 Planejamento experimental

Para uma avaliação mais precisa da influência dos fatores tempo de contato, pH e temperatura sobre a adsorção dos corantes na superfície da sílica SBA-15-3N, foram realizados dois planejamentos fatoriais 2³ com ponto central, um para cada corante. Em cada planejamento, foram executados no total onze experimentos, sendo oito ensaios nos diferentes níveis e um ensaio em triplicata no ponto central (PC).

Os níveis dos fatores estudados são apresentados na Tabela 3.1 para o corante azul de remazol RN e na Tabela 3.2 para o corante amarelo de remazol RG.

Tabela 3.1. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^3 com ponto central para adsorção do corante azul de remazol RN em SBA-15-3N.

Fatores	Níveis		
	-1(Baixo)	0 (Ponto central)	1(Alto)
T (°C)	30 (-)	40 (0)	50 (+)
pH	4,0 (-)	6,5 (0)	9,0 (+)
t (min)	80 (-)	160 (0)	240 (+)

Tabela 3.2. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^3 com ponto central para adsorção do corante amarelo de remazol RN em SBA-15-3N.

Fatores	Níveis		
	-1(Baixo)	0(Ponto central)	1(Alto)
T (°C)	30 (-)	40 (0)	50 (+)
pH	4,0 (-)	6,5 (0)	9,0 (+)
t (min)	25 (-)	50 (0)	75 (+)

O experimento do planejamento foi realizado pelo método de batelada, em que amostras de massa (m) de aproximadamente 0,0225 g da SBA-15-3N foram suspensas em um volume (V) de 20,0 cm³ de solução tampão para cada pH, de acordo com as Tabelas 3.1 e 3.2, com concentração inicial dos corantes (C_i) de 500 ppm. A suspensão foi mecanicamente agitada a 150 rpm com temperatura, pH e tempo de contato variando de acordo com as Tabelas 3.1 e 3.2. Após o período de contato, as misturas foram centrifugadas por 8 min, sendo coletadas alíquotas de 2,0 cm³ de cada sobrenadante, diluídas se necessário e as concentrações determinadas por espectrofotometria na região do visível,

com comprimento de onda de 595 nm e 417 nm para os corantes azul e amarelo de remazol, respectivamente.

A resposta avaliada em cada planejamento foi a quantidade adsorvida do corante na superfície da SBA-15-3N. Os experimentos foram realizados segundo a matriz de planejamento, apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Matriz do planejamento fatorial 2^3 com ponto central usada nos experimentos de adsorção dos corantes reativo azul de remazol RN e amarelo de remazol RG em SBA-15-3N.

Experimento	T (°C)	pH	t (h)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Os efeitos, os erros e as superfícies de respostas foram obtidas através do programa computacional STATISTICA 6.0.

3.6.3 Isotermas de equilíbrio para adsorção dos corantes azul de remazol RN e amarelo de remazol RG em SBA-15-3N

As isotermas de adsorção em condições ótimas determinadas pelo planejamento fatorial para ambos os corantes foram obtidas utilizando o método de batelada, em que as amostras de massa 0,0225 g de SBA-15-3N foram suspensas separadamente em 20,0 cm³ das soluções dos corantes em concentrações variando entre 120 e 500 ppm. As suspensões foram agitadas a 150 rpm por 240 min a temperatura ambiente de 30 °C

e a um pH 6,6 para o corante azul de remazol RN e por 50 min a uma temperatura de 40 °C e com pH de 6,6 para o corante amarelo de remazol RG. As soluções dos sobrenadantes para os dois corantes foram coletadas, após centrifugação por 8 min. Estes processos foram descritos quantitativamente por meio de uma isoterma que fornece a quantidade em mg da substância adsorvida por grama de sólido q_e versus a concentração de soluto em equilíbrio C_e (mg/dm³). A equação 5 mostra como se determina a quantidade adsorvida q_e .

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (5)$$

onde, C_o corresponde à concentração inicial do corante em mg/ dm³, C_e é a concentração de equilíbrio do corante em mg/ dm³, V é o volume em litro da solução de corante adicionada a SBA-15-3N e m é a quantidade de massa em gramas da SBA 15-3N utilizada.

A relação entre q_e versus C_e à temperatura constante é conhecida como isoterma de adsorção. Existem vários modelos que explicam o comportamento da isoterma de adsorção e neste trabalho o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir (LANGMUIR, 1918).

Capítulo IV

Resultados

e

Discussão

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difratomia de raios X a baixo ângulo

Sabendo que o arranjo dos átomos nos materiais mesoporosos não é cristalino, as reflexões observadas são atribuídas à disposição periódica dos canais dos poros (FENELONOV, 1999). Dessa forma, reflexões em ângulos de espalhamento maiores não são observadas. Então, a técnica de difração de raios X a baixo ângulo foi utilizada para investigar a formação da estrutura da sílica mesoporosa do tipo SBA-15, cujo difratograma é apresentado na Figura 4.1.

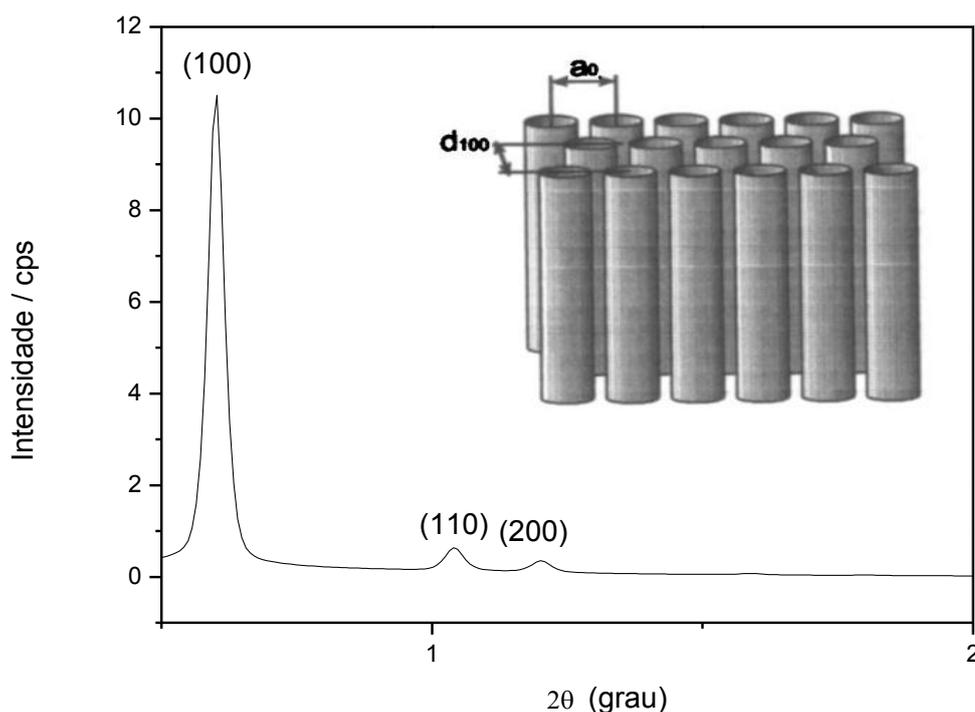


Figura 4.1. Difratograma da amostra SBA-15 não modificada.

É possível observar um perfil de difração característico da estrutura de poros bem ordenada, contendo um pico principal em baixo ângulo em torno de 2θ igual a $0,60^\circ$, sendo que os três picos foram indexados aos planos (100), (110) e (200). Estes sinais são característicos da rede hexagonal bem ordenada da SBA-15 (ZHAO et al., 1998).

A Tabela 4.1 mostra os valores da posição das reflexões em 2θ relativas aos planos (100), (110) e (200) e as respectivas distâncias interplanares, que foram calculadas através da lei de Bragg como mostra a equação ($n\lambda = 2d\text{sen}\theta$).

Tabela 4.1. – Valores de 2θ e espaçamentos interplanares (d) para a sílica mesoporosa SBA-15.

SBA-15	2θ	d (nm)
plano (100)	0,60	15,40
plano (110)	1,04	8,55
plano (200)	1,20	7,33

A periodicidade é dada em função do valor do parâmetro de rede da estrutura inorgânica, a_0 , cujo valor encontrado foi de 17,80 nm, esse cálculo foi realizado a partir da seguinte relação: $a_0 = 2 d_{100} (3)^{-1/2}$, (FULVIO e JARONIEC, 2005), (DABADIE et. al., 1996). O valor encontrado da distância interplanar (d_{100}), como mostra a Tabela 4.1, foi superior ao observado na literatura normalmente em torno de 10 nm, quando se refere à SBA-15 (FULVIO e JARONIEC, 2005). Esse fato pode estar associado à variação da temperatura e tempo de reação durante a síntese da SBA-15 (ZHAO et al., 1998).

4.2 Microscopia eletrônica de varredura e transmissão

As análises por microscopia eletrônica de varredura e transmissão são muito importantes na avaliação das características morfológicas dos agregados e de como se encontra, de fato, a ordenação do arranjo poroso da rede de sílica. As imagens mostradas na Figura 4.2 correspondem às amostras da SBA-15 antes e após da calcinação e depois do processo de funcionalização.

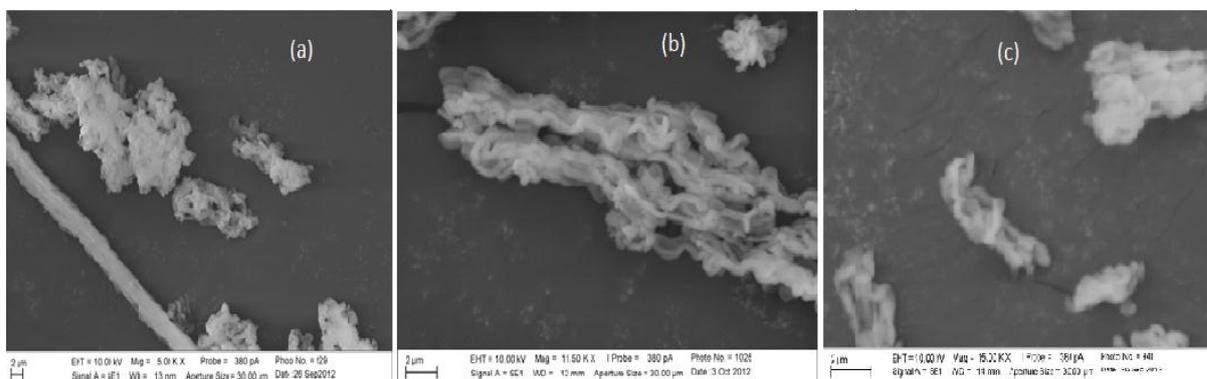


Figura 4.2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de SBA-15, antes da calcinação (a), após a calcinação (b) e depois do processo de funcionalização (c).

As micrografias das amostras de SBA-15 mostradas na Figura 4.2 apresentaram poucas mudanças significativas no aspecto morfológico em função da remoção do direcionador e após a funcionalização. O caráter morfológico do material é definido por agregados em forma de bastonetes, os quais são formadas por partículas de tamanhos relativamente uniformes. Esta morfologia é típica da SBA-15, apresentando aspecto idêntico ao observado na literatura (ZHAO, 1998).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão corroboram com os outros resultados sobre a organização do arranjo poroso da SBA-15, que permite inferir a formação da estrutura mesoporosa com organização do arranjo poroso, relativo à estrutura de sílica mesoporosa, contendo poros cilíndricos, empacotados em celas hexagonais, como mostra a Figura 4.3.

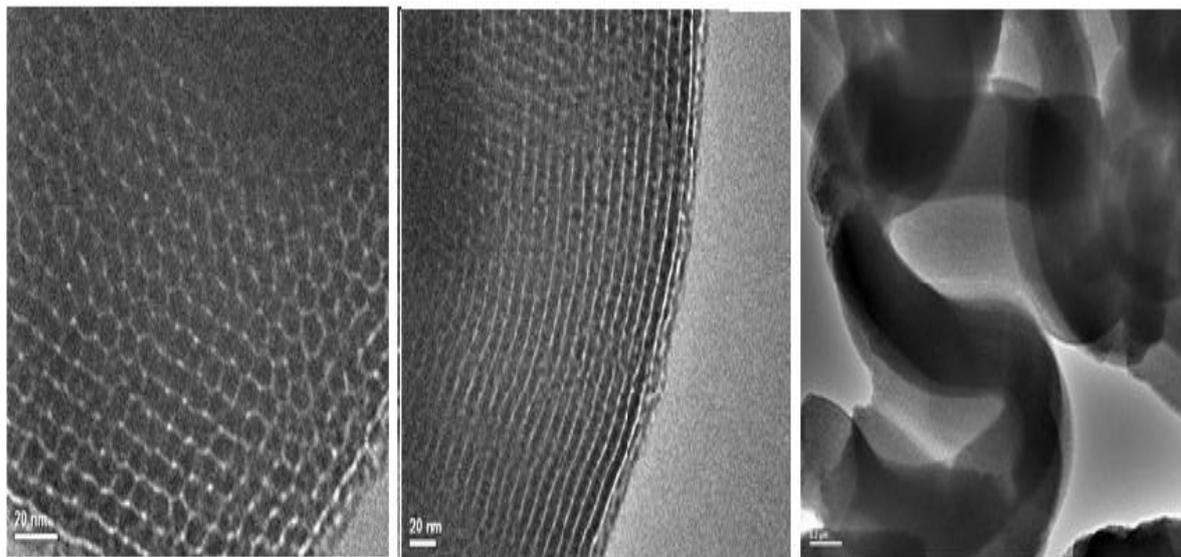


Figura 4.3. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra da SBA-15 antes da funcionalização.

4.3 Medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras SBA-15-A e SBA-15-3N são mostradas na Figura 4.4.

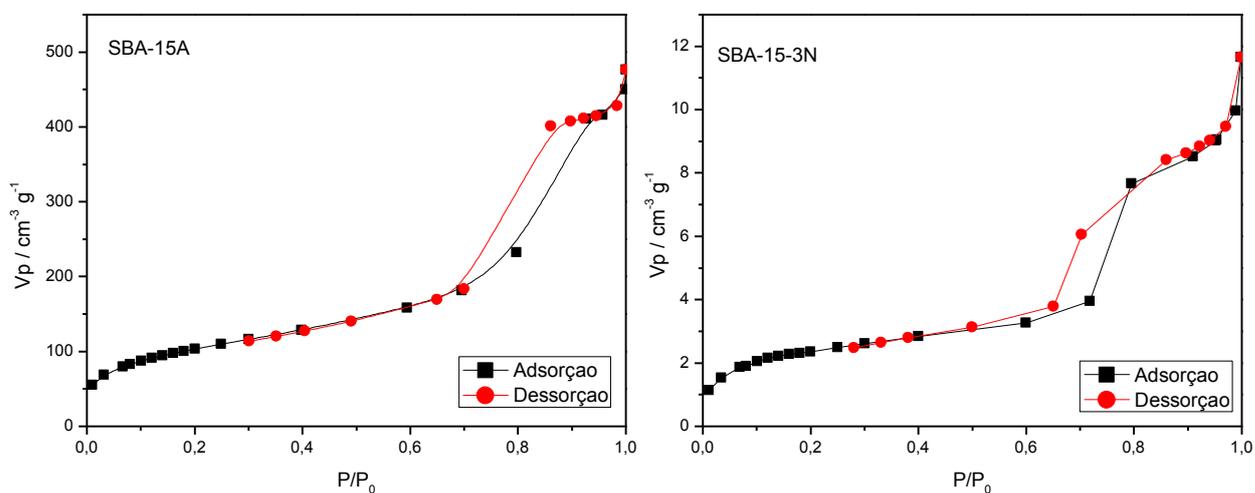


Figura 4.4. Isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K da matriz SBA-15-A antes da calcinação e da após funcionalização.

As duas isotermas apresentadas são do tipo IV, conforme a classificação da IUPAC, com a histerese típica de materiais que apresentam o arranjo poroso na faixa de mesoporos, compreendidos entre

2-50 nm (FULVIO e JARONIEC, 2005). Este padrão de curva revela vários aspectos estruturais interessantes como a região de microporosidade em baixas pressões relativas. Além disso, observa-se a histerese típica de mesoporos, apresentando ramos de adsorção e dessorção paralelos, classificados de H1.

A partir destes dados foi possível calcular as propriedades texturais dos diversos sólidos conforme ilustrado na Tabela 4.2 que apresenta os resultados de diâmetro de poros (D_p), volume de poros (V_p) e área superficial específica (S_{BET}) das amostras SBA-15 antes e após à calcinação e para matriz modificada SBA-15-3N.

Tabela 4.2 – Dados de diâmetro de poros (D_p), volume de poros (V_p) e área superficial específica (S_{BET}) para as amostras de SBA-15 antes e após a calcinação e para matriz modificada SBA-15-3N.

Amostra	D_p / nm	V_p / cm³ g⁻¹	S_{BET} / m² g⁻¹
SBA -15-A	7,70	0,640	377
SBA-15	7,90	1,030	714
SBA 15-3N	7,00	0,014	9

Conforme se observa, a remoção do direcionador que preenche os poros do sólido causa um leve aumento no diâmetro de poro. Após modificação com o organossilano há uma leve diminuição do diâmetro de poro na SBA-15-3N. Estes dados estão em concordância com o volume de poros que foi superior na matriz SBA-15. Isso foi observado porque na SBA-15-A os poros estão ocupados com o direcionador e na SBA-15-3N os poros estão preenchidos com o organossilano, o que provoca um impedimento do acesso das moléculas de nitrogênio aos poros da sílica durante as medidas. Desta forma, este efeito gera uma redução do volume de poros e reflete também nos valores de área superficial. Para a matriz SBA-15, é observado um alto valor de área superficial, acima de 700 m² g⁻¹ cujo dado está em concordância com a literatura (SONWANE e LUDOVICE, 2005). Após a incorporação do organossilano ocorre uma

drástica redução no valor de área superficial sugerindo o sucesso da incorporação de 3N.

4.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho da SBA-15 e SBA-15-3N são apresentados na figura 4.5.

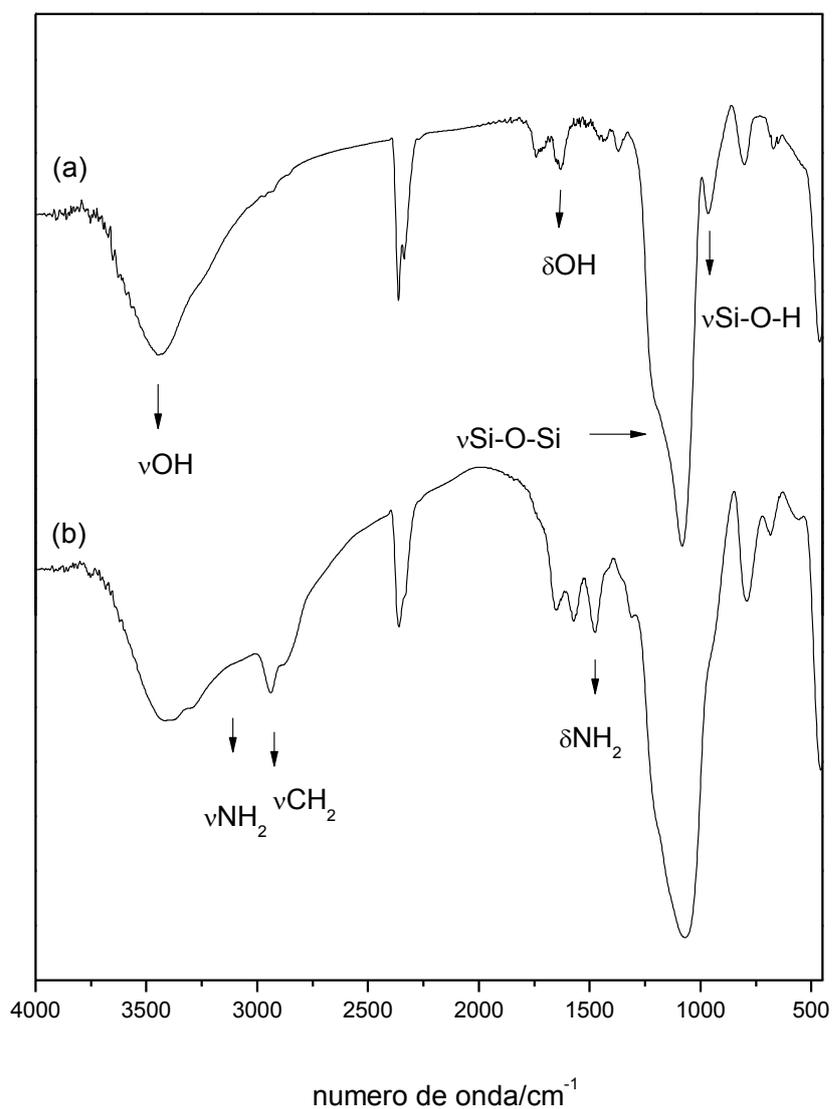


Figura 4.5. Espectros na região do infravermelho das amostras SBA-15 pura (a) e SBA-15-3N (b).

O espectro da amostra SBA-15-3N mostra a permanência das bandas características da matriz inorgânica, SBA-15, demonstrando que a reação ocorreu sem o comprometimento da mesma. Esses espectros apresentam o conjunto de bandas típicas do esqueleto inorgânico (LEGRAND, 1998), (NAKAMOTO, 1997) cujas absorções aparecem nas regiões de 3400 cm^{-1} , referente aos grupos OH da água e silanóis; a banda em torno de 1640 cm^{-1} é atribuída à deformação de moléculas de água. Em 1100 e 900 cm^{-1} são encontrados os estiramentos atribuídos aos grupos Si-O-Si e Si-O de silanóis livres (SILVERSTEIN, 2005).

Além disso, no espectro da sílica modificada SBA-15-3N, ocorreram bandas em 2933 e 2890 cm^{-1} , que são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos CH_2 , respectivamente. Neste caso, a presença destas bandas é relativa ao processo de funcionalização do sólido, uma vez que o direcionador foi removido por calcinação. Outra observação importante é fornecida pela banda larga do grupo OH na região de 3407 cm^{-1} . Abaixo de 3350 cm^{-1} , foi detectada uma banda que pode ser atribuída aos estiramentos da ligação N-H (SILVERSTEIN, 2005). Assim, estes dados demonstram o sucesso na reação de imobilização do organossilano na superfície do material mesoporoso (OLIVEIRA et al., 2009).

4.5 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si informam sobre o ambiente químico em torno dos átomos de silício que compõem a matriz inorgânica permitindo ainda inferir sobre a forma de ancoramento do organossilano na superfície da sílica.

Em uma matriz inorgânica sem conter qualquer grupo orgânico imobilizado, as espécies Q distinguem os átomos de silício, como no caso do grupo siloxano $(\text{SiO})_4\text{Si}$, cujo sinal de ressonância é indicado como Q^4 . Grupos silanóis livres do tipo $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, correspondem às espécies Q^3 e grupos silanóis geminais $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, correspondem a Q^2 . Estes picos

indicam assim a presença de ligações Si-O em diferentes ambientes químicos, cujo índice denota o número de ligações que o átomo central forma, gerando grupos siloxanos. Assim, conclui-se que as espécies Q^4 apresentam-se no interior da rede, formando quatro ligações siloxanos; os grupos Q^3 devem possuir um grupo silanol e a espécie Q^2 apresenta silanóis geminais (DUER, 2002). A Figura 4.6 mostra as estruturas destas espécies.

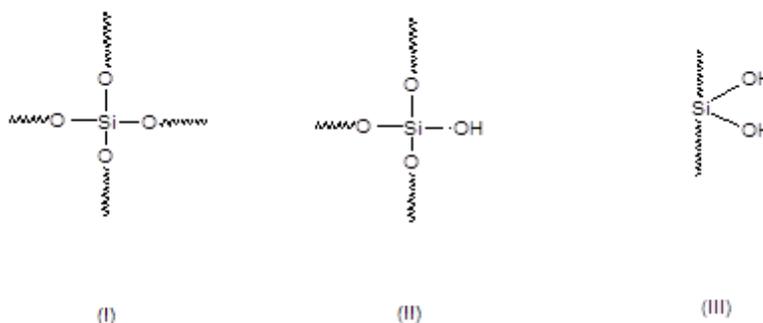


Figura 4.6. Ilustração das estruturas das espécies Q^4 (I), Q^3 (II) e Q^2 (III).

O espectro da sílica SBA-15 pura, mostrado na Figura 4.7 (a), permite observar a presença das unidades Q em que os sinais em -88, -106 e -118 ppm, que são atribuídos às espécies Q^2 , Q^3 e Q^4 respectivamente.

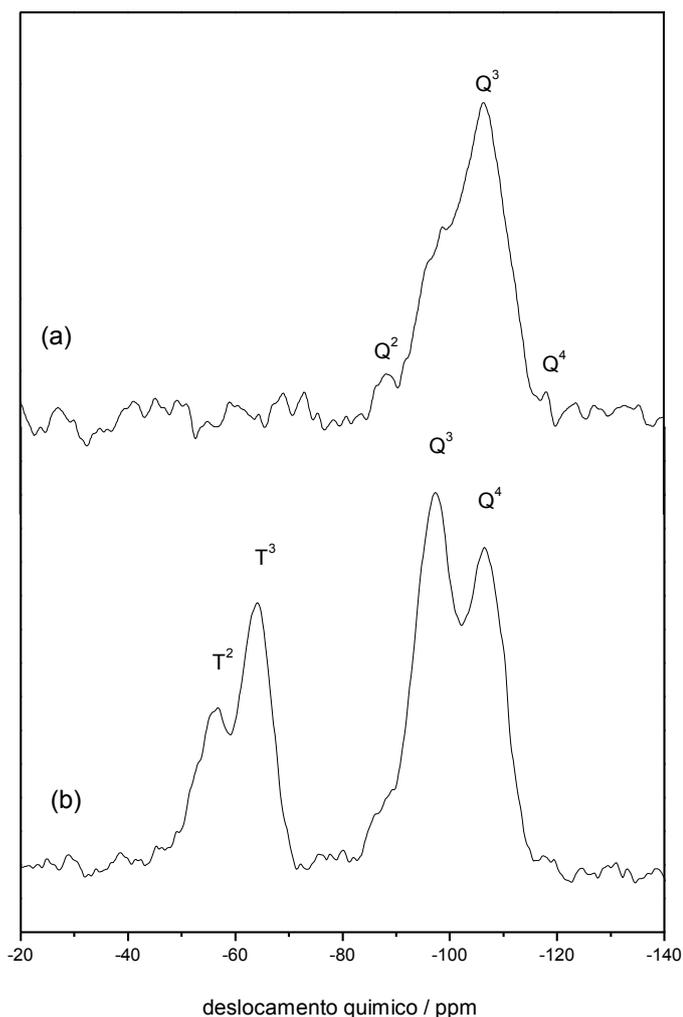


Figura 4.7. Espectros de RMN de ^{29}Si para as matrizes SBA-15 (a) e a SBA-15-3N (b).

De um modo geral, a incorporação de um organossilano na matriz inorgânica provoca o aparecimento de outras espécies no espectro, denominadas T. Essas novas espécies mostram de que forma o organossilano está ligado covalentemente à matriz inorgânica. As espécies T^1 , T^2 e T^3 distinguem as formas de ligações monodentadas, bidentadas e tridentadas, respectivamente.

Analisando a Figura 4.7 (b), no espectro referente à SBA-15-3N foi detectado um sinal em -107 ppm atribuído ao átomo de silício ligado a outros quatro grupos siloxanos (SiO_4Si (Q^4)), os quais formam o esqueleto

da sílica. Outro sinal em -97 ppm indica a presença de silício ligado a um grupo hidroxila e a outros três grupos siloxanos (SiO)₃SiOH (Q³). A presença desses sinais indica que a matriz de sílica é conservada após a modificação (SEVIMLI e YILMAZ, 2012).

Além das espécies Q⁴ e Q³, verificou-se a presença dos sinais T² e T³, que confirmam a efetiva ligação entre o organossilano e a sílica. O sinal observado em -57 ppm, referente a T², é atribuído ao silício ligado à cadeia orgânica sob a forma bidentada e o outro sinal em -63 ppm foi atribuído ao silício ligado à cadeia orgânica sob a forma tridentada, T³.

O espectro de RMN de ¹³C da amostra SBA 15-3N está apresentado na Figura 4.8.

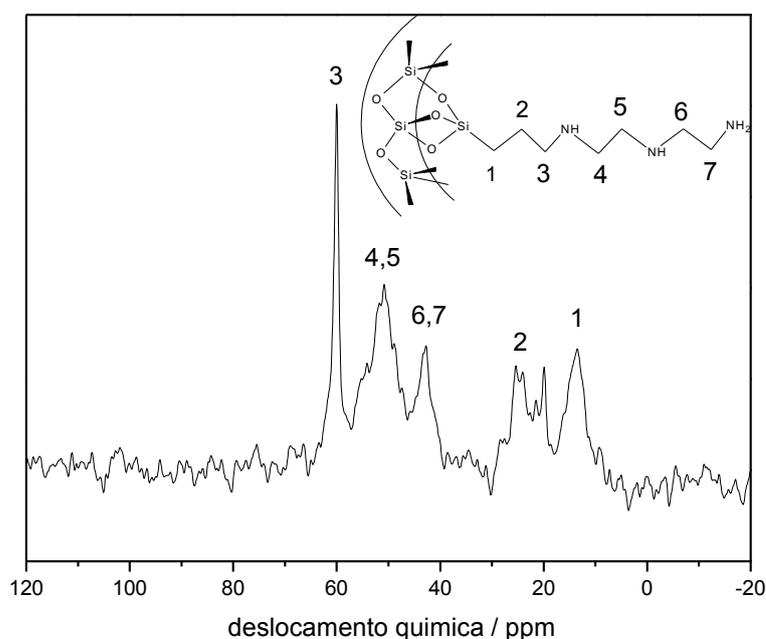


Figura 4.8. Espectro de RMN de ¹³C para a matriz SBA 15-3N.

Analisando o espectro de RMN de ¹³C da Figura 4.8, são observados picos bem definidos, referentes aos carbonos das cadeias propil e etil correspondentes do organossilano (3N). Este organossilano possui uma cadeia longa em que ocorrem variações nos sinais referentes aos átomos C2 e C6 compreendidos em 24 e 43 ppm, respectivamente. Os sinais dos átomos C4 e C5 (50 ppm) estão em ambientes químicos equivalentes

(OLIVEIRA et. al., 2009). Em teoria devem apresentar diferenças de deslocamento da ordem de poucos ppm, mas em espectros de sólidos, o sinal largo devido à anisotropia não permite a atribuição destes sinais separadamente. O sinal do carbono ligado ao grupo amino terminal, na posição do último carbono da cadeia propil, gera uma blindagem sobre os carbonos C5 e C7, localizando-os em regiões de campos mais altos. Os carbonos C1 e C3 aparecem com sinais nas regiões de 13 e 60 ppm (OLIVEIRA et. al., 2009).

4.6. Análise elementar

A SBA-15 foi modificada com organossilano 3N, obtendo-se o sólido denominado nesse trabalho de SBA-15-3N. As percentagens de carbono, nitrogênio e hidrogênio, encontradas através da análise elementar, são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) contidos na SBA 15-3N e razões molares C/N experimental (exp) e teórica (teo).

Material	C /%	H /%	N /%	C/N _{exp}	C/N _{teo}
SBA 15-3N	16,04 ± 0,11	4,40 ± 0,05	6,40 ± 0,15	2,93	2,66

O grau de funcionalização foi calculado com base no teor de nitrogênio. Como o organossilano possui três átomos de nitrogênio na cadeia, foi determinado o grau de funcionalização de 1,53 mmol g⁻¹. Outro dado importante consiste em verificar a razão molar carbono/nitrogênio. A partir desta informação é possível inferir sobre a integridade da cadeia orgânica, sob as condições de reação e a forma de ancoramento do organossilano que foi confirmada por RMN de ²⁹Si. Assim, a razão molar C/N experimental foi calculada tomando-se o quociente entre os percentuais desses elementos divididos por sua massa atômica. A razão

molar C/N teórica foi obtida considerando o ancoramento do silano de forma bidentada (T^2). Os valores da Tabela 4.3 mostram que existe uma boa correlação entre as razões C/N experimental e calculado para a SBA-15-3N.

4.7 Potencial de carga zero

Os processos de adsorção são fortemente dependentes do pH, pois pode afetar a carga superficial do adsorvente, o grau de ionização e também as espécies do adsorbato (ELLIOTT e HUANG, 1981). Por isso, foi realizada uma investigação da eficiência da adsorção do corante em uma ampla faixa de pH, bem como a determinação do ponto de carga zero do adsorvente. O ponto de carga zero ou pH_{pzc} é um parâmetro que indica o valor de pH no qual um determinado sólido apresenta carga igual a zero na superfície (VIEIRA et al., 2009). Esse parâmetro é relevante, pois permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH. O resultado encontrado para a amostra funcionalizada, SBA-15-3N, é apresentado na Figura 4.9.

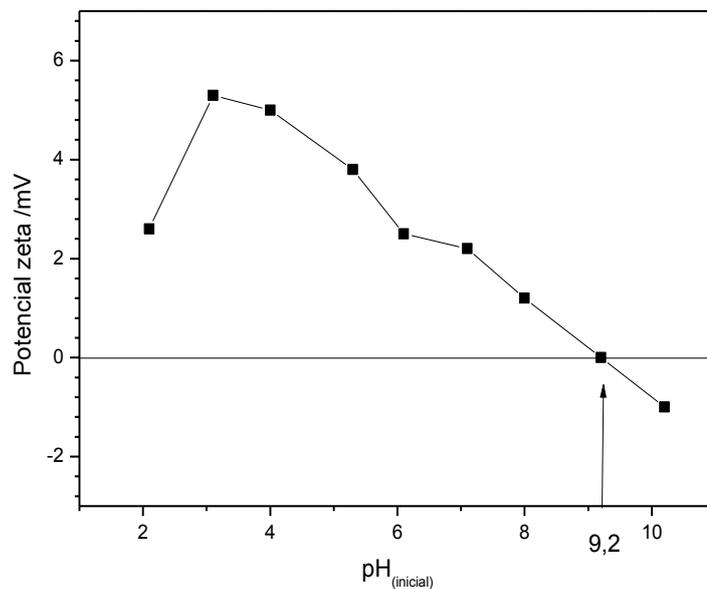


Figura 4.9 - Potencial zeta da matriz SBA-15-3N.

De acordo com esse resultado, o pH_{pzc} da SBA-15-3N ocorre em pH de aproximadamente 9,2, o que indica que abaixo desse valor o sólido apresenta uma carga superficial positiva favorecendo a adsorção de ânions e acima deste valor a superfície está carregada negativamente, favorecendo a adsorção espécies químicas de carga oposta.

4.8 Adsorção de corantes

Os corantes azul de remazol RN e amarelo de remazol RG apresentam vários grupos funcionais, entre eles os grupos sulfônicos, que são carregados negativamente e encontram-se destacados na Figura 5.1.

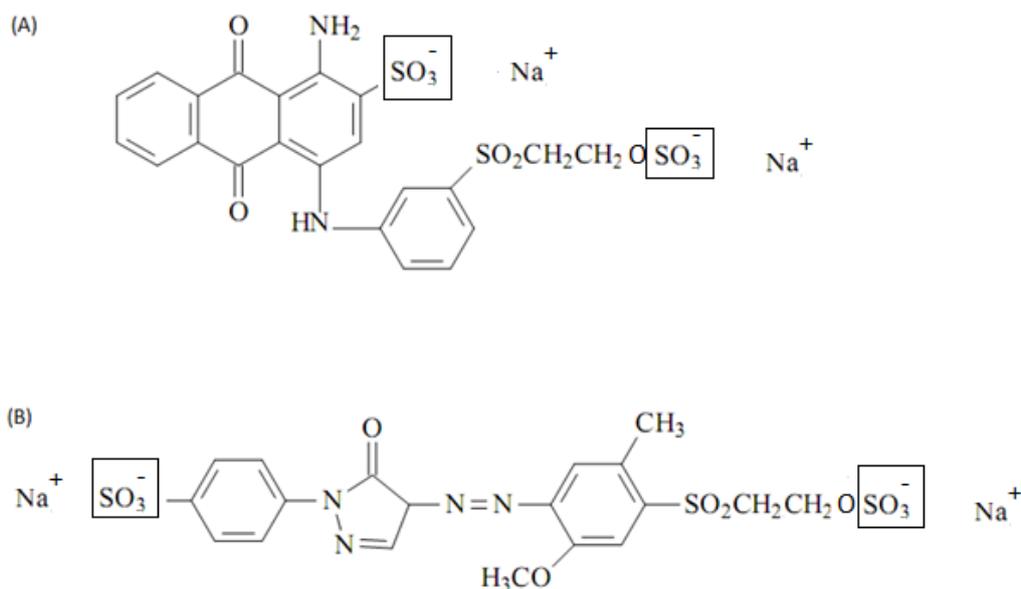


Figura 5.1. Estrutura dos corantes azul de remazol RN (A), amarelo de remazol GR (B).

Considerando a natureza aniônica dos corantes e a possibilidade de protonar o grupo NH₂ terminal pendente no sólido funcionalizado, que assume caráter catiônico, espera-se que a interação predominante entre as espécies em solução seja do tipo eletrostática, como ilustrado pela Figura 5.2.

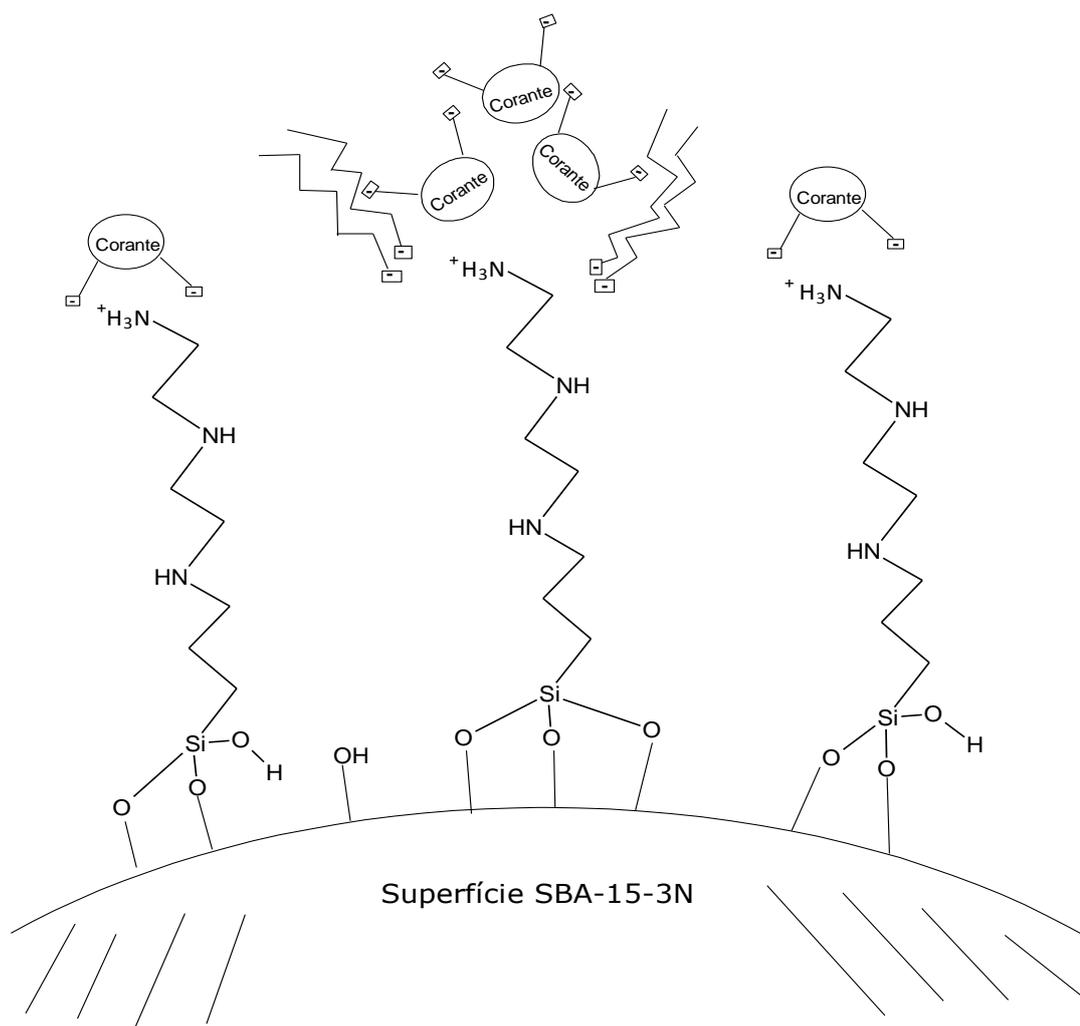


Figura 5.2. Possibilidade de interação dos corantes reativos na superfície da SBA-15-3N.

4.8.1 Influência do tempo

Foi investigada a capacidade de interação da SBA-15-3N com os corantes azul de remazol RN e amarelo de remazol RG, com relação ao tempo de contato. Esse parâmetro foi avaliado mantendo a concentração dos corantes em 500 ppm, sendo o resultado mostrado na Figura 5.3.

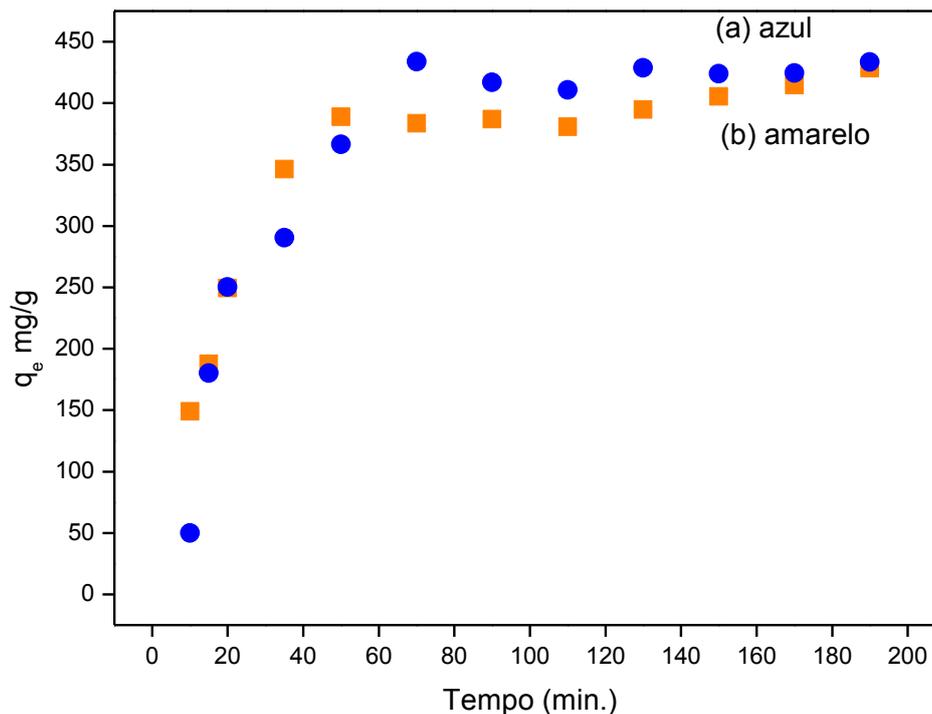


Figura 5.3. Efeito do tempo de contato na retenção do corante azul de remazol (a) e do amarelo de remazol (b) em concentração de 500 ppm frente ao adsorvente SBA-15-3N a 30 °C.

Os tempos de saturação para o corante azul de remazol RN e amarelo de remazol RG foram alcançados em aproximadamente 70 e 50 min, respectivamente.

4.8.2 Planejamento fatorial

4.8.2.1 Análise dos experimentos de adsorção do corante azul de remazol RN aplicando planejamento fatorial

Com a finalidade de obter as melhores condições de adsorção do corante azul de remazol RN na SBA-15-3N, foi realizado um planejamento experimental 2^3 com três repetições no ponto central, mantendo-se a concentração constante a 500 ppm. As variáveis estudadas foram tempo de contato, temperatura e pH, sendo executados nove experimentos diferentes para cada corante, com triplicata no ponto central, totalizando

onze experimentos. A resposta estudada (R) foi a quantidade de corante adsorvida q_e (mg/g), que pode ser observada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Resposta (R) do planejamento fatorial para a adsorção do corante azul de remazol RN na SBA-15-3N.

Experimento	T	pH	t	R
1	-1 (30°C)	-1 (4,0)	-1 (80 min)	299,79
2	1 (50°C)	-1 (4,0)	-1 (80 min)	363,49
3	-1 (30°C)	1 (9,0)	-1 (80 min)	396,73
4	1 (50°C)	1 (9,0)	-1 (80 min)	398,63
5	-1 (30°C)	-1 (4,0)	1 (240 min)	394,64
6	1 (50°C)	-1 (4,0)	1 (240 min)	405,83
7	-1 (30°C)	1 (9,0)	1 (240 min)	426,68
8	1 (50°C)	1 (9,0)	1 (240 min)	411,38
9	0 (40°C)	0 (6,5)	0 (160 min)	410,97
10	0 (40°C)	0 (6,5)	0 (160 min)	427,78
11	0 (40°C)	0 (6,5)	0 (160 min)	422,38

Com essas respostas, foram calculados os efeitos principais e de interação, a curvatura e seus respectivos erros padrão, porém, como nenhum efeito de interação foi significativo no nível de 95% de confiança, na Tabela 5.2 são mostrados apenas os valores dos efeitos principais e da curvatura.

Tabela 5.2. Efeitos e curvatura para o planejamento experimental do corante azul de remazol RN com a SBA-15-3N.

Efeitos	Estimativa ± Erro padrão
Média da interação	387,15 ± 3,03
Curvatura	66,45 ± 11,62
Temperatura (°C)	15,37 ± 6,07
pH	42,42 ± 6,07
Tempo (min)	44,97 ± 6,07

Analisando a tabela 5.2, é possível verificar que todos os efeitos, exceto a temperatura, foram significativos no nível de 95% de confiança. Como não há efeito de interação significativa entre nenhum dos três fatores, estes podem ser otimizados de forma independente.

O fato de a temperatura não ser significativa indica esta pode ser utilizada em qualquer um dos dois níveis estudados, visto que esta mudança não altera significativamente a quantidade de corante adsorvida pela matriz. Uma explicação para isso é que em temperatura mais alta a energia total das moléculas do corante aumenta, facilitando a saída das moléculas do corante da estrutura do sólido modificado, assim a adsorção é desfavorecida com o aumento da temperatura (ÖZCAN, et al., 2007).

Já os fatores pH e tempo apresentam efeitos positivos significativos e de magnitudes muito próximas, para ambos os fatores. A mudança de nível de (-) para (+), resulta em um aumento na quantidade de corante adsorvido de 42,42 e 44,97 mg/g, respectivamente.

O aumento da adsorção com o tempo era um comportamento esperado, visto que o equilíbrio necessita de um tempo de contato maior para ser estabelecido.

Com relação ao pH, o comportamento observado é o contrário do esperado. A princípio a adsorção do corante deveria ser favorecida em valores de pH menores, visto que, em meio ácido, o grupo amino está

protonado (NH_3^+) sobre a superfície, podendo interagir eletrostaticamente com os grupos sulfônicos carregados negativamente (ÖZCAN et. al., 2007) (TONG et. al., 2010). Já em meio básico seria esperada uma diminuição da capacidade de adsorção associada ao excesso de íons OH^- em solução, que competem com o corante aniônico no mecanismo de adsorção (ÖZCAN et al, 2007). O comportamento observado neste experimento pode ser explicado através da análise do gráfico de potencial zeta, apresentado anteriormente na Figura 4.9, que mostra que até o valor de pH de 9,2 a superfície da SBA-15-3N está carregada positivamente.

A curvatura apresentou um valor positivo e significativo indicando que os pontos centrais encontram-se acima do plano do planejamento fatorial.

Na Figura 5.4, é possível observar as curvas de nível em duas dimensões ajustadas aos fatores tempo e pH, mantendo a curvatura no nível 1 e a temperatura no nível -1.

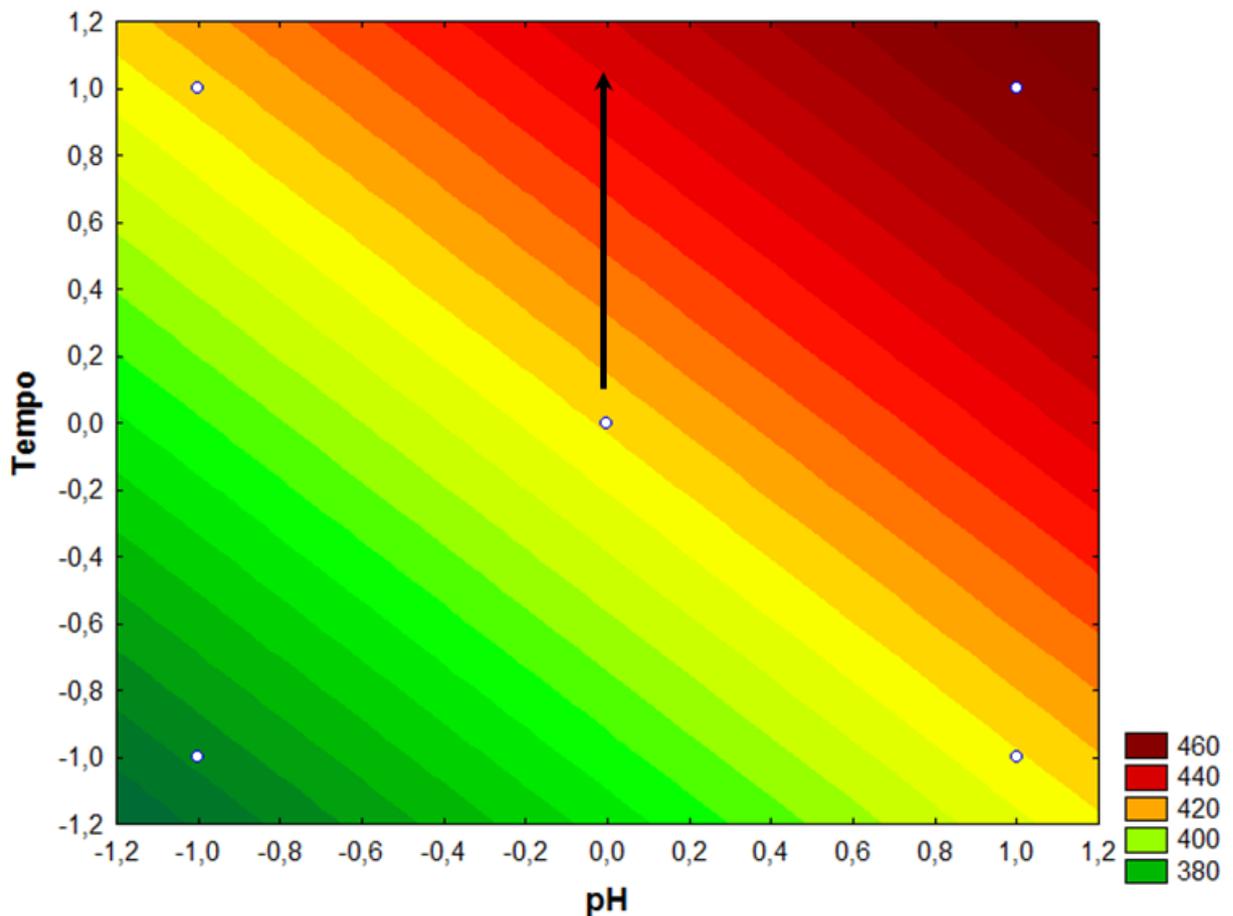


Figura 5.4. Superfície de resposta para os fatores tempo e pH aplicada aos dados adsorção.

De acordo com o modelo ajustado, a superfície de resposta mostra que mantendo o pH e o tempo de agitação no nível 1, ou seja, o pH fixado em 9 e o tempo de agitação em 240 min é possível prever uma adsorção em torno de 460 mg/g. No entanto, foi verificado que o pH da solução sem utilizar o meio tamponado era de 6,6. Se esse valor de pH fosse adotado (indicado pela seta na Figura 5.4) a previsão da quantidade de corante adsorvida ainda seria satisfatória, em torno de 440 mg/g, assim, as condições ótimas selecionadas para a isoterma de adsorção foram o tempo de agitação em 240 min, a temperatura fixada em 30°C e o pH de 6,6, sem a adição da solução tampão visando simular uma situação real e minimizar os custos.

4.8.3 Isoterma de adsorção para o corante azul de remazol RN em condições ótimas

A isoterma de adsorção para o corante azul de remazol RN obtida na faixa de concentração de 120 a 500 ppm nas condições otimizadas é mostrada na Figura 5.5.

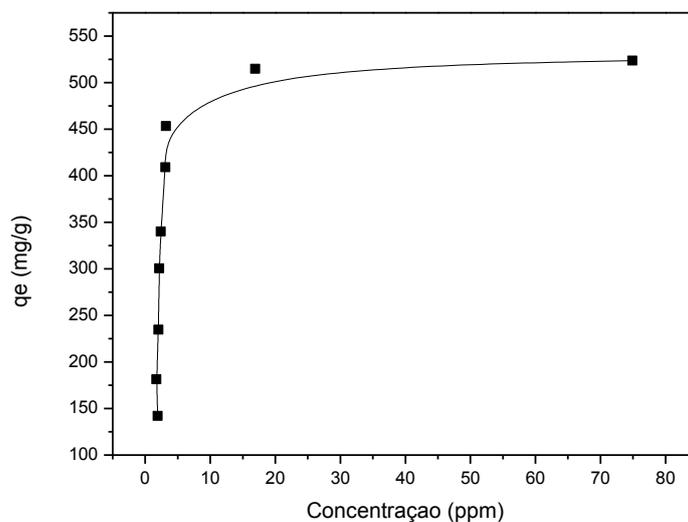


Figura 5.5. Isoterma de concentração na adsorção do corante azul de remazol em solução aquosa, na superfície da SBA-15-3N na temperatura de 30 °C, pH 6,6 e no tempo de 240 min.

Para avaliar a capacidade de adsorção, foram testados os modelos de Freundlich e Langmuir, sendo que o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Langmuir. Na Figura 5.6 encontra-se a forma linearizada da isoterma a partir da equação do modelo de Langmuir considerando os coeficientes de correlação linear.

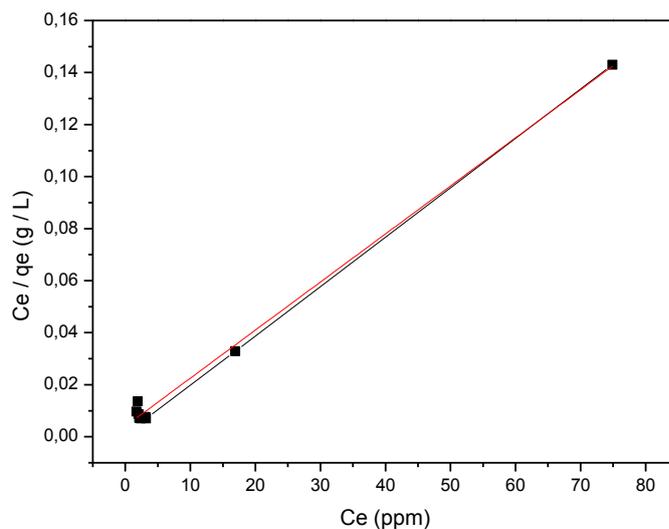


Figura 5.6 Forma linearizada da isoterma de adsorção do corante azul de remazol RN na superfície da SBA-15-3N na temperatura de 30 °C, pH 6,6 e no tempo de 240 min.

Os resultados de adsorção do corante na matriz SBA-15-3N e a adequação dos dados à equação de Langmuir estão resumidos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Dados obtidos a partir da equação de Langmuir na adsorção do corante azul de remazol RN na matriz SBA-15-3N na temperatura de 30 °C, pH 6,6 e no tempo de 240 min.

Superfície	q_e (mg/g)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	b	R^2
SBA-15-3N	515	540,5	$1,33 \times 10^5$	0,995

Onde q_e (mg/g) é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, $q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) é a quantidade máxima por grama de adsorvente, que depende do número de sítios de adsorção, b é a constante de adsorção de Langmuir e R^2 é o coeficiente de correlação que diz respeito à qualidade do ajuste, sendo que quanto mais próximo da unidade for o seu valor,

melhor é o ajuste (LANGMUIR, 1918). Para estes dados o valor de R^2 foi muito próximo de 0,999.

Na Tabela 5.3, observa-se que a capacidade de adsorção do corante azul de remazol RN foi de 515 mg/g, esse valor é significativamente superior ao encontrado na literatura (ANBIA, et. al., 2010). Esse valor está acima do previsto pelo próprio planejamento fatorial nas condições ótimas, mas dentro da faixa considerando o erro experimental.

4.8.4 Análise dos experimentos de adsorção do corante amarelo de remazol GR aplicando planejamento experimental

Com a finalidade de obter as melhores condições de adsorção do corante amarelo de remazol RG na SBA-15-3N, foi realizado um planejamento experimental 2^3 com triplicata no ponto central, mantendo-se a concentração constante a 500 ppm. As variáveis estudadas foram tempo de contato, temperatura e pH. A resposta investigada foi a quantidade de corante adsorvida q_e (mg/g), que pode ser observada na tabela 5.4.

Tabela 5.4 Resposta (R) do planejamento fatorial para a adsorção do corante amarelo de remazol RG na SBA-15-3N.

Experimento	T	pH	T	R
1	-1 (30°C)	-1 (4,0)	-1 (25 min)	118,06
2	1 (50°C)	-1 (4,0)	-1 (25 min)	208,57
3	-1 (30°C)	1 (9,0)	-1 (25 min)	287,27
4	1 (50°C)	1 (9,0)	-1 (25 min)	291,42
5	-1 (30°C)	-1 (4,0)	1 (75 min)	196,52
6	1 (50°C)	-1 (4,0)	1 (75 min)	256,11
7	-1 (30°C)	1 (9,0)	1 (75 min)	301,52
8	1 (50°C)	1 (9,0)	1 (75 min)	367,99
9	0 (40°C)	0 (6,5)	0 (50 min)	387,05
10	0 (40°C)	0 (6,5)	0 (50 min)	398,66
11	0 (40°C)	0 (6,5)	0 (50 min)	392,98

Através desses dados foram calculados os efeitos principais e de interação binária e ternária e seus respectivos erros padrão, as interações entre os fatores T x t e pH x t não foram significativas no nível de 95% de confiança, assim eles foram excluídos do modelo para que houvesse graus de liberdade suficientes para testar a existência de curvatura do modelo. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Efeitos e curvatura para o planejamento experimental do corante amarelo de remazol RG com a SBA-15-3N.

Efeitos	Estimativa ± Erro padrão
Média da interação	253,44 ± 2,05
Curvatura	278,92 ± 7,86
Temperatura (°C)	55,18 ± 4,04
pH	117,23 ± 4,04
Tempo (min)	54,21 ± 4,04
T x pH	-19,87 ± 4,04
T x pH x t	23,31 ± 4,04

Todos os efeitos principais e os efeitos de interação entre T x pH e T x pH x t, juntamente com a curvatura foram significativos no nível de 95% de confiança.

Pela magnitude dos valores dos efeitos principais nota-se que a adsorção é muito mais sensível à variação do pH do que à variação no tempo de contato ou na temperatura. A curvatura também apresenta um valor alto e positivo, indicando a possível existência de termos quadráticos que só poderiam ser determinados com a adição de mais pontos ao planejamento e que a superfície de resposta teria um formato convexo e não planar.

Os fatores temperatura e tempo apresentam efeitos positivos muito próximos, para ambos, a mudança do nível (-) para o nível (+) é acompanhada por um aumento de aproximadamente 50 mg/g na capacidade adsorção.

A temperatura interage com o pH de forma negativa, isso significa que quando passamos do nível (-) da T e (-) do pH simultaneamente para o nível (+) temos uma diminuição da capacidade de adsorção de 19,5 mg/g. A adsorção sempre aumenta quando o pH está no seu nível

superior, porém esse aumento é mais pronunciado quando a temperatura está no seu nível inferior.

Como há um efeito de interação positivo entre os três fatores, eles devem ser interpretados juntos e não separadamente, apesar do valor do efeito de interação ternária ser relativamente baixo em comparação com os valores dos efeitos principais. O valor positivo indica que quando os três fatores estão no nível superior a adsorção é aumentada em 23,5 mg/g.

O comportamento do corante amarelo de remazol RG é exatamente o mesmo do corante azul de remazol RN, com exceção do fator temperatura. Neste caso o aumento da temperatura ocasiona uma maior adsorção. Esta dependência fornece informações sobre a entalpia e entropia de adsorção, indicando que o processo de adsorção do corante sobre a superfície da SBA-15-3N é endotérmico, pois o aumento da temperatura causa uma desidratação relativa das partes hidrofóbicas das cadeias de carbono do corante amarelo, favorecendo a adsorção (ERRAIS et. al., 2011) (CESTARI, et al., 2007).

Na figura 5.7, é possível observar o gráfico dos resíduos *versus* as respostas previstas e verifica-se tanto a distribuição aleatória dos resíduos. Como a previsão de maior resposta para as amostras cujas condições estão no ponto central, ou seja, no nível (0) e também para a amostra oito obtida com todos os fatores em seu nível superior.

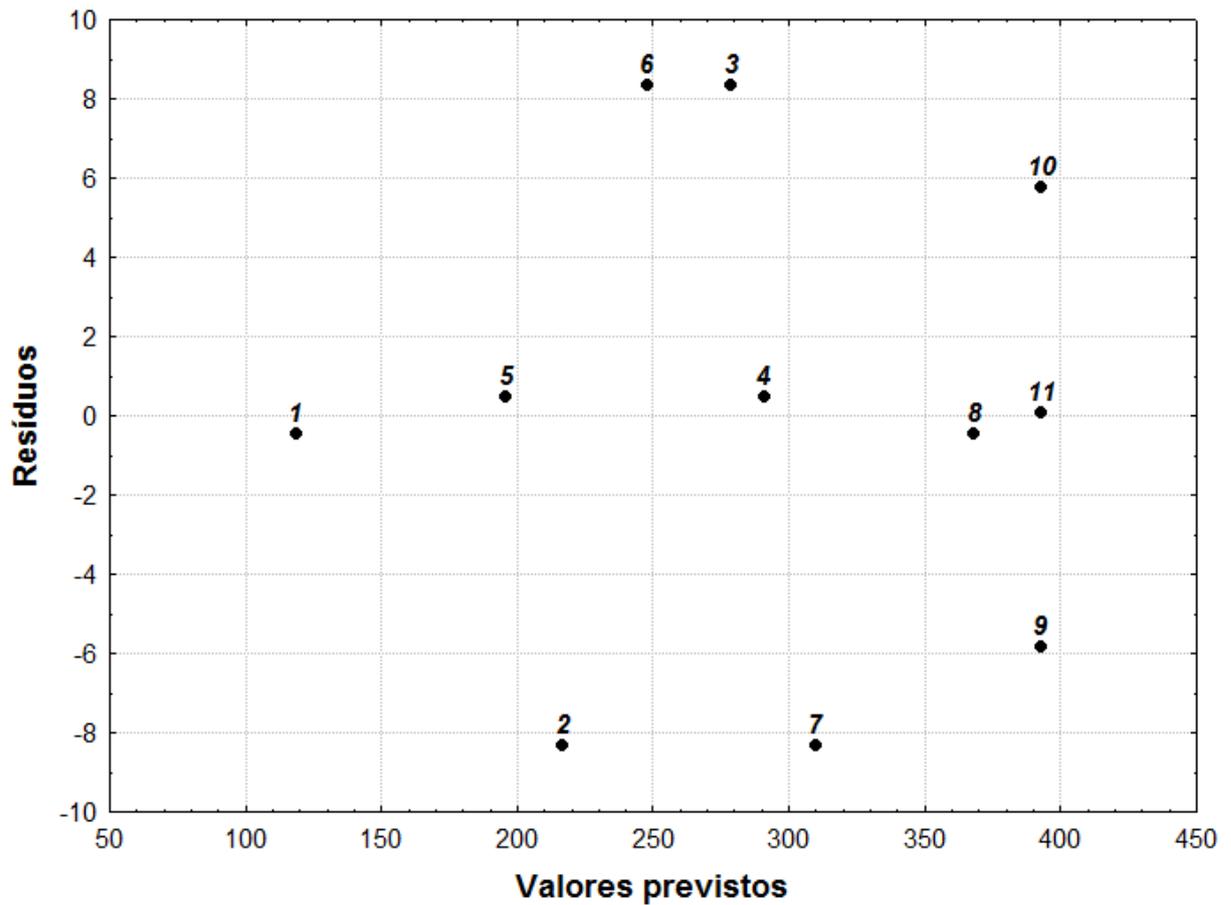


Figura 5.7. Gráfico dos resíduos deixados pelo ajuste do modelo pelas respostas previstas.

Na Figura 5.8, é possível observar as curvas de nível em duas dimensões ajustadas aos fatores temperatura e pH mantendo a curvatura no nível 1 e o tempo no nível 0.

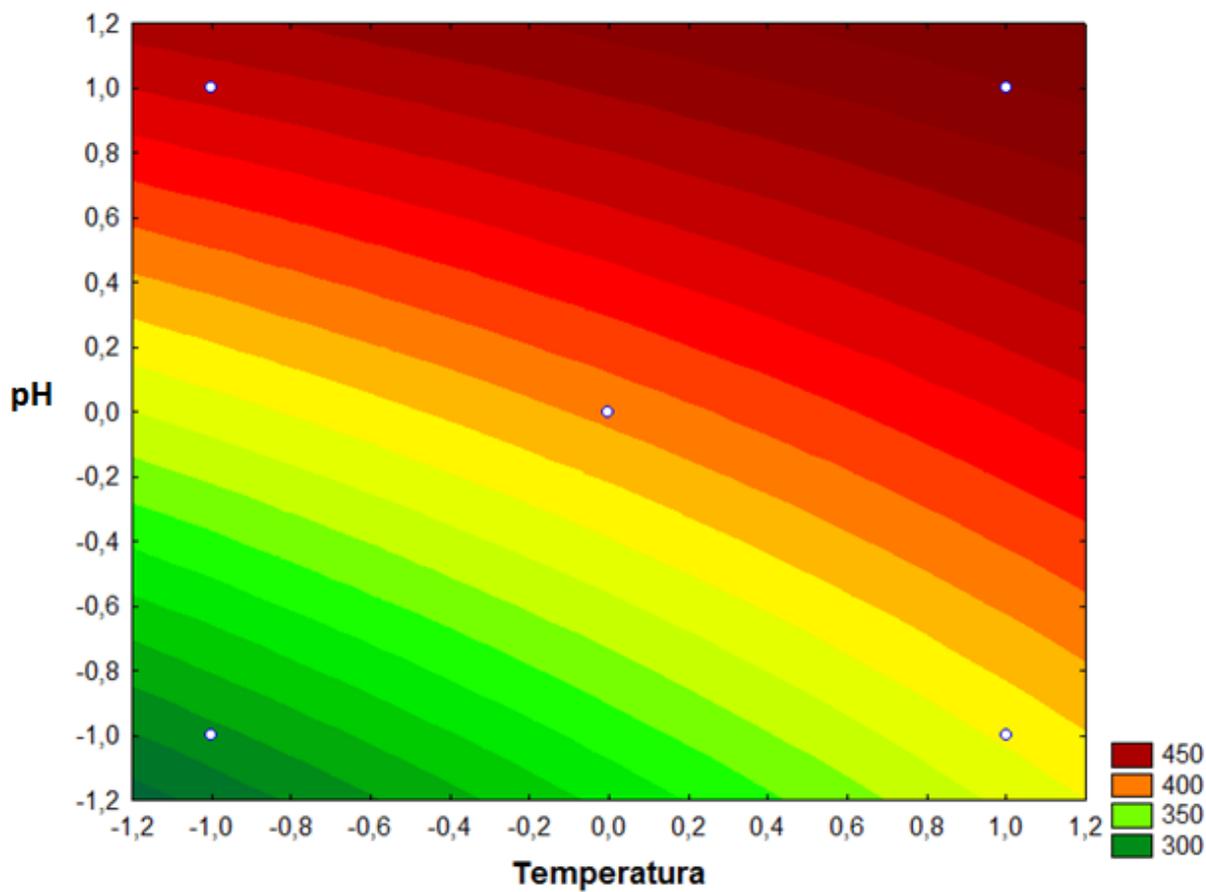


Figura 5.8. Superfície de resposta para os fatores temperatura e pH aplicada aos dados adsorção.

De acordo com o modelo ajustado, a superfície de resposta mostra que mantendo o pH e a temperatura no nível 1, ou seja, o pH fixado em 9 e a temperatura em 40°C é possível prever uma adsorção em torno de 450 mg/g. Neste caso também foi verificado que o pH da solução sem o tamponamento era de 6,6 e pela superfície de resposta, se esse valor de pH fosse adotado (próximo ao ponto no centro da superfície) a previsão da quantidade de corante adsorvida ainda seria satisfatória, em torno de 400 mg/g, mesmo mantendo a temperatura em seu nível inferior. Assim, as condições ótimas selecionadas para a isoterma de adsorção foram o tempo de agitação em 50 min, a temperatura fixada em 40°C e o pH de 6,6, sem a adição da solução tampão.

4.8.5 Isoterma de adsorção para o corante amarelo

A isoterma de adsorção para o corante amarelo de remazol RG obtida na faixa de concentração de 120 a 500 ppm nas condições otimizadas é mostrada na Figura 5.9.

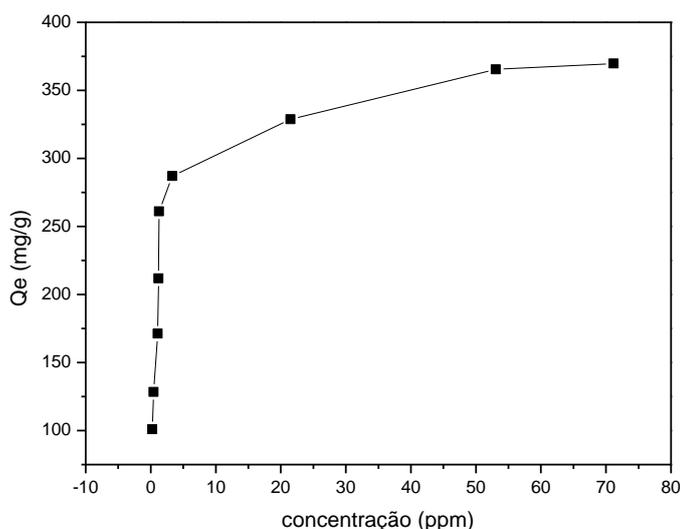


Figura 5.9 Isoterma de concentração na adsorção do corante amarelo remazol RG na matriz SBA-15-3N na temperatura 40 °C, pH 6,6 e no tempo de 50 min.

Para avaliar o processo de adsorção, foram testados os modelos de Freundlich e Langmuir, sendo que o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Langmuir. Na Figura 5.10 encontra-se a forma linearizada da isoterma a partir da equação do modelo de Langmuir considerando os coeficientes de correlação linear.

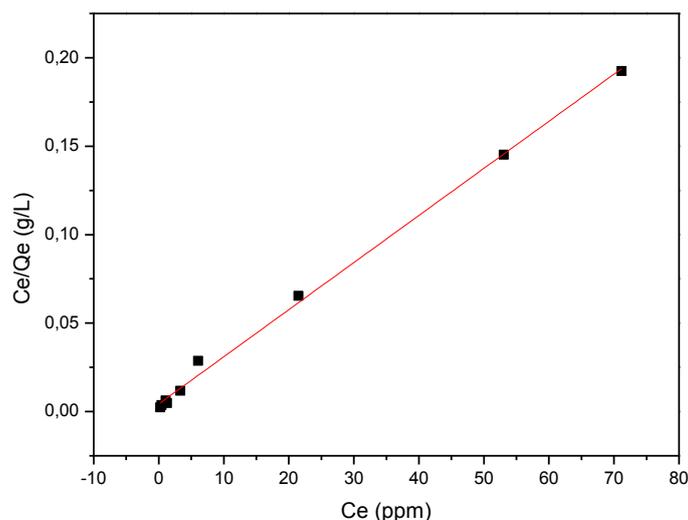


Figura 5.10 – Forma linearizada da isoterma de adsorção do corante amarelo remazol RG na superfície da SBA-15-3N na temperatura 40 °C, pH 6,6 e no tempo de 50 min.

Os resultados de adsorção do corante amarelo de remazol RG na matriz SBA-15-3N e a adequação dos dados à equação de Langmuir estão resumidos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Dados obtidos a partir da equação de Langmuir na adsorção do corante amarelo de remazol GR na matriz SBA-15-3N na temperatura 40 °C, pH 6,6 e no tempo de 50 min.

Superfície	q_e (mg/g)	$q_{máx.}$ (mg/g)	b	R^2
SBA-15-3N	370	376	$8,66 \times 10^3$	0,997

Observa-se, através da tabela 5.6, que o modelo de Langmuir foi bem ajustado aos dados experimentais, com um coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,997 e que a quantidade de corante adsorvida foi de 370 mg/g, um valor muito próximo ao esperado de acordo com as previsões do planejamento experimental.

Capítulo V

Conclusões

5.0 CONCLUSÕES

O presente trabalho baseou-se na síntese da SBA-15 a partir da reação do copolímero plurônico P123 em meio ácido, tendo como fonte de silício o TEOS. A estrutura foi confirmada por meio da análise de espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS), através da presença dos três picos característicos da mesofase da SBA-15 (planos 100, 110 e 200). A matriz precursora foi modificada organicamente por silanização com 3-trimetoxipropilsilildietilenotriamino e o sucesso da reação foi confirmada através das técnicas de RMN de ^{13}C e ^{29}Si , espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar. As conclusões obtidas foram:

- A análise elementar evidenciou o sucesso da silanização, onde pode-se covalentemente imobilizar cerca de 1,53 mmol de N por grama do material, a partir do ancoramento do silano de forma bidentada.
- As análises de espectroscopia na região do infravermelho indicaram a modificação da matriz sem o comprometimento do suporte, bem como do organossilano funcional.
- A modificação superficial da SBA-15 com o organossilano nitrogenado diminuiu drasticamente a área superficial e o volume dos poros. Isto mostra que o organossilano foi ancorado tanto na superfície quanto no interior dos poros.
- As análises de RMN de ^{29}Si demonstraram que as reações de modificação ocorreram na sua grande maioria de forma bidentada e tridentada, sem comprometer a estrutura do suporte.
- As imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão comprovaram que a morfologia do material, na forma de agregados

em formas de bastonetes com tamanho relativamente uniforme, foi mantida após a reação de silanização da SBA-15.

- As medidas para determinação de potencial zeta mostrou que a SBA-15-3N apresenta carga superficial igual a zero no valor de pH 9,2, indicando que abaixo desse valor o sólido apresenta uma carga superficial positiva, favorecendo assim, a adsorção de corantes aniônicos em uma ampla faixa de pH.
- As isotermas de tempo apontaram que o tempo de saturação para o corante azul e amarelo foi alcançado em aproximadamente 90 e 50 min respectivamente.
- O uso do planejamento fatorial no experimento de adsorção de corantes foi muito eficiente, pois mostrou que os parâmetros: temperatura, pH e tempo influenciam na adsorção.
- O estudo da capacidade máxima de retenção para o corante azul de remazol RN foi de 514 mg/g nas condições otimizadas de temperatura de 30 °C, pH de 6,6 e tempo de contato de 240 min. Para o corante amarelo de remazol RG a adsorção máxima foi de 370 mg/g nas condições otimizadas de temperatura de 40 °C, pH de 6,6 e o tempo de contato de 50 min.
- Os processos interativos entre o sólido modificado e os corantes aniônicos se ajustaram ao modelo de adsorção em monocamada de Langmuir.

Capítulo VI

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 1990.

AIROLDI, C.; FARIAS, R.F., O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais, *Quim. Nova*, **23: 496, 2000**.

ALMEIDA, R. K. S. et al., Ordered Mesoporous Materials from Silica, Carbon and Metal Oxides – Some Synthetic and Application Features, *Global J. Phys. Chem.*, **3: 1, 2012**.

ANBIA, M. et. Al., Adsorptive removal of anionic dyes by modified nanoporous silica SBA-3, *Appl. Surf. Sci.*, **256: 3228, 2010**.

ANBIA, M.; SALEHI, S., Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3, *Dyes Pigm.*, **94:1, 2012**.

ASSUMPÇÃO, R.M.V.; MORITA, T., *Manual de soluções, reagentes e solventes*. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1968.

BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, **72:373, 1951**.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E., *Planejamento e otimização de experimentos*, 2ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 299, 1996.

BECK, J. S., et al., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid-crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, **114:10834, 1992**.

BRINKER C. J.; SCHERRER G. W. *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, 1990.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **60:309, 1938**.

CESTARI, A. R. et al., Aggregation and adsorption of reactive dyes in the presence of an anionic surfactant on mesoporous aminopropyl silica, *J. Colloid Interface Sci.*, **309: 402, 2007**.

CESTARI, A. R. et al, The removal of the indigo carmine dye from aqueous solutions using cross-linked chitosan—Evaluation of adsorption thermodynamics using a full factorial design, *J. Hazard. Mater.*, **566:153, 2008**.

CORMA, A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chem. Rev.*, **97:2373, 1997**.

COSTA, E. P. et al. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil vermelho de remazol 5R, *Cad. pesq.*, **16:44, 2009**.

CRISTIANO E., et al., A comparison of point of zero charge measurement methodology. *Clays Clay Miner.*, **59: 107, 2011**.

CULLITY B. D. *Elements of x-ray diffraction*. Addison-wesley publishing company INC, 1978.

CUNICO, M. W. et al., Planejamento fatorial: Uma ferramenta estatística valiosa para definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica, *Quim. Nova*, **9:1518, 2008**.

DABADIE, T. et al., Synthesis and characterization of inorganic gels in a lyotropic liquid crystal medium, *Mater. Chem.*, **6:1789, 1996**.

DUER, J. M.; *Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*, Blackwell Science Ltd., London, 2002.

ERRAIS, E. et al., Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, *Desalination*, **275: 74, 2011**.

FENELONOV, V. B. et al., Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data, *Microporous Mesoporous Mater.*, **28:57, 1999**.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C., Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos, *Quim. Nova*, **26: 699, 2003**.

FULVIO P. F., JARONIEC M., Optimization of synthesis time for SBA-15 materials, *Studies Surf. Sci. Catal.*, **156:75, 2005**.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B., Corantes Têxteis, *Quim. Nova* **4:23, 2000**.

GUPTA, V.K., SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. *J. Env. Manag.*, **90: 2313, 2009**.

HATTON, B. et al., Past, Present, and future of periodic mesoporous organosilicas the PMOs, *Acc. Chem. Res*, **38: 305, 2005**.

HOFFMANN, F. et al., Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials, *Angew. Makromol. Chem.*, **45: 3216, 2006**.

JOSÉ, N.M., PRADO, L.A.S.A., Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações, *Quim. Nova*, **28:2,2005**.

JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C., Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary, *J. Mater. Chem.*, **6:511, 1996**.

KRESGE, C. T. et al., Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism, *Nature*, **359: 710, 1992**.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. , *J. Am. Chem. Soc.*, **40: 1361, 1918**.

LEGRAND, A.P. (ed.): *The Surface Properties of Silicas*. Wiley, New York, 1998.

LIU, D. et al, Ordered thiol-functionalized mesoporous silica with macrostructure by true liquid crystal templating route, *Microporous Mesoporous Mater.*, **117: 67, 2009**.

LU, Z. et al., Applications of sol-gel-processed interphase catalyst, *Chem. Rev.*, **102: 3543,2002**.

MACHADO JUNIOR., R. S. A., Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions, *Talanta*, **63: 317, 2004**.

MACHADO, J. K. F. B. et. al., Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (ORMOSIL) Obtidos por Sol-Gel Com Potencial uso como Filtro Solar, *Quim. Nova*, **34: 945, 2011**.

MAKHOUKHI, B. et al. Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media, *Appl. Clay Sci.*, **50: 354, 2010.**

NAONO, H. et. Al., Porous texture and surface character of dehydroxylated and rehydroxylated MCM-41 mesoporous silicas—Analysis of Adsorption Isotherms of Nitrogen Gas and Water Vapor, *School of Sci.*, **225:411, 2000.**

NAKAMOTO K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 5⁰ ed., John Wiley & Sons, Nova York, 1997.

MEYNEN, V. et al., Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.*, **125:170, 2009.**

NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M., Variables search technique applied to gas separation. *Quim. Nova.* **25:327, 2002.**

OLIVEIRA, F. J. V .E., et al., Modified coupling agents based on thiourea, immobilized onto silica. Thermodynamics of copper adsorption, *Surf. Sci.*, **603: 2200, 2009.**

OLIVEIRA, F. J. V. E., *Híbridos inorgânico-orgânicos mesoporosos nanoestruturado*. Campinas, Programa de pós-graduação em Química, UNICAMP, 2009. Tese de doutorado, p. 69.

ÖZCAN, A. et al., Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *J. Hazard. Mater.*, **140:173, 2007.**

PAN, Y-C. et al., Cyanide- and carboxylate-functionalized cubic mesoporous silicas SBA-1: Synthesis, characterization and reactivity of

organic functional groups, *Microporous Mesoporous Mater.*, **123:78, 2009.**

PRADO, A. G. S., et al., Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazolethiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes, *J. Non-Cryst. Solids.*, **333: 61, 2004.**

QIU, M. et al. Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite, *Desalination*, **243: 286, 2009.**

ROMERO, P.G.; SANCHEZ C. *Functional Hybrid Materials*. Wiley- VHC, Weinheim, 2004. p. 15-49.

SAHA, B. et al., Preferential and enhanced adsorption of different dyes on iron oxide nanoparticles: A Comparative Study, *J. Phys. Chem. C.*, **115: 8024, 2011.**

SELVAM, P. et al, Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40: 3237, 2001.**

SEVIMLI, F.; YILMAZ, A., Surface functionalization of SBA-15 particles for amoxicillin delivery, *Microporous Mesoporous Mater.*, **158:281 2012.**

SHAHBAZIA, A. et al., Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column, *Chem. Eng. J.*, **168:505, 2010.**

SHARMA, P.; KAUR, H., Sugarcane bagasse for the removal of erythrosin B and methylene blue from aqueous waste, *Appl. Water Sci.*, **1:135, 2011.**

SILVA, F. M. et al, Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira, *cad. pesq.*, **17:71, 2010.**

SING, K.S.W., Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.*, **54: 2201, 1982.**

SOLER-LLIA, G.J.A.A. et al., Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chem. Rev.*, **102:4093, 2002.**

SILVERSTEINI, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J; *Spectrometric identification of organic compounds*, 7^o ed., John Wiley & Sons, Nova York, 2005.

SONWANE, C. G. e LUDOVICE, P. J., A note on micro- and mesopores in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **238: 135, 2005.**

SOUZA, J. L. *Mesocarpo do coco verde como adsorvente para os corantes: turquesa remazol e azul remazol*. São Luís, Programa de pós-graduação em química, UFM, 2009, Dissertação de mestrado em Química, p. 52.

SZEGEDI, A. et al., Effect of amine functionalization of spherical MCM-41 and SBA-15 on controlled drug release, *Solid State Chem.*, **184: 1201, 2011.**

TAGUCHI, A., SCHÜTH, F., Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microporous Mesoporous Mater.*, **77: 1, 2005.**

TEÓFILO, R. F., FERREIRA, M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Quim. Nova*, **29: 338, 2006.**

ULRICH, D. R. Prospects for sol-gel processes. *J. Non-Cryst.*, **121: 465, 1990.**

VALLET-REGÍ, M., et al., Hexagonal ordered mesoporous materials as a matrix for the controlled release amoxicillin, *Solid State Ionics*, **172: 435, 2004.**

VALLET-REGI, M. et al., Bone-regenerative bioceramic implants with drug and protein controlled delivery capacity of humic acid: Thermodynamic approach. , *J. Colloid Interface Sci.*, **314:484, 2008.**

VANSANT, E. F. et al., Characterization and chemical modification of the silica surface, *Elsevier Sci.*, **93: 59, 1995.**

VARTULI, J. C., et al., Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications, *Chem. Mater.*, **6: 2317, 1994.**

VIEIRA, A.P. et al., Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarpo, *J. Hazard. Mater.*, **166:1272, 2009.**

WAN, Y.; ZHAO, D., On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates, *Chem. Rev.*, **107: 2821, 2007.**

WEN, X. et al., Study of the physicochemical properties of silica powder and the stability of organic–inorganic hybrid emulsion in the presence of ethanol, *J. Colloids Surf.*, **327: 103, 2008**.

WON, S.W. et al., Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge. *Bioch. eng. j.*, **28: 208, 2006**.

WU, X. et al., Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents, *J. Chem. Eng.*, **180:91, 2012**.

YU, X. et al., Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, **180:499, 2010**.

ZHAO, D. et al., Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, **279:548, 1998**.

ZHAO, D., et. al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **120: 6024, 1998**.