

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

DANIEL SANTOS GARCIA OSORIO

**Estudo Comparativo de Sílicas Mesoporosas
Organofuncionalizadas Magnéticas como
Adsorventes de Benzeno, Tolueno,
Etilbenzeno e Xilenos (BTEX)**

Versão corrigida da Dissertação defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

10/09/2018

DANIEL SANTOS GARCIA OSORIO

**Estudo Comparativo de Sílicas Mesoporosas
Organofuncionalizadas Magnéticas como
Adsorventes de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e
Xilenos (BTEX)**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química*

Orientador: Prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo

2018

Aos meus pais pelo amor infinito e incondicional

*Aos meus irmãos por despertar em mi o desejo de
superação*

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, as forças e a saúde que me deu para realizar este trabalho de pesquisa. Também lhe agradeço por ter me colocado no lugar certo, na USP, e com as pessoas certas, no LQSN.

Agradeço a minha família, em especial a minha mãe Alicia, meu pai Santos, meus irmãos, Pilar, Martin e Manolo por sua companhia, motivação, ajuda e carinho. Cada dia que passa eles continuam-me ensinando e acompanhando no meu crescimento pessoal.

Agradeço a meu orientador o Professor Koiti Araki pela orientação e conselhos durante todo o processo do mestrado que geraram em mim novos conhecimentos, melhores estratégias para resolver problemas reais de química, grandes desafios e uma nova perspectiva da química e seu rol na sociedade. A química como um ramo da ciência com um forte impacto na indústria. Além agradeço seu suporte, colaboração e motivação que me permitiram contribuir no progresso da química.

Agradeço ao Professor Henrique Toma pelas aulas de nanotecnologia, a humildade na divulgação de conhecimentos que me geraram muitas ideias para desenvolver nesta dissertação, e por tornar sempre agradável as discussões sobre química.

Agradeço ao Dr. Sergio Toma por contribuir diretamente com ideias sobre os processos de sínteses, por ajudar me no entendimento dos mecanismos das reações e por colaborar com a sínteses das nanopartículas de magnetita.

Agradeço ao Helton Pereira Nogueira por colaborar inteiramente neste projeto de pesquisa, desde a parte de sínteses dos diferentes tipos de sílica, a decoração com nanopartículas de magnetita, a organofuncionalização e os análises de cromatografia por HPLC e GC-MS.

Agradeço ao Josué Gonçalves pelas parcerias na obtenção de imagens TEM e participação na escrita dos trabalhos publicados.

Agradeço aos técnicos do LQSN Alceu Totti e Marcelo por manter sempre o laboratório organizado, por ajudar no pedido dos reagentes e por solucionar eficientemente as dificuldades que aconteciam neste processo.

Agradeço ao professor Renato Sanchez por permitir usar a infraestrutura do seu laboratório de Química Ambiental conseguindo assim caracterizar as propriedades texturais dos sólidos preparados com o equipamento Quantachrome e quantificar os BTEX dissolvidos em água com o equipamento HPLC Shimadzu.

Agradeço a um grupo muito especial de colegas e parceiros, Fernando, Bill, Geovanne e Juan por tornar o ambiente de trabalho agradável, pelos conselhos-chaves para meu crescimento profissional e pessoal, por mostrar-me a cultura brasileira e cultura colombiana, por compartilhar suas experiências saudáveis, por discutir juntos de química, de política, e da vida em geral, e além de tudo por ser amigos meus.

Agradeço ao Bruno Manduca e as técnicas Bia e Georgia pela disposição e treinamento no uso dos equipamentos do laboratório de Química Ambiental do Professor Renato Sanchez.

Agradeço a técnica Célia Ludio Braga pela ajuda no uso da ultracentrifuga que foi necessário nas sínteses de nanopartículas mesoporosas ordenadas de sílica MCM-48.

Agradeço aos meus amigos e parceiros de LQSN: Luiza, Rosana, Mayara, Ana, Andre, Bruno, Daiana, Evandro, Julio, Manuel, Roberta, Robson, Sheyla, Jorge, Thiago, Sabrina, Mariana, Delmarcio, Matheus, Jonnatan, Ken, Makoto, Kalil, aos ICs, Henrique, Ellen Lugu, João e Leonardo por fazer do LQSN um grupo de pesquisa líder o qual me exigiu sempre tentar ser um bom pesquisador.

Agradeço ao Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa de mestrado desde Março de 2016 até Março de 2018. Também agradeço a as instituições LNNano e Fapesp por dispor de equipamentos e infraestrutura usadas no desenvolvimento desta dissertação.

"I was captured for life by chemistry and by crystals"

Dorothy Hodgkin

"El hombre es igual al Río, profundo y con sus reveses pero voluntarioso siempre"

Ciro Alegria

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

RESUMO

Garcia Osorio, D.S. Estudo comparativo de Sílicas Mesoporosas Organofuncionalizadas Magnéticas como Adsorventes de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX). 2018. 115p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A contaminação de águas pela mistura Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX) vem gerando a necessidade do desenvolvimento de metodologias altamente eficientes na remoção de poluentes e de metodologias analíticas para monitoramento ambiental suficientemente sensíveis, seletivos, reprodutíveis e rápidos. Nesse contexto, adsorventes com propriedades magnéticas aparecem como alternativas eficientes, de baixo custo e de fácil automação, inclusive possibilitando o desenvolvimento de metodologia analítica baseada na extração em fase sólida magnética (m-SPE), que vem ganhando interesse crescente por permitir extração rápida e análise efetiva dos poluentes com alta sensibilidade. A busca por adsorventes adequados exige o estudo de materiais com grande área superficial, funcionalizáveis e estáveis como as sílicas, mais especificamente uma comparação entre os tipos de sílica e do tipo de agente funcionalizante nas propriedades de adsorção/dessorção.

Sílicas mesoporosas organofuncionalizadas magnéticas com diferentes morfologias foram preparadas: sílica mesoporosa ordenada MCM-48 e MCM-41, bem como nanopartículas esféricas de sílica mesoporosa (NPSiO₂). A formação da sílica mesoporosa ordenada começa com a preparação de um template de CTAB sobre o qual são depositados/formados os materiais MCM-41 e MCM-48. A concentração de CTAB deve ser controlada com cuidado pois estruturas com diferentes morfologias podem ser geradas variando-se esse parâmetro. As análises de espectroscopia FTIR, DRX e sorção de N₂ revelaram que os materiais preparados são sílicas mesoporosas ordenadas com arranjo tipo giroide 3D (MCM-48) ou do tipo hexagonal (MCM-41) com área superficial respectivamente de 1212 m².g⁻¹ e 1159 m².g⁻¹. Além disso, as imagens de MET do material MCM-48 mostraram tamanho médio de partícula igual a 116 nm ± 15 nm. Para facilitar a remoção do adsorvente, nanopartículas de magnetita (SPION) foram incorporadas na superfície dos materiais adsorventes. O tempo de remoção típico foi determinado como sendo de 1 minuto. A organofuncionalização da sílica com octadecilssilano (C18), octilssilano (C8) e difenilssilano (Ph₂) foi confirmada por espectroscopia FTIR e análise termogravimétrica demonstrando a presença e a percentagem em massa dos grupos orgânicos em cada tipo de sílica mesoporosa. Usando como referência sílica gel 60 comercial (Sílica), foram comparadas as propriedades de adsorção frente a BTEX em água, quando o agente funcionalizante é C8, C18 ou Ph₂. Os resultados indicaram que as capacidades de adsorção, segundo o modelo de Langmuir, seguem a seguinte ordem C8 ≥ C18 >> Ph₂. A partir disso, as propriedades de adsorção das demais sílicas funcionalizadas com C8 foram comparadas determinando-se que as capacidades de adsorção, segundo o modelo de Langmuir, estão na seguinte ordem: MCM-48 > Sílica > NPSiO₂ > MCM-41. O nanocompósito organofuncionalizado MCM48-C8/SPION, que mostrou as melhores propriedades de adsorção, foi usado para a extração em fase sólida magnética (m-SPE) de BTEX em água de posto de gasolina. Verificou-se que apenas 30 mg de adsorvente, 5 min de contato com a solução de BTEX, 1 min para remoção do adsorvente e 1 min para a extração foram suficientes para concentração/recuperação de BTEX de água pela técnica de m-SPE, viabilizando a análise quantitativa, no caso por CG-MS.

Palavras-chave: BTEX, Adsorventes, Sílica mesoporosa ordenada, Extração em fase sólida magnética (mSPE), Isotermas de Adsorção.

ABSTRACT

Garcia Osorio, D.S. Comparative Study of Magnetic Organofunctionalized Mesoporous Silica for Adsorption of BTEX from Aqueous Solution. 2018. 115p. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Quimica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The contamination of water bodies by Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes (BTEX) has prompted the development of more efficient methodologies for their removal and the development of sufficiently sensitive, selective, reproducible and fast analytical methods for environmental monitoring. In this context, adsorbent materials with magnetic properties appear as efficient, low cost and easy automation alternatives, including the development of analytical methods based on magnetic solid phase extraction (m-SPE), which has gaining increasing interest since allows rapid extraction and effective analysis of pollutants with high sensitivity. The search for suitable adsorbents requires the study of materials with large surface area, functionalizable and stable as the silica's family, more specifically a comparison between the types of silica and the type of functionalizing agent on their adsorption/desorption properties.

Magnetic organofunctionalized mesoporous silicas with different morphologies were prepared: ordered mesoporous silica MCM-48 and MCM-41, as well as spherical nanoparticles of mesoporous silica (NPSiO₂). The formation of ordered mesoporous silica begins with the preparation of a CTAB template on which silica is deposited/formed to produce MCM-41 and MCM-48 materials. The CTAB concentration must be carefully controlled since colloidal structures with different morphologies can be generated by varying this parameter. The FTIR, XRD and N₂ sorption spectroscopy analyzes confirmed the preparation of ordered mesoporous silica materials with a gyroid 3D (MCM-48), or hexagonal type (MCM-41) arrangement respectively with a surface area of 1212 m².g⁻¹ and 1159 m².g⁻¹. In addition, the MET images of the MCM-48 material showed mean particle size equal to 116 nm ± 15 nm. To facilitate removal from water, magnetite nanoparticles (SPIONs) were incorporated into the surface of adsorbent materials. The typical removal time was determined to be 1 minute. The organofunctionalization of the silica with octadecylsilane (C18), octylsilane (C8) and diphenylsilane (Ph₂) was confirmed by FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis demonstrating the presence and allowing the determination of the mass percentage of the organic fraction in each type of mesoporous silica. Using commercial silica gel (Silica) as reference, the adsorption properties toward BTEX in water were compared when the functionalizing agent is C8, C18 or Ph₂. The results indicated that the adsorption capacities, according to the Langmuir model, decrease in the following order C8 ≥ C18 >> Ph₂. From this, the adsorption properties of the C8 functionalized silicas were compared showing that the adsorption capacities according to the Langmuir model decrease in the following order: MCM-48 > Silica > NPSiO₂ > MCM-41. The organofunctionalized nanocomposite MCM48-C8/SPION, exhibiting the best adsorption properties, was used in magnetic solid phase extraction (m-SPE) of BTEX from gas station water. Only 30 mg of adsorbent, 5 min of contact with the BTEX solution, 1 min to remove the adsorbent and 1 min for extraction were enough for concentration/recovery of BTEX in water by m-SPE technique suitable for quantitative analysis, in this case by CG-MS.

Keywords: BTEX, Adsorbents, Ordered-Mesoporous Silica, Magnetic Solid Phase Extraction (MSPE), Adsorption isotherm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (Esquerda) Percentagem em massa de BTEX na gasolina. (Direita) Percentagem em massa de cada componente na gasolina. Adaptado da referência (11)	26
Figura 2. Comparativo entre os métodos de (Esquerda) Extração em Fase Sólida e (Direita) Extração em Fase Sólida Magnética. No primeiro caso o material se encontra imobilizado numa coluna enquanto que no segundo o material é disperso no líquido e removido com um ímã.....	33
Figura 3. Esquemas mostrando a estrutura da família de materiais MCM41 com poros: a) hexagonais (p6mm), b) cúbicos (la3d), c) e estrutura lamelar (p2). Adaptado da referência (50).	35
Figura 4. Esquema mostrando a superfície de uma sílica mesoporosa ordenada antes e depois da reação de funcionalização com organossilanos. Adaptado da referência (58)	39
Figura 5. Espectro de infravermelho da sílica MCM-48. Adaptado da referência (60).	41
Figura 6. Difratoogramas de raios X de baixo ângulo dos materiais nano-estruturados MCM-41 e MCM-48. Adaptado da referência (62)	43
Figura 7. Esquema mostrando os tipos e classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC. Adaptado da referência (61).....	45
Figura 8. Esquema mostrando as principais partes de um microscópio eletrônico de varredura: o feixe de elétrons, as lentes eletromagnéticas, a amostra e a varredura pelo feixe, o detector, o amplificador e a tela. Adaptado da referência (64).....	47
Figura 9. (Acima) Esquema gráfico da síntese da NPSiO ₂ . (Abaixo) Mecanismo das reações de hidroxilação/condensação levando a formação do dímero, que pode continuar reagindo gerando oligômeros e polímeros até finalmente formar partículas de SiO ₂ . Adaptado da referência (70).....	63
Figura 10. Esquema mostrando a formação da estrutura micelar do template (molde), a deposição do precursor de sílica e formação do arranjo ordenado de poros com morfologia típica de MCM-41.....	64
Figura 11. Esquema mostrando a formação de partícula de MCM-48 e funcionalização de sua superfície com organossilano.....	65
Figura 12. Remoção da amostra 5 dispersa em água após diferentes tempos de aplicação do campo magnético (aproximação do ímã): (a) inicial, (b) 30 s, (c) 60 s.	66
Figura 13. (Esquerda) Espectros infravermelhos da Sílica, Sílica-C8/SPION, CB/SPION, Sílica-Ph ₂ /SPION. (Direita) Ampliação das regiões (a), (b) e (c) do espectro da Sílica-Ph ₂ /SPION.....	67
Figura 14. (Esquerda) Espectros infravermelhos dos materiais MCM-48, MCM48-C8/SPION, MCM48-C18/SPION, MCM48-Ph ₂ /SPION. (Direita) Ampliação das regiões (a), (b) e (c) do espectro de MCM48-Ph ₂ /SPION.	68
Figura 15. Espectros infravermelhos da MCM41, NPSiO ₂ -C8/SPION, e NPSiO ₂	69
Figura 16. Difratoogramas de raios X na região de baixo ângulo da amostra MCM48 sintetizada mudando-se a velocidade de adição do precursor TEOS (gota a gota e direta) e o modo de remoção do template (calcinação e extração).	70
Figura 17. Difratoogramas de raios X de baixo ângulo dos materiais MCM48, MCM48-Ph ₂ /SPION, MCM48-C8/SPION e MCM48-C18/SPION.....	71
Figura 18. Difratoograma de raios X na região de baixos ângulos e (Inset) região normal da MCM41.....	72

Figura 19. Difractogramas de raios X dos materiais: (a) Sílica, (b) Sílica-Ph ₂ /SPION (c) Sílica-C8/SPION, (d) Sílica-C8/SPION.....	73
Figura 20. Difractogramas de raios X dos materiais: (a) MCM48, (b) MCM48-Ph ₂ /SPION, (c) MCM48-C8/SPION e (d) MCM48-C18/SPION.....	74
Figura 21. Difractogramas de raios X dos materiais: (a) NPSiO ₂ e (b) NPSiO ₂ -C8/SPION.....	74
Figura 22. (Esquerda) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio à 77K da MCM-48 preparada mudando o modo de adição e a estratégia de remoção do template. (Direita) Distribuição de tamanho de poros, segundo modelo DFT.....	76
Figura 23. (Esquerda) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio à 77K dos materiais Sílica, Sílica-Ph ₂ /SPION, Sílica-C8/SPION e CB/SPION. (Direita) Respectivas curvas de distribuição de tamanho de poros determinada utilizando-se o modelo BJH.....	77
Figura 24. (Esquerda) Isotermas de adsorção/dessorção de gás nitrogênio à 77K do MCM-48, MCM48-Ph ₂ /SPION, MCM48-C8/SPION e MCM48-C18/SPION e (Direita) respectivas curvas de distribuição de tamanho de poros determinado utilizando-se o modelo DFT.....	79
Figura 25. (Esquerda) Isotermas de adsorção/dessorção de gás nitrogênio à 77K da NPSiO ₂ e NPSiO ₂ -C8/SPION pura e organofuncionalizada, e (Direita) respectivas curvas de distribuição de tamanho de poros determinadas utilizando-se o modelo BJH.....	80
Figura 26. Termogramas dos materiais Sílica-Ph ₂ /SPION, Sílica-C8/SPION e CB/SPION; onde %m _f =percentagem em massa de moléculas organofuncionalizantes e $\Delta = \%m_{150\text{ }^{\circ}\text{C}} - \%m_{700\text{ }^{\circ}\text{C}}$	83
Figura 27. Termograma das amostras: MCM48-Ph ₂ /SPION, MCM48-C8/SPION e MCM48-C18/SPION; onde %m _f =percentagem em massa de funcionalizante e $\Delta = \%m_{150\text{ }^{\circ}\text{C}} - \%m_{700\text{ }^{\circ}\text{C}}$	84
Figura 28. Termograma da NPSiO ₂ -C8/SPION onde %m _f =percentagem em massa de materiais funcionalizante e $\Delta = \%m_{150\text{ }^{\circ}\text{C}} - \%m_{700\text{ }^{\circ}\text{C}}$	84
Figura 29. Imagens de MEV da (a) Sílica e (b) Chromabond.....	86
Figura 30. (a) Imagem de MET, (b) imagem de METV da MCM-48, e (c) imagem magnificada de (a) onde pode-se perceber o arranjo ordenado de poros da MCM-48. Uma ampliação e uma vista transversal de um modelo 3D da MCM-48 (Adaptado de referencia (73)) são mostrados respectivamente na parte inferior esquerda e direita.....	87
Figura 31. Histograma de distribuição de tamanho de partículas determinado por DLS da MCM-48.....	87
Figura 32. Imagens de MET das amostras: (a) MCM48-C8/SPION, (b) MCM48-C18/SPION e (c) MCM48-Ph ₂ /SPION.....	88
Figura 33. Imagens de HRTEM do nanocompósito MCM48-C8/SPION mostrando os planos (1) (400), (2) (311) e (3) (200).....	89
Figura 34. (a) Imagem HAADF do material MCM48-C8/SPION suportado em grid ultrathin carbon de lacey carbon. (b-d) Imagens de mapeamento elementar por análises EDS da amostra MCM48-C8/SPION. A distribuição dos elementos Si, O, C e Fe no material corresponde as cores (b) verde, (c) vermelho, (d) verde-azulado e (e) magenta. (f) Mapeamento EDS completo obtido por convolução dos mapeamentos elementares.....	90
Figura 35. Imagens de MET da (esquerda) MCM41 e (direita) da NPSiO ₂ . No detalhe são mostrados os histogramas de distribuição de tamanhos obtidos por DLS.....	91
Figura 36. Histogramas de distribuição de tamanhos obtidos por DLS para a) MCM41 e b) NPSiO ₂	91
Figura 37. Curvas de calibração diária de BTEX utilizadas para a construção das isotermas de adsorção em função da concentração de [B] benzeno, [T] tolueno, [E] etilbenzeno, e [X]	

xilenos: a) 17/04/2018, b) 29/04/2018, c) 03/05/2018, d) 04/05/2018, e) 11/05/2018, f) 19/05/2018.....	93
Figura 38. Percentagem de remoção de BTX de solução $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ em função do tempo, utilizando-se 30 mg de Sílica-C8/SPION.....	94
Figura 39. Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX dissolvidos em água medidos usando 1 mg de adsorvente, e correspondente curva de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: CB/SPION. Tempo de agitação: 5 min.....	96
Figura 40. Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX dissolvidos em água medidos usando 1 mg de adsorvente, e correspondente curva de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: Sílica-C8/SPION. Agitação: 5 min.	97
Figura 41. Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX dissolvidos em água medidos usando 1 mg de adsorvente, e correspondente curva de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: Sílica-Ph ₂ /SPION. Agitação: 5 min. ...	97
Figura 42. Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX em água medidos usando 1 mg de adsorvente, e correspondente curva de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: MCM48-C8/SPION. Agitação: 5 min.....	99
Figura 43. Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX em água medidos usando 1 mg de adsorvente, e correspondente curva de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: MCM48-C18/SPION. Agitação: 5 min. ...	99
Figura 42. Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX em água medidos usando 1 mg de adsorvente, e correspondente curva de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: NPSiO ₂ -C8/SPION. Agitação: 5 min.....	100
Figura 45 (Esquerda) Otimização de massa da MCM48-C8/SPION para adsorção e dessorção total de $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ de BTEX em 10 mL de água de posto de gasolina. (Direita) Test de recuperação do material adsorvente em até três ciclos.....	103
Figura 46 Comparação do adsorvente preparado MCM48-C8/SPION com a referência comercial Chromabond ® para extração e recuperação de $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ de BTEX em 10 mL de água de posto de gasolina. Massa de adsorvente: 30 mg. Solvente: 1 mL de Diclorometano.....	104

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos BTEX.....	24
Tabela 2. Concentrações Máximas Permitidas de BTEX em água ($\mu\text{g.L}^{-1}$) para consumo humano.....	29
Tabela 3. Comparação dos postulados dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	47
Tabela 4. Amostras sintetizadas ou comerciais tratadas com diferentes agentes organofuncionalizantes e decoradas com SPIONs utilizadas na dissertação.....	52
Tabela 5. Propriedades texturais dos materiais preparados a base de sílica.....	77
Tabela 6. Percentagens em massa de organossilanos presentes nas amostras dos materiais organofuncionalizados.....	81
Tabela 7. Capacidades de adsorção, constantes de equilíbrio de adsorção de BTEX e respectivos coeficientes de correlação obtidos por ajuste não linear usando os modelos de Langmuir e Freundlich para os materiais a base de sílica organofuncionalizada decorada com nanopartículas magnéticas.....	96
Tabela 8. Percentagens de remoção de BTEX por 100 mg de CB/SPION, a temperatura ambiente.....	97

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Analito: Substância química de interesse numa análise.

BET: Modelo matemático usado para determinar a área superficial de sólidos mesoporosos.

BTEX: Mistura de benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno

CTAB: Brometo de Hexadeciltrimetilamônio

CMC: Concentração micellar crítica

DLS: Dynamic Light Scattering – Dispersão dinâmica de luz

GC-MS: Cromatografia gasosas acoplada a espectrômetro de massas

HPLC: Cromatografia líquida de alta performance

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

SPION: Nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro

PAH: Mistura de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

SPE: “Solid Phase Extraction” - Extração em fase sólida

TG: Termogravimetria – medida da massa em função do tempo.

TEOS: Tetraetilortossilicato

UV-Vis: Faixa espectral do ultravioleta - visível

ppm: Partes por milhão

ppb: Partes por bilhão

vial: Frasco de vidro com tampa e septo.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

Sumario

1	Introdução	23
1.1	Mistura de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX).....	24
1.2	Métodos de remoção dos BTEX de corpos d'água.	27
1.3	Métodos de preparo de amostra de BTEX para análises confiáveis.	29
1.4	Nanopartículas de sílica mesoporosa ordenada: MCM-48.....	33
1.5	Sílica decorada com nanopartículas magnéticas	37
1.6	Nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas.....	38
1.7	Técnicas de caracterização	40
1.7.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	40
1.7.2	Difração de raios X (DRX)	41
1.7.3	Determinação de área superficial por Adsorção de Nitrogênio.....	43
1.7.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
1.7.5	Modelos para o Estudo da Adsorção na Interface Líquido-Sólido.....	47
2	Objetivos	50
3	Parte experimental	51
3.1	Preparação de nanopartículas de sílica com mesoporos irregulares	51
3.2	Preparação de sílica mesoporosa ordenada: MCM-41 e MCM-48	52
3.3	Preparação dos nanocompósitos magnéticos	52
3.4	Organofuncionalização dos nanocompósitos.....	53
3.5	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier.....	54
3.6	Difração de Raios X.....	54
3.7	Estudo das propriedades texturais por sorção de gás nitrogênio	54
3.8	Análise Termogravimétrica	55
3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura	55
3.10	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	56
3.11	Curvas de calibração de BTEX.....	56
3.12	Estudo das propriedades de adsorção: Isotermas	57
3.13	Extração em fase solida magnética de BTEX em amostra real.	58
4	Resultados e Discussão	60
4.1	Preparação de nanopartículas de sílica com mesoporos irregulares	62
4.2	Preparação de sílica mesoporosa ordenada: MCM-48 e MCM-41	63
4.3	Preparação dos nanocompósitos magnéticos.	65

4.4	Organofuncionalização dos nanocompósitos.	65
4.5	Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier	66
4.6	Difração de Raios X.....	69
4.7	Estudo das propriedades texturais por sorção de gás nitrogênio	75
4.8	Análise Termogravimétrica	81
4.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	85
4.10	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	86
4.11	Testes de adsorção	91
4.12	Extração em Fase Sólida Magnética de BTEX.....	102
5	Conclusões	105
6	Referências.....	106
	Anexos	117

1 Introdução

A contaminação ambiental é uma grande preocupação na atualidade, sendo considerado um dos grandes problemas do século 21. A poluição do ar (1), solo (2) e água (3,4) são uma ameaça iminente para a saúde pública. Assim, diversas conferências foram realizadas e tratados e protocolos (Conferência de Estocolmo 1972, Conferência do Rio de Janeiro 1992, Protocolo de Quioto 1997, Acordo de Paris 2015) foram assinados para criar políticas visando o controle e a regulamentação do nível máximo permitido de poluentes que podem ser liberados para o meio ambiente. A América Latina possui grandes empresas de mineração e de exploração e refino de petróleo, além de uma pujante atividade agrícola, de modo que a região não está fora deste contexto. De fato, nos diferentes países foram estabelecidas normas estabelecendo os valores máximos permitidos de poluentes nos resíduos industriais.

A poluição ambiental do ar, solo e água deve ser tratada como um todo. Quando um poluente é descartado no meio ambiente começam a ser transportados e espalhados na biosfera. Essa difusão é ajudada por fenômenos físicos, químicos e biológicos que acontecem em cada espaço ambiental. Os compostos contaminantes trafegam pela água, o ar e a terra prejudicando os organismos vivos nelas presentes.

Um grupo de contaminantes que seguem esse padrão de mobilidade são os Compostos Orgânicos Voláteis (COVs). A rápida evaporação faz com que estejam presentes na atmosfera e passem do ar para a água por meio de fenômenos como as chuvas. Assim, estão presentes em baixas concentrações na água da chuva e

voltam para o solo ou corpos d'água para finalmente percolar até os lençóis freáticos ou eventualmente voltar a evaporar, fechando assim o ciclo de transporte. Portanto, o uso e descarte daqueles compostos devem ser bem monitorados, e o nível de contaminação quantificados e monitorados adequadamente.

1.1 Mistura de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX)

Dentre os COVs existe um grupo de compostos que, pelo potencial tóxico que apresentam, estão demandando atenção nas áreas de remediação ambiental, biodegradação, e de análise química/monitoramento de suas concentrações no meio ambiente. Esses compostos são os BTEX, uma mistura dos compostos orgânicos aromáticos Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos. Apesar de serem compostos pouco polares, eles são miscíveis em baixas concentrações com a água contaminando-a e produzindo um significativo impacto ambiental devido a sua toxicidade. As propriedades físico-químicas estão listadas na **Tabela 1**. (5)(6)

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos BTEX.

Composto	Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	Solubilidade (mg.L ⁻¹) ^{25*}	Constante dielectrica ²⁰	Densidade (g.cm ⁻³) ²⁵	Log K _{ow}	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)
Benzeno	78,112	1790	2,28	0,8765	+2,13	80,08	5,53
Tolueno	92,139	526	2,38	0,8623	+2,69	110,60	-95,0
Etilbenzeno	106,165	169	2,41	0,8626	+2,76	136,2	-94,95
o-Xileno	106,165	178	2,3	0,8755	+3,0	144,4	-25,16
m-Xileno	106,165	161	2,3	0,8598	+3,0	139,1	-47,85
p-Xileno	106,165	162	2,3	0,8565	+3,0	138,3	13,3

*Solubilidade em água a 25 °C

Os BTEX geram uma crescente preocupação devido aos efeitos negativos para a saúde como câncer, danos ao fígado, rins e ao sistema nervoso. As formas como eles ingressam no meio ambiente são antropogênicas e decorrentes da

atividade humana. Abaixo são descritas as propriedades físicas de cada um deles, bem como as fontes comuns de contaminação e os problemas que eles produzem no organismo.

Benzeno: Líquido incolor de odor doce, volátil, inflamável. Fontes de emissão naturais: gases vulcânicos e incêndios florestais. Fontes artificiais: petróleo, gasolina, fumaça do cigarro, indústria do plástico, resinas poliméricas, náilon, borracha, pintura e pesticidas. Classificado como cancerígeno, pode causar leucemia e dano potencial para o sistema imunológico, hematológico e nervoso. (7)

Tolueno: Líquido claro, incolor, de odor relativamente forte. Naturalmente encontrado no petróleo bruto e nas árvores (bálsamo) de tolu. Na indústria, o tolueno é um subproduto da produção da gasolina, de outros combustíveis e também da produção de coque a partir do carvão. O tolueno é usado na formulação de tintas e removedores de tintas, em adesivos, na borracha e na indústria de couro. Não é considerado cancerígeno, mas afeta o coração, vasos sanguíneos e o sistema nervoso. (8)

Etilbenzeno: Líquido incolor, inflamável e com cheiro de gasolina. Aparece naturalmente no alcatrão de carvão e de petróleo. Também está presente em tintas, inseticidas e pinturas. O etilbenzeno é usado como matéria-prima para a fabricação de estirenos e solventes. Por enquanto não é considerado cancerígeno, porém representa risco para fetos e o sistema nervoso. (9)

Xilenos: Líquido incolor e de odor doce formado pela mistura dos isômeros o-xileno, m-xileno e p-xileno presente no petróleo e no alcatrão de carvão. Na indústria, o xileno é usado na produção de tintas, borrachas e couro. Também é usado como removedor de tintas e vernizes. Além disso, a gasolina e combustíveis

de avião contém xilenos. Não é considerado cancerígeno, mas causa danos ao fígado, rins, sistema nervoso e transtornos ao crescimento do feto. (10)

São diversas as fontes de emissão dos BTEX, mas em termos de quantidade a gasolina é a principal. Segundo um estudo sobre a gasolina realizado pelo estado da Califórnia nos Estados Unidos, 18% em massa deste combustível é constituído de BTEX, e as percentagens de cada composto são mostradas na **Figura 1**. (11) Como consequência de problemas práticos no transporte, manipulação e armazenagem deste combustível se gera uma contaminação direta por BTEX. O problema é maior ainda quando a gasolina, comumente transportada por caminhões-tanques, chega nas indústrias e postos de gasolina dos centros urbanos. Para sua distribuição, ela é armazenada em tanques de aço carbono e ficam abaixo do solo.(12) Problemas como vazamentos nesses tanques seguido de percolação ou infiltração levam a gasolina até os lençóis freáticos contaminando-os. A evaporação ou derramamentos também provocam contaminação severa do ar por BTEX o qual pode retornar por meio das chuvas aos oceanos, rios, lagos ou corpos d'água.

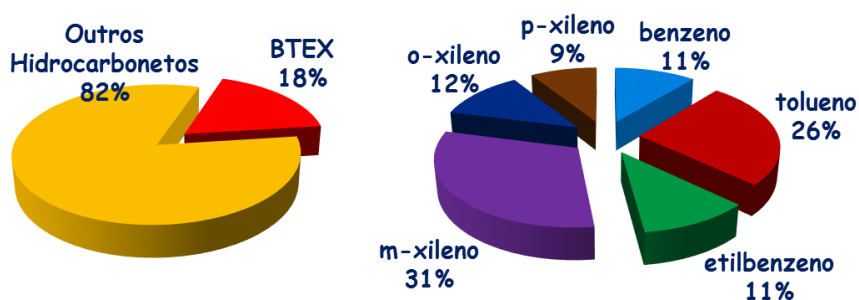


Figura 1. (Esquerda) Percentagem em massa de BTEX na gasolina. (Direita) Percentagem em massa de cada componente na gasolina. Adaptado da referência (11)

1.2 Métodos de remoção dos BTEX de corpos d'água.

Diversas estratégias são utilizadas para a remediação ambiental de BTEX em água.

A biodegradação é baseada na aplicação de microrganismos que usam os poluentes como fonte de energia e os transformam em dióxido de carbono, metano e água. Um trabalho recente mostra que a bactéria *Rhodococcus* sp. ZJUT312 degrada eficientemente todos os BTEX, tendo sido reportada a velocidade de degradação de $0,117 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para o-xileno, a maior até o momento.(13)

A fotodegradação por radiação UV, visível ou infravermelha promovendo a oxidação ou hidrólise dos contaminantes é outra alternativa interessante. Por exemplo, TiO_2/ZnO dopado com N promove a redução dos BTEX em até 80% quando irradiados com luz na região do UV-Vis. (14) Nanorods de ZnO provocaram a fotodegradação de mais de 80% dos BTEX usando luz visível. (15)

A degradação química, que inclui os processos de oxidação avançada, também pode ser usada para remover eficientemente BTEX de corpos d'água. Um processo eficiente capaz de remover até 88% de BTEX de amostras reais foi descrito usando mistura de $\text{CaO}_2/\text{Fe(II)}$. (16) Um outro exemplo mostra que usando um sistema aquoso de peróxido de hidrogênio (5,8 mM) com pH 3,0 e radiação UV pode-se remover mais do 90% daqueles contaminantes. (17)

Outra alternativa eficiente está baseada no uso de materiais adsorventes como carvão, zeólitas e sílicas mesoporosas puras e modificadas que tem a capacidade de capturar e reter os compostos contaminantes na superfície. Para adsorver BTEX presente em solução aquosa existem artigos na literatura descrevendo as capacidades de adsorção de materiais comerciais como carvão

ativo granulado (carvão F400, Calgon Co., China) na faixa de 217 a 301,4 mg.g⁻¹ para água contendo 200 mg.L⁻¹ de BTEX. Nesse mesmo trabalho foi publicado que nanotubos de carvão modificado com NaOCl apresentaram capacidade de remoção na faixa de 247 a 413 mg.g⁻¹ para água contendo 200 mg.L⁻¹ de BTEX. (18) As zeólitas também tem alta capacidade de adsorção. Por exemplo, o material SMZ-100 (zeólita funcionalizada com hexadeciltrimetil amônio) possui capacidade de adsorção na faixa de 150 a 164 mg.g⁻¹.(19) Materiais baseados em sílica são outra alternativa interessante com capacidade de remoção e recuperação de até 100% de BTEX.(20) E, mais recentemente, foi demonstrado que os “Metal Organic Frameworks” como o MOF UiO-66 também apresentam alta capacidade de adsorção e remoção. (21)

Os atuais materiais e processos de remediação ambiental descritos ainda apresentam limitações. A biodegradação é uma técnica ambientalmente aceitável mas demoradas, precisando de longos tempos de aplicação para serem efetivos. Por exemplo, na referência (13) foi reportado uma velocidade de biodegradação de o-xileno de 12 ppm por hora. Além disso, este procedimento não consegue remover completamente os BTEX. (22,23) Por outro lado, a degradação por métodos químicos demanda grandes quantidades de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), que envolve o transporte e a manufatura deste reagente tornando-o um processo relativamente caro e sofisticado. (17) Outra desvantagem está associada as cinéticas lentas de oxidação dos BTEX por este método. (24,25). Os adsorventes têm a vantagem de fácil manipulação e alta eficiência de remoção. Mas os adsorventes comuns como carvão ativo granular, zeólitas ou sílica tem desvantagens como baixa eficiência de dessorção, baixa seletividade e tempos de

adsorção relativamente longos (26–28) quando se trata de aplicação em métodos de análise, como discutido abaixo.

1.3 Métodos de preparo de amostra de BTEX para análises confiáveis.

Assim como a remoção dos BTEX, o monitoramento e controle desses poluentes nos corpos d'água é de suma importância. É necessário realizar uma preparação adequada das amostras para análise a fim de avaliar corretamente se suas concentrações seguem as normas de qualidade da água.

As concentrações máximas permitidas de BTEX em água potável são definidas pela Organização Mundial da Saúde (WHO – World Health Organization), (29) enquanto que a qualidade da água no Brasil é regulamentada pela Portaria N° 2914 (de 12 de Dezembro de 2011) do Ministério da Saúde. Os valores máximos permitidos de BTEX de acordo com ambas organizações estão listados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Concentrações Máximas Permitidas de BTEX em água ($\mu\text{g.L}^{-1}$) para consumo humano.

Composto	WHO (2017)	Brasil (2011)
Benzeno	10	5
Tolueno	700	170
Etilbenzeno	300	200
Xilenos	500	300

Tendo-se em vista o surgimento de legislações cada vez mais rigorosas impondo limites cada vez menores de substâncias contaminantes, o pré-tratamento das amostras é fundamental para obter sensibilidade e precisão nas análises. Devido ao fato dos BTEX serem encontrados em diversas matrizes, o monitoramento desses contaminantes é relativamente complicado. Por exemplo, podem ser realizados usando HS-GC ou HPLC mas geralmente as linhas bases não

são estáveis, e os cromatogramas apresentam muito ruído e invariavelmente alguns picos aparecem superpostos com picos de outros contaminantes. Para resolver ou minimizar esse tipo de problemas são usados métodos de filtração, extração líquido-líquido, extração em fase sólida (SPE – sigla em inglês) e micro-extração em fase sólida (SPME – sigla em inglês). Esses métodos melhoram a qualidade dos resultados, mas no caso da filtração e extração líquido-líquido são utilizados grandes quantidades de solventes, e geralmente os resultados apresentam baixa reprodutibilidade. Geralmente, precisam de longos períodos de tempo para sua realização, além de existirem perdas durante a manipulação e geração de grandes quantidades de resíduos. Os métodos SPE e SPME podem ser usados para resolver as dificuldades encontradas no pré-tratamento e adicionam vantagens como fácil uso, automação do processo, alto fator de pré-concentração, possibilidade de reutilização do adsorvente e alta seletividade. Mas, no caso do SPE, o procedimento continua sendo tedioso, complexo e demorado. (30,31) No caso do método SPME, o curto tempo de vida das fibras, o preço do acessório e a baixa eficiência para compostos muito volátil são limitações importantes. (32–34).

A necessidade atual por melhorar o método SPE exige a proposta de novos materiais que adsorvam e dessorvam rápida e totalmente os BTEX. Reduzir o tempo de adsorção exige aumentar a área de contato do adsorvente com os analitos. Um dos modos de solucionar esse problema é agitar e dispersar o material no volume de amostra. O mesmo acontece para a dessorção, onde o material deve ser agitado com um solvente adequado para extrair os analitos. Assim, o método SPE tradicional poderia ser melhorado ao se passar de um processo estático para um dinâmico. Durante muito tempo se usou, em modo “estático”, sílica mesoporosa amorfa funcionalizada para a extração de ions metálicos, matéria orgânica

dissolvida, compostos aromáticos, além de fibras para micro-extração em fase sólida. (35–38) Considerando-se um estudo voltado para extração de BTEX em coluna, a sílica funcionalizada com octadecilssilano (C18) apresentou os melhores resultados de adsorção e recuperação para amostras de água de rio, quando comparado com o mesmo material funcionalizado com octilssilano e fenilssilano. (31) Os resultados obtidos tanto pelo método SPE quanto por micro-extração sempre foram de alta confiabilidade. Mas, para tornar o SPE um processo dinâmico, sílicas com diferentes morfologias e características devem ser desenvolvidas e testadas.

Na busca de adsorventes mais seletivos, inertes, reutilizáveis e de grande área superficial destaca-se a sílica mesoporosa funcionalizada, principalmente pela possibilidade de se ajustar suas propriedades de interação com diferentes tipos de poluentes/analitos. Sang-Hyoun Kim e colaboradores (39) relataram o desenvolvimento de nanopartículas de sílica MCM-41 funcionalizadas com grupos octil ou surfactantes visando a remoção de BTEX de corpos d'água. Tais materiais foram capazes de apresentar alta eficiência na remoção de BTEX de meio aquoso, com constante de velocidade de adsorção superior à do carvão ativado. De fato, os valores obtidos para a sílica foram mais de vinte vezes superiores aos encontrados para o carvão (0,907 g/mmol.min comparada com 0,043 g/mol.min do carvão ativado). Além disso, a sílica funcionalizada apresentou propriedades de recuperação superiores a 94% para o p-xileno. (40) Os mesmos autores sintetizaram sílica MCM-41 em forma de grânulos, funcionalizada com octilssilano, que aumentou a condutividade hidráulica de $1,7 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ para $0,16 \text{ cm.s}^{-1}$, melhorando a aplicabilidade (adsorção contínua) e as possibilidades de reutilização do material.

Com o intuito de aumentar a velocidade de adsorção e facilitar a remoção do material adsorvente do meio líquido, propriedades magnéticas foram incorporadas (**Figura 2**) decorando-se as partículas ou gerando-se estruturas do tipo core@shell com materiais magnéticos. Assim, o SPE pode ser transformado num método dinâmico de extração em fase sólida magnética ao se utilizar a separação magnética como meio de se obter soluções concentradas dos analitos das amostras (mSPE - sigla em inglês). Assim foi preparada uma zeólita ZSM-5 decorada com nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com capacidade de adsorver benzeno em 11 min e extrair em 0,5 minutos de 1 a 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de tolueno, etilbenzeno e o-xileno; e de 10 a 75 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de m,p-xileno dissolvidos em água. (41) Dois trabalhos reportaram o uso de sílica em análise por extração em fase sólida magnética de BTEX. O primeiro, baseado em materiais do tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-C18}$, apresentou capacidade de adsorção de 100% de xilenos e de etilbenzeno, 70-80% de tolueno e 20-30% de benzeno. (42) Por outro lado, o segundo material reportado baseado em nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDMS}$ (PDMS: polidimetilssiloxano), mostrou que 100 mg do adsorvente tem capacidade linear de remoção em 15 min, e de recuperação em 1 minuto, de todos os compostos BTEX na faixa de 0,05 a 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$. (20)

Com a finalidade de tornar o mSPE um método muito mais eficiente pode-se buscar diminuir ainda mais esses tempos de extração. Nesse sentido, os nanocompósitos magnéticos usando sílica MCM-48 funcionalizada são uma alternativa viável pelas seguintes características: maior área superficial ($>1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), poros ordenados com arranjo cúbico 3D que permite fácil acesso dos analitos até os sítios ativos, maior contato das cadeias dos agentes funcionalizantes com os

BTEX, alta capacidade de adsorção, forte interação magnética e fácil recuperação dos analitos.

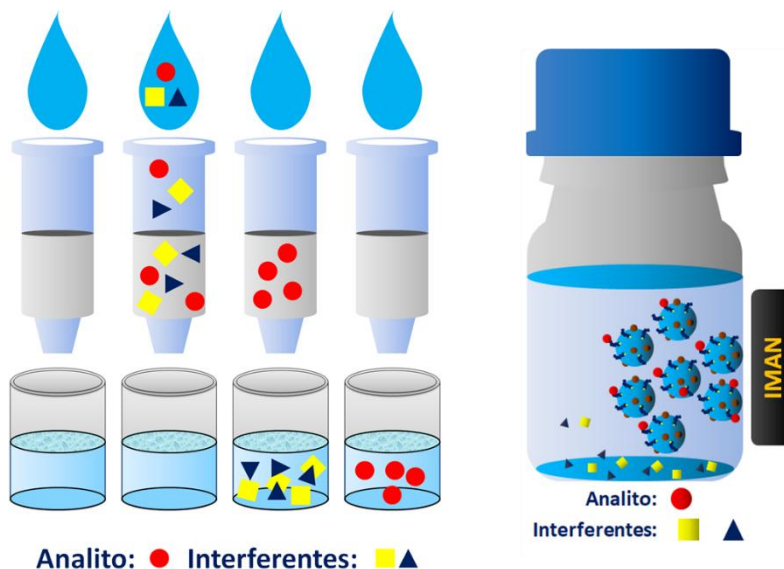


Figura 2. Comparativo entre os métodos de (Esquerda) Extração em Fase Sólida e (Direita) Extração em Fase Sólida Magnética. No primeiro caso o material se encontra imobilizado numa coluna enquanto que no segundo o material é disperso no líquido e removido com um ímã.

1.4 Nanopartículas de sílica mesoporosa ordenada: MCM-48

A sílica MCM-48 pertence à família das sílicas mesoporosas ordenadas. As nanopartículas de sílica com poros ordenados são materiais com tamanhos de partículas igual ou menores que 100 nm e com tamanho de poros compreendido na faixa de 2 nm a 50 nm. (43–45) A família mais representativa desses materiais são os materiais denominados M41S os quais apresentam poros com diferentes arranjos (**Figura 3**). Essa série de materiais foram sintetizada pela primeira vez em 1992 pela Mobil Oil Corporation e cada um deles tem um arranjo de poros diferente. O MCM-41 tem arranjo hexagonal (grupo espacial $p6mm$), o MCM-48 tem arranjo cúbico (grupo espacial $la3d$) e o MCM50 tem estrutura lamelar (grupo espacial $p2$). Essas estruturas porosas conferem a esses materiais grande área superficial ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$),

volume de poros relativamente grande e morfologias diferentes, propriedades importantes para a aplicação desses materiais como adsorventes, catalisadores, sensores e transportadores de fármacos. Dentre esses três materiais, a MCM-48 oferece maior acessibilidade dos analitos até os sítios ativos pois possui poros interconectados.

Existem outras sílicas com meso-estruturas de arranjo 3D ou poros interconectados tais como a SBA-n, FDU-n, KIT-n, e MAS-n. Mas, as sínteses devem ser realizadas em condições severas e de difícil execução. No caso da SBA, as sínteses são feitas em condições extremamente ácidas ($\text{pH} < 1$) e com temperaturas perto da ebulição da água ($80\text{ }^\circ\text{C}$). (46) O FDU também é preparado em condições muito ácidas, usa reagentes orgânicos (benzeno) e precisa de tempos longos de reação (2 dias de evaporação). (47) Apesar do método de preparação do material KIT usar condições ácidas mais suaves (5% m/m), precisa de um controle de temperatura ($35\text{ }^\circ\text{C}$) mais preciso, e ainda é necessário uma etapa de tratamento hidrotermal final de 24 h, a $100\text{ }^\circ\text{C}$. (48) As sínteses de materiais mais sofisticados como o MAS requerem um surfactante especial (C_{14}GluA – sintetizado a partir de ácido glutâmico) e condições muito bem controladas, envolvendo temperatura ($60\text{ }^\circ\text{C}$) e agitação constante durante dois dias. (49)

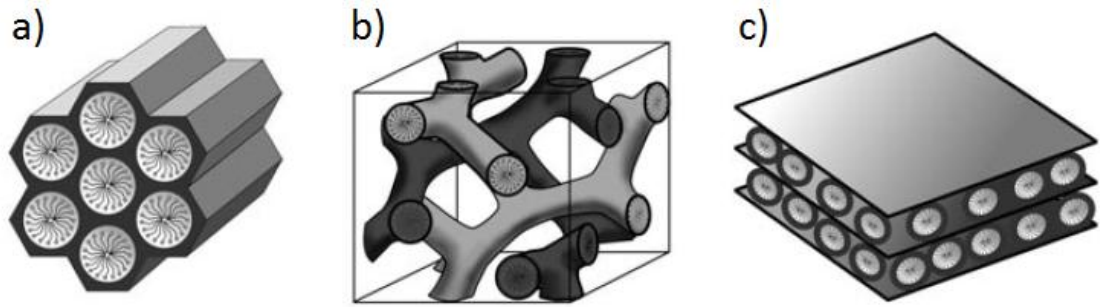
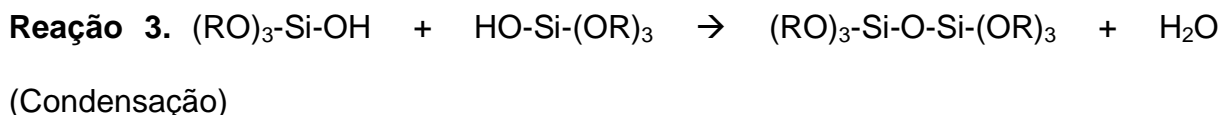
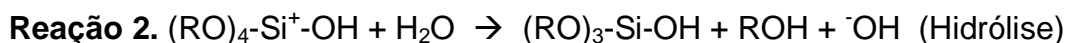
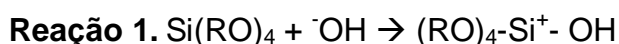


Figura 3. Esquemas mostrando a estrutura da família de materiais MC41 com poros: a) hexagonais (p6mm), b) cúbicos (Ia3d), c) e estrutura lamelar (p2). Adaptado da referência (50).

A preparação da MCM-48 sempre foi considerada um desafio por ter uma estrutura complexa do tipo “giróide” com ordenamento 3D. Conseguir canais porosos bem definidos com estabilidade mecânica e térmica deste material fazem parte das dificuldades encontradas na síntese. Como consequência estudos com MCM-48 representam apenas cerca de 10% do total de artigos sobre sílicas mesoporosas. A primeira síntese foi reportada numa patente americana usando o surfactante cloreto de cetiltrimetilamônio (CTMA – sigla em inglês), o precursor TEOS e um banho de vapor a 100 °C por dois dias, (51) levando à formação de grânulos micrométricos amorfos. Quase uma década depois, a MCM-48 foi preparada pela primeira vez a temperatura ambiente usando o precursor metassilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e o surfactante Gemini $\text{C}_{12-2-12}$ resultando em partículas de tamanho micrométrico mas amorfos. (52) Atualmente essas dificuldades foram superadas. De fato, existem métodos de preparação de MCM-48 a temperatura ambiente, em apenas 1 min de reação, e usando reagentes comuns tais como TEOS, CTAB, Pluronic, hidróxido de amônio e etanol e água (53,54). Os resultados são totalmente reprodutíveis, gerando partículas esféricas com poros bem definidos.

As nanopartículas de sílica mesoporosa ordenada (MCM-48) são preparadas pelo uso de dois métodos em conjunto, ou seja, o método do template e o método de Stöber. O método do template se baseia na preparação de uma estrutura molde usando um surfactante catiônico e um copolímero, sobre a qual é depositada sílica de modo a gerar as nanoestruturas desejadas. De fato, surfactantes catiônicos tem a capacidade de formar micelas que se organizam adotando diferentes morfologias em função da concentração. Por outro lado, o copolímero tem a função de direcionar o crescimento e estabilizar as nanoestruturas de sílica.

Depois de preparar o template, o método de Stöber modificado é usado para depositar sílica sobre a estrutura micelar. Em geral, o precursor TEOS é adicionado em meio básico de hidróxido de amônio, etanol e água, de modo a acelerar a reação de hidrólise do silano pelos íons hidroxila em solução (**Reação 1, Reação 2**). Assim, duas moléculas hidrolisadas de TEOS reagem e produzem uma ponte μ -oxo após eliminação de uma molécula de água num processo de condensação (**Reação 3**). As proporções de TEOS e de hidróxido de amônio são parâmetros que controlam o tamanho e a morfologia das nanopartículas geradas pelo método de Stöber (55), sendo a nanoestrutura tridimensional definida pela estrutura micelar. Logo, a remoção do material orgânico da estrutura micelar, por calcinação ou extração com solvente, libera os canais levando a formação de materiais porosos.



Onde R: $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

1.5 Sílica decorada com nanopartículas magnéticas

Materiais nanoestruturados porosos podem ser utilizados como adsorventes para remoção de impurezas que conferem cor ou odor indesejados a líquidos como a água. Todavia, considerando-se os grandes volumes envolvidos nesses casos, sua separação/remoção pode ser dificultada pela grande perda de carga no filtro, ou o longo tempo necessário para sua decantação. Assim, a possibilidade de se aumentar a velocidade de sedimentação e separação usando um campo magnético

pode trazer vantagens competitivas interessantes. De fato, propriedades magnéticas podem ser conferidas a materiais decorando-se com nanopartículas magnéticas, tornando possível a rápida e eficiente remoção desses materiais simplesmente usando um ímã, assim melhorando sua funcionalidade e potencial de aplicação como adsorventes (56,57). Assim, torna-se possível realizar a adsorção e separação das impurezas em processos em batelada, ou contínua, evitando-se o uso de colunas, ou camadas empacotadas, que tendem a diminuir significativamente a vazão.

1.6 Nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas

A funcionalização da superfície da sílica mesoporosa com compostos orgânicos pode melhorar a seletividade e sensibilidade frente aos analitos. Comumente hidrocarbonetos de cadeia linear e anéis benzênicos são usados como agentes funcionalizantes. Assim, dependendo do tamanho da cadeia pode-se ter interações hidrofóbicas fracas ou fortes por forças de Van der Waals, enquanto que anéis benzênicos ou grupos aromáticos tende a aumentar o grau de interação pela nuvem π mais polarizável. Além disso, é possível inserir grupos polares ou eletricamente carregados, e/ou grupos coordenantes, e/ou até mesmo ancorar biomoléculas na superfície por meio de reações de acoplamento.

A sílica apresenta na superfície grupos silanóis (Si-OH) que podem ser utilizados para a ligação de moléculas com diversos tipos de agentes funcionalizantes, particularmente com organossilanos, levando a formação de ligações Si-O-Si muito estáveis (**Figura 4**). Nesta dissertação, diferentes tipos de sílica foram funcionalizados com octadecilssilano (C₁₈), octilssilano e difenilssilano

para melhorar a afinidade e capacidade de adsorção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) dissolvidos em água. O uso de sílica MCM-48 decorada com nanopartículas magnéticas e funcionalizadas com os organossilanos mencionados acima ainda não foi reportado na literatura. Este material tem grande área superficial e arranjo de poros 3D o qual facilita o acesso dos analitos aos sítios de adsorção, aumentando a cinética de adsorção e de dessorção.

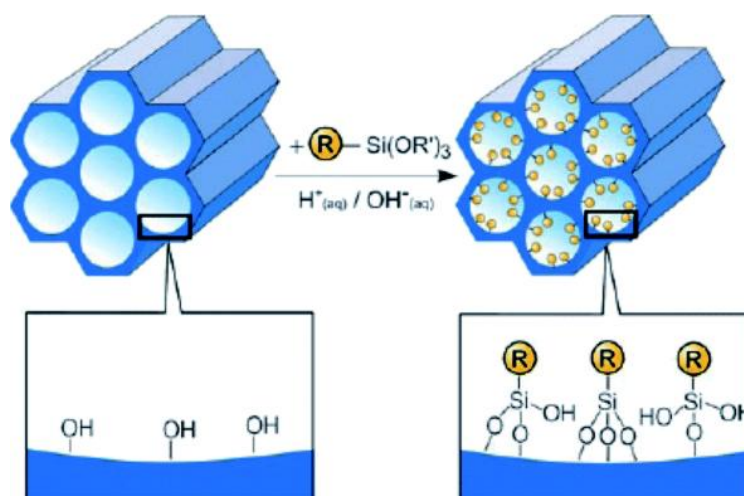


Figura 4. Esquema mostrando a superfície de uma sílica mesoporosa ordenada antes e depois da reação de funcionalização com organossilanos. Adaptado da referência (58)

1.7 Técnicas de caracterização

1.7.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é baseada na interação da radiação infravermelha com os compostos e materiais provocando transições envolvendo estados vibracionais e rotacionais. O espectro típico é um gráfico de absorção de radiação infravermelha em função do número de onda.

Um dos métodos de preparação de amostras mais usado para análise de sólidos por FTIR baseia-se na preparação de pastilhas de KBr. Os sais de haleto são muito usados pela propriedade de fluxo a frio, ou seja sob pressão suficientemente grande formam sólidos transparentes e/ou translúcidos como vidro. As pastilhas são preparadas com cerca de 1 mg de amostra geralmente dispersas em 100 mg de KBr seco. As misturas são homogeneizadas num almofariz, colocada numa prensa e compactadas aplicando-se de 10000 até 15000 libras por polegada quadrada de pressão, durante tempo suficiente para se obter discos transparentes. Durante o processo, um sistema de vácuo ajuda a remover ar do empastilhador assim evitando a absorção de humidade pela amostra. A pastilha contendo a amostra é colocada no instrumento e, geralmente, os espectros são registrados na faixa de número de onda de cerca de 400 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} . (59)

Os espectros infravermelhos são analisados em duas faixas. A primeira faixa, de 1250 cm^{-1} até 3600 cm^{-1} , contém informação dos grupos funcionais presentes no material. A segunda faixa, de 600 cm^{-1} até 1250 cm^{-1} , chamada de região de impressão digital, contém os picos característicos de um dado material. Pequenas mudanças na estrutura ou composição do material produzem variações na forma e

distribuição de bandas nesta região. Portanto, se dois materiais apresentarem espectros idênticos na região de impressão digital isso implica que devem se tratar de amostras do mesmo material. (59)

A **Figura 5** mostra o espectro infravermelho característico da sílica mesoporosa MCM-48 onde podem ser observados as bandas de absorção referentes a algumas transições vibracionais da sílica. Na seção de discussão é feito uma análise detalhada das bandas do espectro infravermelho.

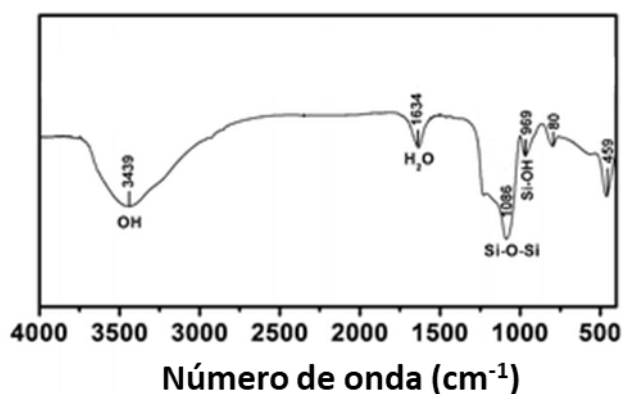


Figura 5. Espectro de infravermelho da sílica MCM-48. Adaptado da referência (60).

1.7.2 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica muito poderosa para a determinação de estruturas de materiais cristalinos, pois estruturas atômicas ordenadas apresentam padrões de repetição que difratam a radiação obedecendo a equação de Bragg (**Eq.1**).

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad \text{Eq. 1}$$

As distâncias interatômicas nos cristais são comparáveis com o comprimento de onda dos raios X, onde os elétrons ligados aos átomos funcionam como grade de difração. Os raios X são gerados pelas transições eletrônicas nos átomos do elemento metálico que constitui o alvo. Por exemplo, a transição $K\alpha$ em átomos de cobre produz raios X com comprimento de onda igual a 0,15418 nm, que geram padrões característicos quando difratados pelos planos atômicos de materiais cristalinos. Portanto, a difração de raios X ajuda a determinar o arranjo atômico dos materiais monocristalinos e policristalinos, e também pode ser usado para análise de estruturas moleculares. (61)

A técnica de difração de raios X tem como princípio a lei de Bragg (**Eq.1**), onde λ é o comprimento de onda do raio X, d é a distância entre dois planos hkl e θ é o ângulo de Bragg. (61)

Os materiais porosos também apresentam padrão de difração devido ao arranjo e periodicidade das estruturas porosas. Normalmente, os raios X são difratados pelos planos atômicos que tem distâncias em angstroms e os padrões de difração geralmente compreendem valores de 2θ na faixa de 10° a 70° . Porém, os materiais com mesoporos ordenados tem periodicidade com distâncias em nanômetros de modo que os picos de difração desse tipo de materiais aparecem na faixa de 2θ de $0,6^\circ$ a 7° . (61)

A sílica mesoporosa ordenada difrata os raios X e apresenta um padrão de difração característico dependente do arranjo dos poros. A **Figura 6** mostra os padrões de difração característicos da sílica mesoporosa MCM-41 e MCM-48, que apresentam picos na faixa de 2° a 6° . A intensidade dos picos depende da regularidade, da periodicidade da meso-estrutura a longas distâncias, e da

densidade eletrônica das paredes dos poros. Geralmente, os picos mais intensos são atribuídos e usados para calcular a distância entre os canais porosos adjacentes.

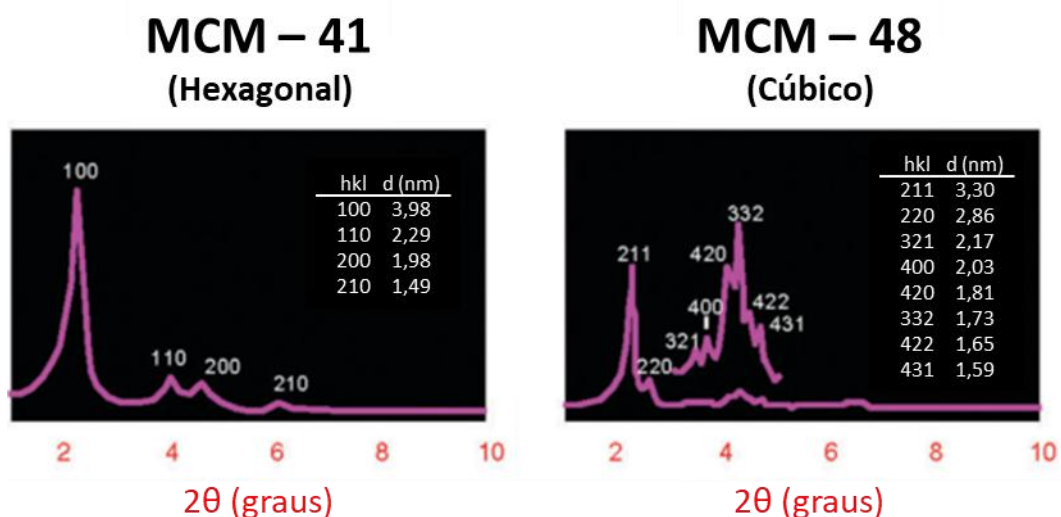


Figura 6. Difratogramas de raios X de baixo ângulo dos materiais nano-estruturados MCM-41 e MCM-48. Adaptado da referência (62)

1.7.3 Determinação de área superficial por Adsorção de Nitrogênio

Um dos parâmetros mais relevantes de materiais mesoporosos é a sua grande área superficial. Os sítios ativos na superfície dos materiais porosos podem adsorver moléculas de nitrogênio pelas forças de Van der Waals. Esse fenômeno chamado de fisissorção é caracterizado pela ligação relativamente fraca de espécies moleculares, que se encontram em equilíbrio com as espécies livres em solução ou no estado gasoso. Assim, curvas da quantidade adsorvida por massa de adsorvente em função da concentração inicial de moléculas denominadas isotermas de adsorção podem ser geradas. Estas contêm informações sobre as propriedades morfológicas dos materiais (área superficial, distribuição de tamanho de poros e volume de poros) bem como da afinidade e capacidade de adsorção dos materiais

porosos. Uma isoterma de adsorção é obtida monitorando-se o volume adsorvido de nitrogênio em função de sua pressão relativa. O processo é realizado a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para assegurar unicamente interações por forças de Van der Waals.

Existem seis padrões típicos de isotermas de adsorção segundo a classificação da IUPAC (**Figura 7a**). (63) O do tipo I é caracterizado pela saturação rápida dos sítios ativos a baixas pressões relativas, comportamento típico de materiais microporosos. As isotermas dos tipos II e III são características de poros irregulares, enquanto as isotermas de tipo IV e V são observados em materiais mesoporosos onde ocorre a adsorção de multicamadas e a condensação capilar. As isotermas do tipo VI são características de processos de adsorção de multicamadas em etapas sobre a superfície de materiais não porosos. [8]

Por outro lado, as curvas de histerese são classificadas em quatro tipos (**Figura 7b**). (63) A curva do tipo H_I mostra duas curvas paralelas na faixa de condensação capilar que é característica de materiais mesoporosos com distribuição homogênea de tamanho de poros. A curva do tipo H_{II} apresenta perfil triangular e são observados no caso de materiais com poros com morfologia do tipo garrafa. A curva do tipo H_{III} é atribuída a partículas com morfologia similar a lâminas ou folhas, com poros em forma de fenda. A curva do tipo H_{IV} apresenta um rápido incremento a baixas pressões relativas, e na região de condensação capilar aparecem duas curvas paralelas, comportamento típico de materiais com poros em forma de fendas estreitas. (61)

Existem diferentes modelos matemáticos para se calcular e caracterizar os tipos de poros dos materiais. O modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda) considera que

os poros são cilíndricos e é de longe o mais usado para calcular a distribuição de tamanhos de poros, e para comparar os tamanhos de poros de materiais mesoporosos com a mesma estrutura. A caracterização dos poros é possível devido ao fenômeno de condensação capilar, ou seja, a conversão de gás em líquido dentro dos poros em uma faixa definida de pressão de nitrogênio gasoso. Esse processo aparece na isoterma de adsorção na forma de uma curva de histerese, e os dados nessa região contém informações sobre o volume e o tamanho de poros do material. Um valor mais real do tamanho de poros pode ser calculado usando a região correspondente a etapa de adsorção da curva de histerese, que representa o preenchimento lento dos poros, enquanto que a etapa de dessorção corresponde ao esvaziamento rápido dos poros. (61)

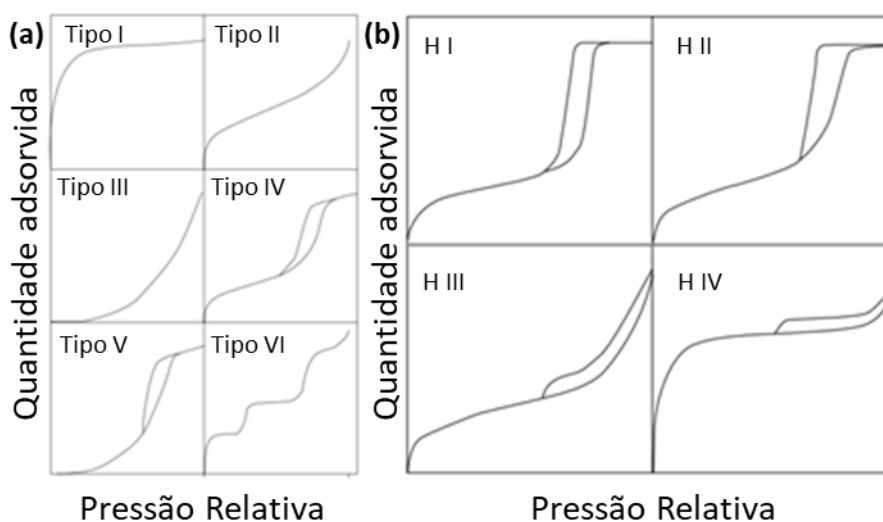


Figura 7. Esquema mostrando os tipos e classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC. Adaptado da referência (61)

1.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Técnicas de microscopia de alta resolução são fundamentais para a caracterização morfológica de materiais, especialmente nanomateriais. Há duas

técnicas básicas de microscopia baseada no uso de feixe de elétrons para visualização, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET), duas ferramentas indispensáveis para a caracterização de materiais incluindo materiais mesoporosos. De fato, é uma ferramenta fundamental para revelar a forma e o tamanho das partículas e dos poros.

O MEV pode usar um feixe de elétrons produzido por uma das três fontes conhecidas: tungstênio (W), hexaboreto de lantânio (LaB_6), ou um canhão de emissão de campo (FEG). O feixe de elétrons atinge a amostra e varre a área selecionada. A interação elétron-amostra produz elétrons secundários provenientes da superfície do material, que são detectados e processados para produzir imagens com informações topológicas das amostras. Alguns fatores que limitam a resolução são a aberração, tamanho do spot e a voltagem de aceleração dos elétrons. Além disso, no caso de materiais isolantes, geralmente, é necessário recobrir a superfície com materiais condutores como ouro ou carbono para melhorar a condutividade elétrica do material e evitar o acúmulo de carga elétrica, assim possibilitando a captura de imagens com melhores resoluções. (64)

Um esquema mostrando as principais partes internas e o funcionamento básico de um microscópio eletrônico de varredura é apresentado na **Figura 8**, onde é claramente mostrada a fonte do feixe de elétrons e o caminho que este segue até produzir a imagem na tela.

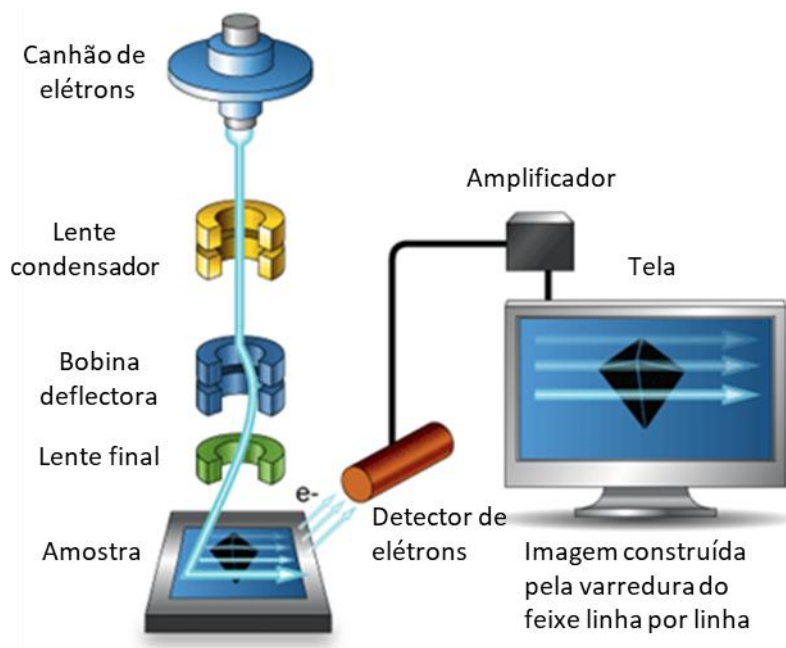
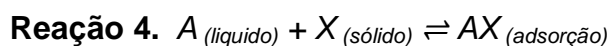


Figura 8. Esquema mostrando as principais partes de um microscópio eletrônico de varredura: o feixe de elétrons, as lentes eletromagnéticas, a amostra e a varredura pelo feixe, o detector, o amplificador e a tela. Adaptado da referência (64)

1.7.5 Modelos para o Estudo da Adsorção na Interface Líquido-Sólido

O fenômeno de adsorção ocorre pela interação física ou química entre substâncias em solução (ou na fase gasosa) com os sítios ativos presentes na superfície dos sólidos. A substância adsorvida é denominada adsorbato e a fase que adsorve é o adsorvente. Este processo acontece até que seja atingido o equilíbrio de adsorção e dessorção como mostrado na **Reação 4**. Como resultado uma parte dos sítios ativos da superfície do sólido será ocupada pelo adsorbato enquanto o restante permanecerá vazio. Assim, o grau de adsorção Q é definido pela **Eq. 2**.



$$Q = \text{massa de adsorbato (mg)} / \text{massa de adsorvente (g)} \quad \text{Eq. 2}$$

A avaliação da capacidade de adsorção e a afinidade adsorbato-adsorvente pode ser realizada baseando-se em dois modelos de isotermas (Langmuir e Freundlich) que explicam adequadamente as características de interação dos materiais adsorventes. (ver **Tabela 3**)

Tabela 3. Comparação dos postulados dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Langmuir	Freundlich
Modelo teórico	Modelo experimental
Superfície uniforme	Superfície rugosa
Formação de monocamada	Formação de multicamadas
Moléculas de adsorbato não interagem entre si	Interação entre moléculas de adsorbato.
Equilíbrio entre moléculas adsorvidas e livres.	Equilíbrio entre moléculas adsorvidas e livres.
$Q = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$Q = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$

Onde:

Q: Capacidade de adsorção = massa adsorbato (mg)/massa adsorvente(g).

Q_{max} : Capacidade de adsorção máxima ($mg.g^{-1}$).

K_L : Afinidade do adsorbato pelo adsorvente. ($L.mg^{-1}$)

C_e : Concentração no equilíbrio. ($mg.L^{-1}$).

K_F : Capacidade de adsorção. ($mg.g^{-1}$).

n: Intensidade de adsorção

A mistura de BTEX em água se comporta como adsorbato enquanto que os diferentes nanocompósitos preparados são os adsorventes. Ao plotar a concentração de BTEX no equilíbrio em função da capacidade de adsorção, à temperatura constante, teremos uma isoterma de adsorção, a qual pode seguir o modelo de Langmuir ou Freundlich, dependendo das condições de interação na interface sólido/solução. Isto permitirá caracterizar quantitativamente os parâmetros do adsorvente.

2 Objetivos

Preparação, caracterização morfológica e avaliação das capacidades de adsorção de BTEX em águas contaminadas, de materiais adsorventes baseados em sílica mesoporosa amorfa, nanoesferas de sílica mesoporosas e esferas mesoporosas ordenadas do tipo MCM-48 e MCM-41 funcionalizadas com organossilanos e decoradas com nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro. A adequação das propriedades de adsorção e de recuperação dos analitos das diferentes sílicas decoradas com SPIONs será comparada com do adsorvente comercial Chromabond® também decorada com SPIONs, utilizando-se solução padrão de BTEX; e a performance do melhor adsorvente na análise de amostra real de BTEX (água de posto de gasolina) pelo método de extração em fase sólida magnética, será avaliada em comparação com a da referência comercial.

3 Parte experimental

Os seguintes reagentes foram utilizados: tetraetilortossilicato 98% (v/v) (TEOS, SIGMA-ALDRICH), copolímeros Pluronic P123 (SIGMA-ALDRICH) e Pluronic F127 (SIGMA-ALDRICH), brometo de hexadeciltrimetilamônio $\geq 98\%$ (CTAB, SIGMA-ALDRICH), nanopartículas de magnetita de 7 nm (Fe_3O_4) (78.6 emu.g^{-1} , Patente), trimetoxioctadecilssilano 90% (v/v) (SIGMA-ALDRICH), trietoxioctilssilano $\geq 97,5\%$ (v/v) (SIGMA-ALDRICH), dimetoxifenilssilano $\geq 95,0\%$ (v/v) (GC, SIGMA-ALDRICH), hidróxido de amônio 28% (v/v) PA-ACS (LABSYNTH), tolueno PA-ACS (LABSYNTH), etanol absoluto PA-ACS (LABSYNTH), acetona PA-ACS (LABSYNTH).

3.1 Preparação de nanopartículas de sílica com mesoporos irregulares

Nanopartículas de sílica esférica foram preparadas usando o método reportado por W. Stöber (1986) e K. S Chou & C. C. Chen (2006), que essencialmente consiste no controle da reação de hidrólise alcalina do TEOS em etanol. As amostras foram preparadas em várias proporções de TEOS em etanol, tendo a mistura etanol-água como solvente e hidróxido de amônio como catalizador. Foi preparado uma mistura de $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ na proporção molar 1:17, e adicionado amoníaco (28% v/v) até uma concentração final de 0,3 M. Depois de agitar por 5 minutos, foram adicionados 2,56 mL de TEOS e a mistura mantida sob agitação a temperatura ambiente durante 24 horas. A proporção molar da reação foi 0.4:0.3:0.9:15 de TEOS: NH_3 :EtOH: H_2O num volume de 25 mL. Durante o processo a mistura se tornou ligeiramente

esbranquiçada indicando a formação de partículas. A amostra preparada foi identificada como NPSiO_2 na **Tabela 4**.

3.2 Preparação de sílica mesoporosa ordenada: MCM-41 e MCM-48

A sílica mesoporosa foi obtida em três etapas: (a) preparação da suspensão do template, (b) deposição de sílica sobre o mesmo, seguido da (c) calcinação ou lavagem ácida da fase orgânica. O template foi preparado pela solubilização de 2 g de Pluronic P123 e 0,5 g de CTAB em uma solução alcoólica básica composta de etanol, água e hidróxido de amônio. Depois da solubilização completa do surfactante e do copolímero gerando a estrutura micelar em solução, foi depositada sílica sobre a mesma após adição de 1,93 mL de TEOS. A mistura reacional foi mantida sob agitação a 600 rpm durante 1 minuto até formação de uma suspensão branca, que foi deixada em repouso por 24 horas para a formação das nanopartículas. A fase sólida foi separada após centrifugação durante 40 minutos, a velocidade de rotação de 13000 rpm. O sólido foi lavado repetidas vezes com etanol e seco a 80 °C por 8 h. O pó resultante foi refluxado com uma solução de ácido clorídrico e etanol (3 mL HCl/100 mL de etanol) para remover o template. O material obtido foi denominado MCM-48 (**Tabela 4**). Duplicando-se as quantidades de Pluronic e CTAB foi também preparada a sílica mesoporosa MCM-41 listada na **Tabela 4**.

3.3 Preparação dos nanocompósitos magnéticos

As partículas dos diferentes tipos de sílica foram decoradas com 10% em massa de nanopartículas de magnetita preparadas segundo os métodos referenciados. (65,66) Os nanocompósitos preparados foram separados da solução

com o auxílio de um ímã, lavados repetidas vezes com acetona e secos sob vácuo num dessecador.

3.4 Organofuncionalização dos nanocompósitos

As amostras de Sílica, MCM-48 e NPSiO₂ decoradas com SPIONS foram dispersas em tolueno seco e reagidas com proporções adequadas de trimetoxioctadecilssilano (C18) usando imidazol como catalisador. A mistura reacional foi mantida em refluxo durante 4 horas para finalização da reação.

Reações de organofuncionalização também foram realizadas com trimetoxioctadecilssilano (C8) e dimetoxidifenilssilano (Ph₂) seguindo o mesmo procedimento acima descrito. As amostras de sílicas funcionalizadas preparadas e estudadas na presente dissertação estão listadas na **Tabela 4**

Tabela 4. Amostras sintetizadas ou comerciais tratadas com diferentes agentes organofuncionalizantes e decoradas com SPIONS utilizadas na dissertação.

Amostra	Abreviação	Material adsorvente	Organossilano funcionalizante	Decorado c/ SPION
1	Sílica	SiO ₂ gel 60*	-X-	não
2	Sílica-Ph ₂ /SPION	SiO ₂ gel 60	difenilssilano	sim
3	Sílica-C8/SPION	SiO ₂ gel 60	octilssilano	sim
4	CB/SPION	Chromabond	octadecilssilano	sim
5	NPSiO ₂	Nanopartículas de SiO ₂	-X-	não
6	NPSiO ₂ -C8/SPION	Nanopartículas de SiO ₂	octilssilano	sim
7	MCM-48	MCM-48	-X-	não
8	MCM48-Ph ₂ /SPION	MCM-48	difenilssilano	sim
9	MCM48-C8/SPION	MCM-48	octilssilano	sim
10	MCM48-C18/SPION	MCM-48	octadecilssilano	sim
11	MCM-41	MCM-41	-X-	não

12	MCM41- C18/SPION	MCM-41	octadecilssilano	sim
----	---------------------	--------	------------------	-----

*Comercial Sigma Aldrich

3.5 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

As sílicas foram analisadas com um espectrofotômetro Bruker FTIR modelo Alpha, no modo transmitância. As amostras para análise foram preparadas na forma de pastilha de KBr, usando uma bomba de vácuo para retirada do ar para evitar a entrada de umidade na amostra. O espectro foi registrado na faixa de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com um passo de 4 cm^{-1} . Essa análise permite conhecer a composição, grau de pureza e presença dos grupos funcionais na sílica.

3.6 Difração de Raios X

A difração de raios X de baixo ângulo foi usada para determinar o grau de organização estrutural e o tipo de arranjo de poros nos materiais estudados. Cada amostra foi colocada sobre um disco porta-amostras na forma de pó para realizar as medidas com o difratômetro de raios X Bruker modelo D2 Phaser equipado com fonte de radiação $\text{Cu}(K_{\alpha})$, $\lambda=1,5408\text{ \AA}$, 30 kV, 10 mA, na faixa de 2θ de $1,8^{\circ}$ a $7,0^{\circ}$. Os dados obtidos foram tratados com o software Diffraction Eva.

3.7 Estudo das propriedades texturais por sorção de gás nitrogênio

As medidas de sorção de gás nitrogênio foram realizadas no equipamento Quantachrome Nova 1200e, do laboratório de Química Ambiental do Instituto de

Química da Universidade de São Paulo, coordenado pelo Prof. Renato Sanches Freire. Aproximadamente 100 mg de cada amostra foi colocada em tubos de quartzo e mantidos sob vácuo durante 8 h a 130 °C para remoção de umidade e gases contaminantes adsorvidos. As medidas das isotermas foram realizadas à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), sob baixas pressões (10^{-4} - 10^{-8} torr) e fluxo de nitrogênio gasoso. As isotermas obtidas mostram o volume de N₂ adsorvido por cm³-STP.g⁻¹ naquela faixa de baixas pressões. A partir desses dados foi calculada a área superficial pelo método BET, e a distribuição de tamanho de poros pelo método BJH para mesoporos (2 – 50 nm), e pelo método DFT para poros que estão no limite dos meso e microporos (1 – 2 nm).

3.8 Análise Termogravimétrica

A percentagem em massa de moléculas funcionalizantes nas amostras foi determinada por termogravimetria. Todas as amostras de sílicas funcionalizadas que aparecem na tabela 1 foram analisadas utilizando o equipamento TA Instruments TGA Q500. Em torno de 5 mg de amostra foram colocadas num cadinho de platina e a análise realizada sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 30 mL.min⁻¹) e taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, na faixa de 30 °C a 800 °C.

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

A forma e o tamanho das partículas de Sílica e CB (adsorvente comercial) foram analisados com um Microscópio Eletrônico de Varredura FESEM JEOL JSM-7401F, usando tensão de aceleração de 2,0 kV, e vácuo de 10^{-5} - 10^{-8} Pa. Os

materiais foram dispersados em água Milli-Q e as amostras preparadas transferindo-se uma gota das dispersões sobre placas de silício e deixando-se secar a temperatura ambiente.

3.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras NPSiO₂, MCM-41 e MCM-48 pura e funcionalizada foram analisadas usando um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 2100, equipado com canhão de elétrons de LaB₆, e potencial de aceleração de 200 kV. As amostras de NPSiO₂ foram preparadas transferindo-se uma gota de uma dispersão diluída em água para um grid recoberto com filme de formvar. Por outro lado, as amostras dos materiais porosos foram preparadas transferindo-se uma gota de dispersão diluída dos mesmos em isopropanol para grids recobertos com filmes de ultrathin carbono e deixando-se secar ao ambiente. As medidas de mapeamento EDS foram realizadas no microscópio eletrônico de transmissão JEOL JSM-FEG 7401F acoplado a um Silicon Drift Detector (SDD), X-MaxN 80 TLE. As amostras para essa análise, foram preparadas dispersando-se 4 µL da amostra MCM48-C8/SPION em acetona e transferindo-se para grids de ultrathin carbon revestidas com lacey carbon.

3.11 Curvas de calibração de BTEX

As curvas de calibração foram construídas utilizando-se um padrão comercial da Sigma Aldrich, BTEX/MTBE Mix, HC (Código: CRM47505) de 2000 µg.mL⁻¹. O padrão foi diluído em água Milli-Q num balão volumétrico de 10,0 mL gerando soluções com concentrações na faixa de 1 µg.mL⁻¹ até 20 µg.mL⁻¹. Todas as soluções foram preparadas imediatamente antes de cada medida para evitar

problemas de perda causados pela rápida volatilização dos componentes da mistura de hidrocarbonetos.

3.12 Estudo das propriedades de adsorção: Isotermas

As propriedades adsorventes dos materiais frente aos BTEX foram estudadas construindo-se isothermas de adsorção, ou seja, gráficos da concentração dos analitos em solução no equilíbrio (C_e) com a capacidade de adsorção dos materiais, Q (mg de adsorbato/grama de adsorvente). Os valores de C_e dos adsorventes foram determinados colocando-os em contato com a solução de BTEX e analisando-se a concentração dos mesmos em solução por HPLC, depois de atingir o equilíbrio: 1 mg de material adsorvente foi pesado em vials de vidro de 5 mL, com septo de teflon, e 4,5 mL de solução de BTEX de concentração na faixa de $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ a $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ transferida e agitada por 5 minutos para garantir a interação e para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção. O material adsorvente foi separado magneticamente com um ímã e a solução analisada por cromatografia líquida de alta performance (HPLC). Nesse sentido, 1 mL do líquido sobrenadante foi transferido para o porta amostras (vial de 2 mL com septo), que foi colocado no amostrador automático para análise usando o cromatógrafo Shimadzu modelo LC-20AT equipado com auto amostrador SIL-20A HT, forno de coluna CTO-20A, detector de matriz de diodos PDA SPD-M20A, e coluna Phenomenex C18 (4.6 x 250 mm, 5 μm , 100 Å). Foi usado como fase móvel uma mistura de 70% de acetonitrila em água, com fluxo de $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, mantendo-se a temperatura do forno em $30 \text{ }^\circ\text{C}$, fixando-se o comprimento de onda do PDA em 199 nm, e utilizando-se um volume de amostra de $10 \mu\text{L}$. As análises foram realizadas no laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, coordenado pelo Prof. Renato Sanches Freire.

Os valores de Q foram determinados a partir dos valores de C_e (mg/L), determinando-se a massa adsorvida dos analitos, pela diferença da massa inicial e a massa em equilíbrio em solução dos respectivos BTEX, calculada pelo produto de C_e pelo volume de solução total (0,0045 L). A relação desses valores pela massa de adsorvente (1 mg) resulta no parâmetro Q dos BTEX, que corresponde ao eixo Y das isotermas de adsorção.

3.13 Extração em fase sólida magnética de BTEX em amostra real.

O material com as melhores propriedades de adsorção foi estudado visando aplicação, em comparação com o material de comercial referência Chromabond®, para análise de quantidades traços de poluentes BTEX em água por extração em fase sólida magnética acoplada a cromatografia gasosa com detector de massas, mSPE/GC-MS. Assim, os contaminantes foram pré-concentrados dispersando-se os materiais adsorventes magnéticos em 10 mL de amostra durante 5 min, separando-se magneticamente com um ímã, extraíndo-se os BTEX com 1 mL de diclorometano e analisando-se as soluções de concentrados por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS – Sigla em inglês). As análises foram realizadas num cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17A equipado com coluna DB-5ms, Agilent, (30 m de comprimento x 0,250 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura do filme) com fluxo de hélio, acoplado ao espectrômetro de massas GCMS-QP5050A. O forno do cromatógrafo a gás foi mantida a 40 °C por 3 min, em seguida aumentando-se a temperatura até 180 °C usando uma rampa de 10,0 °C.min⁻¹. A temperatura do injetor e da interface foram ajustadas respectivamente para 270 °C e 230 °C. O volume de amostra injetado foi de 1 µL e analisada no modo Splitless. O

espectrômetro de massas foi programado em modo SIM para os canais m/z 78 e 91 correspondentes aos BETX.

4 Resultados e Discussão

A grande área superficial, presença de mesoporos e superfície ativa são as propriedades relevantes para funcionalização da sílica gel 60 e aplicação como adsorventes de BTEX. Este tipo de sílica é amorfa, apresenta tamanhos de partículas de 63 a 200 μm , e possui uma área superficial e tamanho de poros em torno de 500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e 6 nm respectivamente, segundo a Sigma-ALdrich.(67) Esta sílica também se caracteriza por ter grupos silanóis na superfície que possibilitam sua organofuncionalização e otimização das propriedades de seletividade e sensibilidade nas análises.

Neste trabalho serão estudados três tipos de agentes organofuncionalizantes, pela versatilidade e os excelentes resultados que apresentam em SPE: C8, C18 e Ph2. O C8 possui uma cadeia alquílica de oito carbonos o qual lhe outorga caráter hidrofóbico e capacidade de capturar moléculas apolares. O C18 é um hidrocarboneto com cadeia alquílica de dezoito carbonos, portanto com um maior caráter hidrofóbico, adequado para capturar moléculas apolares de pesos moleculares maiores. O grupo funcional Ph2 (difênil) se diferencia dos outros dois porque apresenta interação pela nuvem π que confere propriedades favoráveis para a captura de BTEX. O C18 é o agente funcionalizante mais comumente usado dentre os três citados por ter a capacidade de adsorver um grande número de compostos de baixa polaridade, desde compostos de baixo até elevado peso molecular. A maior versatilidade explica seu uso como agente organofuncionalizante de colunas empacotadas de cromatografia líquida. Contudo, quando se considera a aplicação desses materiais adsorventes em métodos como mSPE, também é necessário avaliar parâmetros como dispersabilidade e mobilidade das cadeias.

Nessa avaliação é conveniente comparar os resultados com a performance do adsorvente comercial Chromabond®C18 PAH, comercializado pela empresa Macherey-Nagel (Área superficial $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, tamanho de poro de 6 nm, tamanho de partícula de $45 \mu\text{m}$, faixa de pH de trabalho de 2 a 8, e conteúdo de carbono de 14% m/m). (68)

Outro parâmetro importante dos materiais em estudo é sua morfologia e área superficial. O tipo de matriz porosa de sílica também influencia as propriedades de adsorção e recuperação dos BTEX. Três tipos de formatos de poros conhecidos são: sílica amorfa com poros irregulares, nanopartículas de sílica esférica com poros irregulares e partículas esféricas com poros regulares bem definidos. Estudos comparando a sílica esférica com a sílica amorfa aplicados em cromatografia rápida (flash chromatography) indicaram que a forma esférica tem maior estabilidade mecânica, maior eficiência, maior resolução e melhor reprodutibilidade. (69) De fato, essas diferenças levam a mudanças na densidade de empacotamento, maior perda de carga (diminuição de pressão contra o fluxo) e no grau de microporosidade. Apesar de terem sido utilizadas duas sílicas com áreas similares, as colunas empacotadas com partículas esféricas apresentaram uma capacidade de adsorção dos analitos 40% maior devido à alta densidade de empacotamento e por ter menor grau de microporosidade. De fato, verificou-se que os analitos apresentaram maior dificuldade em penetrar nas microporosidades das colunas empacotadas com partículas não esféricas. (69)

Na procura por materiais capazes de adsorver e dessorver rapidamente os BTEX, foram preparadas sílicas com diferentes tamanhos e morfologias. Em seguida, estas foram modificadas com os três tipos de agentes

organofuncionalizantes mais comuns (C8, C18 e Ph₂) para se determinar o material com maior capacidade de adsorção e potencialidade de aplicação como adsorventes, particularmente na técnica mSPE.

4.1 Preparação de nanopartículas de sílica com mesoporos irregulares

O primeiro material preparado foi o dióxido de silício de tamanho nanométrico, forma esférica e poros sem forma ou tamanho definidos. Assim, foram preparados nanopartículas de sílica com mesoporos irregulares usando mistura etanol/água como solvente, hidróxido de amônio 25% como catalisador e TEOS como agente formador de SiO₂. A hidrólise básica do TEOS se inicia com o ataque nucleofílico das hidroxilas sobre o núcleo de silício do precursor gerando uma carga parcial negativa na molécula. A saída de um grupo alcóxido diminui a densidade de carga negativa, ao mesmo tempo que gera um íon hidroxila pela reação com uma molécula de água presente no solvente formando etanol. Subsequentemente, dois são os processos mais prováveis: reação de condensação direta entre dois precursores com grupos silanóis, ou a reação de um oxosilício com uma molécula com grupo silanol, como mostrado na **Figura 9**. Como resultado é gerado uma espécie com dois núcleos de silício ligados por uma ponte μ -oxo. Essa estrutura molecular básica continua reagindo gerando um número cada vez maior de ligações Si-O-Si até formar os núcleos das partículas de sílica. (70)

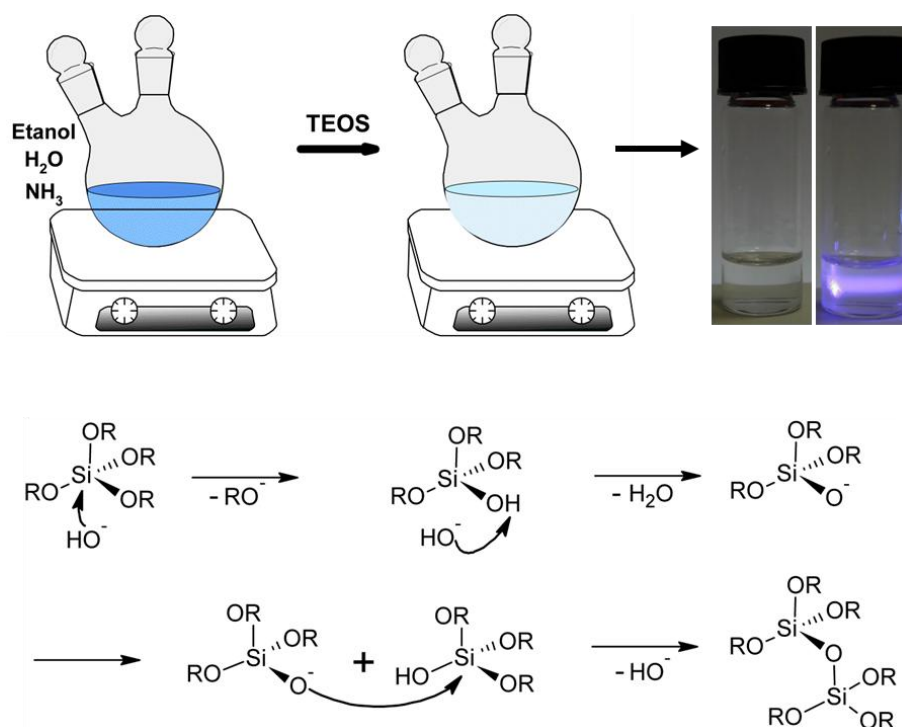


Figura 9. (Acima) Esquema gráfico da síntese da NPSiO₂. (Abaixo) Mecanismo das reações de hidroxilação/condensação levando a formação do dímero, que pode continuar reagindo gerando oligômeros e polímeros até finalmente formar partículas de SiO₂. Adaptado da referencia (70).

4.2 Preparação de sílica mesoporosa ordenada: MCM-48 e MCM-41

O segundo material sintetizado foram partículas esféricas de SiO₂, com tamanho e forma definida de poros.

Sílicas mesoporosas com diferentes arranjos de poros foram sintetizadas pela combinação de dois métodos: método do template e método de Stöber. O template se forma quando as concentrações de CTAB são maiores que a concentração micelar crítica ($4,87 \times 10^{-3}$ M, CMC do CTAB na mistura etanol:H₂O 30% v/v). Nessa condição, as moléculas de CTAB se organizam de modo que a parte polar fique envolvendo as cadeias alquílicas. Mas, dependendo da concentração de micelas, estas podem se reorganizar gerando estruturas tubulares 2D (**Figura 10**) ou cúbicas

3D (**Figura 11**) que atuam como moldes (template). Nessa mistura foi adicionado pluronic P123 como estabilizador e direcionador da formação de partículas. (58) Em seguida, foi adicionado o reagente TEOS, que mediante reações de hidrólise básica e condensação/polimerização (Método de Stöber) se transforma em sílica depositada sobre o template. O crescimento da sílica é direcionado com a ajuda do copolímero pluronic P123 levando a formação de partículas esféricas. A fase final do processo envolve a lavagem com mistura ácido/etanol para remoção daquela estrutura micelar (molde) obtendo-se partículas de sílica com canais porosos ordenados e rígidos.

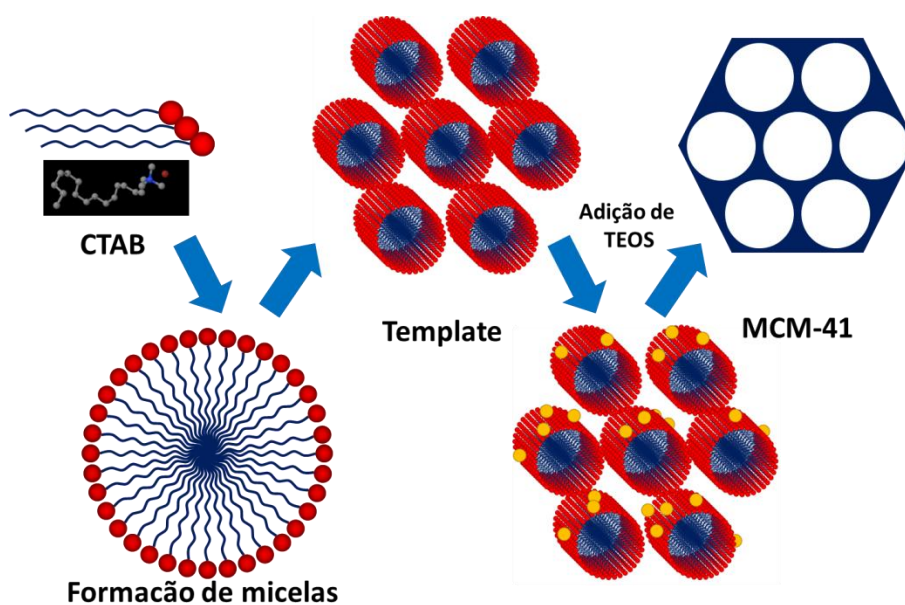


Figura 10. Esquema mostrando a formação da estrutura micelar do template (molde), a deposição do precursor de sílica e formação do arranjo ordenado de poros com morfologia típica de MCM-41.

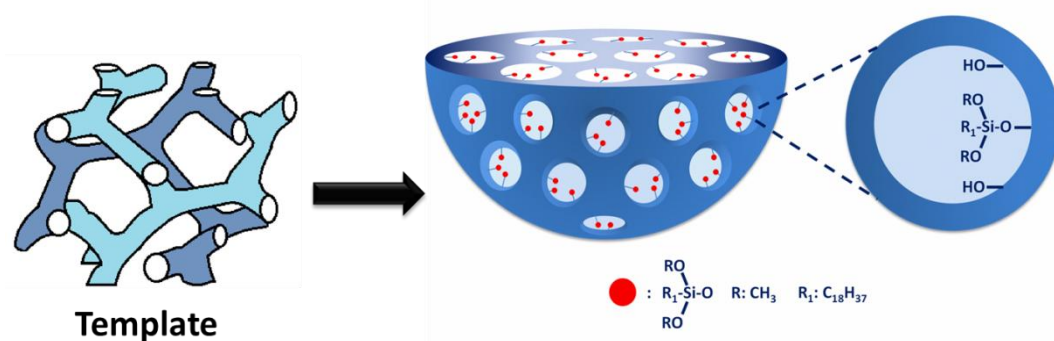


Figura 11. Esquema mostrando a formação de partícula de MCM-48 e funcionalização de sua superfície com organosilano.

4.3 Preparação dos nanocompósitos magnéticos.

Os quatro materiais estudados (Sílica, NPSiO₂, MCM-41 e MCM-48) tem a capacidade de adsorver fortemente nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro, SPIONs. A deposição de nanopartículas de magnetita na superfície da sílica confere propriedades magnéticas ao adsorvente, como pode-se observar na **Figura 12**. Assim, o nanocompósito magnético pode ser separado do meio dispersante com um ímã em apenas um minuto, demonstrando a facilidade de separação do material da água, condição fundamental para sua aplicação como material adsorvente para remoção de contaminantes, e como material adsorvente na técnica mSPE.

4.4 Organofuncionalização dos nanocompósitos.

O processo de organofuncionalização da MCM-48 é mostrada na **Figura 11**, sendo o mesmo processo utilizado no caso da Sílica, da NPSiO₂ e da MCM-41, explorando a presença de terminações Si-OH na superfície das partículas. O SiO₂ é previamente desprotonado com imidazol para aumentar a eficiência de reação. Esse átomo de oxigênio com alta densidade de carga negativa se liga facilmente ao

núcleo de silício do trimetoxioctadecilssilano (C18) liberando um grupo alcóxido. Finalmente o material foi aquecido a 130 °C para facilitar a formação de ligações Si-O-Si entre a sílica e os grupos organofuncionalizantes C18. O mesmo mecanismo se aplica para a funcionalização com octilssilano (C8) e difenilssilano (Ph₂).

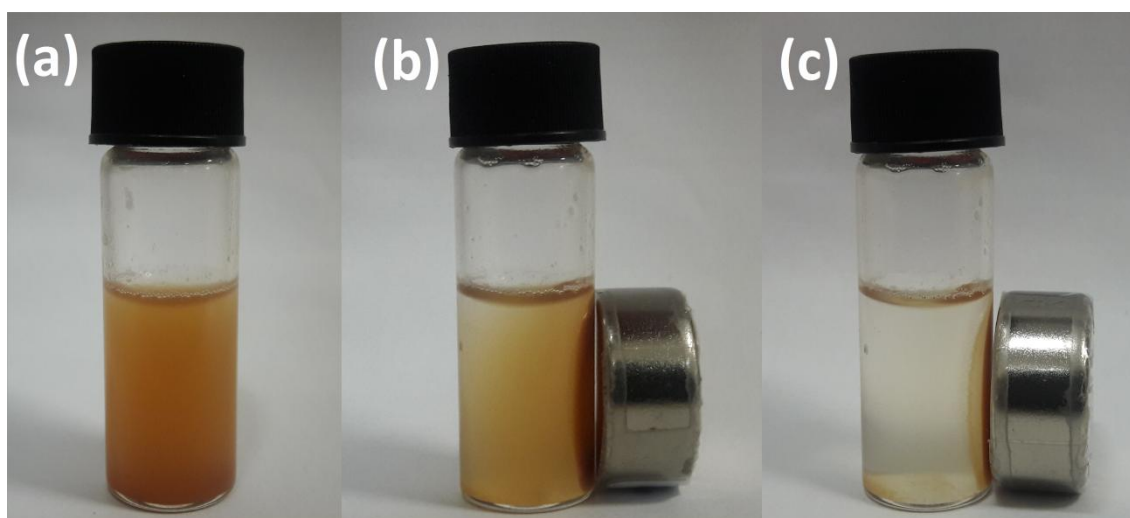


Figura 12. Remoção da amostra 5 dispersa em água após diferentes tempos de aplicação do campo magnético (aproximação do imã): (a) inicial, (b) 30 s, (c) 60 s.

4.5 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise espectroscópica por FTIR é comumente utilizada para a caracterização de materiais como SiO₂, além das mudanças que ocorrem depois da organofuncionalização com silanos. Isto é fundamental para demonstrar a formação de sílica pura e modificada.

Os espectros de infravermelho característicos dos materiais Sílica, MCM-48, NPSiO₂, MCM-41 puras, decoradas com SPIONs e organofuncionalizadas são mostrados na **Figura 13**, **Figura 14** e **Figura 15**.

Em todos os casos, a banda em 3443 cm^{-1} está relacionada com modos de estiramento O-H de moléculas de água, enquanto a banda em 3250 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento SiO-H presente na estrutura da sílica. Por sua vez, a banda em 1640 cm^{-1} foi atribuída ao modo de deformação angular das moléculas de água. Os picos em 1235 e 1085 cm^{-1} estão associados aos modos longitudinal e transversal de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si. A banda em 966 cm^{-1} é referente ao grupo silanol (Si-OH), enquanto a banda de estiramento simétrico Si-O-Si pode ser encontrada em 800 cm^{-1} . A banda em 568 cm^{-1} foi atribuída a vibração intrínseca da estrutura porosa, e tende a diminuir de intensidade na sílica amorfa. Finalmente, o modo de flexão da ligação O-Si-O foi atribuído a banda em 460 cm^{-1} .

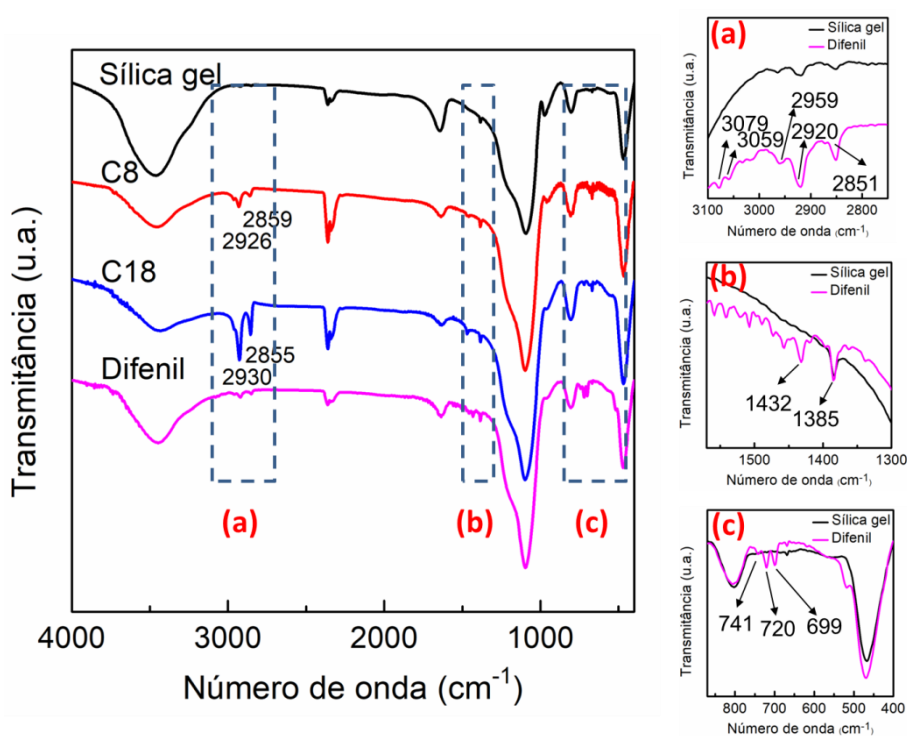


Figura 13. (Esquerda) Espectros infravermelhos da Sílica, Sílica-C8/SPION, CB/SPION, Sílica-Ph₂/SPION. (Direita) Ampliação das regiões (a), (b) e (c) do espectro da Sílica-Ph₂/SPION.

As análises de FTIR também revelam a presença de cadeias alquílicas ligadas à superfície da sílica. Assim os picos em 2926 e 2855 cm^{-1} (2930 e 2859 cm^{-1}

¹, no caso do octilssilano) foram atribuídos aos estiramentos C-H da cadeia alquílica. Em contraste, a sílica funcionalizada com grupos fenil apresenta bandas em 3079 e 3059 cm^{-1} correspondentes as vibrações de estiramento C-H do anel benzênico, além das bandas em 2925, 2851, 2985 e 2954 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos e flexões da ligação C-H do grupo metoxi. (71) As bandas em 1432 e 1385 cm^{-1} foram atribuídas a vibração C=C do anel aromático, e as bandas em 700 e 740 cm^{-1} a deformação angular fora do plano do anel benzênico. (72)

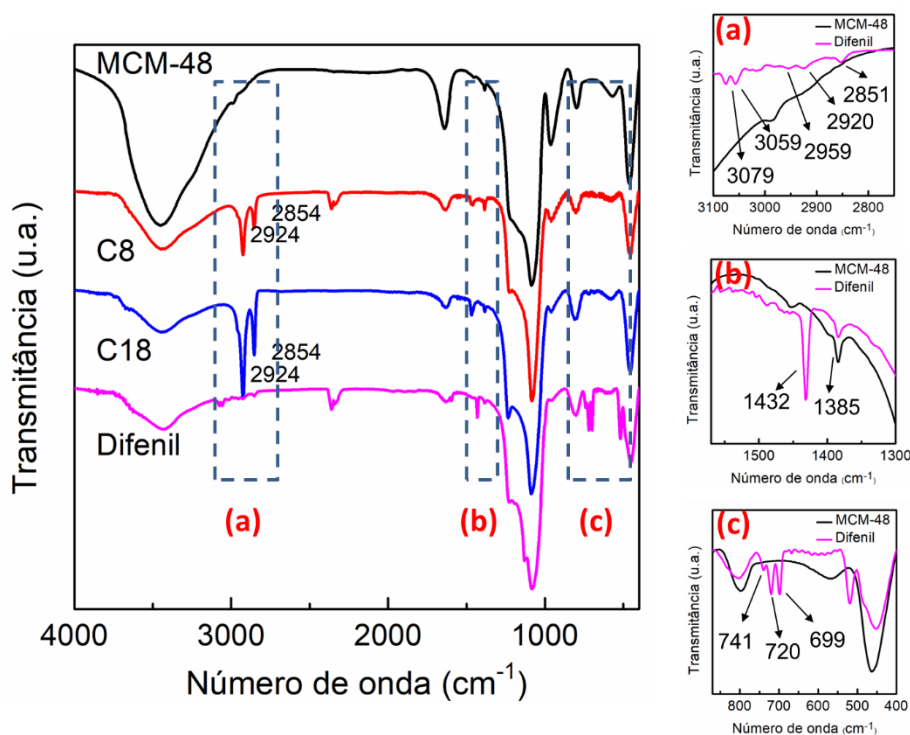


Figura 14. (Esquerda) Espectros infravermelhos dos materiais MCM-48, MCM48-C8/SPION, MCM48-C18/SPION, MCM48-Ph₂/SPION. (Direita) Ampliação das regiões (a), (b) e (c) do espectro de MCM48-Ph₂/SPION.

Os espectros de infravermelho não apresentam bandas das SPIONs (magnetita ou maghemita) de intensidade significativa, devido a eficiente dispersão e baixas quantidades de nanopartículas magnéticas presentes nos materiais.

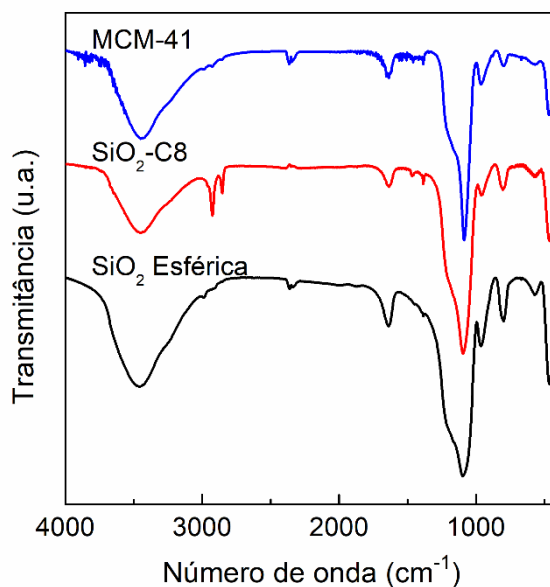


Figura 15. Espectros infravermelhos da MCM41, NPSiO₂-C8/SPION, e NPSiO₂.

4.6 Difração de Raios X

Além de possibilitar o reconhecimento fácil de que os materiais são majoritariamente constituídos por SiO₂, a análise por difração de raios X é de muita importância por dois motivos: a) analisando-se a região de baixos ângulos pode-se confirmar se a sílica preparada tem arranjo ordenado de poros e b) em ângulos superiores indica a fase cristalina das SPIONs.

Dois parâmetros que influenciam diretamente na morfologia dos poros foram avaliados a fim de otimizar a síntese da MCM-48: A velocidade de adição da solução de TEOS (direta ou gota a gota) e a estratégia para remoção do template (calcinação ou extração por lavagem ácida com mistura HCl/EtOH). Os difratogramas de raios X dos materiais resultantes são mostrados na **Figura 16**. Como se pode observar, a amostra preparada por adição gota a gota não apresenta os picos característicos da MCM-48 na faixa de 3,5 a 6,0 graus, pois esse modo de adição favorece a formação de poros arranjados em uma direção preferencial,

portanto, não permitindo a formação de poros interconectados característicos do material. Porém, no caso do material preparado por adição direta do precursor, os picos e o padrão de difração de raios X característicos do material MCM-48, correspondente ao grupo espacial Ia3d, podem ser observados indicando que os poros estão arranjados formando uma célula cristalina cúbica do tipo giróide, ver **Figura 3**. Diferenças também foram observadas em função do modo de remoção do template de CTAB. A lavagem com ácido provocou o deslocamento dos picos em baixos ângulos no difratograma de raios X para valores menores de 2θ , indicando um aumento das distâncias entre os poros. Este resultado indica que a extração por lavagem com ácido evita a diminuição do diâmetro dos poros, em contraste com o método de calcinação. Nas temperaturas mais ou menos elevadas utilizadas neste processo deve ocorrer um pequeno grau de densificação responsável pela diminuição do tamanho dos poros.

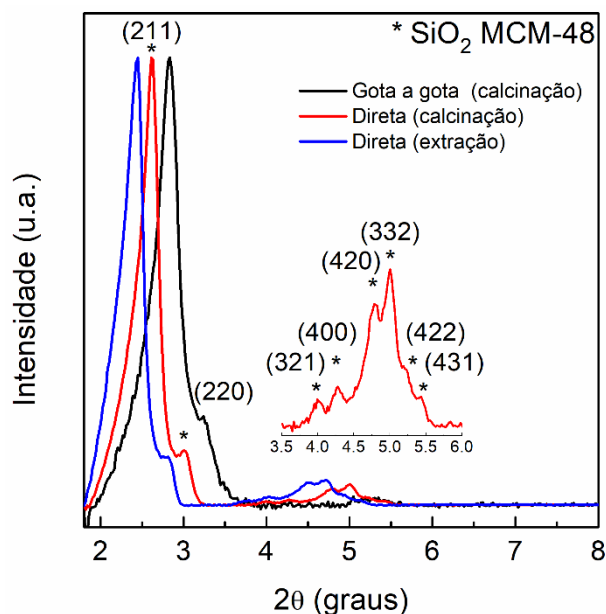


Figura 16. Difratogramas de raios X na região de baixo ângulo da amostra MCM-48 sintetizada mudando-se a velocidade de adição do precursor TEOS (gota a gota e direta) e o modo de remoção do template (calcinação e extração).

Os difratogramas da MCM-48 e seus nanocompósitos são mostradas na **Figura 17**. Pode-se observar que todas as amostras têm o mesmo padrão de difração característico da simetria Ia3d. Também, nota-se que apesar do processo de organo-funcionalização e/ou decoração com magnetita, a estrutura mesoporosa das partículas de sílica é preservada, exceto por uma redução na intensidade dos picos. Este pode ser atribuído ao fato de parte do raio X incidente passar a ser espalhado pelas moléculas orgânicas e as nanopartículas magnéticas presentes na superfície da sílica, influenciando a eficiência de coleta dos fótons pelo detector. A funcionalização da amostra produz deslocamento dos picos no DRX para valores maiores de 2θ , que aparentemente está relacionado com o tamanho da molécula funcionalizante. Ou seja, quanto maior o tamanho maior é o deslocamento, consistente com a diminuição da distância entre poros, como mostrado na **Tabela 5**.

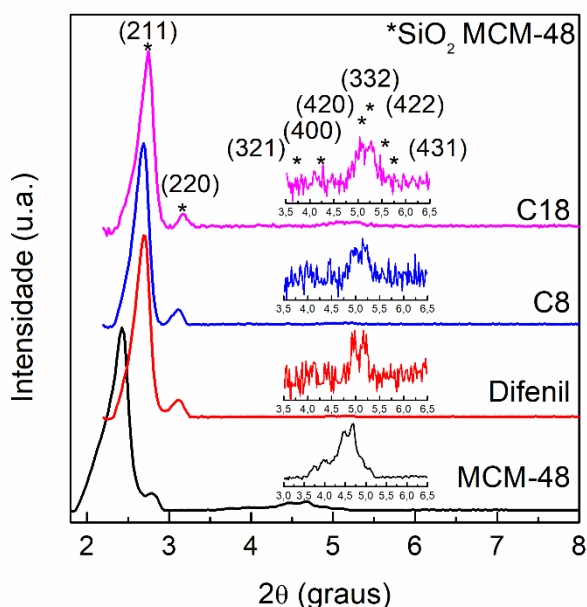


Figura 17. Difratogramas de raios X de baixo ângulo dos materiais MCM-48, MCM48-Ph₂/SPION, MCM48-C8/SPION e MCM48-C18/SPION.

Os difratogramas de baixo ângulo e ângulo normal da MCM41 são apresentados na **Figura 18**, onde pode-se observar os picos de difração correspondentes aos planos (100), (110), (200) e (210). Esses quatro picos são característicos do material MCM-41 que apresenta arranjo hexagonal ordenado 2D e estrutura cristalina pertencente ao grupo espacial P6mm. O perfil dos difratogramas na região de maiores ângulos 2θ mostra que o material não apresenta grau de organização significativa a longas distâncias.

O número de picos de difração do material MCM-48 é maior do que a MCM-41 devido as diferenças na geometria da célula unitária, ver Figura 3. A MCM41 apresenta poros com arranjo hexagonal em dois dimensões, enquanto que os poros da MCM48 estão num arranjo 3D. Assim, a MCM-41 tem 8 famílias de planos de difração em quanto que a MCM-48 tem 18.

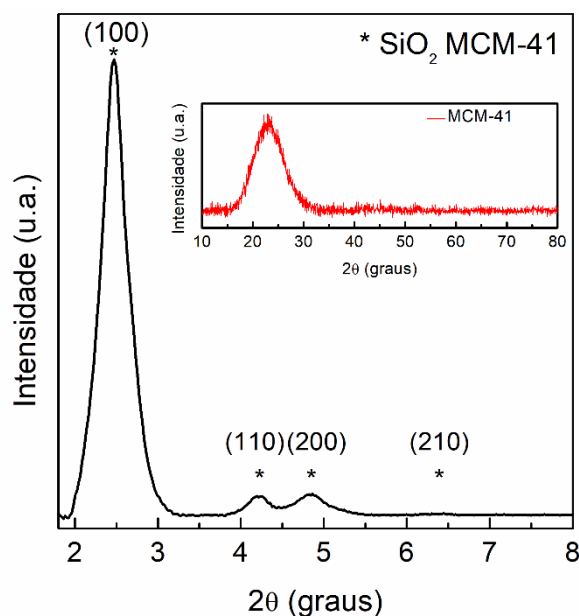


Figura 18. Difratograma de raios X na região de baixos ângulos e (Inset) região normal da MCM41.

Os difratogramas de raios X na região normal dos materiais Sílica, MCM-48 e NPSiO₂ com seus respectivos nanocompósitos são mostradas na **Figura 19**, **Figura 20** e **Figura 21**. A sílica pura, nos três casos, não tem arranjo ordenado a longas distâncias, apenas apresentando um pico largo em 2 θ igual a 23°, indicativo de ordenamento a pequenas distancias produzido pelas ligações do óxido de silício. As amostras decoradas com SPIONs apresentam os índices de Miller (220), (311), (400), (422), (511) e (440) que coincidem com os padrões de difração da magnetita e da maghemita, respectivamente, segundo as tabelas JCPDS, N° 74-0748 e N° 39-1346, da Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Ambos os óxidos de ferro são magnéticos e apresentam magnetizações similares de 78.6 emu.g⁻¹. Esses resultados indicam claramente que a estrutura cristalina das SPIONs não é alterada pelo processo de organofuncionalização.

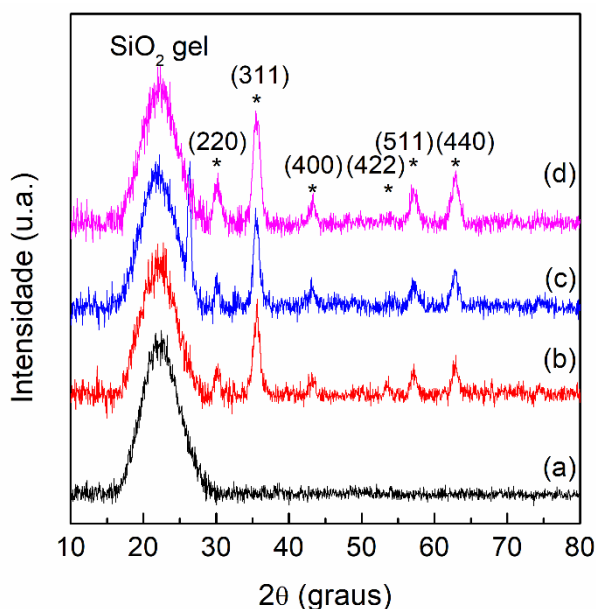


Figura 19. Difratogramas de raios X dos materiais: (a) Sílica, (b) Sílica-Ph₂/SPION (c) Sílica-C8/SPION, (d) Sílica-C8/SPION.

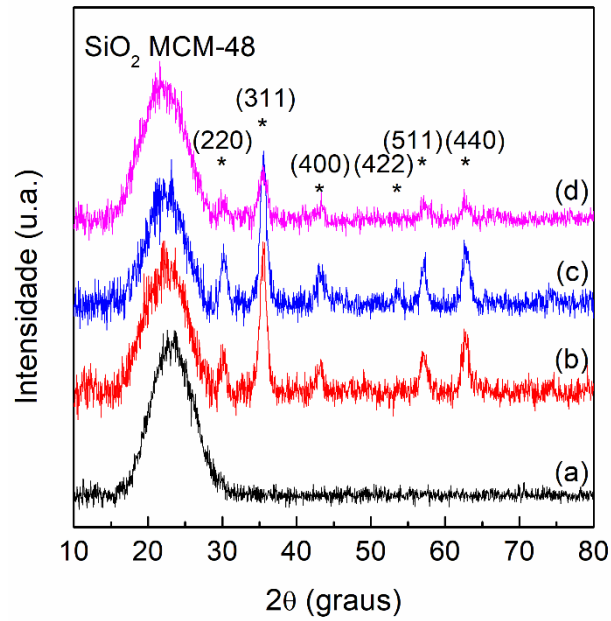


Figura 20. Difratogramas de raios X dos materiais: (a) MCM-48, (b) MCM48-Ph₂/SPION, (c) MCM48-C8/SPION e (d) MCM48-C18/SPION.

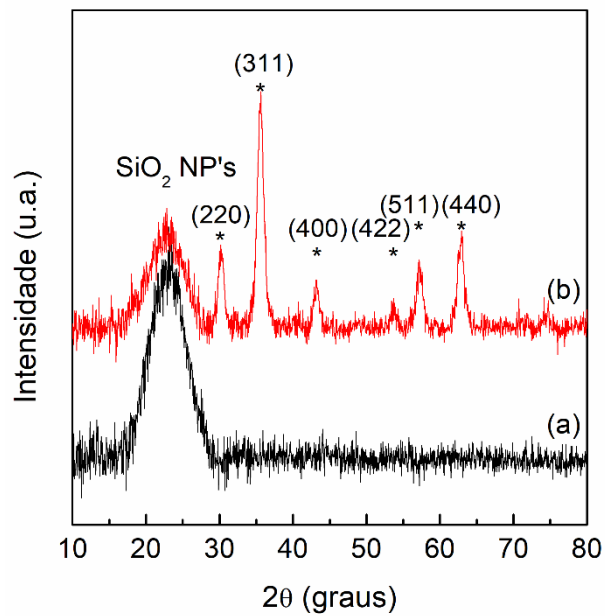


Figura 21. Difratogramas de raios X dos materiais: (a) NPSiO₂ e (b) NPSiO₂-C8/SPION.

4.7 Estudo das propriedades texturais por sorção de gás nitrogênio

O estudo das isotermas de adsorção de gás nitrogênio de todos os materiais preparados neste trabalho permite determinar a área superficial, o tamanho, a qualidade dos poros e volume de poros, que são parâmetros fundamentais porque dão uma ideia de como a morfologia da superfície influencia nas propriedades da sílica como adsorvente.

Seguindo a otimização do método de preparação da MCM-48, as isotermas de adsorção e distribuição de tamanho de poros dos materiais variando-se o modo de adição do precursor e o método de remoção do template são mostradas na **Figura 22**. Os três materiais apresentam isotermas do Tipo IV com histerese H_1 característico de sólidos com mesoporos ordenados. (63) A distribuição de tamanho de poros mostra uma gaussiana estreita, em cada caso, com tamanhos na faixa de 2,3 nm até 2,6 nm. Na faixa de pressões relativas de 0,05 até 0,2 as três isotermas apresentam perfis similares e mostram a formação de uma monocamada de adsorção. Todavia, na faixa de pressão relativa de 0,2 a 0,3, as isotermas correspondentes ao material preparado por adição rápida de TEOS mostram um aumento expressivo no volume de N_2 adsorvido, característico da formação de multicamadas de adsorção em estruturas mesoporosas ordenadas. Esses dados complementam os difratogramas da **Figura 16** que revelaram a presença de planos cristalinos produzidos pela organização dos poros. Se considerarmos as informações do DRX e das isotermas de adsorção, pode-se inferir que a adição rápida de TEOS associada a extração do template por lavagem com ácido clorídrico 3% v/v gera MCM-48 com poros mais definidos e de maior volume, como indicado

pelo fato de suas isotermas de adsorção se posicionarem acima das outras e ter um pico mais intenso no gráfico de distribuição de tamanho de poros. Essas características (grande área e poros bem definidos e homogêneos com grande volume) são necessárias nos materiais adsorventes.

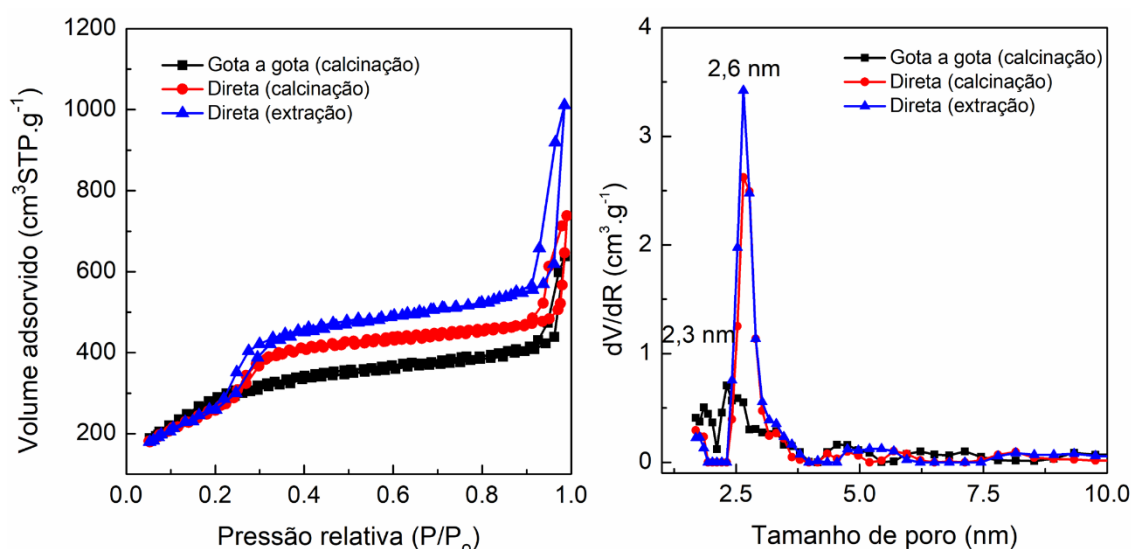


Figura 22. (Esquerda) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio à 77K da MCM-48 preparada mudando o modo de adição e a estratégia de remoção do template. (Direita) Distribuição de tamanho de poros, segundo modelo DFT.

O perfil da isoterma de adsorção e da curva de distribuição de tamanho de poros da Sílica e seus respectivos nanocompósitos são apresentadas na **Figura 23**. O perfil das isotermas desses materiais corresponde a isotermas do Tipo IV com histerese H_{II} o qual indica a presença de sólidos com mesoporos sem tamanho nem forma definida de poros. (63) A estrutura mesoporosa da sílica permanece íntegra mesmo após o processo de funcionalização magnética e orgânica. Mas, a sílica adsorve um volume de nitrogênio superior ao dos nanocompósitos, indicando uma tendência de diminuição da área superficial com a organofuncionalização e deposição de SPIONs na superfície das partículas (**Tabela 5**). A funcionalização com C18 provoca um efeito ainda mais pronunciado sobre a área superficial devido

ao maior tamanho da cadeia alquílica, que tem capacidade de bloquear um maior número de sítios de adsorção. Todos os materiais baseados em sílica apresentaram distribuição de tamanho de poros com picos largos características de poros com tamanhos irregulares (faixa de tamanho: 2 nm a 12 nm). Além disso, os materiais organofuncionalizados apresentaram volumes de poro significativamente menores devido a presença das moléculas nos poros e não apenas nos sítios ativos na parte externa da sílica.

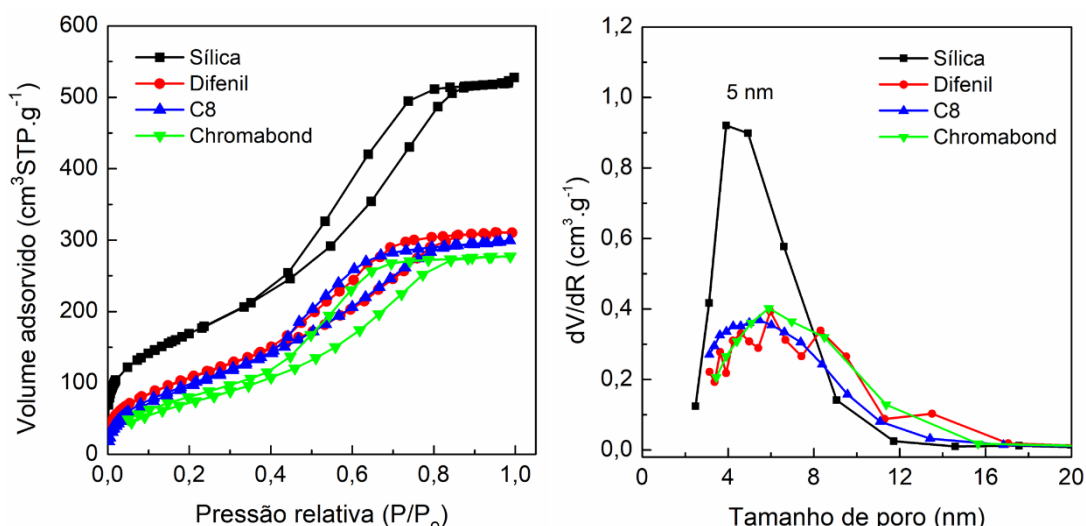


Figura 23. (Esquerda) Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio à 77K dos materiais Sílica, Sílica-Ph₂/SPION, Sílica-C8/SPION e CB/SPION. (Direita) Respective curvas de distribuição de tamanho de poros determinada utilizando-se o modelo BJH.

As isothermas de adsorção e curvas de distribuição de tamanho de poros da MCM48 pura, organofuncionalizadas e decoradas com SPIONs são apresentadas na **Figura 24**. Todas as isothermas são do tipo IV com histerese H_I indicando que os materiais preparados são de fato sólidos mesoporosos com distribuição estreita e forma de poros bem definida.(63) Cada isoterma pode ser analisada separando-as em duas partes. Assim, na faixa de pressão relativa entre 0,005 a 0,20 são

encontrados os dados referentes a adsorção de uma monocamada (área BET), enquanto que na faixa de 0,20 a 0,99 estão as informações referentes a formação de múltiplas camadas e a condensação capilar do nitrogênio dentro dos poros (distribuição de tamanho de poros). Na primeira faixa, a isoterma da sílica pura está acima das isotermas das sílicas modificadas indicando que o material puro tem maior área superficial, como confirmado pelos dados de área superficial determinados por BET listados na **Tabela 5**. A redução de área superficial ocorre tanto devido a funcionalização com organossílica como pela deposição de nanopartículas magnéticas sobre a superfície. As isotermas das amostras modificadas não apresentam o repentino aumento de volume de adsorção entre 0,2 a 0,3 (formação da segunda camada de adsorção) porque as moléculas orgânicas na superfície atuam como imperfeições tornando irregular a deposição de múltiplas camadas de N₂. Todos os materiais baseados em MCM48 apresentaram uma distribuição de tamanhos de poros estreita. O material MCM48 tem poros na faixa de 2,5 nm a 3,5 nm, enquanto que os materiais organofuncionalizados têm poros de 1,0 nm a 2,0 nm. Essa redução no tamanho dos poros pode ter ocorrido durante o processo de organofuncionalização. Além disso, há uma diminuição do volume de poros, claramente indicando a presença de moléculas orgânicas dentro dos mesmos.

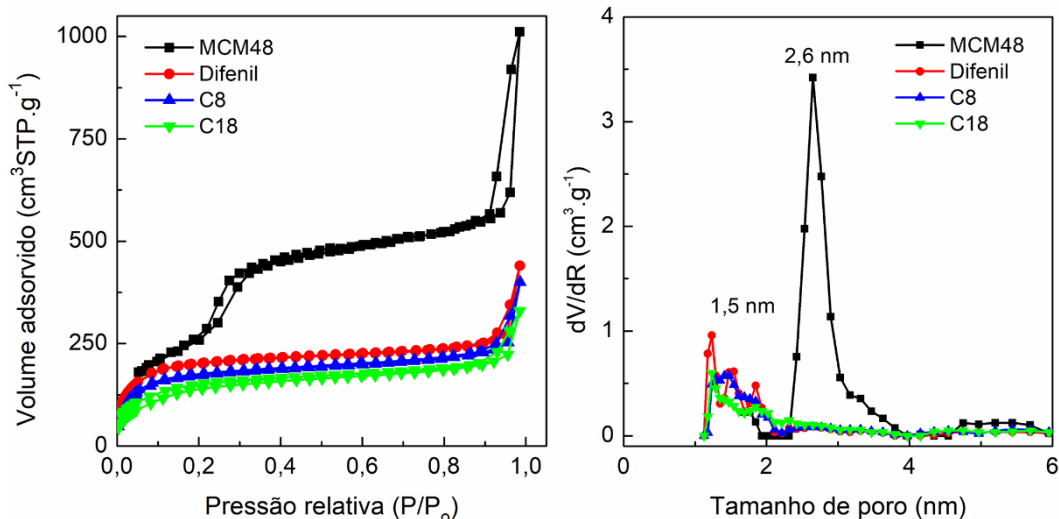


Figura 24. (Esquerda) Isothermas de adsorção/dessorção de gás nitrogênio à 77K do MCM-48, MCM48-Ph₂/SPION, MCM48-C8/SPION e MCM48-C18/SPION e (Direita) respectivas curvas de distribuição de tamanho de poros determinado utilizando-se o modelo DFT.

As isothermas de adsorção e as curvas de distribuição do tamanho de poros da NPSiO₂ pura, organofuncionalizada e decorada são mostradas na **Figura 25**. As isothermas têm perfil do Tipo IV com histerese H_{II} característica de sólidos com tamanho de poros na faixa de 2 nm até 50 nm, distribuição não homogênea e forma não definida de poros. É interessante notar que neste caso o processo de organofuncionalização levou a produção de sílica com poros maiores e redução do volume de poros devido a incorporação de moléculas orgânicas dentro das cavidades porosas, como mostrado na **Tabela 5**.

Os dados da **Tabela 5** mostram que a MCM-48 tem a maior área superficial BET (1212 m².g⁻¹) e o maior volume de poros (1,56 cm³.g⁻¹) de todos os materiais preparados. Além disso, depois de decorar com SPIONs e funcionalizar com C8, C18 e Ph₂ os derivados resultantes ainda apresentam maiores áreas e volume de poros que os outros materiais estudados. Isto mostra que a MCM-48 tem maior número de sítios ativos de adsorção que a Sílica e NPSiO₂.

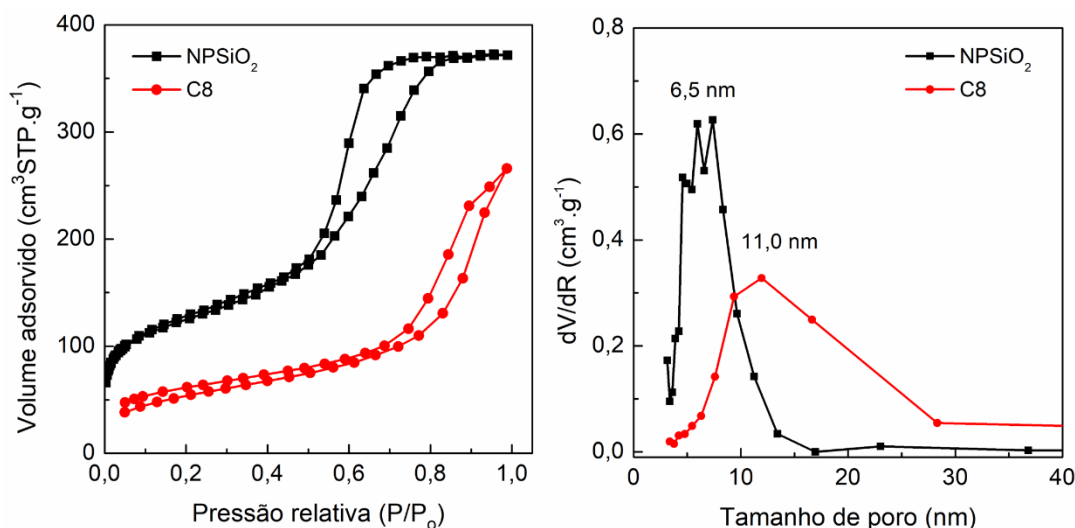


Figura 25. (Esquerda) Isothermas de adsorção/dessorção de gás nitrogênio à 77K da NPSiO₂ e NPSiO₂-C8/SPION pura e organofuncionalizada, e (Direita) respectivas curvas de distribuição de tamanho de poros determinadas utilizando-se o modelo BJH.

Tabela 5. Propriedades texturais dos materiais preparados a base de sílica.

Material	Área BET (m ² .g ⁻¹)	Tamanho de poro (nm)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Distância entre poros (nm)
Silica	617	4,4	0,81	
Silica-Ph ₂ /SPION	406	2,3	0,48	
Silica-C8/SPION	386	2,3	0,46	
Silica-C18/SPION	291	2,9	0,42	
MCM-48	1212	2,6	1,56	3,66
MCM48-Ph ₂ /SPION	644	1,5	0,68	3,30
MCM48-C8/SPION	560	1,5	0,62	3,29
MCM48-C18SPION	477	1,1	0,51	3,22
NPSiO ₂	422	2,7	0,57	
NPSiO ₂ /SPION	191	11,0	0,41	
SiO ₂ -MCM41	1159	2,8	1,32	3,58

O perfil das isothermas e as respectivas curvas de distribuição de tamanho de poros do material MCM-41 sintetizado é mostrado na **Figura A4**. O perfil da isoterma é característico do Tipo IV com histerese H_I. Esse material não deveria apresentar histerese na faixa de 0,9 a 0,99 porque seus canais porosos são cilíndricos, mas o tamanho irregular de poros pode ser o responsável por esse comportamento.

4.8 Análise Termogravimétrica

As análises de TG foram usadas para se determinar a quantidade de agentes organofuncionalizantes nos materiais, auxiliando na avaliação da eficiência do método de funcionalização.

As curvas termogravimétricas das sílicas e dos materiais organofuncionalizados, ou seja a variação da massa das amostras em função da temperatura são apresentadas nas **Figura 26**, **Figura 27** e **Figura 28**. Cada curva pode ser dividida em três regiões. A primeira região, na faixa de temperaturas entre 30 °C e 150 °C, pode ser atribuída à dessorção e evaporação das moléculas de água. No caso da sílica a percentagem encontrada foi baixa, de apenas 3,0% em massa. No caso dos materiais mesoporosos ordenados, a percentagem de água foi maior, em torno de 5,0% a 8,0% em massa. E por último o material NPSiO₂ apresentou 7,5% em massa de água. Na segunda região, de 150 °C a 700 °C, podem ser encontrados os processos de decomposição térmica das moléculas funcionalizantes. As cadeias alquílicas e anéis de benzeno podem se decompor ou, em atmosfera de ar sintético, serem completamente oxidadas transformando-se em dióxido de carbono e água. As percentagens em massa de material organofuncionalizante encontradas nos materiais estão listados na **Tabela 6**. Na terceira região, correspondente a faixa de 700 °C a 800 °C, praticamente não foram observados mais nenhum processo termoquímico e a massa ficou praticamente constante. Devido ao alto poder de combustão dos agentes funcionalizantes as curvas apresentaram ruído em maior ou menor grau.

Em cada curva termogravimétrica foi colocada uma seta para indicar a temperatura usada no cálculo da porcentagem em massa do grupo organofuncional. Este foi calculado pela diferença entre a porcentagem em massa a 150 °C e a porcentagem em massa a 700 °C, no caso do difenilssilano. Procedimento similar foi utilizado no caso dos outros materiais estudados.

Segundo o gráfico:

$$\%m_f = \Delta$$

Como:

$$\Delta = \%m_{150} - \%m_{700\text{ }^\circ\text{C}}$$

Logo:

$$\%m_f = \%m_{150} - \%m_{700\text{ }^\circ\text{C}}$$

$$\%m_f = 96,9\% - 83,5\%$$

$$\%m_f = 13,4\%$$

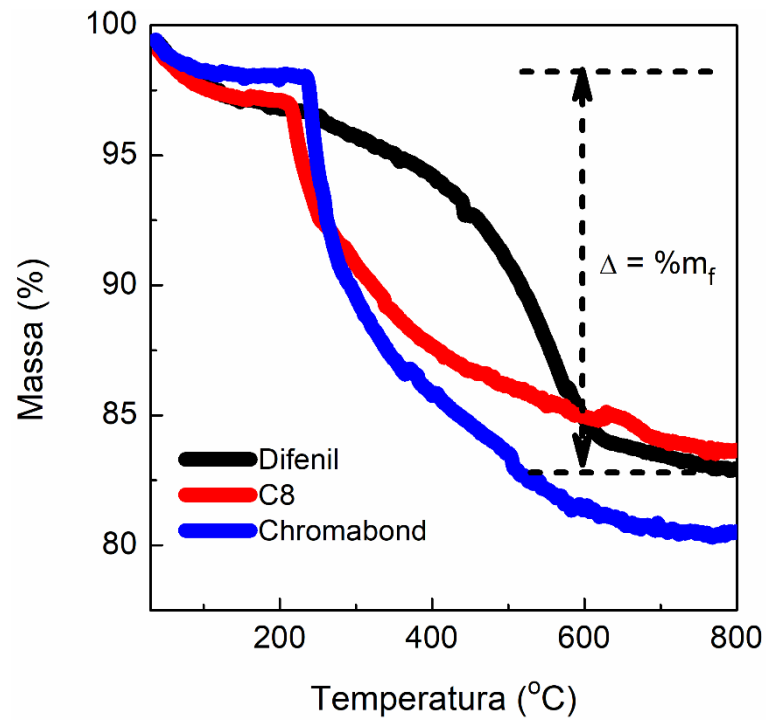


Figura 26. Termogramas dos materiais Sílica-Ph₂/SPION, Sílica-C8/SPION e CB/SPION; onde $\%m_f$ =percentagem em massa de moléculas organofuncionalizantes e $\Delta = \%m_{150\text{ }^\circ\text{C}} - \%m_{700\text{ }^\circ\text{C}}$.

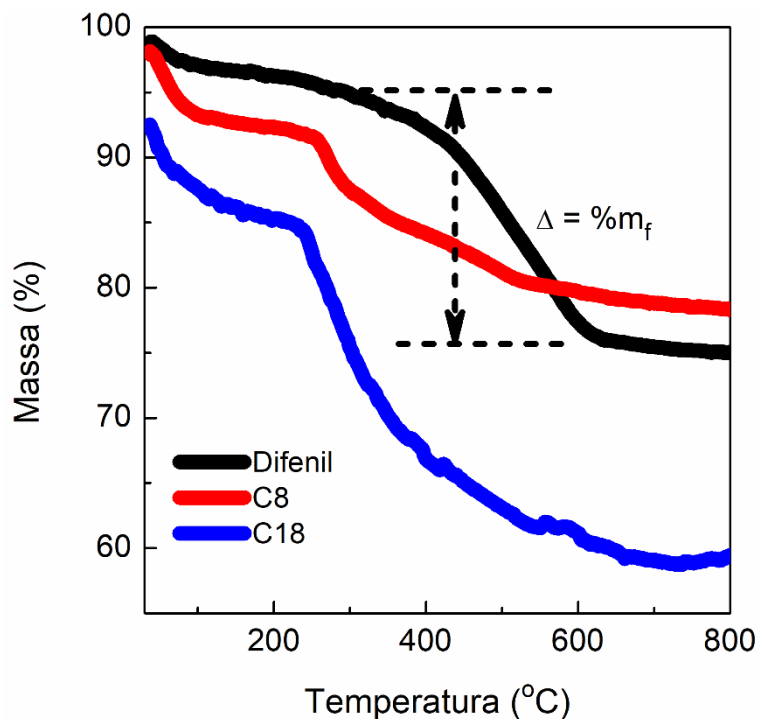


Figura 27. Termograma das amostras: MCM48-Ph₂/SPION, MCM48-C8/SPION e MCM48-C18/SPION; onde %m_f = percentagem em massa de funcionalizante e $\Delta = \%m_{150\text{ }^\circ\text{C}} - \%m_{700\text{ }^\circ\text{C}}$.

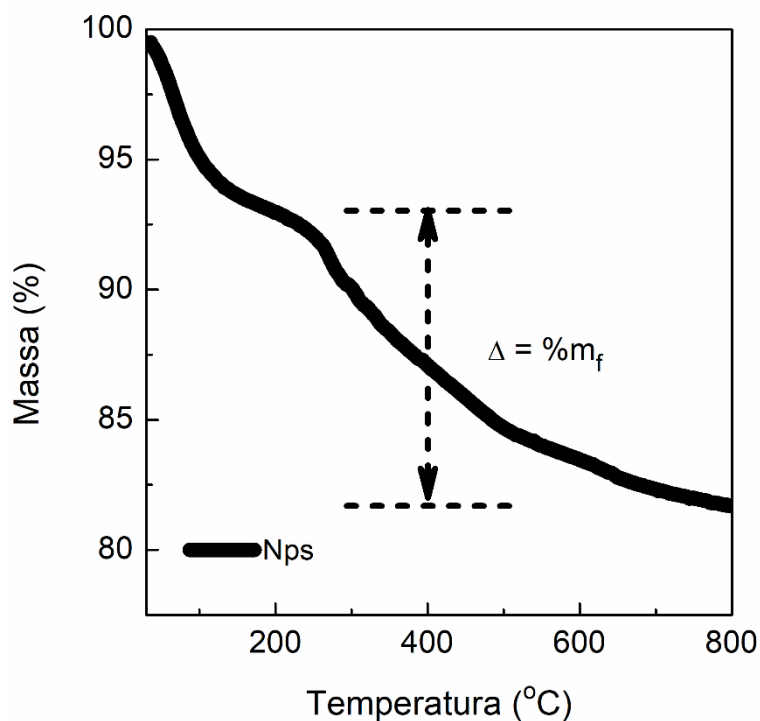


Figura 28. Termograma da NPSiO₂-C8/SPION onde %m_f = percentagem em massa de materiais funcionalizante e $\Delta = \%m_{150\text{ }^\circ\text{C}} - \%m_{700\text{ }^\circ\text{C}}$.

Tabela 6. Percentagens em massa de organossilanos presentes nas amostras dos materiais organofuncionalizados.

Material	Funcionalização (%massa)
Sílica	-
Sílica-Ph₂/SPION	13,4
Sílica-C8/SPION	13,0
CB/SPION	17,4
MCM-48	
MCM-48-Ph₂/SPION	21,2
MCM48-C8/SPION	13,8
MCM48-C18/SPION	26,7
NPSiO₂	
NPSiO₂-C8/SPION	11,2
MCM-41	

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é uma técnica comumente utilizada para se caracterizar morfológicamente, e se determinar a nanoestruturação e o tamanho de partícula de materiais como sílica gel, Chromabond®C18PAH, e nanopartículas.

As imagens de MEV da Sílica e da Chromabond®C18PAH são mostradas na **Figura 29**. Os dois materiais são constituídos por partículas de forma irregular e tamanho de grãos na faixa de 50 a 75 µm. A superfície do material organofuncionalizado não apresenta mudanças aparentes de morfologia, sugerindo que não houve polimerização em grande extensão do agente organofuncionalizante na superfície das partículas de sílica.

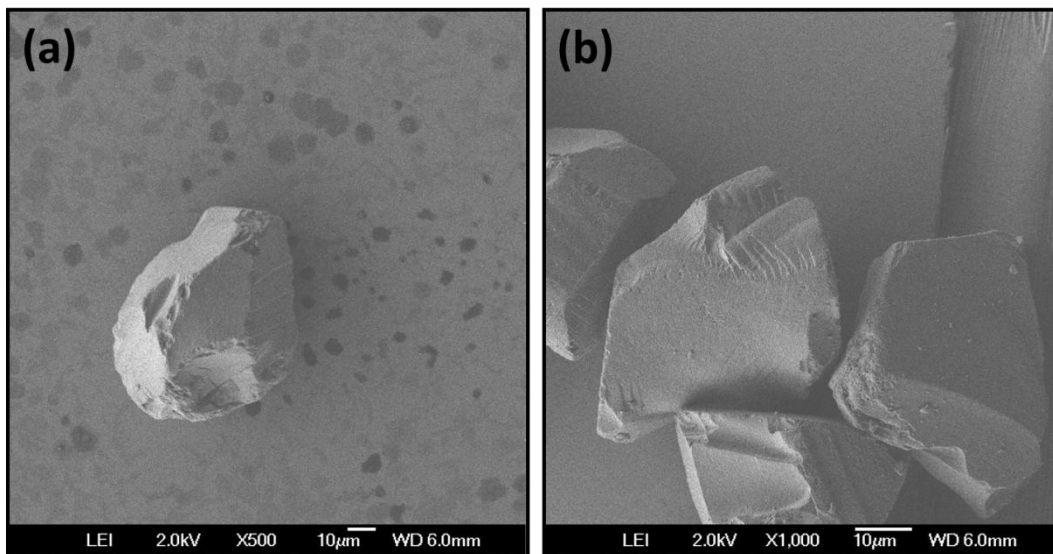


Figura 29. Imagens de MEV da (a) Sílica e (b) Chromabond.

4.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de MET e METV revelaram os tamanhos e morfologias da sílica mesoporosa ordenada MCM-48 (**Figura 30**). Nota-se a presença de partículas essencialmente esféricas com uma distribuição de tamanhos de partículas na faixa de 116 ± 15 nm, como mostrado na **Figura 30a**. Esse tamanho coincide com a determinada por DLS que foi apresentado como inserto na mesma imagem. Uma imagem de maior magnificação em modo campo escuro é mostrado na **Figura 30b**, onde pode-se perceber mais claramente a estrutura porosa e o arranjo regular dos poros no material. A distância entre os planos formados pelos poros é de $3,4 \pm 0,2$ nm, consistente com o valor de 3,6 nm calculado por DRX (**Tabela 5**). A estrutura ordenada dos poros também pode ser visualizada na **Figura 30c**, onde é mostrado uma magnificação da **Figura 30a**, que revela poros com tamanho médio de $2,1 \pm 0,4$ nm consistente com o valor de 2,6 nm determinado pela técnica BET a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio (**Tabela 5**). Note-se que a imagem ampliada do

arranjo de poros coincide com uma vista transversal do modelo estrutural 3D da MCM-48, como mostrado na parte inferior direita da **Figura 30c**. (73)

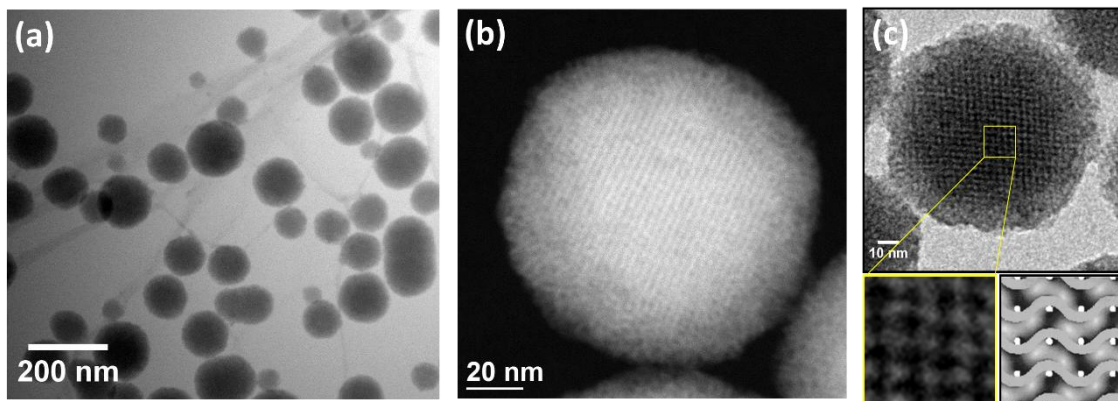


Figura 30. (a) Imagem de MET, (b) imagem de METV da MCM-48, e (c) imagem magnificada de (a) onde pode-se perceber o arranjo ordenado de poros da MCM-48. Uma ampliação e uma vista transversal de um modelo 3D da MCM-48 (Adaptado de referencia (73)) são mostrados respectivamente na parte inferior esquerda e direita.

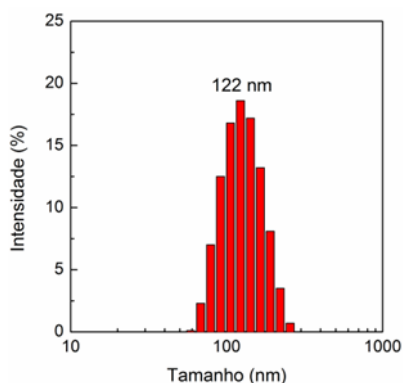


Figura 31. Histograma de distribuição de tamanho de partículas determinado por DLS da MCM-48.

As imagens MET mostradas na **Figura 31** revelam SPIONs dispersas sobre as partículas da MCM48 formando um revestimento não compacto. Além disso, a organofuncionalização parece não alterar significativamente as estruturas porosas nem sua morfologia (forma esférica). A distância entre planos de poros foi determinada como sendo igual a 3,0 nm, um valor um pouco menor do que o determinado para o material não funcionalizado. Essa diminuição também foi

observada por DRX, indicando uma diminuição dos poros no processo de organofuncionalização.

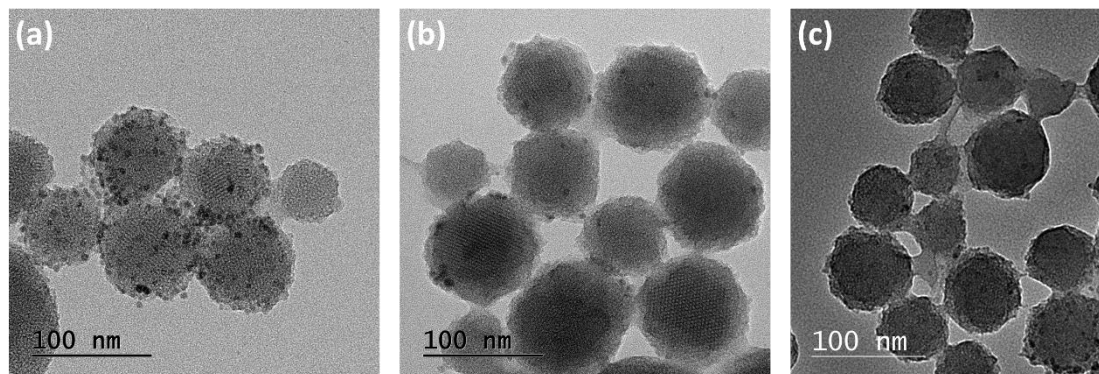


Figura 32. Imagens de MET das amostras: (a) MCM48-C8/SPION, (b) MCM48-C18/SPION e (c) MCM48-Ph₂/SPION.

Complementarmente, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) mostradas na **Figura 32** confirmam a presença de SPIONs ancoradas sobre MCM48-C8. A visualização das franjas de interferência indica que essas nanopartículas são cristalinas. A distância entre os picos de interferências construtivas (Figura S1) são de 0,207, 0,251 e 0,299 nm, os quais estão relativamente próximos ao espaçamento dos planos (400), (311) e (200), respectivamente, considerando-se a estrutura de espinélio cúbico do SPION. O padrão de difração de raios-X (DRX) também indica que essas nanopartículas magnéticas também têm estrutura do tipo espinélio invertido.

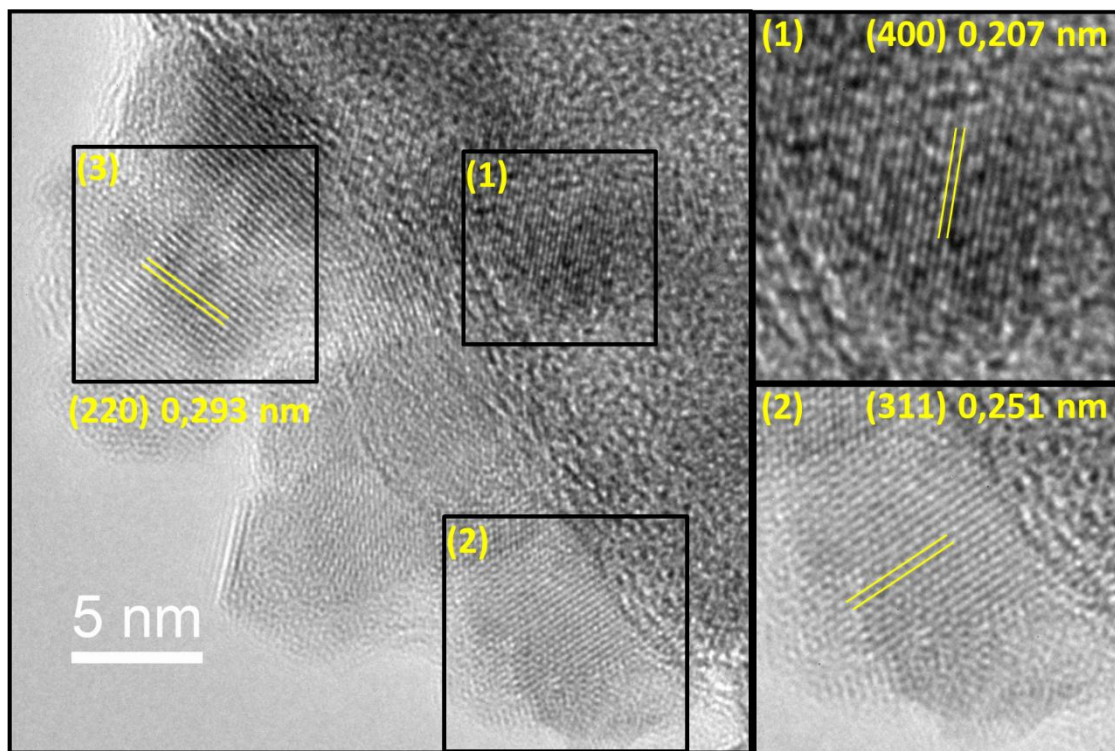


Figura 33. Imagens de HRTEM do nanocompósito MCM48-C8/SPION mostrando os planos (1) (400), (2) (311) e (3) (200).

A técnica de mapeamento elementar por EDS associado a imagem de METV no modo HAADF revelam claramente a presença de Fe, O, Si, C (**Figura 33**) na amostra MCM48-C8/SPION. A partir dos mapeamentos elementares, pode-se notar que existe uma correlação entre a posição dos elementos Si, O e C (**Figura 33.b-d**), que caracteriza a presença de partículas de MCM48 uniformemente recobertas com C8. Além disso, como esperado, as localizações de Fe e O tem correlação restrita as SPIONs. Isso sugere que as nanopartículas magnéticas estão decorando à MCM-48 organofuncionalizada e não formaram estrutura do tipo núcleo-casca, como confirmado pelo não recobrimento total dos espaços interno e externo das partículas nas imagens mostradas na **Figura 33e**. Finalmente, na **Figura 33f** é mostrado o mapeamento EDS completo (convolução) com a composição química geral do nanocompósito mostrando partículas esféricas uniformes de MCM-48 com

funcionalização homogênea de C8 e decorado com SPIONs, assim dando origem a um material com superfície ativa exposta para aplicação de adsorventes e remoção com campo magnético.

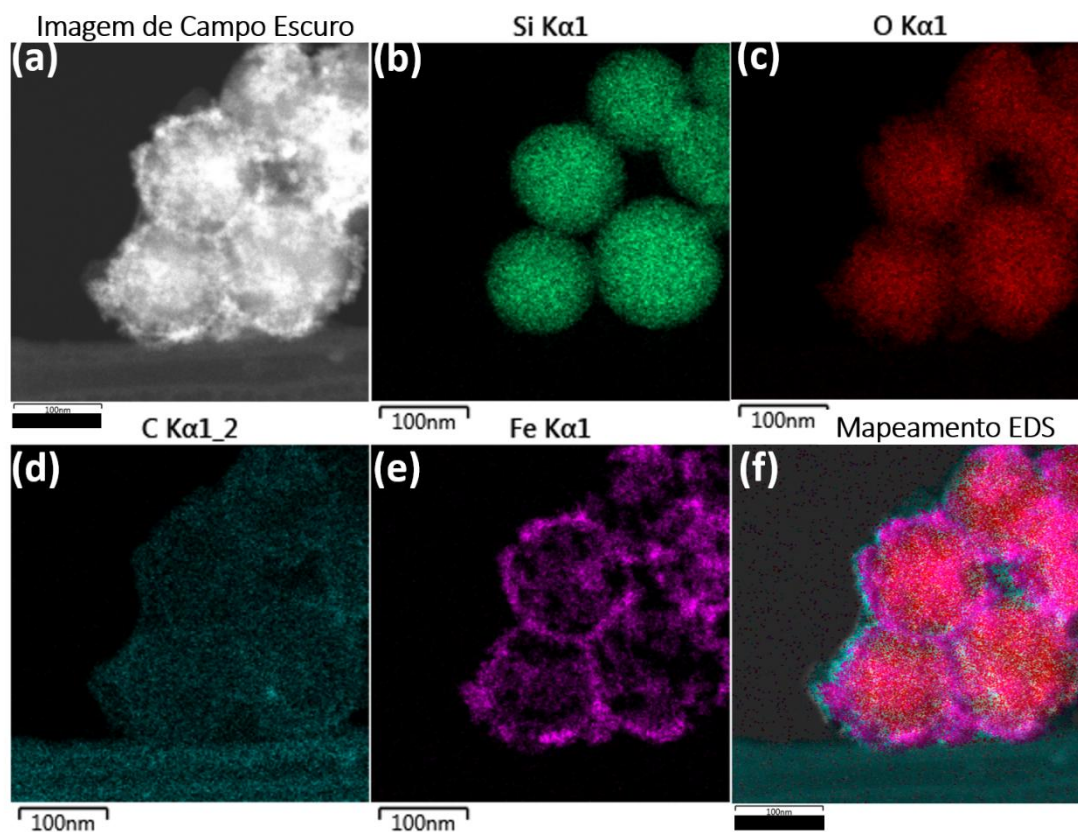


Figura 34. (a) Imagem HAADF do material MCM48-C8/SPION suportado em grid ultrathin carbon de lacey carbon. (b-d) Imagens de mapeamento elemental por análises EDS da amostra MCM48-C8/SPION. A distribuição dos elementos Si, O, C e Fe no material corresponde as cores (b) verde, (c) vermelho, (d) verde-azulado e (e) magenta. (f) Mapeamento EDS completo obtido por convolução dos mapeamentos elementares.

A imagem mostrada na **Figura 34** (esquerda) corresponde a partículas de MCM-41 obtidas no laboratório, constituídas por esferas porosas com tamanho médio em torno de 188 nm, de acordo com medidas de DLS. A imagem MET da NPSiO_2 também é mostrada na **Figura 34** (direita), revelando partículas esféricas de tamanho médio de 55 nm segundo o DLS.

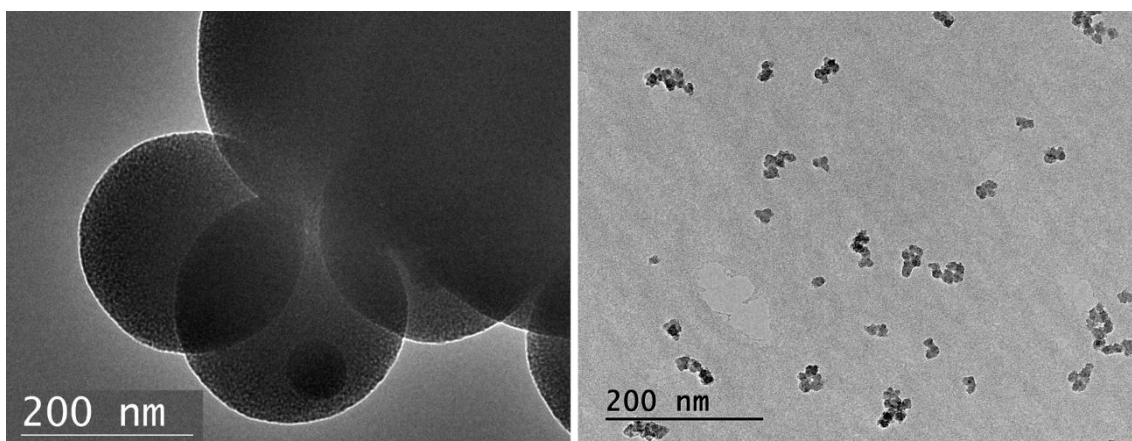


Figura 35. Imagens de MET da (esquerda) MCM41 e (direita) da NPSiO₂. No detalhe são mostrados os histogramas de distribuição de tamanhos obtidos por DLS.

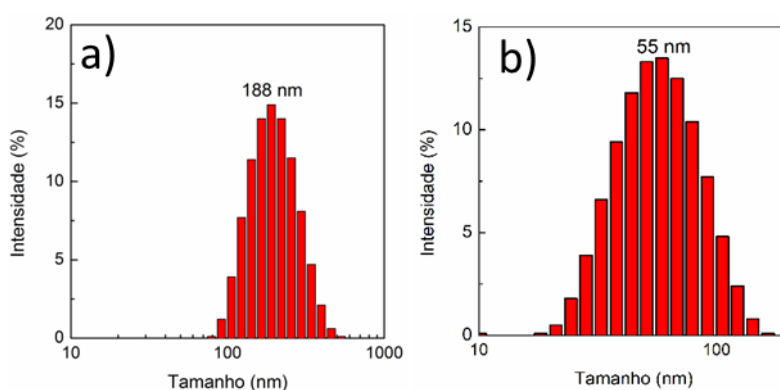


Figura 36. Histogramas de distribuição de tamanhos obtidos por DLS para a) MCM-41 e b) NPSiO₂.

4.11 Testes de adsorção

Depois dos estudos de caracterização morfológica, ensaios de adsorção foram realizados com todos os materiais sintetizados para conhecer a influência do tipo de morfologia da sílica e do grupo organofuncionalizante (C8, C18 e Ph₂) sobre as capacidades de adsorção de BTEX dissolvidos em água.

Todos os testes de adsorção reportados nesta dissertação foram realizados utilizando-se curvas de calibração obtidas a partir da solução padrão de BTEX

(Figura 35). Como pode ser observado, as curvas foram obtidas diariamente para descartar qualquer erro decorrente de eventuais variações no equipamento. A adequada correlação das medidas demonstra que o protocolo utilizado apresenta boa repetibilidade, e que as soluções de BTEX foram manipuladas adequadamente. Tendo-se em vista a elevada volatilidade dos compostos e a baixa miscibilidade em água é importante ressaltar que todo cuidado é necessário para se evitar perdas durante a manipulação das soluções padrão e das amostras. De fato, estudos sistemáticos foram necessários para se identificar os pontos onde estava se tendo perdas e superar as dificuldades encontradas, até se chegar a um procedimento que resultasse em boas correlações lineares.

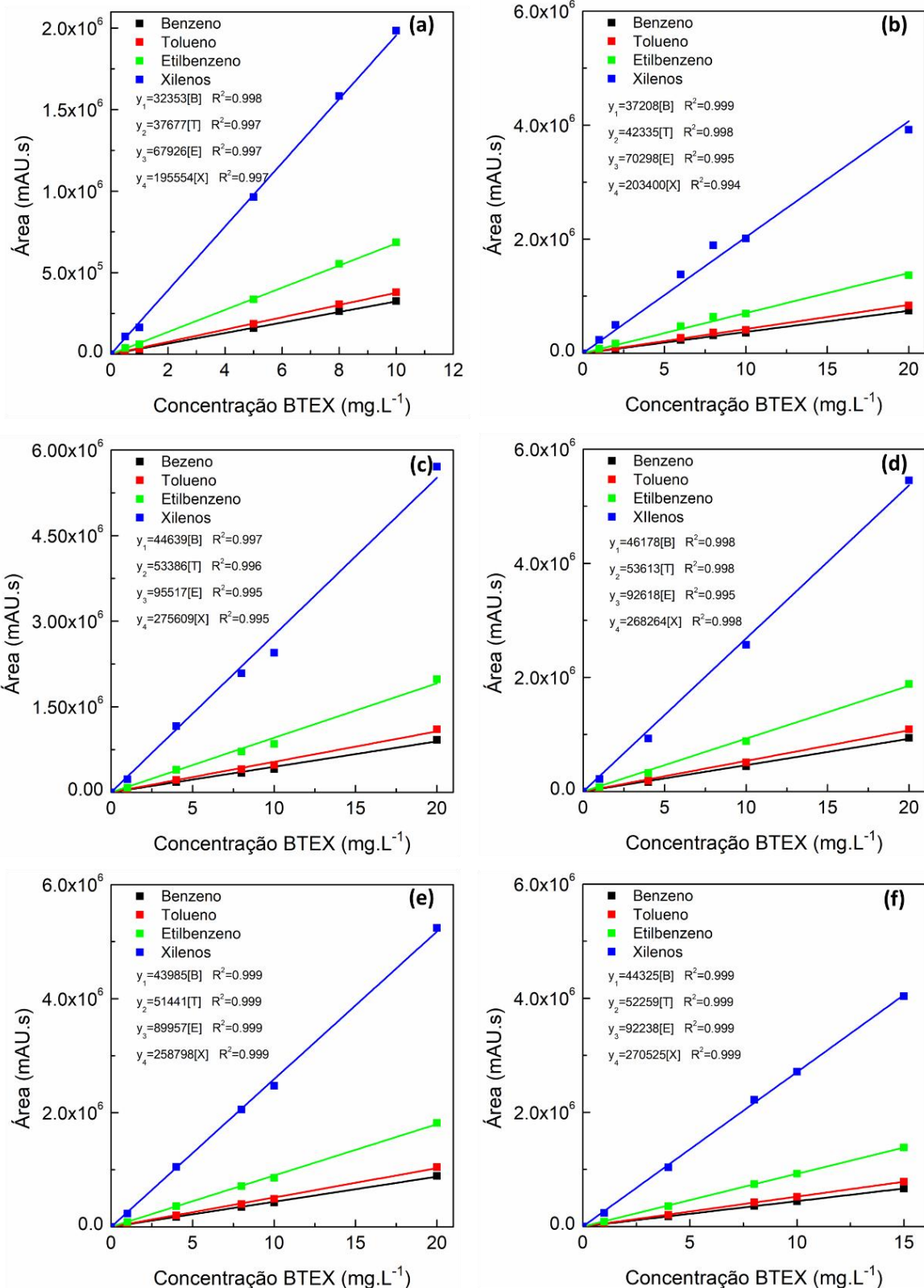


Figura 37. Curvas de calibração diária de BTEX utilizadas para a construção das isotermas de adsorção em função da concentração de [B] benzeno, [T] tolueno, [E] etilbenzeno, e [X] xilenos: a) 17/04/2018, b) 29/04/2018, c) 03/05/2018, d) 04/05/2018, e) 11/05/2018, f) 19/05/2018.

O tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção de BTX é mostrado na **Figura 36**. Considerando-se 30 mg de Sílica-C8/SPION, verificou-se que 5 minutos são suficientes para se aproximar da condição de equilíbrio e remover o máximo possível de BTX da solução aquosa.

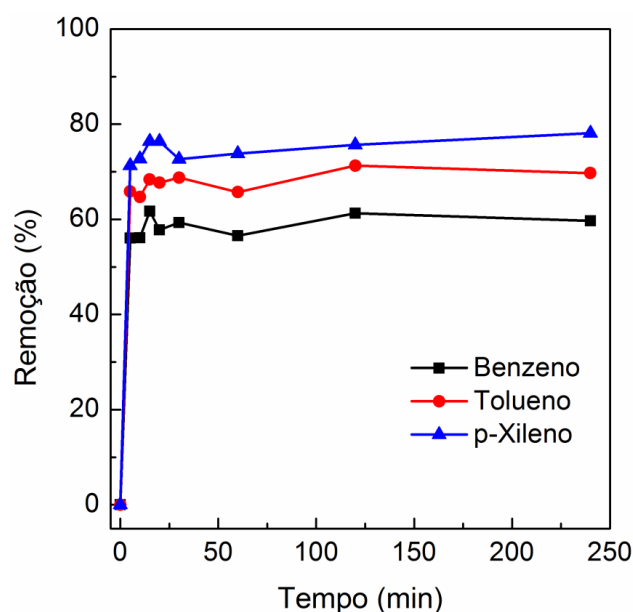


Figura 38. Percentagem de remoção de BTX de solução $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ em função do tempo, utilizando-se 30 mg de Sílica-C8/SPION.

Os ensaios para construção das isotermas de adsorção foram realizados com 1 mg de material adsorvente pois quando quantidades maiores (5 mg) foram utilizadas não se conseguiu atingir a condição de saturação mesmo utilizando-se concentrações iniciais de BTEX bem mais elevadas de até 20mg.L^{-1} , como mostrado na **Figura A2**. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. As análises dos brancos mostram que não se teve perdas por volatilização ou retenção nas paredes dos vials ($<3,6\%$), como se pode verificar na **Tabela A1**.

A sílica gel 60 é uma matriz inerte com canais mesoporosos irregulares, com área superficial relativamente grande e grupos silanol na superfície (**Tabela 5**). Depois da organofuncionalização da superfície com cadeias hidrofóbicas octadecil, octil e difenil, o material teve aumentada a sua capacidade de adsorver BTEX por interação hidrofóbica ou, no caso do difenilssilano, por interações π - π .

Os pontos correspondentes aos resultados experimentais obtidos para a CB/SPION, Sílica-C8/SPION e Sílica-Ph₂/SPION e as respectivas isotermas de adsorção simuladas usando os modelos de Langmuir e Freundlich são mostradas respectivamente nas **Figura 37**, **Figura 38** e **Figura 39**. Os dados experimentais obtidos foram corrigidos usando curvas de calibração de BTEX preparadas no mesmo dia das análises, como mostrado na **Figura 35**. Na faixa analisada, o modelo de Langmuir se ajustou melhor para todos os casos, como pode ser verificado comparando-se os valores de R² referentes aos resultados obtidos utilizando-se os dois modelos (**Tabela 7**). Portanto, nessas concentrações os materiais adsorventes apresentam sítios de adsorção suficientemente afastados para evitar interações adsorbato-adsorbato. Ou seja, as moléculas se adsorvem formando uma monocamada e não existe interação significativa entre elas. Nota-se que em todos os materiais preparados a afinidade segue a seguinte ordem: Xilenos>Etilbenzeno>Tolueno>Benzeno. Aparentemente essa ordem está relacionada com a miscibilidade e a polaridade das moléculas dos poluentes.

A capacidade de adsorção máxima, segundo o modelo de Langmuir, do material organofuncionalizado com C8 é ligeiramente maior que da CB/SPION (**Tabela 7**). Além disso, devido a sua menor hidrofobicidade o C8 deve dessorver com maior facilidade os adsorbatos melhorando o processo de recuperação por

extração com solvente. Portanto o C8 deve ser uma ótima molécula organofuncionalizante para o desenvolvimento de materiais adsorventes visando aplicação em SPE e mSPE, como discutido abaixo usando os derivados da MCM-48.

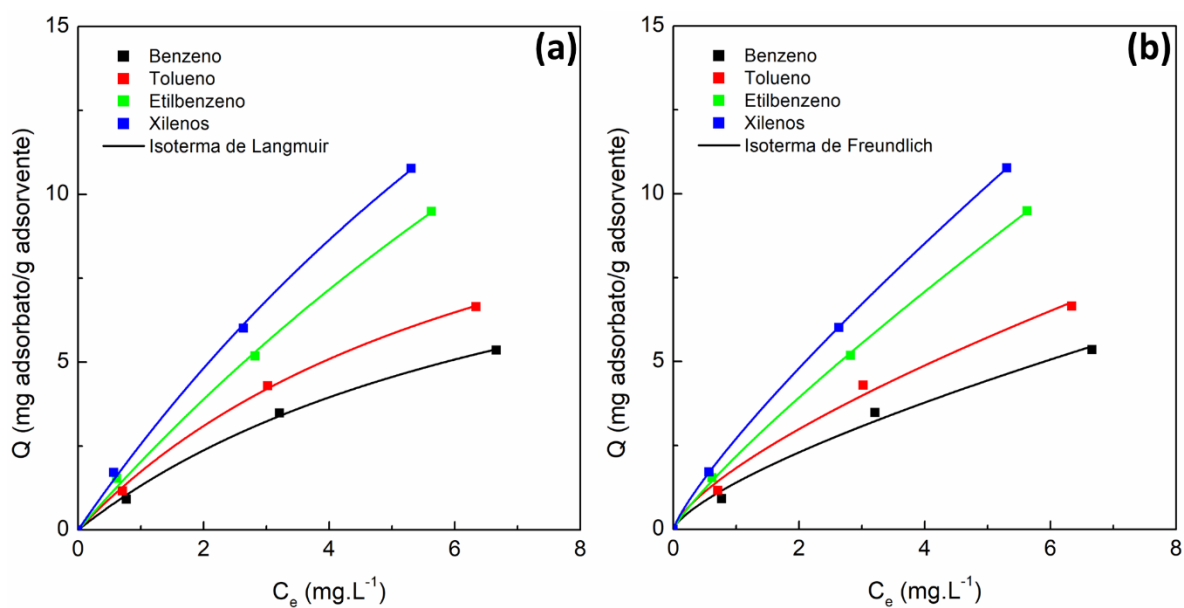


Figura 39. Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX dissolvidos em água medidos usando 1 mg de adsorvente, e correspondente curva de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: CB/SPION. Tempo de agitação: 5 min.

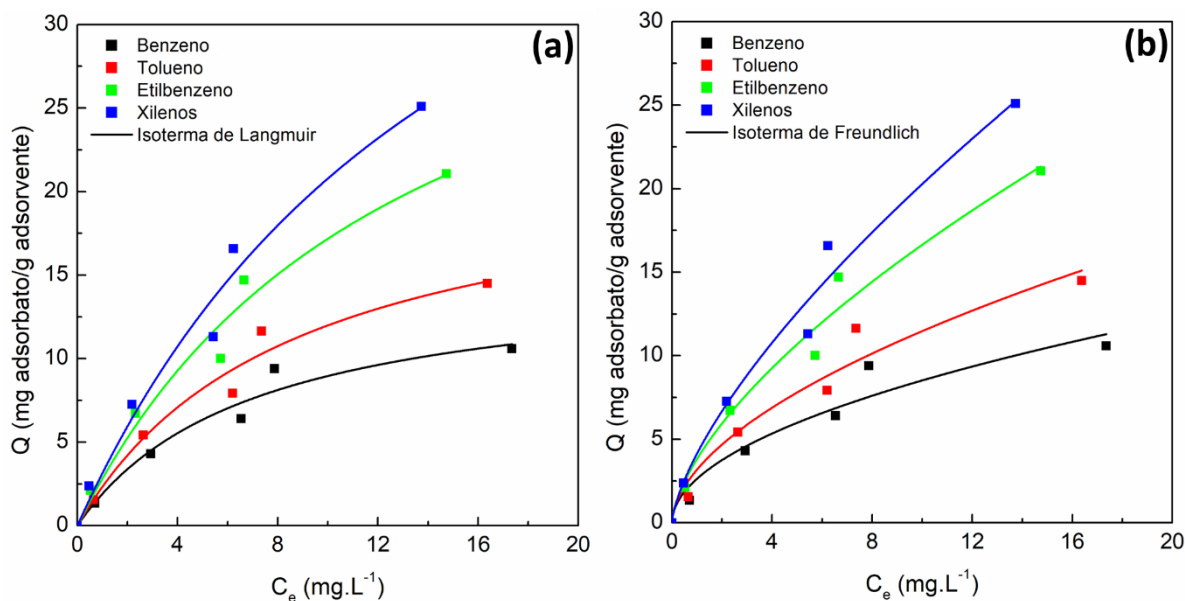


Figura 40. Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX dissolvidos em água medidos usando 1 mg de adsorvente, e correspondente curva de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: Sílica-C8/SPION. Agitação: 5 min.

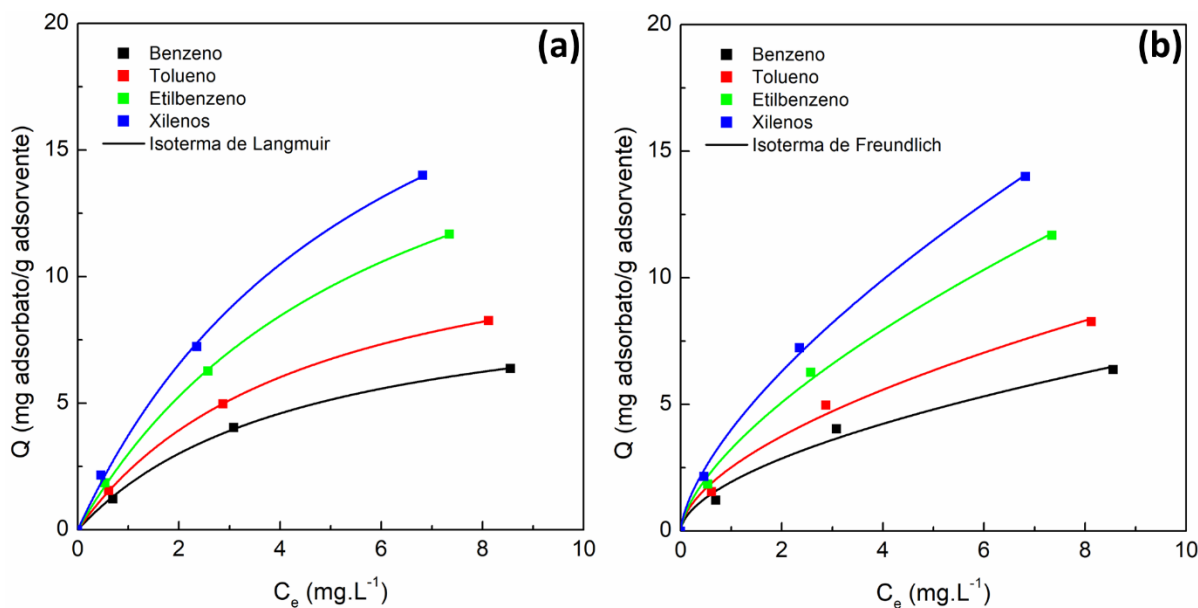


Figura 41. Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX dissolvidos em água medidos usando 1 mg de adsorvente, e correspondente curva de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: Sílica-Ph₂/SPION. Agitação: 5 min.

O uso de MCM-48 em substituição à Sílica deve provocar mudanças significativas nos perfis de adsorção tendo-se em vista a maior área superficial e

presença de poros que podem reter mais firmemente os poluentes, particularmente quando organofuncionalizados. Os pontos experimentais determinados nos ensaios de equilíbrio de adsorção e as respectivas isotermas simuladas de Langmuir e Freundlich do MCM48-C8/SPION e do MCM48-C18/SPION são mostradas nas **Figura 40** e **Figura 41**. Os valores de R^2 reportados na **Tabela 7** sugerem que o modelo de Langmuir é o mais adequado para explicar as propriedades de adsorção de ambos os materiais, tendo-se em vista os maiores valores de R^2 determinados considerando-se este modelo. O material organofuncionalizado com C8 apresentou maior capacidade de adsorção (Benzeno $54,37 \text{ mg.g}^{-1}$, Tolueno $57,08 \text{ mg.g}^{-1}$, Etilbenzeno $89,48 \text{ mg.g}^{-1}$ e Xileno $134,23 \text{ mg.g}^{-1}$) como esperado pela maior área superficial do MCM48-C8/SPION ($590 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) em relação ao MCM48-C18/SPION ($477 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e a Sílica-C8/SPION ($390 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). O menor comprimento da cadeia alquílica possibilita um maior grau de liberdade de movimento, que se traduz em uma maior capacidade de adsorção do material. Além disso, as nanopartículas magnéticas se acham bem distribuídas (**Figura 31b**) facilitando o acesso das moléculas de BTEX aos sítios de adsorção.

Os resultados de DRX (**Figura 17**) e as imagens de MET (**Figura 31**) indicam claramente que os materiais do tipo MCM-48 são mesoporosos, e que essa característica é preservada mesmo depois da reação de organofuncionalização e ancoramento das nanopartículas de magnetita, gerando uma estrutura que efetivamente permite o fácil acesso dos BTEX aos sítios ativos. Essa propriedade é confirmada pelo fato de que apenas 5 min são necessários para que o equilíbrio de adsorção seja alcançado, em contraste com outros materiais mesoporosos ordenados que precisaram de mais de 10 minutos para alcançar condição similar.

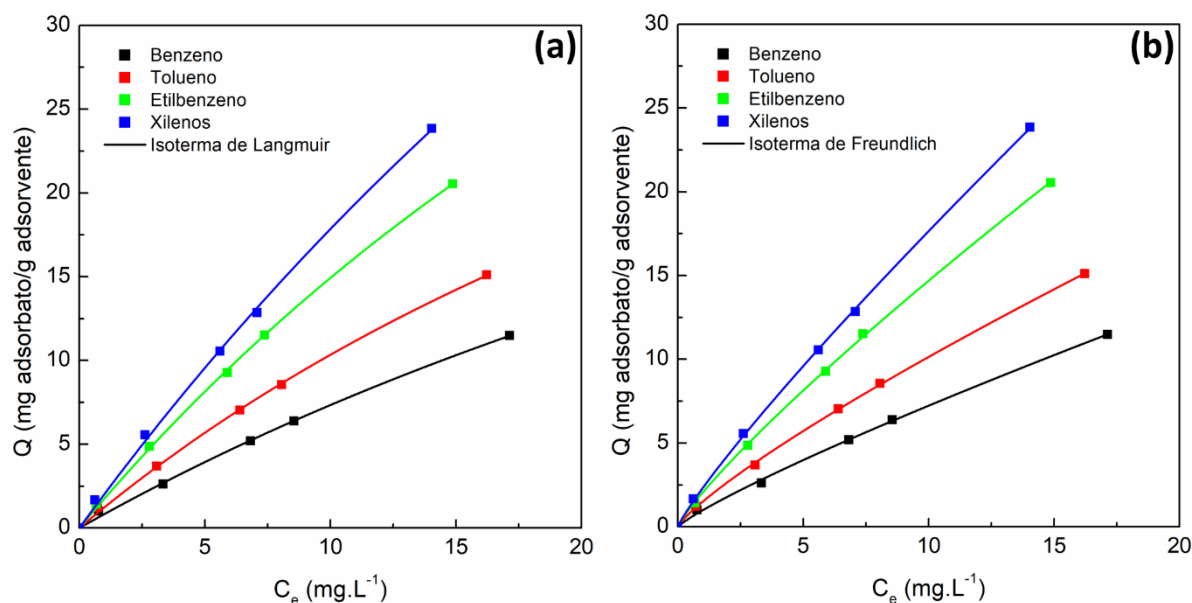


Figura 42. Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX em água medidos usando 1 mg de adsorvente, e correspondente curva de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: MCM48-C8/SPION. Agitação: 5 min.

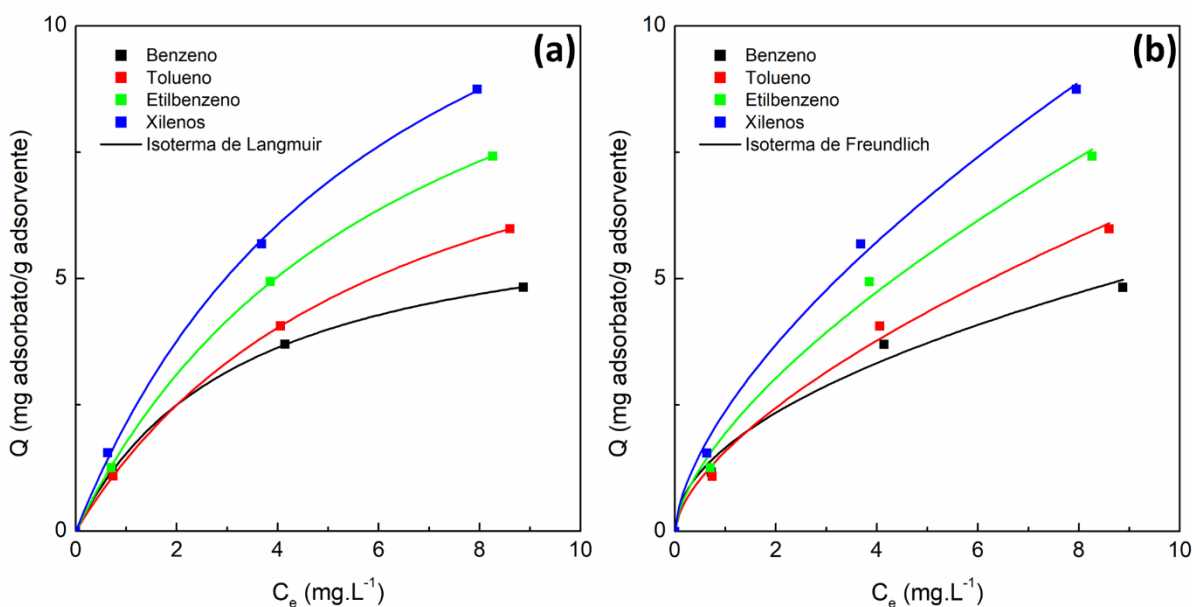


Figura 43. Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX em água medidos usando 1 mg de adsorvente, e correspondente curva de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: MCM48-C18/SPION. Agitação: 5 min.

As isotermas de adsorção de BTEX experimentais e simuladas da $\text{NPSiO}_2\text{-C8/SPION}$ são mostradas na **Figura 42**. Os valores de capacidade de adsorção

segundo o modelo de Langmuir são menores comparados com a CB/SPION. Este resultado pode ser facilmente explicado considerando-se a menor área superficial deste material ($191 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), de fato a menor dentre todos os materiais estudados. As propriedades de adsorção do material MCM41-C18/SPION também foram avaliadas com as isotermas de Langmuir e Freundlich, ver **Figura A 5**. Segundo os valores de R^2 , na faixa estudada, o material segue o comportamento de Langmuir, mas os valores de capacidade de adsorção são significativamente menores quando comparados com os adsorventes baseados em MCM-48.

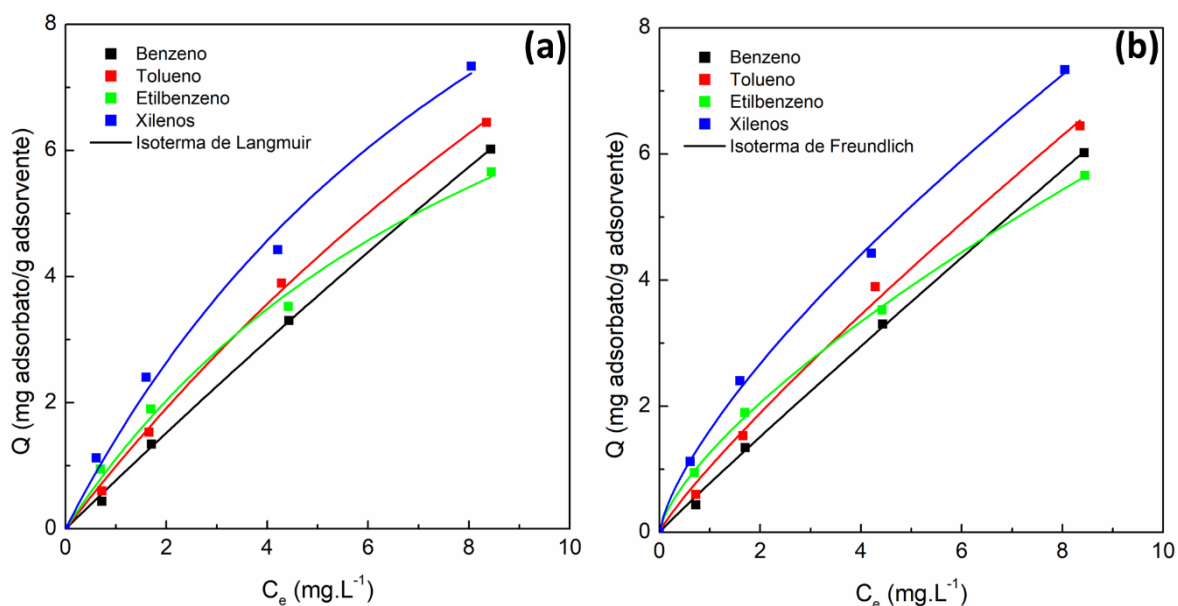


Figura 42. Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX em água medidos usando 1 mg de adsorvente, e correspondente curva de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: $\text{NPSiO}_2\text{-C8/SPION}$. Agitação: 5 min.

Tabela 7. Capacidades de adsorção, constantes de equilíbrio de adsorção de BTEX e respectivos coeficientes de correlação obtidos por ajuste não linear usando os modelos de Langmuir e Freundlich para os materiais a base de sílica organofuncionalizada decorada com nanopartículas magnéticas.

Material	Analito	Langmuir			Freundlich		
		Q_{sat} (mg.g^{-1})	K_L	R^2	K_F	n	R^2
CB/SPION	Benz	11,8±1,4	0,12±0,02	0,997	1,39±0,20	1,39±0,16	0,988
	Tol	14,3±1,2	0,13±0,01	0,998	1,82±0,23	1,41±0,15	0,990
	Etilbenz	45±16	0,04±0,02	0,997	2,17±0,07	1,17±0,03	0,999
	Xi	41,7±8,5	0,06±0,01	0,998	2,70±0,01	1,20±0,01	0,999
Sílica-C8/SPION	Benz	15,2±2,5	0,14±0,05	0,961	2,63±0,65	1,96±0,40	0,932
	Tol	22,3±3,8	0,11±0,04	0,969	3,18±0,67	1,79±0,29	0,954
	Etilbenz	39,7±9,1	0,07±0,02	0,972	3,81±0,67	1,56±0,18	0,974
	Xi	55±15	0,06±0,02	0,973	4,14±0,71	1,44±0,16	0,977
Sílica-Ph ₂ /SPION	Benz	9,7±0,3	0,22±0,01	0,999	1,94±0,29	1,77±0,25	0,982
	Tol	12,90±0,06	0,21±0,002	0,999	2,51±0,28	1,73±0,18	0,990
	Etilbenz	21,3±0,8	0,16±0,01	0,999	3,24±0,23	1,54±0,09	0,996
	Xi	26,4±1,8	0,16±0,02	0,998	4,00±0,19	1,52±0,06	0,998
MCM48-C8/SPION	Benz	54±11	0,01±0,003	0,997	0,99±0,05	1,16±0,02	0,998
	Tol	57,1±6,1	0,02±0,003	0,999	1,51±0,03	1,20±0,01	0,999
	Etilbenz	89,5±7,9	0,02±0,002	0,999	2,06±0,04	1,17±0,01	0,999
	Xi	134±28	0,01±0,003	0,998	2,33±0,05	1,13±0,01	0,999
MCM48-C18/SPION	Benz	6,64±0,04	0,30±0,005	0,999	1,65±0,24	1,98±0,30	0,982
	Tol	10,38±0,01	0,15±0,003	0,999	1,58±0,20	1,59±0,17	0,991
	Etilbenz	13,4±0,2	0,15±0,003	0,999	1,94±0,25	1,55±0,16	0,991
	Xi	15,6±0,8	0,15±0,02	0,999	2,38±0,20	1,57±0,11	0,995
NPSiO ₂ -C8/SPION	Benz	75±39	0,01±0,005	0,999	0,78±0,04	1,04±0,03	0,998
	Tol	26,0±4,9	0,03±0,01	0,998	1,03±0,10	1,15±0,06	0,995
	Etilbenz	12,2±1,9	0,10±0,02	0,993	1,26±0,03	1,42±0,03	0,999
	Xi	17,0±3,4	0,09±0,02	0,991	1,62±0,07	1,38±0,04	0,998
MCM41-C18/SPION	Benz	1,8±0,3	0,4±0,1	0,980	0,51±0,04	1,7±0,2	0,980
	Tol	2,6±0,3	0,27±0,05	0,995	0,56±0,04	1,5±0,1	0,989
	Etilbenz	4,5±0,6	0,25±0,05	0,995	0,86±0,07	1,4±0,1	0,986
	Xi	5,1±0,6	0,25±0,05	0,996	0,99±0,07	1,4±0,1	0,988

Na **Tabela 8** são mostrados os resultados de adsorção usando 100 mg de CB/SPION, que foi capaz de remover mais de 93% de tolueno, etilbenzeno e xilenos. A eficiência de remoção do benzeno foi menor (75 %) devido à menor afinidade pelo material adsorvente. Essas altas percentagens de adsorção foram observadas mesmo em concentrações maiores de 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$, demonstrando que os materiais são adequados para aplicação em análise por mSPE.

Tabela 8. Percentagens de remoção de BTEX por 100 mg de CB/SPION, a temperatura ambiente.

Compostos	C_o (100 $\mu\text{g.L}^{-1}$)		C_o (200 $\mu\text{g.L}^{-1}$)	
	C_f (mg.L^{-1})	Remoção (%)	C_f (mg.L^{-1})	Remoção (%)
Benzeno	25	75	45	77
Tolueno	7	93	14	93
Etilbenzeno	<LD	>95	<LD	>95
Xilenos	<LD	>95	<LD	>95

4.12 Extração em Fase Sólida Magnética de BTEX

Analises de extração e recuperação de BTEX em matriz real foram realizadas para demonstrar a aplicabilidade do material MCM48-C8/SPION, o material que apresentou as melhores propriedades de adsorção, segundo o modelo de Langmuir.

O primeiro passo foi a otimização de massa, **Figura 45** (esquerda). Foi necessário aumentar de 10 mg até 30 mg para remover e recuperar totalmente os BTEX. Essa massa e o tempo foram bem menores que os reportados na literatura até hoje para análise mSPE de BTEX, onde foi reportado o uso de 100 mg de adsorvente e 15 minutos para extração dos analitos. (20) A diferença é atribuída à grande área superficial da MCM48-C8/SPION ($560 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e ao maior caráter hidrofóbico dos octilssilanos comparado com o polidimetilsiloxano. Verificou-se que o

material adsorvente pode ser reutilizado no máximo uma vez, pois a partir do segundo ciclo de reutilização ocorre uma diminuição da capacidade de adsorção de BTEX, como mostrado na **Figura 45** (direita). A recuperação no primeiro ciclo foi completa mesmo mantendo-se o mesmo tempo de adsorção (5 min) e dessorção (1 min), demonstrando assim a reprodutibilidade e resistência do material ao envenenamento. demonstrando o grande potencial de aplicação do material para análises de amostras reais de água contaminadas com BTEX.

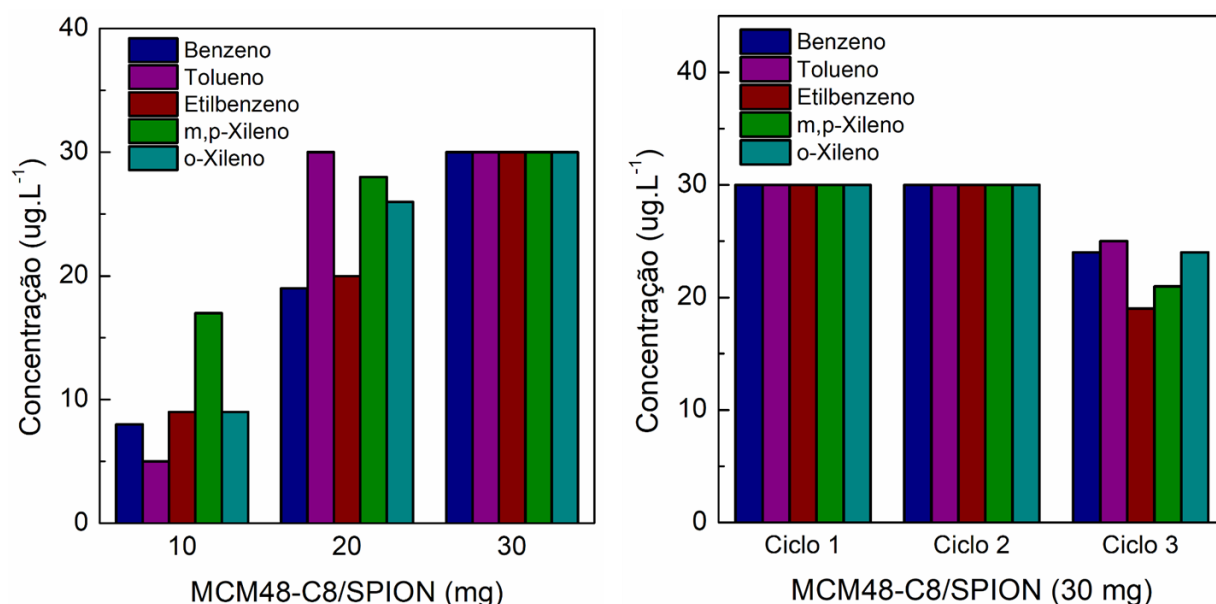


Figura 45 (Esquerda) Otimização de massa da MCM48-C8/SPION para adsorção e dessorção total de $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ de BTEX em 10 mL de água de posto de gasolina. (Direita) Teste de recuperação do material adsorvente em até três ciclos.

O adsorvente MCM48-C8/SPION foi comparado com o material comercial Chromabond® na extração em fase sólida magnética dos BTEX em água de posto de gasolina. A amostra foi preparada aditivando-se 10 mL de água de posto de gasolina com $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ de BTEX e a análise realizada conforme protocolo descrito acima. Os resultados mostrados na **Figura 46** indicam uma capacidade até três vezes maior do adsorvente baseado em MCM48-C8 frente ao comercial. Note que não houve diferença entre a quantidade adicionada e a medida indicando que a

água de posto continha quantidade muito menor de BTEX que ao do padrão adicionado. A maior capacidade e velocidade de adsorção da sílica MCM-48 foi atribuída a sua maior área superficial e maior volume de poros (

Tabela 5), maior velocidade de difusão e mobilidade das cadeias alquílicas C8, a morfologia 3D dos poros oferecendo fácil acesso dos analitos até os sítios ativos (**Figura 17**), e aos poros com forma definida e resistência mecânica, que contribuem de forma significativa para assegurar a reprodutibilidade, e a possibilidade de reutilização do material (**Figura 45** direita).

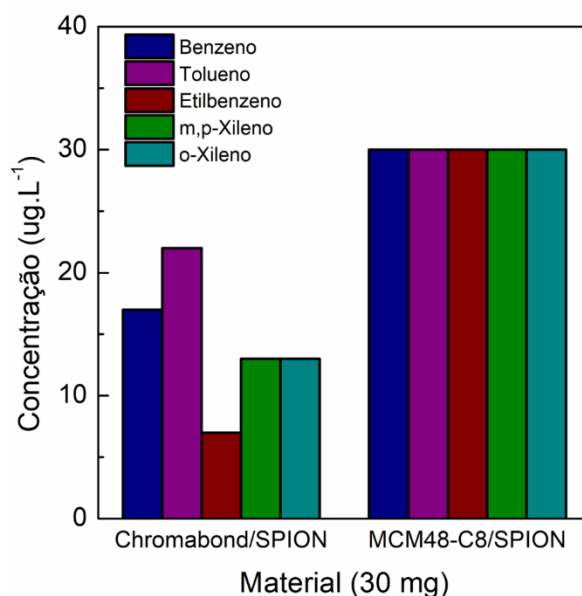


Figura 46 Comparação do adsorvente preparado MCM48-C8/SPION com a referência comercial Chromabond® para extração e recuperação de 10 mL de água de posto de gasolina aditivada com 3 µg.L⁻¹ de BTEX. Massa de adsorvente: 30 mg. Solvente de extração: 1 mL de diclorometano.

5 Conclusões

Um método reprodutível de preparação de sílicas com mesoporos irregulares e ordenados (MCM-48) decorado com nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro e funcionalizadas com organossilanos foi desenvolvido. O material MCM48-C8/SPION, com arranjo 3D de poros cúbicos, pertencente ao grupo de simetria Ia3d, com área superficial de $560 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, 13% em massa de octilssilano, e distribuição homogênea de grupos funcionalizantes, demonstrou elevada capacidade de adsorção de Benzeno (54.37 mg.g^{-1}), Tolueno (57.08 mg.g^{-1}), Etilbenzeno (89.48 mg.g^{-1}) e Xileno (134.23 mg.g^{-1}). Esses valores estão acima daqueles determinados para o adsorvente comercial Chromabond® após processo similar de ancoramento de SPIONs na superfície de suas partículas. Além disso, apenas 30 mg do adsorvente MCM48-C8/SPION foram necessários para a extração e recuperação total de 3 ug.L^{-1} de BTEX em 10 mL de água de posto de gasolina colocando-se como o material atualmente com as melhores características para análise de BTEX em água pela técnica de mSPE. Os resultados com o novo adsorvente apresentam maior reprodutibilidade e possibilidade de reuso em comparação com o material comercial de referência Chromabond®. Portanto, as propriedades descritas demonstram que este é um material promissor para o desenvolvimento de métodos analíticos baseados na técnica de extração em fase sólida magnética, pois apresentam altas percentagens de recuperação dos analitos, permitindo a análise reprodutível daqueles contaminantes mesmo quando em concentrações abaixo dos limites de detecção atuais pela técnica de CG-MS.

6 Referências

1. WHO. Exposure to air pollution: a major public health concern. WHO Doc Prod Serv Geneva. 2010;
2. European Commission. Soil Contamination : Impacts on Human Health. Sci Environ Policy. 2013;(5):1–29.
3. Schwarzenbach RP, Egli T, Hofstetter TB, von Gunten U, Wehrli B. Global Water Pollution and Human Health. Annu Rev Environ Resour [Internet]. 2010;35(1):109–36. Available from:
<http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-environ-100809-125342>
4. Mateo-Sagasta J, Marjani S, Turrall H, Burke J. Water pollution from agriculture: a global review Executive summary. FAO IWMI [Internet]. 2017;35. Available from: <http://www.fao.org/3/a-i7754e.pdf>
5. Smallwood IM. Handbook of organic solvent properties. Int J Adhes Adhes. 1997;17(2):177.
6. Sanemasa I, Araki M, Deguchi T, Nagai H. Solubility Measurements of Benzene and the Alkylbenzenes in Water by Making Use of Solute Vapor. Bull Chem Soc Jpn. 1982;55(4):1054–62.
7. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ATSDR - Toxic Substances - Benzene [Internet]. 2011 [cited 2018 May 9]. Available from:
<https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=14>
8. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ATSDR - Toxic Substances - Toluene [Internet]. 2011 [cited 2018 May 9]. Available from:

<https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=29>

9. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ATSDR - Toxic Substances - Ethylbenzene [Internet]. 2011 [cited 2018 May 9]. Available from: <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=66>
10. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ATSDR - Toxic Substances - Xylenes [Internet]. 2011 [cited 2018 May 9]. Available from: <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=53>
11. Mitra S, Roy P. BTEX : A Serious Ground-water Contaminant. Res J Environ Sci [Internet]. 2011;5(5):394–8. Available from: <http://scialert.net/fulltext/?doi=rjes.2011.394.398>
12. Bittencourt B. Como funciona um posto de gasolina? Super Interessante. 2018.
13. You J, Du M, Chen H, Zhang X, Zhang S, Chen J, et al. BTEX degradation by a newly isolated bacterium: Performance, kinetics, and mechanism. Int Biodeterior Biodegradation. 2018;129:202–8.
14. Ferrari-Lima AM, de Souza RP, Mendes SS, Marques RG, Gimenes ML, Fernandes-Machado NRC. Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts. Catal TODAY. 2015 Mar;241(A):40–6.
15. Al-Sabahi J, Bora T, Al-Abri M, Dutta J. Efficient visible light photocatalysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) in aqueous solutions using supported zinc oxide nanorods. PLoS One. 2017;12(12).

16. Xue Y, Lu S, Fu X, Sharma VK, Mendoza-Sanchez I, Qiu Z, et al. Simultaneous removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) by CaO₂ based Fenton system: Enhanced degradation by chelating agents. *Chem Eng J.* 2018 Jan;331:255–64.
17. Daifullah AHA, Mohamed MM. Degradation of benzene, toluene ethylbenzene and p-xylene (BTEX) in aqueous solutions using UV/H₂O₂ system. *J Chem Technol Biotechnol.* THE ATRIUM, SOUTHERN GATE, CHICHESTER PO19 8SQ, W SUSSEX, ENGLAND: JOHN WILEY & SONS LTD; 2004;79(5):468–74.
18. Su F, Lu C, Hu S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *COLLOIDS SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL Eng Asp.* 2010 Jan;353(1):83–91.
19. Vidal CB, Raulino GSC, Barros AL, Lima ACA, Ribeiro JP, Pires MJR, et al. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *J Environ Manage.* 2012;112:178–85.
20. Zhang M, Huang G, Huang J, Zhong L, Chen W. Magnetic solid phase extraction with octahedral structured Fe₃O₄@SiO₂@polydimethylsiloxane magnetic nanoparticles as the sorbent for determining benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water samples. *RSC Adv.* 2017;7(66):41862–8.
21. Amador RN, Cirre L, Carboni M, Meyer D. BTEX removal from aqueous solution with hydrophobic Zr metal organic frameworks. *J Environ Manage.* 2018;214:17–22.
22. Kao CM, Prosser J. Evaluation of natural attenuation rate at a gasoline spill

- site. *J Hazard Mater* [Internet]. 2001;82(3):275–89. Available from:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389400003617>
23. Farhadian M, Vachelard C, Duchez D, Larroche C. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. *Bioresour Technol* [Internet]. 2008;99(13):5296–308. Available from:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407008620>
 24. Huang KC, Zhao ZQ, Hoag GE, Dahmani A, Block PA. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*. 2005;61(4):551–60.
 25. Sheikholeslami Z, Kebria DY, Qaderi F. Nanoparticle for degradation of BTEX in produced water; an experimental procedure. *J Mol Liq*. 2018;264:476–82.
 26. Khajeh M, Laurent S, Dastafkan K. Nanoadsorbents: Classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media). *Chem Rev*. 2013;113(10):7728–68.
 27. Kyzas GZ, Matis KA. Nanoadsorbents for pollutants removal: A review. *J Mol Liq*. 2015;203(March):159–68.
 28. Shirsath DS, Shirivastava VS. Adsorptive removal of heavy metals by magnetic nanoadsorbent: an equilibrium and thermodynamic study. *Appl Nanosci* [Internet]. Springer Berlin Heidelberg; 2015;927–35. Available from:
<http://link.springer.com/10.1007/s13204-014-0390-6>
 29. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum. Geneva; 2017. 180 p.

30. Carvalho D de A, Oliveira RM de, Silva CRS da, Martinhon PT, Silva SA da. Análise de BTEX em água: comparação entre duas colunas cromatográficas. *Rev Ambient Água* [Internet]. scielo; 2014;9:149–60. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-993X2014000100014&nrm=iso
31. Mottaleb M a, Abedin MZ, Islam MS. Determination of volatile organic compounds in river water by solid phase extraction and gas chromatography. *Journal of environmental sciences (China)*. 2004. p. 497–501.
32. Nerín C, Salafranca J, Aznar M, Batlle R. Critical review on recent developments in solventless techniques for extraction of analytes. *Anal Bioanal Chem* [Internet]. 2008;393(3):809. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2437-6>
33. Merkle S, Kleeberg K, Fritsche J. Recent Developments and Applications of Solid Phase Microextraction (SPME) in Food and Environmental Analysis—A Review. *Chromatography* [Internet]. 2015;2(3):293–381. Available from: <http://www.mdpi.com/2227-9075/2/3/293/>
34. Flórez Menéndez J., Fernández Sánchez M., Sánchez Uría J., Fernández Martínez E, Sanz-Medel A. Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography. *Anal Chim Acta* [Internet]. 2000;415(1–2):9–20. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000326700000862X>
35. Jal PK, Patel S, Mishra BK. Chemical modification of silica surface by

- immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*. 2004;62(5):1005–28.
36. Dittmar T, Koch B, Hertkorn N, Kattner G. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *Limnol Oceanogr*. 2008 Jun;6:230–5.
 37. Rodriguez I, Llompart MP, Cela R. Solid-phase extraction of phenols. *J Chromatogr A*. 2000 Jul;885(1–2):291–304.
 38. Shamsipur M, Gholivand MB, Shamizadeh M, Hashemi P. Preparation and Evaluation of a Novel Solid-Phase Microextraction Fiber Based on Functionalized Nanoporous Silica Coating for Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Water Samples Followed by GC-MS Detection. *Chromatographia*. 2015 Jun;78(11–12):795–803.
 39. Kim S-H, Park J-H, Hong Y, Lee C-Y. Removal of BTX using granular octyl-functionalized mesoporous silica nanoparticle. *Int Biodeterior Biodegradation*. 2014 Nov;95(A, SI):219–24.
 40. Kim S-H, Park J-H, Lee C-Y. Surface-functionalized mesoporous silica nanoparticles as sorbents for BTEX. *J Porous Mater* [Internet]. 2013;20(5):1087–93. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-013-9690-6>
 41. Fernandez E, Vidal L, Canals A. Zeolite/iron oxide composite as sorbent for magnetic solid-phase extraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from water samples prior to gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 2016;1458:18–24.

42. Kuran P, Pilnaj D, Ciencialova L, Psenicka M. Preparation of Magnetic Sorbent with Surface Modified by C(18) for Removal of Selected Organic Pollutants from Aqueous Samples. In: WORLD MULTIDISCIPLINARY EARTH SCIENCES SYMPOSIUM (WMESS 2017). 2017.
43. Fowler CE, Khushalani D, Lebeau B, Mann S. Nanoscale Materials with Mesostructured Interiors. *Adv Mater* [Internet]. WILEY-VCH Verlag GmbH; 2001;13(9):649–52. Available from: [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200105\)13:9%253C649::AID-ADMA649%253E3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200105)13:9%253C649::AID-ADMA649%253E3.0.CO;2-G)
44. Cai Q, Luo Z-S, Pang W-Q, Fan Y-W, Chen X-H, Cui F-Z. Dilute Solution Routes to Various Controllable Morphologies of MCM-41 Silica with a Basic Medium. *Chem Mater* [Internet]. 2001;13(2):258–63. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/cm990661z>
45. Nooney RI, Thirunavukkarasu D, Chen Y, Josephs R, Ostafin AE. Synthesis of Nanoscale Mesoporous Silica Spheres with Controlled Particle Size. *Chem Mater* [Internet]. 2002;14(11):4721–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/cm0204371>
46. Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* (80-) [Internet]. American Association for the Advancement of Science; 1998;279(5350):548–52. Available from: <http://science.sciencemag.org/content/279/5350/548>
47. Xiaoying L, Bozhi T, Chengzhong Y, Feng G, Songhai X, Bo T, et al. Room-Temperature Synthesis in Acidic Media of Large-Pore Three-Dimensional

- Bicontinuous Mesoporous Silica with Ia3d Symmetry. *Angew Chemie Int Ed* [Internet]. Wiley-Blackwell; 2002 Oct 18;41(20):3876–8. Available from: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20021018\)41:20%3C3876::AID-ANIE3876%3E3.0.CO](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20021018)41:20%3C3876::AID-ANIE3876%3E3.0.CO)
48. Kleitz F, Hei Choi S, Ryo R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chem Commun* [Internet]. The Royal Society of Chemistry; 2003;(17):2136–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/B306504A>
 49. Gao C, Sakamoto Y, Sakamoto K, Terasaki O, Che S. Synthesis and characterization of mesoporous silica AMS-10 with bicontinuous cubic Pn3m symmetry. *Angew Chemie - Int Ed*. 2006;45(26):4295–8.
 50. Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, Fröba M. Silica-Based Mesoporous Organic – Inorganic Hybrid Materials *Angewandte*. 2006;3216–51.
 51. Kresge ICT, Chester W, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Chester W. Synthetic mesoporous crystalline material. 1993.
 52. Han S, Xu J, Hou W, Yu X, Wang Y. Synthesis of high-quality MCM-48 mesoporous silica using gemini surfactant dimethylene-1,2-bis(dodecyldimethylammonium bromide). *J Phys Chem B*. 2004;108(39):15043–8.
 53. Kim T, Chung P, Lin VS. Facile Synthesis of Monodisperse Spherical MCM-48 Mesoporous Silica Nanoparticles with Controlled Particle Size. 2010;(9):5093–104.
 54. Silencieux F, Bouchouca M, Mercier O, Turgeon S, Chevallier P, Kleitz F, et

- al. Mesoporous Silica Nanoparticles under Sintering Conditions: A Quantitative Study. *Langmuir*. 2015;31(47):13011–21.
55. Matsoukas T, Gulari E. Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate. *J Colloid Interface Sci*. 1988;124(1):252–61.
56. Ryu H-D, Kang H-S, Lee S-I. Enhancing the separation of silica nanoparticles from backside grinding (BG) wastewater with synthesized magnetite. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2016 Jun 13;165:130–6. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616301526>
57. Lai L, Xie Q, Chi L, Gu W, Wu D. Adsorption of phosphate from water by easily separable Fe₃O₄@SiO₂ core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. Elsevier Inc.; 2016;465:76–82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.043>
58. Rath D, Rana S, Parida KM. Organic amine-functionalized silica-based mesoporous materials: an update of syntheses and catalytic applications. *RSC Adv* [Internet]. The Royal Society of Chemistry; 2014;4(100):57111–24. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA08005J>
59. Holler SW. *Fundamentos de Quimica Analitica (8a ed) - Skoog West Holler.pdf*.
60. Yang P, Yang P, Teng X, Lin J, Huang L. A novel luminescent mesoporous silica/apatite composite for controlled drug release. *J Mater Chem* [Internet]. The Royal Society of Chemistry; 2011;21(14):5505–10. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM03878D>
61. Zhao D, Wan Y, Zhou W. *Ordered Mesoporous Materials*. 2013. 153-215 p.

62. Kresge CT, Roth WJ. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2013;42(9):3663–70. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23426610>
63. Sing KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem*. 1982;54(11):2201–18.
64. Australian Microscopy and Microanalysis Research Facility. Generating an Image: Secondary Electrons (SE) images [Internet]. 2014 [cited 2017 Mar 24]. Available from: <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/practice/principles/imagegeneration.php>
65. Zuin A, Novak MA, Toma SH, Araki K, Toma HE. Anisotropic magnetic carbon materials based on graphite and magnetite nanoparticles. *Carbon N Y* [Internet]. Elsevier Ltd; 2014;77:600–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.064>
66. Toma SH, Santos JJ, Araki K, Toma HE. Pushing the surface-enhanced Raman scattering analyses sensitivity by magnetic concentration: A simple non core-shell approach. *Anal Chim Acta* [Internet]. Elsevier B.V.; 2015;855:70–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2014.12.005>
67. Sigma-Aldrich S. Silica gel [Internet]. [cited 2018 Jul 27]. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/288624?lang=pt®ion=BR>
68. Macherey-Nagel. CHROMABOND® C18 PAH [Internet]. MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG. [cited 2018 Jul 27]. Available from: <http://www.mn->

net.com/tabid/4301/default.aspx

69. Ye M, Aurand C, Mi C, Polanuyer B, Vitkuske D. Comparison of Spherical and Irregular Silicas in Flash Chromatography [Internet]. Reporter EU. [cited 2018 Jul 27]. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/reporter-eu/comparison-of-spherical.html>
70. Buckley, A.M.; Greenblatt MJ. Sol-Gel Preparation of Silica Gels. *J. Chem. Ed.* 1994. p. 599.
71. Fan J, Wang X, Teng W, Yang J, Ran X, Gou X, et al. Phenyl-functionalized mesoporous silica materials for the rapid and efficient removal of phthalate esters. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2017;487:354–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.042>
72. Dou B, Hu Q, Li J, Qiao S, Hao Z. Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry. *J Hazard Mater* [Internet]. 2011;186(2):1615–24. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410016316>
73. Kaneda M, Tsubakiyama T, Carlsson A, Sakamoto Y, Ohsuna T, Terasaki O, et al. Structural study of mesoporous MCM-48 and carbon networks synthesized in the spaces of MCM-48 by electron crystallography. *J Phys Chem B.* 2002;106(6):1256–66.

Anexos

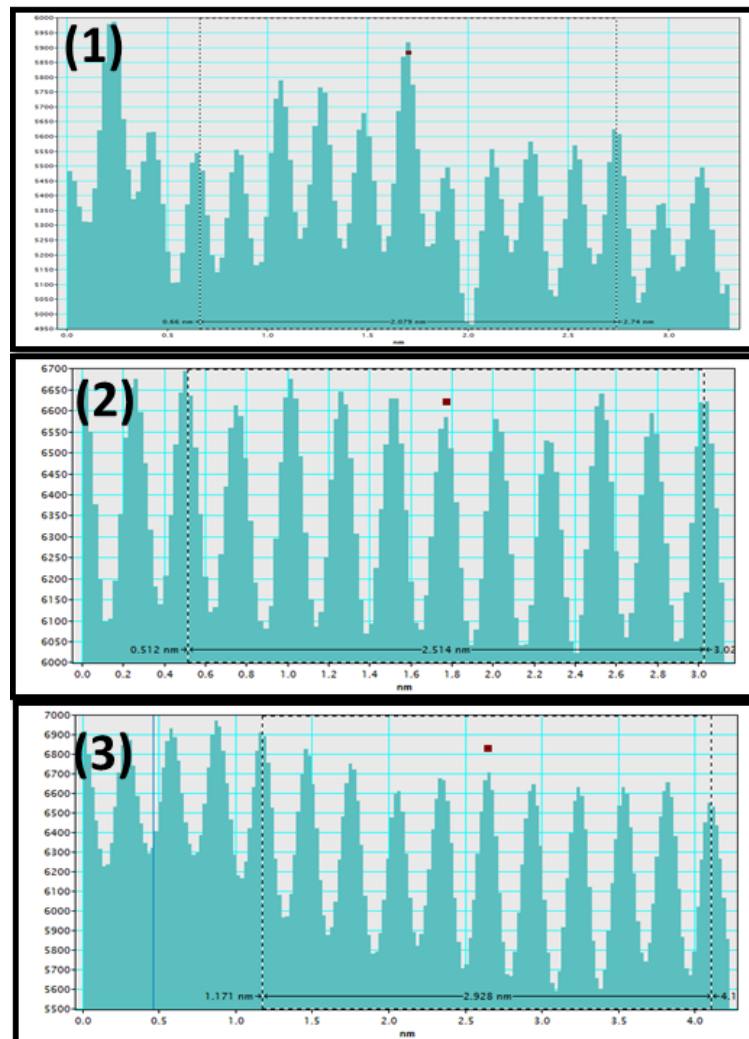


Figura A 1 . Distância entre os picos de interferência construtivas para as regiões 1, 2 e 3 das microscopias eletrônicas de transmissão de alta resolução mostradas na Figura 32.

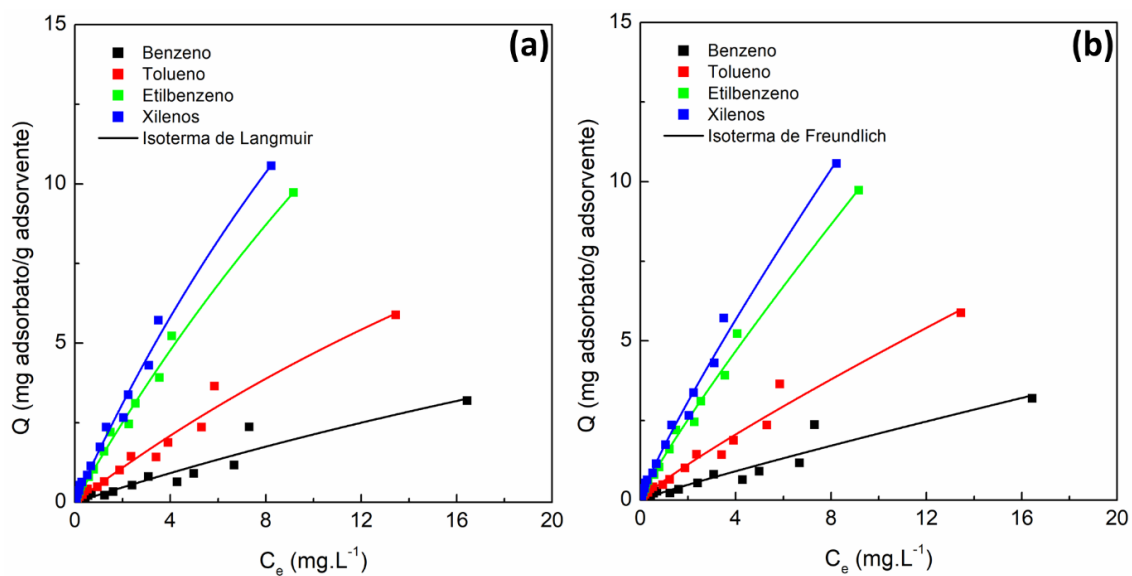


Figura A2. Ajuste não linear das curvas experimentais de adsorção de BETX segundo os modelos de: (a) Langmuir e (b) Freundlich. Material: Sílica-C8/SPION. Massa: 5 mg. Agitação: 5 min.

Tabela A1. Percentagens de perda de BTEX em vials de vidro. Onde: C_o e C_f são as concentrações inicial e final de uma solução aquosa de BTEX sem adsorvente.

Analitos	C_o (mg.L ⁻¹)	C_f (mg.L ⁻¹)	% Perdida
Benzeno	0,471	0,457	2,97
	0,524	0,505	3,62
Tolueno	0,479	0,465	2,92
	0,537	0,518	3,53
Etilbenzeno	0,507	0,524	0
	0,588	0,591	0
Xilenos	0,512	0,507	0,97
	0,575	0,576	0

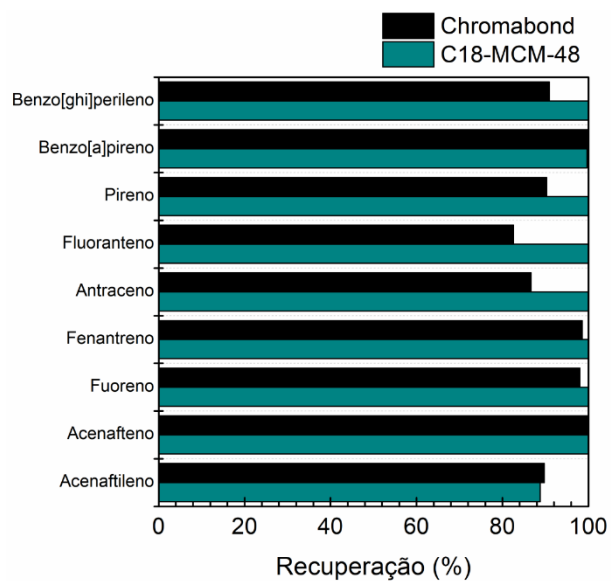


Figura A3. Comparação das percentagens de recuperação de hidrocarbonetos poliaromáticos após adsorção/concentração, separação usando os materiais CB/SPION e MCM48-C18, e análise por CG-MS.

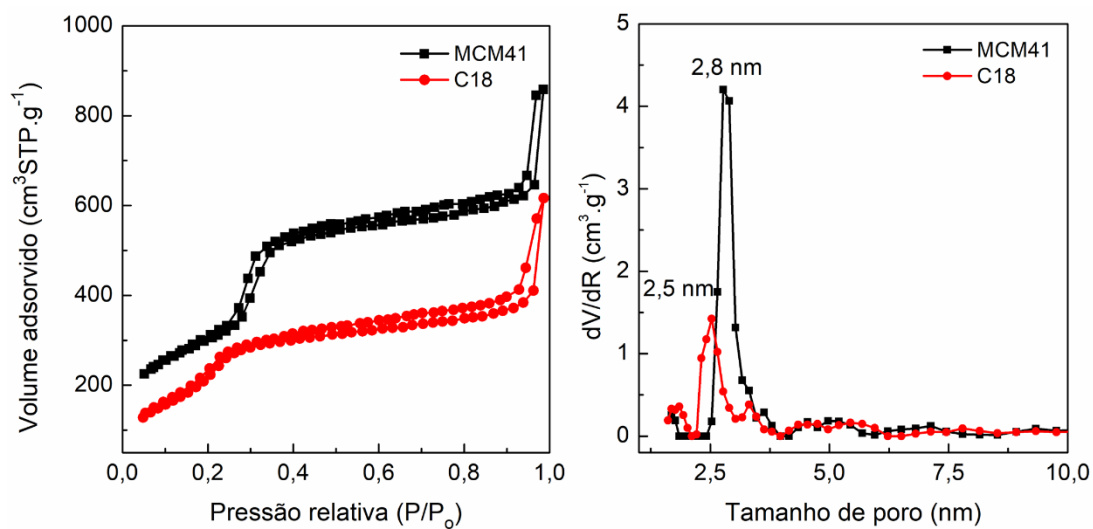


Figura A4. (Esquerda) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio à 77K das amostras MCM-41 e MCM41-C18/SPION pura e funcionalizada. (Direita) Distribuição de tamanho de poros, segundo o modelo DFT.

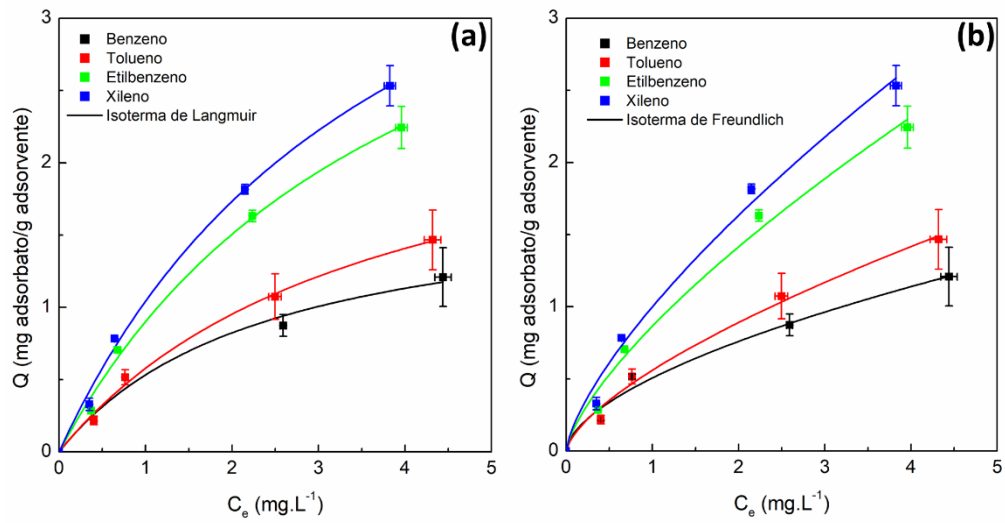


Figura A 5 Pontos experimentais de equilíbrio de adsorção de BTEX em água medidos usando 2 mg de adsorvente, e correspondentes curvas de ajuste não linear segundo os modelos de a) Langmuir e b) Freundlich. Material: MCM41-C18/SPION. Agitação: 5 min.

SÚMULA CURRICULAR

Daniel Santos Garcia Osorio, Peruano, DN: 29/02/1992.

Rua Antonio de Bônis, 32 – Vila Butantã – Butantã – SP.

Cel.: (11) 962353287 – Email: danielosk12345@gmail.com

CV Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9117047586512116>

FORMAÇÃO

Graduação em química, Faculdade de Ciências, Universidade Nacional de Engenharia (FC - UNI), Lima, Peru, 2009 – 2014.

Ensino Médio, Instituição de Ensino, Inmaculada da Merced, Chimbote, Peru, 2004 – 2008.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Bolsista de mestrado - CNPq, Instituto de Química da USP, São Paulo, Brasil – 03/2016 – 03/2018.

Analista Químico – LABECO, Lima, Peru – 01/2015 – 05/2015

Estágio de Pesquisa – Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, 10/2014

Estagiário – IPEN, Lima, Peru – 01/2014 – 04/2014

PUBLICAÇÕES

GARCIA, DANIEL; PICASSO, GINO; HIDALGO, PILAR; PERES, HENRIQUE E.M. ; SUN KOU, ROSARIO; GONÇALVES, JOSUÉ M.; Sensors based on Ag-loaded hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles for methyl mercaptan detection at room temperature. ANALYTICAL CHEMISTRY RESEARCH, v. 12, p. 74-81, 2017.

PATENTES

NOGUEIRA, H. P.; SILVEIRA JUNIOR, A. T.; **Garcia OSORIO, D. S.**; CHIDA, A. Y.; TOMA, S. H.; TOMA, H. E.; ARAKI, K.; Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020170280586, título: "MÉTODO E KIT PARA ANÁLISE DE TRAÇOS DE POLUENTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS EM ÁGUA E NANOCOMPÓSITOS ADSORVENTES MODIFICADOS", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 22/12/2017

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Nogueira, Helton P.; Garcia Osório, D.S.; Chida, A. Y.; Silveira Jr., A.T.; Toma, S.H.; Koiti Araki; "Pushing further the trace limits of gas chromatography analysis by magnetic solid phase extraction (M-SPE)", 16^a International Conference on Molecule-Based Magnets, ICMM2018, Rio de Janeiro, Brasil, 2018.

Garcia Osório, Daniel S.; Nogueira, H. P.; Toma, S. H.; Koiti Araki, Diphenyl-Functionalized Mesoporous MCM-48 Silica Nanoparticles for adsorption of BTEX. In: 41^a Reunião Anual da SBQ, Foz de Iguaçu, Brasil, 2018.

Garcia Osório, Daniel S.; Nogueira, H. P.; Chida, A. Y.; Koiti Araki, Functionalized Mesoporous MCM-48 Silica Nanoparticles for Adsorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. In: 46th World Chemistry Congress – IUPAC 2017, São Paulo, Brasil, 2017.

Garcia Osório, Daniel S.; Pilar Hidalgo; Gino Picasso, Sensors based on porous Ag-doped hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) for sulfur dioxide detection at room temperature. In: XIV Brazilian MRS Meeting – SBPMat, Rio de Janeiro, Brasil, 2015 .