

Desenvolvimento de novos materiais adsorventes para tratamento de águas

Daniela Soares da Silva Flores

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências
da Universidade do Porto

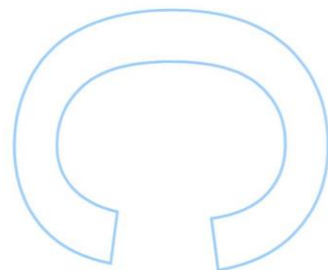
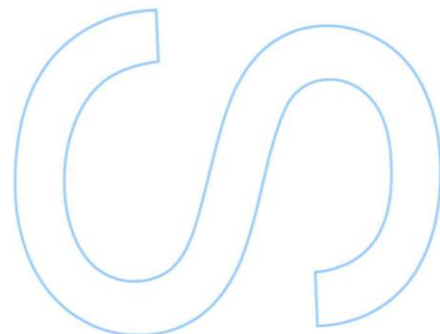
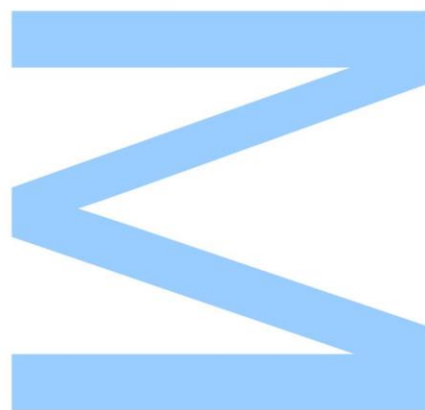
2021

Orientador

Carlos Gomes, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências
da Universidade do Porto

Coorientador

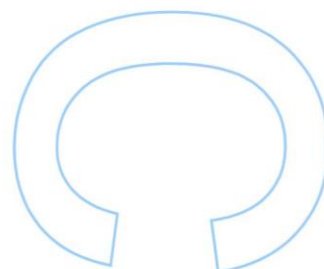
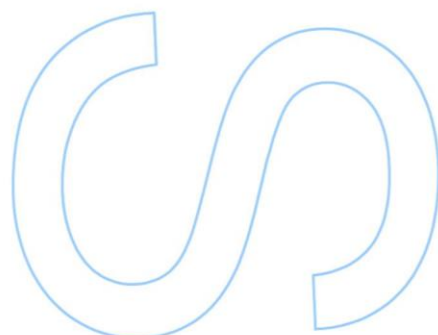
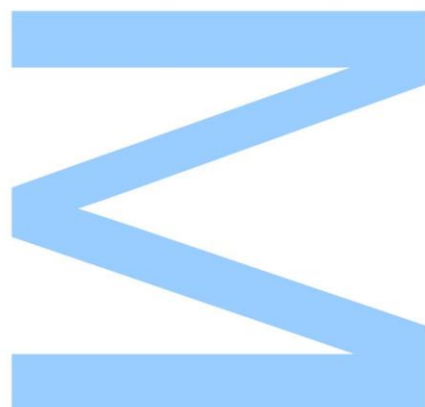
Carlos Granadeiro, Investigador, Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto





Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Ao Professor Doutor Carlos Gomes, meu orientador, por ter possibilitado a realização deste projeto, assim como a sua constante disponibilidade e simpatia.

Ao Doutor Carlos Granadeiro, meu coorientador, pela sua (enorme!) paciência e persistência, nunca se cansando das minhas dúvidas e perguntas, e por me ensinar mais do que aquilo que eu poderia pedir. A sua dedicação, boa disposição e companheirismo são realmente uma inspiração. O seu apoio tem sido fundamental para me ajudar a crescer como cientista, continua a ser muito *top* trabalhar consigo.

Ao grupo de investigação por me terem acolhido e serem sempre tão simpáticos. Um especial agradecimento à Doutora Fátima Mirante por todas as palavras de incentivo, por *aturar* as minhas frustrações quando as coisas corriam menos bem e todo o companheirismo. À Simone por ser a minha *parceira do lab*, companheira de todas as horas, principalmente as que envolviam comida, e ficando várias vezes comigo até tarde só para eu não ficar sozinha.

À professora Isabel Gonçalves do Departamento de Química da Universidade de Aveiro pela realização dos espetros de Raman.

À Doutora Rosário Soares pela ajuda na aquisição dos difratogramas de raios-X de pós.

Às Doutoras Mariana Ferreira e Diana Fernandes pela cedência de corantes orgânicos para utilizar no meu trabalho.

À Doutora Marisa Almeida pela ajuda nos estudos de adsorção de metais tóxicos.

À Mestre Mafalda Flores pela sua simpatia e disponibilidade, assim como pela ajuda no manuseamento do instrumento de Espectroscopia de Absorção Atómica.

À minha família pelo apoio incondicional e acompanhamento diário, lamentando os dias que me corriam mal e ficando tão felizes quanto eu quando corriam bem. Mãe, sempre soube que eras uma força da natureza, mas a vida veio mostrar-nos a guerreira que és. Obrigada por, no meio da tempestade, continuares a ser o meu maior apoio e a fazer tudo o que podias por mim. Espero ser para ti metade do que és para mim. Irmão, desculpa todas as vezes que cheguei tarde, agradeço-te por todas as ajudas, nada seria igual sem ti.

Às duas estrelinhas que tenho agora, sei que estão sempre a olhar por mim. Espero que se sintam orgulhosos de mim e do meu percurso. Estarão sempre comigo.

Aos meus amigos que nunca ficaram zangados comigo por receberem a constante resposta “não posso, estou ocupada com a tese”, não deixando de se importar comigo e me apoiar nos momentos mais difíceis. Daniel, Babi e Zé Carlos, as maiores provas de que não é preciso estar perto para estar junto, não há palavras que descrevam a gratidão que tenho por vos ter na minha vida. Zé Pedro, a confiança que tens no meu sucesso é inacreditável, nunca me deixaste desanimar. Artur, obrigada pela tua ajuda e desculpa o stress que isso te causou.

“Here’s to the ones who dream, foolish as they may seem.”

Resumo

O trabalho que levou ao desenvolvimento desta dissertação do Mestrado em Química teve como principais objetivos a preparação de materiais adsorventes com base em sílica mesoporosa para aplicação em remediação ambiental, mais especificamente na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de águas.

Inicialmente, prepararam-se seis tipos de partículas de sílica mesoporosa esféricas e quatro organossílicas mesoporosas periódicas. Todos os materiais foram caracterizados por espectroscopias vibracionais (espectroscopias de infravermelho e de Raman), difração de raios-X de pós, microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, dispersão dinâmica de luz, potencial zeta, análise elementar e isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto. Estes estudos permitiram verificar que as sínteses e funcionalizações foram bem-sucedidas, assim como adaptar os parâmetros experimentais dos estudos adsorptivos às características de cada material.

Posteriormente, estes materiais foram aplicados na adsorção de iões de metais tóxicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Pb^{2+}) em solução aquosa. Após o estudo do comportamento dos iões metálicos em solução com diferentes valores de pH, a capacidade adsorptiva dos materiais foi avaliada através da variação de parâmetros como pH, dosagem de adsorvente e tipo de ião metálico. Estes foram igualmente aplicados em estudos de adsorção de corantes orgânicos (azul de metileno e verde de metilo), tendo-se analisado o efeito da dosagem de adsorvente, a cinética de adsorção e a sua capacidade de reciclagem.

De um modo geral, todos os materiais preparados demonstraram ser potenciais adsorventes para a remoção de poluentes de águas. Enquanto as organossílicas mesoporosas periódicas apresentaram um melhor desempenho na remoção de corantes orgânicos, as partículas de sílica esféricas exibiram uma elevada eficiência e versatilidade na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. Os estudos de dessorção e reciclagem revelaram a capacidade e eficiência dos adsorventes propostos em novos ciclos de adsorção, evidenciando assim que estes são adsorventes com potencial para remediação ambiental. Com o intuito de avaliar a velocidade de adsorção em função do tempo de contacto para cada material adsorvente, realizaram-se estudos cinéticos da adsorção de corantes orgânicos. Os resultados obtidos mostraram que, em todos os materiais, a sua adsorção ocorre por quimissorção.

A caracterização realizada após os estudos de adsorção revela que os materiais exibem uma excelente estabilidade química quando expostos a soluções aquosas, não sofrendo alterações na sua estrutura e morfologia.

Palavras-Chave: sílica mesoporosa; adsorção; poluentes; iões de metais tóxicos; corantes orgânicos; remediação ambiental.

Abstract

The work that led to the development of this MSc thesis had as main goals the development of adsorbents materials based on mesoporous silica for application in environmental remediation, more specifically in organic and inorganic pollutants removal from water.

Initially, the laboratorial work consisted in the preparation of six spherical mesoporous silicas and four periodic mesoporous organosilicas. All materials were characterized by several techniques, namely vibrational spectroscopies (infrared and Raman spectroscopies), powder X-Ray diffraction, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy, dynamic light scattering, zeta potential, elemental analysis, and nitrogen adsorption-desorption isotherms. These studies were fundamental to verify the success of the synthesis and functionalizations, as well as adapting the experimental parameters of the adsorptive studies to the characteristics of each material.

Therefore, these materials were applied in the adsorption of toxic metal ions (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Pb^{2+}) in aqueous solution. After studying the behaviour of metal ions in solution with different pH values, the adsorptive capacity of the materials was evaluated by varying parameters such as pH, adsorbent dosage, and type of metal ion. These materials were also applied in studies of organic dyes adsorption (methylene blue and methyl green), analysing the effect of the adsorbent dosage, the adsorption kinetics and its recycling capacity.

In general, all prepared materials proved to be potential adsorbents for the removal of pollutants from water. While the periodic mesoporous organosilicas showed a better performance in the removal of organic dyes, the spherical silica particles exhibited a high efficiency and versatility in the removal of organic and inorganic pollutants. Desorption and recycling studies revealed the capacity and efficiency of the proposed adsorbents in new adsorption cycles, thus showing that these are adsorbents with potential for environmental remediation. To evaluate the adsorption rate as a function of the contact time for each adsorbent material, kinetic studies of the organic dyes adsorption were performed. The obtained results showed that, in all materials, its adsorption occurs by chemisorption.

The characterization carried out after the adsorption studies reveals that the materials exhibit excellent chemical stability when exposed to aqueous solutions, without structure and morphology modifications.

Keywords: mesoporous silica; adsorption; pollutants; toxic metal ions; organic dyes; environmental remediation.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas.....	xv
1. Introdução	1
1.1. Poluição da Água	2
1.1.1. Contaminação Inorgânica	4
1.1.2. Contaminantes Orgânicos.....	6
1.1.2.1. Produtos Farmacêuticos	6
1.1.2.2. Corantes Orgânicos	7
1.1.2.3. Pesticidas.....	9
1.1.2.4. Produtos de Cuidado Pessoal	10
1.1.2.5. Detergentes	10
1.1.3. Microrganismos.....	11
1.2. Remediação Ambiental	11
1.2.1. Adsorção.....	14
1.3. Materiais baseados em sílica mesoporosa.....	15
1.3.1. Partículas Esféricas	18
1.3.2. Organossílicas Mesoporosas Periódicas.....	21
1.4. Aplicação de sílicas mesoporosas em remediação ambiental	24
1.5. Contextualização.....	26
2. Parte Experimental.....	27
2.1. Reagentes e Solventes	28
2.2. Síntese de Organossílicas Mesoporosas Periódicas (PMOs).....	28
2.3. Síntese e Funcionalização de Partículas de Sílica Mesoporosas	29
2.3.1. Nanopartículas de Sílica Mesoporosa (MSNP).....	29
2.3.2. Partículas de Sílica Mesoporosa de Poros Largos (LPMS)	29
2.3.3. Funcionalização das MSNP e LPMS.....	30
2.4. Estudos de Adsorção de Metais Tóxicos.....	30
2.4.1. Estudo dos Brancos	30
2.4.2. Efeito do pH	31
2.4.3. Efeito da dosagem de adsorvente	31
2.4.4. Efeito do íão metálico	31

2.5.	Estudos de Adsorção de Corantes Orgânicos	31
2.5.1.	Efeito da dosagem de adsorvente	32
2.5.2.	Cinética de Adsorção	32
2.5.3.	Estudos de Dessorção e Reciclagem	33
2.6.	Instrumentação e Métodos	33
2.6.1.	Espetroscopia Vibracional	33
2.6.1.1.	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	34
2.6.1.2.	Espetroscopia de FT-Raman	35
2.6.2.	Difração de raios-X de pós	36
2.6.3.	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) acoplada a Espetroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	37
2.6.4.	Dispersão Dinâmica de Luz	39
2.6.5.	Potencial Zeta	40
2.6.6.	Análise Elementar	42
2.6.7.	Isotérmicas de adsorção-dessorção de Azoto	42
2.6.8.	Espetroscopia de Absorção Atómica	45
2.6.9.	Espetroscopia UV-Vis	45
3.	Caracterização dos Materiais	47
3.1.	Caracterização de PMOs	48
3.1.1.	FT-IR	48
3.1.2.	FT-Raman	50
3.1.3.	Análise Elementar	52
3.1.4.	XRD de pós	53
3.1.5.	SEM/EDS	55
3.1.6.	Potencial Zeta	59
3.1.7.	Estudos de adsorção-dessorção N ₂	61
3.2.	Caracterização de Partículas de Sílica Mesoporosa	63
3.2.1.	FT-IR	63
3.2.2.	FT-Raman	66
3.2.3.	SEM/EDS	68
3.2.4.	DLS	71
3.2.5.	Potencial Zeta	73
3.2.6.	Estudos de adsorção-dessorção N ₂	76
3.2.7.	Análise Elementar	80
4.	Estudos de Adsorção de Metais Tóxicos	82
4.1.	Estudo dos Brancos	83
4.1.1.	Ferro	83
4.1.2.	Cobre	84

4.1.3.	Chumbo	85
4.1.4.	Níquel	86
4.2.	Adsorção de Ni^{2+}	87
4.2.1.	Efeito do pH	87
4.2.2.	Efeito da dosagem de adsorvente	89
4.3.	Estudo de Adsorção de outros metais	90
5.	Estudos de Adsorção de Corantes Orgânicos	92
5.1.	Adsorção de Azul de Metileno	93
5.1.1.	Estudo da dosagem de adsorvente	98
5.1.2.	Estudos de Dessorção e Reciclagem	99
5.2.	Adsorção de Verde de Metilo	106
5.2.1.	Estudos de Dessorção e Reciclagem	109
5.3.	Cinética de Adsorção	113
5.3.1.	Azul de Metileno	114
5.3.2.	Verde de Metilo	117
6.	Caracterização dos Materiais Após Estudos de Adsorção	120
6.1.	FT-IR	121
6.2.	SEM/EDS	122
7.	Conclusões	129
	Referências	132
	Anexos	142

Índice de Figuras

Figura 1.1. Principais fontes de poluição ambiental que interferem no ciclo da água. [32].....	3
Figura 1.2. Principais fármacos detetados em águas. [5]	7
Figura 1.3. Representação da molécula do corante azul de metileno.....	8
Figura 1.4. Representação da molécula de corante verde de metilo.	8
Figura 1.5. Principais pesticidas detetados em águas. [5]	10
Figura 1.6. Visão geral das etapas de tratamento de uma ETAR.[29]	13
Figura 1.7. Esquema representativo dos três métodos principais aplicados para produzir sílica mesoporosa funcionalizada: (A) grafting, (B) co-condensação e (C) organossílicas mesoporosas periódicas.[46].....	17
Figura 1.8. Mecanismo proposto para a formação das MSN, Modelo "current bun". Os triângulos representam pequenos núcleos de silicato.[52].....	19
Figura 1.9. Esquema das alterações estruturais das micelas de CTAB, antes e depois da adição de TEOS, na síntese de MSNs.[53]	20
Figura 1.10. Representação esquemática dos modos vibracionais de estiramento e de deformação angular.2	27
Figura 2.1. Representação esquemática dos modos vibracionais de estiramento e de deformação angular.	34
Figura 2.2. Esquema simplificado dos modos de análise de espectroscopia FT-IR utilizados. [77].....	35
Figura 2.3. Representação esquemática das condições da Lei de Bragg. [79]	37
Figura 2.4. Representação simplificada da dupla camada elétrica.	41
Figura 2.5. Esquema representativo dos seis tipos de isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto, de acordo com a IUPAC. Adaptado da literatura. [89].....	43
Figura 3.1. Espectros de FT-IR obtidos para os PMOEs sintetizados: (A) PMOE-TMAPS e (B) PMOE-TESPIC.....	48
Figura 3.2. Espectros de FT-IR obtidos para os PMOBs sintetizados: (A) PMOB-TMAPS e (B) PMOB-TESPIC.....	49
Figura 3.3. Espectros de FT-Raman do (A) PMOE-TMAPS e do (B) PMOE-TESPIC.	51
Figura 3.4. Espectros de FT-Raman do (A) PMOB-TMAPS e (B) PMOB-TESPIC.	52
Figura 3.5. Difractogramas de XRD de pós do (A) PMOE-TMAPS, (B) PMOE-TESPIC e (C) PMOB-TMAPS, antes do processo de calcinação.....	53
Figura 3.6. Difractogramas de XRD de pós do (A) PMOE-TMAPS, (B) PMOE-TESPIC e (C) PMOB-TMAPS após processo de calcinação.....	54

Figura 3.7. Micrografias de SEM do PMOE-TMAPS, antes (A) e após (B) a sua calcinação, com uma ampliação de 30000 vezes.	55
Figura 3.8. Espectro de EDS do PMOE-TMAPS.	55
Figura 3.9. Micrografias de SEM do PMOE-TESPIC antes (A) e após (B) a sua calcinação, com ampliações de 30000 vezes.	56
Figura 3.10. Espectro de EDS do PMOE-TESPIC.....	56
Figura 3.11. Micrografias de SEM do PMOB-TMAPS antes (A) e após (B) a sua calcinação, com uma ampliação de 15000 vezes.	57
Figura 3.12. Espectro de EDS do PMOB-TMAPS.	57
Figura 3.13. Micrografia de SEM do PMOB-TESPIC com uma ampliação de 30000 vezes.	58
Figura 3.14. Espectro de EDS do PMOB-TESPIC.....	59
Figura 3.15. Gráfico do potencial zeta em função do pH para o PMOE-TMAPS.....	60
Figura 3.16. Gráfico do potencial zeta em função do pH para o PMOE-TESPIC.....	60
Figura 3.17. Gráfico do potencial zeta em função do pH para o PMOB-TMAPS.....	61
Figura 3.18. Isotérmicas de adsorção-dessorção de N ₂ do (A) PMOE-TMAPS, (B) PMOE-TESPIC, (C) PMOB-TMAPS e (D) PMOB-TESPIC.	62
Figura 3.19. Espectros de infravermelho das MSNP, (A) antes e após as suas funcionalizações com grupos (B) APTES e (C) TESPIC.....	64
Figura 3.20. Espectros de infravermelho das LPMS, (A) antes e após as suas funcionalizações com grupos (B) APTES e (C) TESPIC.....	65
Figura 3.21. Espectros de FT-Raman das (A) LPMS-APTES e (B) MSNP-APTES.	66
Figura 3.22. Espectros de FT-Raman das (A) LPMS-TESPIC e (B) MSNP-TESPIC.....	67
Figura 3.23. Micrografia de SEM (A) das MSNP com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).	68
Figura 3.24. Micrografias de SEM das (A) MSNP-APTES e (B) MSNP-TESPIC com ampliações de 60000 vezes, e os seus espectros de EDS (C e D, respetivamente).	69
Figura 3.25. Micrografia de SEM (A) das LPMS com uma ampliação de 60000 vezes e respetivo espectro de EDS (B).	70
Figura 3.26. Micrografias de SEM das (A) LPMS-APTES e (B) LPMS-TESPIC com ampliações de 60000 vezes, e os seus espectros de EDS (C e D, respetivamente).	71
Figura 3.27. Valores de potencial zeta em função do pH das (A) MSNP, (B) MSNP-APTES e (C) MSNP-TESPIC.....	74
Figura 3.28. Valores de potencial zeta em função do pH das (A) LPMS, (B) LPMS-APTES e (C) LPMS-TESPIC.	75
Figura 3.29. Isotérmicas de adsorção-dessorção de N ₂ para as (A) MSNP, (B) MSNP-APTES e (C) MSNP-TESPIC.....	77

Figura 3.30. Isotérmicas de adsorção-dessorção de N ₂ para as (A) LPMS, (B) LPMS-APTES e (C) LPMS-TESPIC.	79
Figura 4.1. Gráfico representativo da percentagem de precipitação de iões Fe ³⁺ em solução aquosa em função do pH.	83
Figura 4.2. Gráfico representativo da percentagem de precipitação de iões Cu ²⁺ em solução aquosa em função do pH.	84
Figura 4.3. Gráfico representativo da percentagem de precipitação de iões Pb ²⁺ em solução aquosa em função do pH.	85
Figura 4.4. Gráfico representativo da percentagem de precipitação de iões Ni ²⁺ em solução aquosa em função do pH.	86
Figura 4.5. Gráfico de barras que relaciona a percentagem de remoção de iões Ni ²⁺ com a dosagem de LPMS, a pH 8.	89
Figura 4.6. Gráfico de barras que relaciona a percentagem de remoção de iões Fe ³⁺ (azul) e Cu ²⁺ (rosa) com os adsorventes utilizados, a pH 10 e pH 4, respetivamente.....	91
Figura 5.1. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MB pelas LPMS.	93
Figura 5.2. Evolução da reação de adsorção de MB pelas LPMS.	94
Figura 5.3. Alteração da cor da solução corante de MB após aplicação das LPMS.....	94
Figura 5.4. Resultados obtidos para remoção de MB após aplicação dos PMOs, antes (rosa) e após (azul) a calcinação.....	95
Figura 5.5. Resultados obtidos para remoção de MB após aplicação das partículas de sílica esféricas.....	96
Figura 5.6. Espectros de absorção de UV-Vis (A) e evolução da reação (B) de adsorção do MB pelas MSNP.	97
Figura 5.7. Evolução das reações (A) e valores máximos de remoção (%) obtidos para adsorção de MB pelos materiais MSNP (laranja), LPMS (azul) e PMOB-TMAPS (rosa) (B).98	
Figura 5.8. Alíquota resultante da adsorção de MB pelo PMOB-TMAPS ao fim de 240 minutos.	99
Figura 5.9. Alteração da cor da solução MB antes e após aplicação das MSNP.	99
Figura 5.10. LPMS antes (A) e após (B) do processo de dessorção com solução aquosa de NaOH.	100
Figura 5.11. Eficiências de remoção (%) dos segundos ciclos de adsorção das LPMS após processo de dessorção com diferentes solventes.	101
Figura 5.12. Esquema representativo dos materiais resultantes dos ciclos de adsorção e dessorção de MB pelas MSNP.....	102
Figura 5.13. Esquema representativo dos materiais resultantes dos ciclos de adsorção e dessorção de MB pelas LPMS.	103

Figura 5.14. Esquema representativo dos materiais resultantes dos ciclos de adsorção e dessorção de MB pelo PMOB-TMAPS.	104
Figura 5.15. Resultados da remoção (%) de MB durante três ciclos consecutivos de adsorção pelas MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS.	105
Figura 5.16. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MG pelas MSNP.	106
Figura 5.17. Evolução da reação de adsorção de MG pelas MSNP.	107
Figura 5.18. Alteração da cor da solução corante de MG após aplicação das MSNP.	108
Figura 5.19. Valores máximos de remoção (%) obtidos para adsorção de MG pelos materiais MSNP (laranja), LPMS (azul) e PMOB-TMAPS (rosa).	108
Figura 5.20. Esquema representativo dos materiais resultantes dos ciclos de adsorção e dessorção de MG pelas MSNP.	109
Figura 5.21. Esquema representativo dos materiais resultantes dos ciclos de adsorção e dessorção de MG pelas LPMS.	110
Figura 5.22. Esquema representativo dos materiais resultantes dos ciclos de adsorção e dessorção de MG pelo PMOB-TMAPS.	111
Figura 5.23. Resultados da remoção (%) de MG durante os três ciclos de adsorção pelas MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS.	112
Figura 5.24. Gráfico representativo da variação da capacidade de adsorção (q_t) de MB em função do tempo para as LPMS.	114
Figura 5.25. Gráficos representativos dos modelos de (A) pseudo-primeira ordem e (B) pseudo-segunda ordem para adsorção de MB pelas LPMS.	115
Figura 5.26. Gráfico representativo da variação da capacidade de adsorção (q_t) de MG em função do tempo para as MSNP.	117
Figura 5.27. Gráficos representativos dos modelos de (A) pseudo-primeira ordem e (B) pseudo-segunda ordem para adsorção de MG pelas MSNPs.	118
Figura 6.1. Espectros de infravermelho das MSNP, (A) antes e (B) após os estudos de adsorção de MB.	121
Figura 6.2. Micrografia de SEM (A) das MSNP após adsorção de iões Ni^{2+} (pH 8) com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).	123
Figura 6.3. Micrografia de SEM (A) das MSNP após adsorção de corante MB com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).	124
Figura 6.4. Micrografia de SEM (A) das MSNP após adsorção de corante MG com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).	125
Figura 6.5. Micrografia de SEM (A) das LPMS após adsorção de iões Ni^{2+} (pH 8) com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).	126
Figura 6.6. Micrografia de SEM (A) das LPMS após adsorção de corante MB com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).	126

Figura 6.7. Micrografia de SEM (A) das LPMS após adsorção de corante MG com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).....	127
Figura 6.8. Micrografia de SEM (A) das LPMS após dessorção com acetonitrilo, com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).....	128
Figura A.1. Retas de calibração do estudo dos brancos para os iões Fe^{3+} (azul), Cu^{2+} (rosa), Pb^{2+} (laranja) e Ni^{2+} (verde).	142
Figura A.2. Reta de calibração para os estudos de adsorção de MB.....	142
Figura A.3. Reta de calibração para os estudos de adsorção de MG.	143
Figura A.4. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MB pelas MSNP utilizando 100 mg de material adsorvente.	143
Figura A.5. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MB pelas LPMS utilizando 100 mg de material adsorvente.	143
Figura A.6. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MB pelo PMOB-TMAPS utilizando 100 mg de material adsorvente.	143
Figura A.7. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MG pelas LPMS.	143
Figura A.8. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MG pelo PMOB-TMAPS.....	143

Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Contaminantes inorgânicos e respetivos MCLs, principais fontes antropogénicas e efeitos indesejados na saúde.	4
Tabela 1.2. Exemplos de agentes tensioativos frequentemente utilizados na síntese de PMOs	23
Tabela 1.3. Exemplos de precursores frequentemente utilizados na síntese de PMOs	23
Tabela 3.1. Vibrações identificadas e respetivos números de onda (cm^{-1}) dos PMOs por FT-IR	50
Tabela 3.2. Valores obtidos através da análise elementar para os PMOs	52
Tabela 3.3. Valores angulares ($^{\circ}$) dos materiais antes e após a sua calcinação, e respetivos planos de difração associados aos índices de Miller (d_{hkl})	54
Tabela 3.4. Parâmetros estruturais dos PMOs	62
Tabela 3.5. Vibrações identificadas e respetivos números de onda (cm^{-1}) das partículas esféricas, antes e após as suas funcionalizações, por espectroscopia de infravermelho	64
Tabela 3.6. Vibrações identificadas e respetivos números de onda (cm^{-1}) das sílicas funcionalizadas com grupos APTES por espectroscopia de Raman	67
Tabela 3.7. Vibrações identificadas e respetivos números de onda (cm^{-1}) das sílicas funcionalizadas com grupos TESPIC por espectroscopia de Raman	68
Tabela 3.8. Resultados obtidos por DLS dos tamanhos médios (nm) para as MSNP, antes e após as suas funcionalizações	72
Tabela 3.9. Resultados obtidos por DLS dos tamanhos médios (nm) para as LPMS, antes e após as suas funcionalizações	73
Tabela 3.10. Parâmetros estruturais das MSNP, antes e após as suas funcionalizações	78
Tabela 3.11. Parâmetros estruturais das LPMS, antes e após as suas funcionalizações	79
Tabela 3.12. Valores obtidos através da análise elementar para as partículas de sílica funcionalizadas	80
Tabela 4.1. Resultados obtidos de percentagem de remoção de iões Ni^{2+} em solução aquosa, a diferentes valores de pH.....	87
Tabela 4.2. Resultados obtidos de percentagem de remoção de iões Ni^{2+} em solução aquosa, a pH 8, dos PMOs calcinados	88
Tabela 5.1. Resultados obtidos de maior eficiência de remoção, e respetivo tempo de reação, para a remoção por adsorção de MB utilizando os materiais preparados.....	95
Tabela 5.2. Resultados da remoção (%) de MB, e respetivos tempos de adsorção, durante os três ciclos de adsorção pelas MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS	105
Tabela 5.3. Resultados da remoção (%) de MG, e respetivos tempos de adsorção, durante os três ciclos de adsorção pelas MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS	112

Tabela 5.4. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de MB pelas LPMS	115
Tabela 5.5. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de MB pelas MSNP e PMOB-TMAPS	116
Tabela 5.6. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de MG pelas MSNPs	118
Tabela 5.7. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de MG pelas LPMS e PMOB-TMAPS	119
Tabela 6.1. Vibrações identificadas e respetivos números de onda (cm ⁻¹) das MSNP, antes e após os estudos de adsorção de MB.....	121

Lista de Abreviaturas

AAS – Espetroscopia de Absorção Atômica (do inglês, *Atomic Absorption Spectroscopy*)

APTES – (3-aminopropil)triethoxisilano

ATR – Reflexão Total Atenuada (do inglês, *Attenuated Total Reflectance*)

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BTEB – 1,4-bis(triethoxisilil)benzeno

BTEE – 1,2-bis(triethoxisilil)etano

CTAB – Brometo de *n*-cetiltrimetilamónio

DLS – Dispersão Dinâmica de Luz (do inglês, *Dynamic Light Scattering*)

DRIFT – Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier de Reflexão Difusa (do inglês, *Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform*)

EDS – Espetroscopia Dispersiva de Raios-X (do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*)

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FT-IR – Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

LPMS – Sílica Mesoporosa de Poros Grandes (do inglês, *Large Pore Mesoporous Silica*)

MB – Azul de Metileno (do inglês, *Methylene Blue*)

MCL – Nível máximo de contaminante (do inglês, *Maximum Contaminant Level*)

MCM – Mobil Composition of Matter

MG – Verde de Metilo (do inglês, *Methyl Green*)

MSNP – Nanopartículas de Sílica Mesoporosa (do inglês, *Mesoporous Silica Nanoparticles*)

OMS – Organização Mundial de Saúde

pI – Ponto isoelétrico

PMO – Organossílicas Mesoporosas Periódicas (do inglês, *Periodic Mesoporous Organosilica*)

ppm – Partes por milhão

SANS – Dispersão de neutrões a baixo ângulo (do inglês, *Small Angle Neutron Scattering*)

SBA – Santa Barbara

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento (do inglês, *Scanning Electron Microscopy*)

TEA - Trietanolamina

TEOS - Tetraetoxissilano

TESPIC – 3-(triethoxisilil)propil isocianato

TMAPS – Cloreto de N-(trimethoxisilil)propil-N,N,N-trimetilamónio

UV-Vis – Espetroscopia Ultravioleta Visível

XPS – Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios-X (do inglês, X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

XRD – Difração de Raios-X (do inglês, *X-Ray Diffraction*)



Introdução

1.1. Poluição da Água

Atualmente, o estilo de vida moderno associado a um elevado consumo de bens encontra-se também aliado à crescente consciencialização dos problemas ambientais e de saúde humana que daí advêm. A relação entre o meio ambiente e a saúde humana é muito próxima e, se as pessoas pretendem viver uma vida saudável, é importante ter um ambiente equilibrado. O aumento exponencial da população mundial leva ao aumento da demanda por recursos naturais, incluindo a água.[1]

A água, um dos recursos naturais mais abundantes da Terra, desempenha um papel central na economia mundial, em que cerca de 70% da água doce é utilizada na agricultura.[2] A disponibilidade de água adequada, tanto em termos de quantidade como de qualidade, é essencial para a existência humana. A água que, em tempos, foi considerada como um recurso gratuito da natureza, está a tornar-se escassa, ou seja, a procura excede a disponibilidade, principalmente em países em desenvolvimento devido à variedade de poluentes existentes em fontes de água.[3][4] A poluição da água, proveniente da revolução industrial, do contínuo desenvolvimento económico, do aumento da população global e das alterações climáticas, é um problema universal que tem potencial para afetar a saúde humana, plantas e animais. [2][5] As atividades antropogénicas sempre produziram resíduos, o que não era um problema de grande dimensão enquanto a população mundial era consideravelmente menor. No entanto, desde a revolução industrial, a geração gradual de resíduos tem provocado um impacto extremamente adverso no ecossistema terrestre.[6] A rápida urbanização fez com que, entre 1950 e 2020, a população mundial que vive em cidades tenha aumentado em 26,6%, prevendo-se um total de 68,4% até 2050.[4] Além disso, com o desenvolvimento da ciência e da tecnologia, foi obrigatório gerir um volume cada vez maior de resíduos de forma organizada e especializada. As características dos resíduos evoluíram de acordo com as mudanças no estilo de vida, e o número de novas substâncias químicas presentes nos vários fluxos de resíduos aumentou drasticamente.[6] Estes problemas serão agravados no futuro pelas alterações climáticas, que resultarão num aumento das temperaturas da água, derretimento de glaciares e uma intensificação do ciclo da água com, potencialmente, mais inundações e secas. Relativamente à saúde humana, o impacto mais direto e grave será a falta de saneamento básico e a falta de água potável, que atualmente já afeta mais de um terço da população mundial. [7]

De acordo com Gaya [8], um poluente químico pode ser entendido como uma substância tóxica ou perigosa que é prejudicial ao ambiente e seus habitantes, incluindo humanos. No entanto, este paradigma tem vindo a ser modificado na comunidade científica. O uso e produção em larga escala de inúmeras substâncias que não seriam, em princípio, consideradas como poluentes leva a que compostos vulgarmente usados, como cafeína,

perfumes ou adoçantes, se tornem em ameaças para os ecossistemas mais vulneráveis. Por outras palavras, compostos com efeitos, aparentemente, inofensivos para o ambiente passam a ter efeitos nefastos nos ecossistemas e saúde humana como resultado da sua libertação constante para o meio ambiente. Atualmente, estes compostos, isolados ou em conjunto com centenas de outras substâncias, podem ser encontrados em concentrações extremamente elevadas na água, terra ou ar. Por esta razão, a definição clássica de poluente, identificada inicialmente com pesticidas, hidrocarbonetos ou metais pesados, entre muitos outros, tem vindo a ser alterada. Além disso, a lista de “poluentes emergentes” tem sido alargada de modo a incluir produtos de higiene pessoal, fármacos, aditivos alimentares e outras substâncias químicas, que não são considerados produtos sintéticos novos. De facto, são substâncias previamente conhecidas que começam a gerar efeitos nocivos no planeta agora que a sua presença no ambiente não se encontra controlada.[8]

Deste modo, surgem duas definições importantes que devem ser consideradas, a contaminação e a poluição. A contaminação deve-se à simples presença de uma substância num sistema onde não deveria estar ou em concentrações acima do normal. Poluição é a contaminação que resulta ou pode resultar em efeitos biológicos adversos para comunidades residentes de um sistema. Todos os poluentes são contaminantes, mas nem todos os contaminantes são poluentes.[9] Os contaminantes da água são, geralmente, classificados como elementos tóxicos inorgânicos, produtos químicos orgânicos e microrganismos.[5]

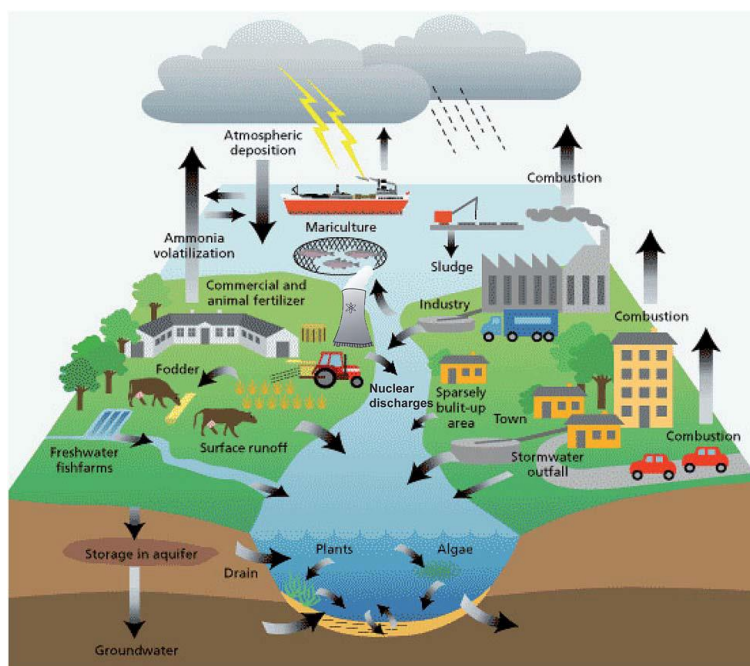


Figura 1.1. Principais fontes de poluição ambiental que interferem no ciclo da água. [32]

1.1.1. Contaminação Inorgânica

Os contaminantes inorgânicos incluem cátions metálicos (íons metálicos ou radioativos) e oxoaniões, sendo estas substâncias mais persistentes no meio ambiente do que os contaminantes orgânicos. Estas espécies metálicas podem oxidar rapidamente a oxoaniões ou oxocatiões nos resíduos industriais devido às altas temperaturas e variações de pH utilizadas em processos industriais. Como estas são moléculas carregadas têm uma maior tendência para serem solúveis em água, tornando-as numa forma de poluição muito biodisponível. Em condições adequadas, os metais pesados possuem uma considerável taxa de bioacumulação, em níveis tóxicos, em plantas, animais e humanos. [1][10] Como se poderá verificar na tabela 1.1, estas substâncias são tóxicas ou cancerígenas, o que as torna numa grande ameaça para os humanos e outras espécies por introdução na cadeia alimentar.[11]

A tabela 1.1 apresenta alguns dos contaminantes inorgânicos mais comuns, o seu nível máximo permitido em água potável (MCL, do inglês *Maximum Contaminant Level*, ou seja, a concentração máxima de um contaminante que é permitida em água potável), as suas principais fontes antropogénicas e os seus efeitos na saúde humana.[11][12][13][14][15]

Tabela 1.1. Contaminantes inorgânicos e respetivos MCLs, principais fontes antropogénicas e efeitos indesejados na saúde.

Contaminante	MCL (mg/L)	Principais Fontes	Ameaças à Saúde
Antimónio (Sb)	0,006	Refinarias de petróleo e de metais; retardantes de fogo; cerâmica; solda; aparelhos eletrónicos; tintas e pigmentos.	Aumento de colesterol e diminuição de açúcar no sangue; doenças de pele e vasculares.
Arsénio (As)	0,05	Erosão de depósitos naturais; resíduos da produção de vidro e de aparelhos eletrónicos.	Pele danificada; problemas no sistema circulatório; aumento do risco de cancro.
Bário (Ba)	2	Resíduos de perfurações; refinarias de metais; erosão de depósitos naturais.	Aumento da pressão sanguínea.
Berílio (Be)	0,004	Refinarias de metais; queima de carvão; indústrias elétricas e aeroespaciais.	Lesões intestinais.
Cádmio (Cd)	0,003	Corrosão de tubos galvanizados; erosão de depósitos naturais; exploração mineira; refinarias de metais; resíduos de baterias e tintas; aparelhos eletrónicos.	Danos nos rins e nos ossos; aumento do risco de cancro; doenças respiratórias e gastrointestinais; anemia; doença Itai-Itai.
Cianeto (CN ⁻)	0,2	Fábricas de aço ou metais; fábricas de plásticos e fertilizantes.	Danos nos nervos; problemas na glândula tiroide.

Chumbo (Pb)	0,01	Corrosão dos sistemas de canalização; erosão de depósitos naturais; fertilizantes; refinarias de metais; explosivos; aparelhos eletrónicos; baterias; tintas e pigmentos.	Atraso no desenvolvimento físico ou mental; défices na capacidade de atenção e de aprendizagem; problemas renais; pressão alta; danos no sistema nervoso; aumento do risco de cancro; distúrbios circulatórios e musculares.
Cobre (Cu)	1,3	Corrosão dos sistemas de canalização; erosão de depósitos naturais; conservantes da madeira; exploração mineira; refinarias de metais; galvanoplastia; tintas.	Desconforto gastrointestinal; danos no fígado ou nos rins; aumento do risco de cancro; letargia; anemia; perda de cabelo.
Contaminantes Radioativos		Decadência de depósitos naturais e artificiais.	Aumento do risco de cancro.
Crómio (Cr)	0,05	Fábricas de aço e celulose; erosão de depósitos naturais; galvanoplastia; exploração mineira; refinarias de metais; fertilizantes; aparelhos eletrónicos; tintas e pigmentos.	Dermatite alérgica; aumento do risco de cancro; calvície; náuseas; dores de cabeça; danos nos rins e fígado; congestão pulmonar.
Ferro (Fe)	0,3	Materiais de construção; tintas e pigmentos; aparelhos eletrónicos.	Dores no estômago; diarreia; náuseas e vômitos.
Fluoreto (F ⁻)	4	Erosão de depósitos naturais; aditivo nas pastas de dentes; fábricas de fertilizantes e de alumínio.	Doenças ósseas; manchas nos dentes.
Níquel (Ni)	0,07	Exploração mineira; refinarias de metais; lixiviação de aterros; galvanoplastia; baterias.	Dermatites; asma crónica; aumento do risco de cancro; fibrose pulmonar; edema renal; dor gastrointestinal; náusea; anafilaxia.
Selénio (Se)	0,05	Refinarias de petróleo e de metais; erosão de depósitos naturais; descargas de minas.	Perda de cabelo e de unhas; dormência nos dedos (mãos e pés); problemas de circulação.
Tálio (Tl)	0,002	Locais de processamento de minerais; descargas de fábricas de aparelhos eletrónicos, de vidro e de medicamentos.	Perda de cabelo; alterações sanguíneas; problemas nos rins, intestinos ou fígado.
Zinco (Zn)	0,80	Exploração mineira; fertilizantes; refinarias de metais; galvanoplastia; baterias; tintas e pigmentos.	Inflamação da pele; febre; náusea; anemia; letargia; depressão.

1.1.2. Contaminantes Orgânicos

Comparativamente aos inorgânicos, estas espécies são mais ricas e diversificadas em águas residuais, incluindo produtos farmacêuticos, corantes orgânicos, pesticidas, produtos de higiene pessoal, detergentes e resíduos orgânicos industriais comuns, como compostos fenólicos, halogenados e aromáticos. A sua presença em água tem aumentado significativamente com o desenvolvimento industrial, particularmente nos séculos XX e XXI, tornando-se num dos problemas ambientais mais críticos, por serem recalcitrantes e persistentes no ambiente.[5][11]

1.1.2.1. Produtos Farmacêuticos

Os produtos farmacêuticos são um grupo de compostos orgânicos emergentes que têm contribuído para melhorar a nossa qualidade de vida, sendo a indústria farmacêutica responsável pelo seu desenvolvimento, produção e comercialização. O mercado farmacêutico tem crescido a uma taxa anual de 5,8% desde 2017, ano em que a sua receita mundial foi de 1143 milhares de milhões de dólares. Também o consumo de fármacos tem crescido, em parte devido à crescente necessidade de medicamentos para o tratamento de doenças crónicas e relacionadas com o envelhecimento, assim como mudanças das práticas clínicas.

À medida que o mercado farmacêutico cresce e o consumo aumenta, também a descarga de fármacos e seus metabolitos no meio ambiente, incluindo na água, também aumenta devido ao seu manuseamento, tratamento e descarte inadequados.[16] Até finais dos anos 90, o impacto ambiental da indústria farmacêutica era universalmente considerado insignificante. No entanto, a descoberta de resíduos farmacêuticos em águas superficiais fez com que essa visão fosse revista.[17] A Organização Mundial de Saúde (OMS) alertou que a presença de produtos farmacêuticos em água potável se tornou um problema crítico a nível mundial, incluindo em países desenvolvidos. Até à data, já são mais de 200 os diferentes fármacos que têm sido encontrados em águas a nível mundial.[5] A sua presença pode ser originária de diversas fontes, como águas residuais domésticas e industriais, fossas sépticas, latrinas, aterros sanitários, hospitais e instalações fabris de produtos farmacêuticos.[16] Uma das áreas que a investigação científica se tem focado mais é a dos antibióticos (figura 1.2). A resistência aos antibióticos é um fenómeno sério e crescente na medicina contemporânea e emergiu como uma das preeminentes preocupações de saúde pública do século XXI. Embora haja ainda pouca evidência que apoie esta hipótese, continua a haver a preocupação de que a libertação de antibióticos no meio ambiente possa também estar a contribuir para o aumento desta resistência.[17]

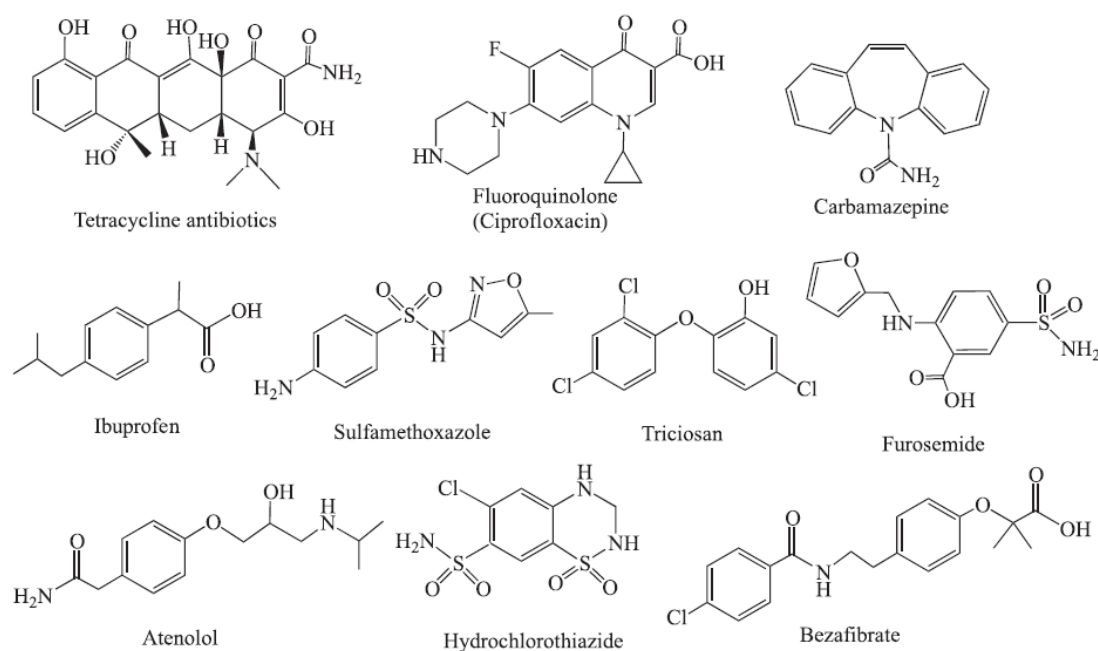


Figura 1.2. Principais fármacos detetados em águas.[5]

1.1.2.2. Corantes Orgânicos

Os corantes são compostos químicos, a maioria dos quais com estruturas moleculares orgânicas complexas, que facilmente se dissolvem em soluções aquosas. A maioria deles não são biodegradáveis, sendo tóxicos e cancerígenos, acabando por prejudicar a saúde biológica e o meio ambiente.[18][19]

Os corantes orgânicos são amplamente utilizados em várias aplicações industriais, como produtos alimentares, cosméticos, farmacêuticos, impressão em papel e, a mais significativa, a indústria têxtil. Vários grupos de corantes podem ser distinguidos com base na sua estrutura, por exemplo, ftalocianinas, antraquinonas, quinona-iminas e xantenos. No entanto, os corantes mais utilizados são os corantes azo, por serem mais económicos e fáceis de sintetizar, do que os corantes naturais.[20] Com o desenvolvimento da indústria e a melhoria dos padrões de vida das pessoas, a produção e utilização de corantes tornaram-se cada vez mais extensas, levando a que a poluição resultante se tornasse cada vez mais preocupante. Estima-se que existam mais de 100 mil corantes comerciais conhecidos no mundo, sendo a produção anual superior a 700 mil toneladas.[18] Entre 10 e 25 % dos corantes têxteis são perdidos durante o processo de tingimento, e entre 2 e 20 % são diretamente descarregados como efluentes aquosos em diferentes componentes ambientais. Em particular, a descarga de efluentes contendo corantes em meios aquáticos é indesejável, não apenas por causa da sua cor, mas principalmente porque muitos dos corantes libertados, assim como os seus produtos de degradação, são tóxicos, cancerígenos ou mutagénicos para várias formas de vida. Sem um tratamento adequado, estes corantes podem permanecer no meio ambiente

por um longo período de tempo.[21] Entre os corantes orgânicos mais utilizados encontra-se o azul de metileno e o verde de metilo.

O azul de metileno (representado na figura 1.3) é um corante catiónico, do tipo tioquinona, utilizado para tingir algodão, lã, seda e couro, e embora não seja altamente perigoso, pode provocar alguns efeitos nocivos como queimaduras nos olhos, irritações no trato gastrointestinal e na pele.[22]

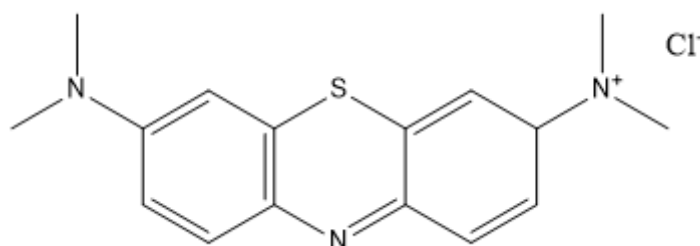


Figura 1.3. Representação da molécula do corante azul de metileno.

O verde de metilo (figura 1.4) é um corante dicatiónico do tipo trifenilmetano amplamente utilizado na alteração da cor de soluções em biologia e medicina. A sua presença em água afeta a transparência da mesma, o que poderá ter um impacto negativo na fotossíntese das plantas aquáticas, podendo ter efeitos tóxicos ou mutagénicos em seres vivos.[23][24]

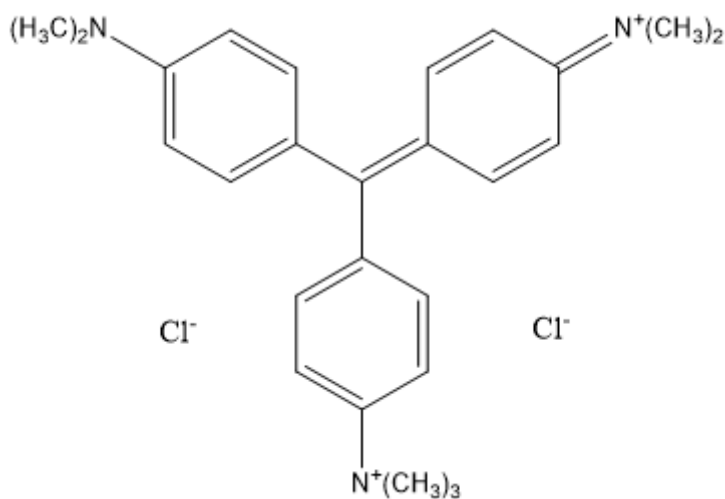


Figura 1.4. Representação da molécula de corante verde de metilo.

1.1.2.3. Pesticidas

Como consequência do aumento da população ocorreu também um aumento da necessidade de alimentos, incluindo frutas e legumes, nos quais os pesticidas desempenham um papel fundamental no aumento da sua produção. Pesticidas são os produtos químicos utilizados para o manuseamento de pragas e doenças de plantas e animais que podem ser classificados como herbicidas, inseticidas, fungicidas, entre outros (figura 1.5).[5][25]

O amplo uso de pesticidas tem vantagens significativas na agricultura, como a melhoria da qualidade das plantas e redução das perdas causadas por insetos. No entanto, o seu extenso uso é acompanhado pela questão crítica da poluição. Todos os anos, cerca de 500 milhões de toneladas de pesticidas são utilizados para controlar pragas, sendo rapidamente transportados para lençóis freáticos e suprimentos de água doce e, finalmente, acabarem por entrar nos ciclos alimentares, como vestígios residuais em frutas e vegetais. Também as fábricas envolvidas na produção de pesticidas produzem as suas próprias águas residuais, que requerem um tratamento excessivo antes de serem misturadas com águas residuais domésticas. Além disso, muitos pesticidas são estáveis durante muito tempo, podendo ser transportados pela água ou pelo ar, e contaminar áreas distantes de onde foi inicialmente colocado.[5][25][26]

Já vários estudos comprovaram que estas substâncias são tóxicas para os humanos e para o meio ambiente. Por exemplo, a exposição crónica a herbicidas como a atrazina, que atua como um inibidor da fotossíntese, causa problemas cardiovasculares, degenerações da retina e de alguns músculos, e cancro. Também a exposição ao oxifluorfeno pode causar problemas no fígado e no sangue.[26]

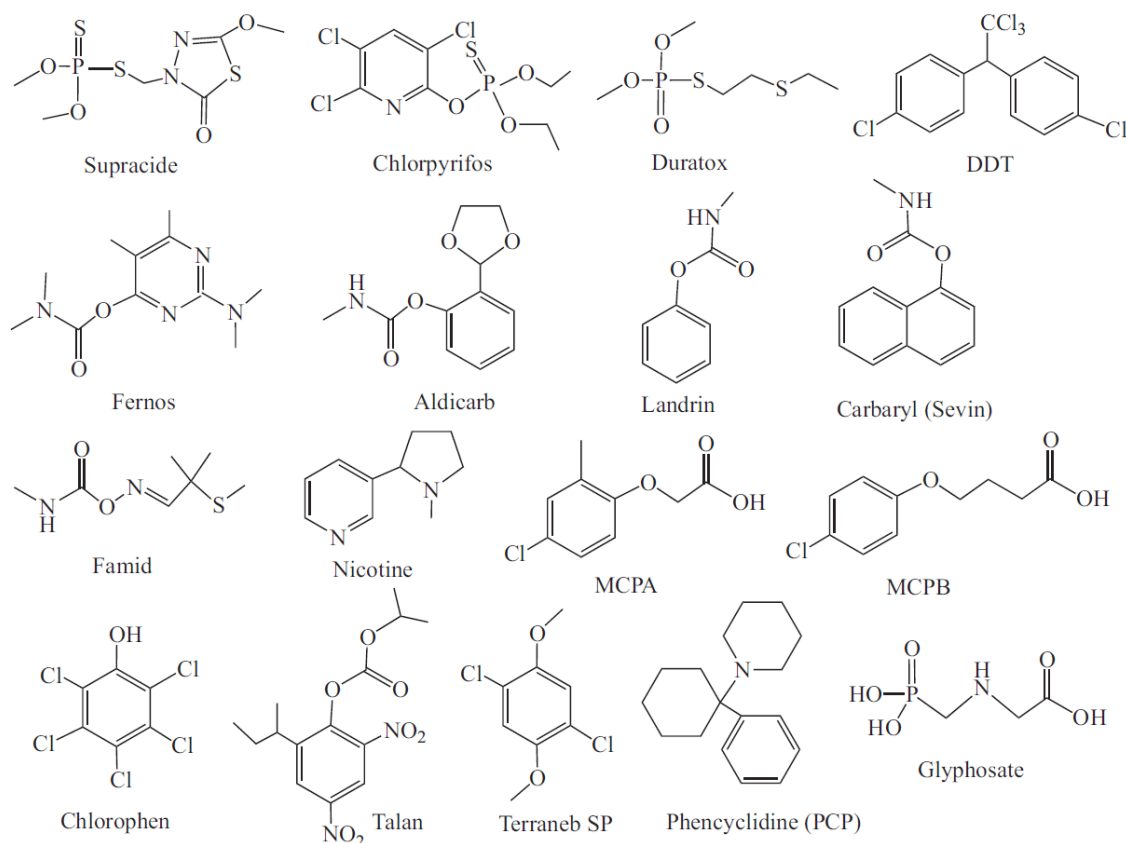


Figura 1.5. Principais pesticidas detetados em águas. [5]

1.1.2.4. Produtos de Cuidado Pessoal

Os produtos de cuidado pessoal incluem cremes hidratantes, batons, champôs, tintas para o cabelo, desodorizantes, pasta de dentes, entre muitos outros produtos domésticos que são utilizados principalmente para melhorar a qualidade de vida diária.

O consumo anual destes produtos em países desenvolvidos e em países como Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul tem aumentado exponencialmente nas últimas décadas. Como resultado, os seus resíduos são continuamente libertados em águas residuais através da descarga direta de indústrias, hospitais e residências, atingindo lagos, rios, águas subterrâneas e áreas costeiras.[27]

1.1.2.5. Detergentes

Os detergentes são amplamente utilizados para fins industriais e domésticos. O termo detergente é frequentemente referido como substituto de sabão sintético, sendo aplicado a qualquer componente que possa ser usado como agente de limpeza.

Na sua formulação, vários tipos de agentes tensioativos que depende da sua dissociação eletrolítica, como aniónicos, catiónicos, não iónicos e anfotéricos, foram desenvolvidos. Entre eles, os tensioativos aniónicos são muito importantes, representando 60% da produção global.

A presença destes produtos no meio ambiente sempre foi uma preocupação, dado que o seu impacto no ecossistema sempre foi notório. Um dos efeitos mais visíveis é a eutrofização (crescimento excessivo de algas), assim como a diminuição da transmissão de oxigénio e de luz na água, o que afeta a qualidade da água doce, alterando o seu pH e a salinidade dos corpos recetores, que por sua vez afetam a fauna e a flora no solo e em organismos aquáticos.[28]

1.1.3. Microrganismos

Os contaminantes deste tipo incluem diferentes tipos de micróbios, como bactérias, fungos, vírus, entre outros. A maior preocupação associada à poluição microbiana é o risco de doenças humanas e pecuárias após a exposição a fontes de água contaminadas. Frequentemente, a descarga de efluentes mal tratados de ETARs resulta na deposição de grandes quantidades de matéria orgânica e nutrientes que têm significativos efeitos prejudiciais à saúde desses ambientes circundantes, bem como à presença de micro e macrofauna.[29]

A exposição contínua a grandes concentrações de microrganismos pode levar a uma sensibilização e desenvolvimento de doenças como alveolite alérgica, asma e tosse crónica. As endotoxinas podem ser a causa da inflamação das vias respiratórias e intestinais, e de sintomas como diarreia, fadiga e irritação nasal.[30]

1.2. Remediação Ambiental

Como discutido anteriormente (secção 1.1), a poluição da água é, indiscutivelmente, um dos principais problemas que a sociedade enfrenta atualmente. E, por isso, é urgente encontrar soluções para esta situação alarmante. Um vasto número de investigações tem-se focado no desenvolvimento de procedimentos e tecnologias eficientes e de baixo custo para a remediação ambiental. Este conceito consiste na remoção de contaminantes ou poluentes dos vários meios (água, ar e solo) de forma a minimizar e/ou neutralizar os seus efeitos. [31]

Alternativas como a colheita de água doce proveniente de águas subterrâneas ou a dessalinização de água do mar parecem ser as opções mais naturais para contornar este problema. No entanto, além das tecnologias necessárias não serem acessíveis para a maioria dos países do mundo, a sobre-exploração de aquíferos e as fábricas de dessalinização podem acabar por se tornar numa fonte de contaminação das águas costeiras.[32]

Devido à escassez de fontes de água doce, a reutilização de águas residuais tornou-se uma escolha inteligente para conservar e aumentar as fontes de água disponíveis.[2] Águas residuais são águas utilizadas de atividades antropogénicas, geralmente libertadas por várias fontes domésticas, pluviais, de escoamento urbano ou agrícola, e de descarte industrial.[33] O tipo e o volume das águas residuais geradas são determinados pelo número da população e pela combinação das atividades domésticas, recreativas e industriais circundantes, uma vez que todas elas afetam os padrões de descarga, assim como o estado químico do efluente tratado.[29]

Inicialmente, todas as águas residuais eram descartadas diretamente em cursos de água naturais, onde um efeito de diluição ocorreria em conjunto com a degradação da matéria orgânica pelos microrganismos existentes. No entanto, como já mencionado, o aumento do número da população juntamente com o aumento da produção de resíduos domésticos e industriais, levou a um aumento da poluição dos ambientes circundantes e da deterioração da saúde pública. Tal facto resultou na necessidade crescente de introdução de ETARs com a função de melhorar e acelerar o processo de purificação, antes do descarte em qualquer curso de água natural. O principal objetivo deste tratamento de águas residuais é reduzir a quantidade de poluentes para um nível que não provoque efeitos adversos no ambiente e na saúde dos seres vivos, após a sua libertação no ambiente. Este tipo de tratamento requer, normalmente, quatro etapas. Na figura 1.7 está representado um esquema com a visão geral das etapas de tratamento de uma ETAR.[29]

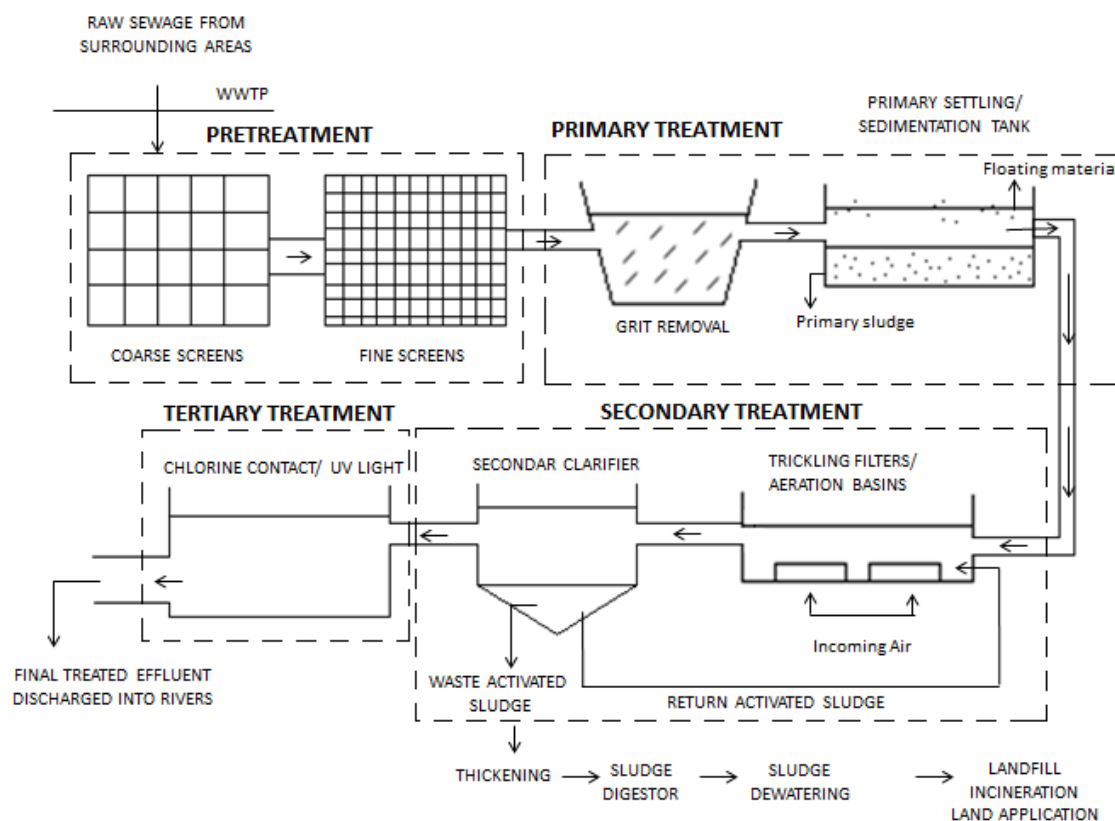


Figura 1.6. Visão geral das etapas de tratamento de uma ETAR.[29]

A primeira fase de tratamento, o Pré-Tratamento, tem como intuito remover detritos maiores, como papel, plástico ou qualquer outro material que possa danificar o equipamento, como areia e lodo. Segue-se o Tratamento Primário cujo objetivo é reduzir quaisquer sólidos sedimentáveis, como óleos, graxas, gorduras, através de meios de filtração e sedimentação. No próximo passo, as águas residuais estão sujeitas a um Tratamento Secundário, no qual os restantes sólidos suspensos são decompostos e a carga microbiana é bastante reduzida. Esta etapa resulta na remoção de 90% da matéria orgânica. Por fim, o Tratamento Terciário é aquele que atribui qualidade à água, tornando-a apropriada para diversas aplicações, como industrial, agrícola, medicinal e consumo humano.[29][34] É nesta fase que a investigação científica se tem focado em desenvolver técnicas eficientes para remover os poluentes presentes em águas residuais. Alguns dos métodos mais utilizados são a precipitação química, redução química para espécies menos solúveis, troca iónica, osmose reversa, filtração por membranas, tratamentos eletroquímicos, coagulação-floculação, processo de Fenton, processos de oxidação avançados e adsorção. Assim, são vários os processos atualmente implementados para o tratamento de águas residuais com o intuito de diminuir a concentração dos contaminantes para valores apropriados. Obviamente que todos os métodos apresentam as suas vantagens e desvantagens. Porém, a sua maioria apresenta como desvantagens a necessidade de instrumentação complexa e elevados custos de

manutenção.[10][15][31][35][36] Deste modo, as opções mais promissoras energética e economicamente são a remoção por adsorção ou através de processos fotocatalíticos de oxidação-redução, exibindo as vantagens de serem técnicas simples, práticas e de baixo custo.[37]

1.2.1. Adsorção

São vários os processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem na fronteira entre duas fases, enquanto outros são iniciados nessa interface. O termo adsorção pode ser definido como a mudança de concentração de uma determinada substância na interface, em comparação com as suas fases vizinhas. Assim, adsorção refere-se ao processo no qual as moléculas se acumulam na camada interfacial, e a dessorção corresponde ao processo inverso. O material no estado adsorvido é definido como adsorvato e o material com capacidade de adsorção designa-se por adsorvente.[38] As interações entre o adsorvente e o adsorvato estão associadas a mecanismos de adsorção, podendo ser divididas em duas categorias: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). A adsorção física corresponde a um processo reversível em que as interações entre as moléculas de adsorvato e de adsorvente ocorrem, principalmente, por forças de Van der Waals, pontes de hidrogénio, interações eletrostáticas e π - π , estando associada a valores de energia entre 4 e 40 kJ/mol. Por outro lado, a adsorção química envolve ligações químicas covalentes entre as moléculas de adsorvato e de adsorvente, estando associada a valores de energia mais elevados no intervalo de 40 a 800 kJ/mol. Por esta razão, o processo de dessorção, nestes casos, é muito difícil, sendo considerado irreversível. O mecanismo mais comum para remoção de contaminantes da água é pela adsorção física.[38][39]

A adsorção é reconhecida como um método eficiente e económico para remover poluentes da água pelas suas excelentes qualidades, como (a) manuseio simples, (b) custos mínimos, (c) não ser necessário recorrer a solventes orgânicos, (d) elevada seletividade, (e) facilidade de separação sob condições dinâmicas e (f) possibilidade de combinação com diferentes técnicas de deteção modernas.[31] Existem alguns fatores que influenciam a eficiência de adsorção, como as interações adsorvente-adsorvato, área superficial do adsorvente, a proporção entre o adsorvente e o adsorvato, o tamanho de partícula do adsorvente, temperatura, pH e tempo de contacto.[39]

Atualmente, o material mais utilizado como adsorvente em águas poluídas é o carvão ativado, por apresentar uma grande área superficial, facilidade de modificação com variados grupos funcionais e elevada estabilidade em solução. Porém, este material apresenta um custo muito elevado, sendo necessário recorrer a alternativas. A investigação científica tentou utilizar biomateriais, como minerais de argila, algas, entre outros, mas enfrentou várias

adversidades, como as suas estruturas heterogêneas, distribuição de poros aleatória, geometria irregular, baixa capacidade de adsorção. Deste modo, é de extrema importância desenvolver materiais que ultrapassem estas limitações e que sejam eficientes nos processos de adsorção.[10][40][41]

Uma das áreas mais empolgantes e de rápido crescimento da investigação científica é a nanotecnologia. As propriedades químicas e físicas destes nanomateriais podem diferir significativamente de materiais com maiores dimensões. Em particular, estes nanomateriais possuem uma razão área superficial – volume superior, podendo levar a um desempenho melhorado na remoção de contaminantes ambientais através de mecanismos de adsorção. Para além disso, as propriedades de nanoestruturas podem ser ajustadas para aplicações específicas em remediação ambiental por meio de modificação superficial. Esta consiste na modificação das superfícies externas e/ou internas de um material com diferentes grupos funcionais de forma a otimizar o processo de remediação desejado, aumentar a estabilidade dos materiais ou melhorar a reatividade.[37][42]

É muito importante que os materiais utilizados não sejam, por si só, outro meio de poluição após a sua aplicação. O uso de materiais biodegradáveis pode não só aumentar a confiança do consumidor e a melhor aceitação de uma determinada tecnologia, como também pode fornecer uma alternativa mais sustentável e segura.[43] Alguns dos principais desafios no desenvolvimento de nanomateriais para remediação ambiental são a captura de um alvo específico, a sua rentabilidade, a facilidade da síntese, não-toxicidade, reciclabilidade e o potencial de recuperação após utilização (regeneração).[37]

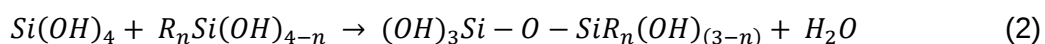
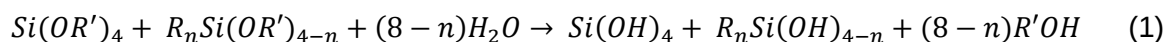
Nos últimos anos, têm sido desenvolvidos vários nanomateriais com capacidade adsorviva para poluentes presentes na água. Alguns desses adsorventes são materiais baseados em carbono, metais, polímeros, sílica ou zeólitos.[44] Devido à sua versatilidade e estabilidade em meio aquoso, os materiais baseados em sílica mesoporosa têm recebido muita atenção para diversas aplicações, como adsorção e catálise.[37]

1.3. Materiais baseados em sílica mesoporosa

As sílicas mesoporosas são materiais inorgânicos formados pela condensação de silicato de sódio ou alcóxidos de silício em torno de um agente tensioativo utilizado como molde (*template*).[45] Estes materiais robustos costumam exibir áreas superficiais específicas bastante elevadas ($200 - 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e estruturas tridimensionais com grandes espaços abertos interligados entre si via tetraedros SiO_4 , originando estruturas altamente porosas (até $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ou maiores).[46] A síntese destes materiais, assim como a sua estrutura porosa, depende de vários parâmetros como a fonte de silício, a estrutura molecular do agente

tensioativo, as condições de pH, a força iónica, a temperatura de envelhecimento. Estas condições afetam, de forma direta, a estrutura, a área superficial específica, a espessura da parede e o tamanho e volume dos poros.[45]

O aparecimento de materiais baseados em sílica mesoporosa funcionalizados com grupos orgânicos surge como um avanço na extensão da gama de aplicações de sílicas mesoporosa, permitindo um controlo preciso das suas propriedades estruturais e, especialmente, químicas. Estes híbridos orgânico-inorgânicos podem ser diferenciados em dois tipos, classes I e II, quando ocorrem ligações fracas e fortes (covalentes), respetivamente. As sílicas de classe I podem ser obtidas por impregnação, ou seja, iões, moléculas orgânicas ou mesmo complexos organometálicos são introduzidos nos canais mesoporosos por interações fracas (tipo van der Waals, pontes de hidrogénio ou emparelhamento de iões) pelo contacto da sílica mesoporosa com uma solução que contenha o componente orgânico. Este método envolve a reação de um reagente organossilano adequado com a superfície da sílica. Esta inserção (*grafting*) é frequentemente realizado por um solvente orgânico (normalmente tolueno, mas não só) sob condições de refluxo (figura 1.7A). Por outro lado, uma estratégia mais eficaz consiste em obter mesoestruturas onde as unidades orgânicas e inorgânicas são ligadas por meio de ligações covalentes e não hidrolisáveis de Si–C (classe II), garantindo uma imobilização mais duradoura. Esta abordagem explora a versatilidade do processo sol-gel implementando a hidrólise (equação 1) e co-condensação (equação 2) de um tetraalcoxissilano numa mistura com um ou mais organoalcoxissilano(s), na presença de um agente estruturante (*template*). [46]



Esta estratégia origina materiais com paredes de mesoporos cobertas por grupos orgânicos pendentes, podendo ser aplicada para produzir mesoestruturas modificadas com uma ampla gama de frações organo-funcionais, devendo-se ter em atenção a compatibilidade do precursor organo-alcoxissilano com as condições de síntese para evitar qualquer dano químico ou estrutural (como por exemplo, a degradação da função orgânica ou a destabilização da organização estrutural do *template* - figura 1.7B).

Existe ainda uma terceira abordagem que leva às chamadas organossílicas mesoporosas periódicas, e depende do uso de precursores silesquioxanos $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$ (isolados ou com $Si(OR)_4$), que são (co)condensados na presença de um agente direcionador da estrutura. Este método resulta em sílicas mesoporosas com estruturas modificadas organicamente, ou seja, com os grupos funcionais dentro das paredes do mesoporo. Desta forma, os grupos orgânicos são integrados nas paredes do mesoporo e garante-se a

incorporação total dessas funcionalidades orgânicas no material híbrido final pelo facto da fonte de sílica estar ligada covalentemente aos grupos orgânicos (figura 1.7C). É importante referir que este método pode ser combinado com os anteriores para produzir materiais bi-funcionalizados contendo funções orgânicas dentro das estruturas e dos canais porosos. [46]

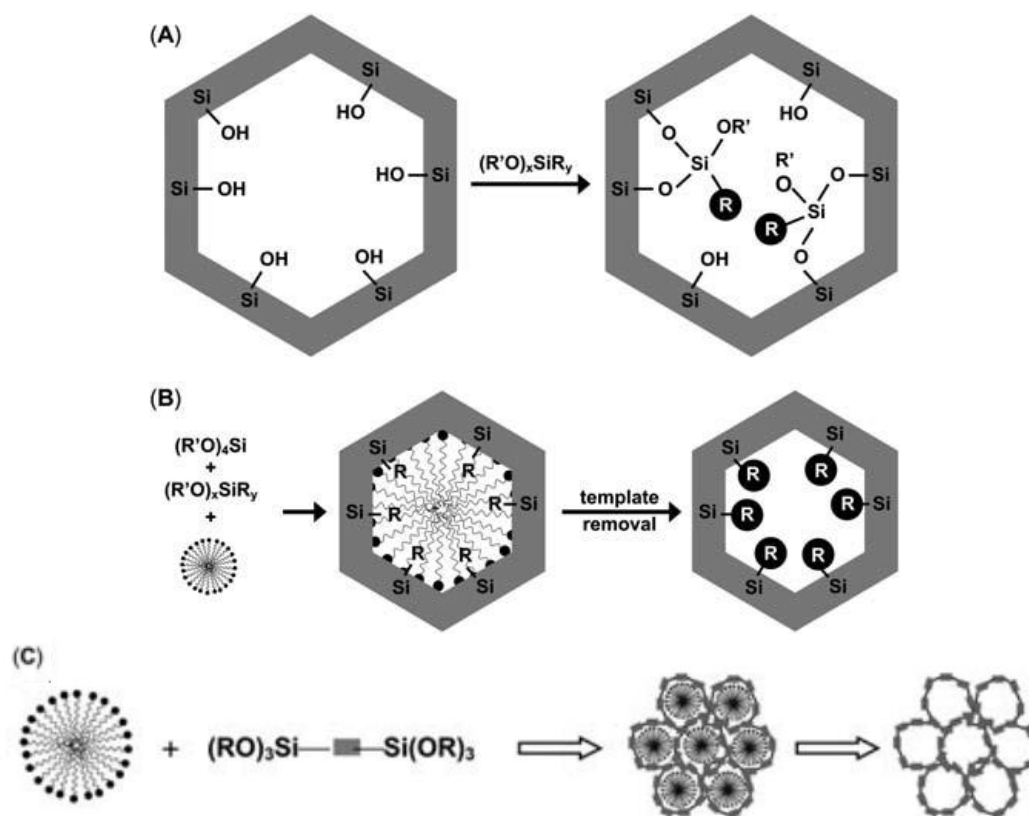


Figura 1.7. Esquema representativo dos três métodos principais aplicados para produzir sílica mesoporosa funcionalizada: (A) grafting, (B) co-condensação e (C) organossílicas mesoporosas periódicas.[46]

O primeiro exemplo deste tipo de materiais foi descoberto em 1992 por cientistas da companhia Mobil, tendo sido denominado por MCM-41 (Mobil Composition of Matter 41).[47] Estes novos materiais com poros bem ordenados foram estruturados de modo a que moléculas de grandes dimensões coubessem nos seus poros, o que não se verificava nos microporos dos zeólitos já existentes.[48] Dependendo da composição molar do meio de reação, os poros estavam arranjados hexagonalmente (MCM-41) ou cubicamente (MCM-48). Estes diferem dos zeólitos cristalinos por estarem rodeados por paredes de sílica amorfa.[49] Em todos os casos, estas sílicas foram sintetizadas utilizando sais aminoalquilos como agentes direcionadores da estrutura, e silicato de sódio ou tetraetoxissilano (TEOS), em meio básico, como fonte de silício. Nestes materiais, o tamanho dos poros não excede os 4 nm e a espessura da parede é inferior a 2 nm.[45]

Em 1998, Zhao e co-autores relataram pela primeira vez um tipo de material mesoporoso denominado Santa Barbara (SBA, Universidade da Califórnia), um material com ordenação

hexagonal (SBA-15) e outro com estrutura lamelar (SBA-16). Estes são sintetizados utilizando agentes tensioativos não-iónicos como agentes direcionadores dos poros, em meio ácido, podendo o tamanho de poro ser modelado entre 2 e 50 nm, expandindo o número de potenciais aplicações.[45]

Assim, as nanopartículas de sílica constituem uma área importante da investigação científica da nanotecnologia. Estas são frequentemente chamadas de nanopartículas de sílica mesoporosa (MSNs, do inglês *mesoporous silica nanoparticles*) e conjugam o facto de serem mesoporosas, ou seja, possuírem poros com diâmetros entre 2 e 50 nm com o seu reduzido tamanho (elevada área superficial). A sua síntese requer apenas quatro componentes principais: um precursor da sílica, um catalisador, solventes e um agente tensioativo. Embora a síntese exija apenas estes quatro componentes, podem alcançar-se MSNs com diferentes propriedades físicas, tais como diâmetro, tamanho de poro, área superficial e forma.[50]

1.3.1. Partículas Esféricas

Stöber é considerado o pioneiro no desenvolvimento de um sistema de reações químicas para a síntese de partículas de sílica esféricas monodispersas, com tamanhos na ordem dos micrómetros. E foi esta síntese que originou o agora sobejamente conhecido Método de Stöber. Neste método, a síntese ocorre pela hidrólise e condensação da sílica na superfície das micelas do agente tensioativo.[51] As proporções relativas de hidrólise e de condensação da fonte da sílica, assim como a magnitude das interações entre o polímero da sílica em crescimento e os *templates*, são as responsáveis por controlar o tamanho e morfologia das partículas. Estas variáveis podem ser controladas pela escolha de diferentes *templates*, controlo do pH da síntese e uso de co-solventes ou aditivos. São vários os esforços que têm sido feitos para compreender o mecanismo exato de formação das MSNs.[48]

O método de dispersão de neutrões a baixo ângulo (SANS, do inglês *Small Angle Neutron Scattering*) tem sido utilizado para estudar a formação destas nanopartículas. A partir deste, foi possível observar que durante a hidrólise inicial da fonte da sílica, os iões de silicato tendem a adsorver-se ao redor das micelas do agente tensioativo, durante a fase de crescimento. Com a hidrólise inicial e a condensação do precursor da sílica, a carga em torno do agente tensioativo diminui, permitindo a posterior formação de pequenos agregados de sílica. Posteriormente, a mistura de reação contém mesoporos de sílica ordenados hexagonalmente. Esta informação é concordante com a do modelo "current bun" já proposto (figura 1.8).[52]

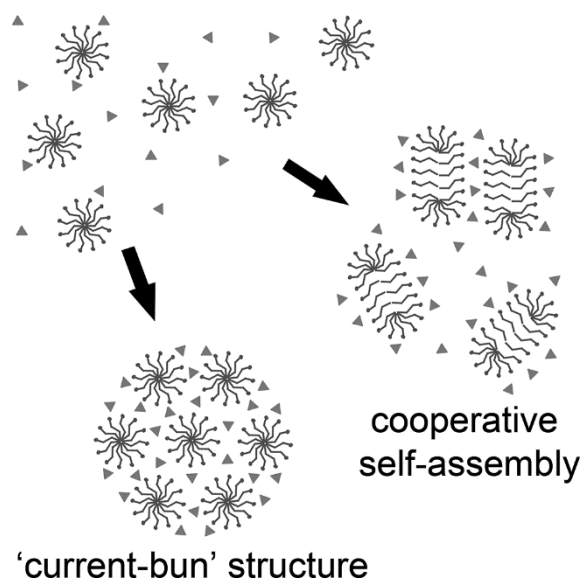


Figura 1.8. Mecanismo proposto para a formação das MSN, Modelo "current bun". Os triângulos representam pequenos núcleos de silicato.[52]

Outro mecanismo proposto para a formação das MSNs é o mecanismo de dilatação-contracção (*swelling-shrinking*). Este descreve bem a formação das MSNs nos casos em que apenas é utilizado TEOS como precursor, ou seja, na ausência de qualquer outro solvente, como etanol. Dado que o TEOS é um monómero semelhante a um óleo, apresenta separação de fases sob condições estáticas, enquanto sob agitação vigorosa obtém-se um sistema semelhante a uma emulsão. Inicialmente, o brometo de *n*-cetiltrimetilamónio (CTAB) forma micelas elipsoidais com um núcleo interno, que consiste na cauda hidrofóbica (figura 1.9). Quando se adiciona o TEOS, este solubiliza-se no núcleo hidrofóbico, aumentando as micelas, passando de cilíndricas para esféricas. Na hidrólise do TEOS, os monómeros tornam-se hidrofílicos e são libertados no ambiente aquoso. Os monómeros hidrolisados carregados negativamente de TEOS são adsorvidos em micelas CTAB, por sua vez carregadas positivamente através de atração eletrostática. Com o consumo completo do TEOS dentro do núcleo hidrofóbico, as micelas encolhem e tornam-se menores em tamanho. Dado que este processo de hidrólise e de condensação ocorre simultaneamente, as micelas encolhem de forma contínua, até que todos as moléculas de TEOS sejam hidrolisados e formem uma camada de sílica em torno das micelas. As micelas vizinhas agregam-se, o que resulta no crescimento das partículas, que formam assim uma estrutura mesoporosa.[53]

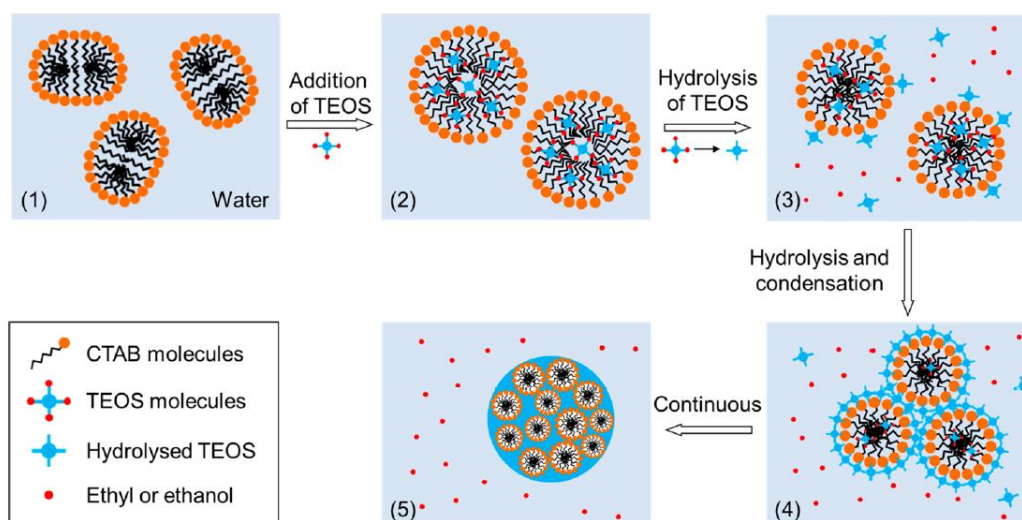


Figura 1.9. Esquema das alterações estruturais das micelas de CTAB, antes e depois da adição de TEOS, na síntese de MSNs.[53]

O pH do meio reacional desempenha um papel fundamental no controlo do tamanho das MSNs. A adição de agentes aditivos adequados, como álcoois, aminas, bases inorgânicas e sais inorgânicos podem ajudar a controlar o tamanho das partículas, uma vez que estes alteram a hidrólise e condensação do precursor de sílica. Estes aceleram a cinética da reação, resultando em partículas com dimensões inferiores.[51]

As principais propriedades que definem qualquer material mesoporoso são a sua estrutura e o tamanho dos seus poros. A sua estrutura pode ser analisada por difração de raios-X de pós a baixos ângulos e por microscopia eletrónica, enquanto as dimensões dos poros podem ser medidas por adsorção de azoto.[48] O tamanho dos poros é um dos parâmetros chave que pode afetar a aplicação destes materiais. Este tamanho depende do tipo de agente tensioativo utilizado. Se este tiver uma cadeia longa, ou seja, com maior peso molecular, os poros serão consequentemente maiores.[51][54] Uma maior quantidade de TEOS origina uma estrutura desordenada, enquanto uma quantidade menor não é suficiente para formar uma estrutura mesoporosa. A concentração do agente tensioativo CTAB também tem um grande impacto no arranjo mesoestrutural das partículas, sendo que uma concentração mais baixa impede a formação de micelas e, por isso, as nanopartículas resultantes terão uma quantidade insuficiente de *template*, enquanto uma concentração muito elevada resulta numa estrutura desordenada. Por isso, o ideal é haver um equilíbrio entre os vários reagentes utilizados.[55]

Atualmente, maioria das MSNs é sintetizada a partir de alterações ao Método de Stöber, também conhecido como “processo sol-gel”. Este tipo de processo é amplamente explorado para a síntese de muitos materiais inorgânicos, envolvendo a hidrólise e condensação dos monómeros alcóxido numa solução coloidal (sol), que atua como um precursor para formar

uma rede ordenada (gel) de polímeros ou partículas. Um processo típico sol-gel decorre na presença de um catalisador ácido ou básico. O grupo alcóxido é hidrolisado consoante as condições da reação e da razão molar Si / H₂O. A hidrólise ocorre mais rapidamente em condições alcalinas do que em condições ácidas. Consequentemente, a condensação depende da etapa de hidrólise.[56]

Uma excelente vantagem das MSNs é a possibilidade de introduzir determinados grupos funcionais numa região específica da partícula, tornando-as imensamente versáteis para inúmeras aplicações. Esta modificação pode ser conseguida por dois métodos diferentes, uma funcionalização pós-síntese (também conhecida por *grafting*) e por co-condensação.[47] No primeiro método, as partículas de sílica são sintetizadas e, após remoção do *template*, realiza-se a inserção (*grafting*) de um grupo funcional. Geralmente, são preparadas suspensões da amostra num solvente (por exemplo, tolueno) e colocadas sob refluxo, com grupos silano adicionados cuidadosamente sob atmosfera inerte, de forma a evitar a hidrólise prematura e a auto-condensação dos silanos. A secagem do suporte mesoporoso antes do processo de *grafting* é, frequentemente, um pré-requisito necessário para evitar a autocondensação anárquica do reagente organossilano distante das paredes dos poros na presença de moléculas de águas residuais. O outro método, a co-condensação, serve para introduzir funcionalidades adicionais (como aquelas associadas a nanopartículas, grupos funcionais orgânicos e/ou complexos metálicos), na presença de um agente direcionador de estrutura. Este método permite que a distribuição da funcionalidade introduzida seja mais homogénea, visto que as porções funcionais são componentes diretos da matriz de sílica, garantindo boa acessibilidade da porção introduzida em todos os poros. Além disso, inconvenientes como o bloqueio dos canais dos poros e consequente redução da razão área/volume dos poros são evitadas neste método. No entanto, apresenta como possíveis desvantagens perturbações no grau de ordem mesoscópica, caso a concentração das porções funcionais seja muito elevada, e a menor densidade da funcionalidade incorporada. [41][46][49] As diferenças entre estes dois métodos de funcionalização foram analisadas por Lim e co-autores quando estudaram a distribuição de grupos vinílicos em partículas de sílica mesoporosa a partir de técnicas como adsorção de azoto, espectroscopia de fotoeletrões de raios-X (XPS) e cinética da reação. Descobriram que a distribuição desses grupos era menos homogénea quando utilizado o método de *grafting*. No entanto, o material funcionalizado por *grafting* apresentou maior estabilidade hidrotérmica do que o co-condensado.[48]

1.3.2.Organossílicas Mesoporosas Periódicas

As organossílicas mesoporosas periódicas (PMOs, do inglês *Periodic Mesoporous Organosilica*) são materiais porosos híbridos, sintetizados pela primeira vez em 1999, por três

grupos de investigação diferentes.[57] Os investigadores estudaram a possibilidade de condensar precursores de organossilício, com o intuito de criar materiais hidrofóbicos altamente porosos. Desde essa altura, a diversidade de ligandos orgânicos conduziu a uma grande versatilidade química destes materiais, assim como à possibilidade de se ajustar o seu ambiente químico.[58]

Os PMOs combinam inerentemente as características dos materiais de sílica mesoporosa ordenada com grupos funcionais orgânicos e inorgânicos. A presença de grupos orgânicos fornece a estes materiais muitas das propriedades favoráveis associadas aos grupos orgânicos, como o facto de os locais funcionais fornecerem uma acessibilidade aprimorada, aumentando as possíveis aplicações destes materiais. Todos os átomos de silício podem ser ligados a grupos orgânicos, estando estes distribuídos homogeneamente pela estrutura. Assim, a funcionalidade orgânica atua agora como parte integrante da estrutura, mostrando uma distribuição regular e uniforme, ou seja, as paredes do material são constituídas por grupos orgânicos, o que confere características físicas únicas à sua estrutura. Deste modo, a principal diferença entre sílica mesoporosa e PMOs é que, embora grupos funcionais orgânicos possam ser posteriormente adicionados às sílicas mesoporosas, os PMOs já contêm esses grupos orgânicos nas suas estruturas (síntese direta). [59][60][61]

Os PMOs exibem excelentes características como elevada área superficial específica (500 a 1500 m²/g), diâmetro de poro uniforme, volumes de poro elevados (superiores a 0,7 cm³/g), possibilidade de diferentes topologias e morfologias controladas.[46][61] O facto de possuírem uma elevada quantidade de grupos orgânicos na sua estrutura confere-lhes uma estabilidade hidrotérmica e mecânica elevada. E, como esses grupos estão na estrutura e no interior do poro, as desvantagens tipicamente associadas aos métodos de *grafting* e co-condensação das sílicas funcionalizadas são ultrapassadas.[62] De uma maneira geral, são preparados pelo processo sol-gel, envolvendo a hidrólise e condensação de um tetraalcóxissilano [Si(OR)₄], na presença de um *template* supramolecular (agente tensioativo ou polímero solúvel em água). A estrutura da sílica pode ser formada em torno de mesofases de cristal-líquido pré-formadas, mas, em muitos casos, as arquiteturas organizadas são obtidas por meio de um processo *in situ* entre os *templates* e os precursores da rede de sílica. O *template* é removido por extração com solvente ou por calcinação, tornando os poros acessíveis. Os agentes tensioativos são, normalmente, catiónicos pelas suas interações eletrostáticas favoráveis com a superfície da sílica. No entanto, podem utilizar-se todos os tipos de agentes tensioativos (iónicos, não-iónicos, polímeros solúveis em água), sendo a interação entre o precursor inorgânico e o *template* um fator-chave no controlo de materiais mesoestruturados.[46]

Nas tabelas 1.2 e 1.3 encontram-se alguns dos agentes tensioativos e precursores de sílica, respetivamente, utilizados com maior frequência na síntese de PMOs.[63]

Tabela 1.2. Exemplos de agentes tensioativos frequentemente utilizados na síntese de PMOs.

Abreviatura	Nome completo	Fórmula Estrutural
CTAC ou CTAB	Cloreto ou Brometo de cetiltrimetilamónio	
Brij-56	Polioxietileno 10 cetil éter	
P123	Pluronic P123	
F127	Pluronic F127	

Tabela 1.3. Exemplos de precursores frequentemente utilizados na síntese de PMOs.

Abreviatura	Nome completo	Fórmula Estrutural
BTME	1,2-bis(trimetoxisilil)etano	
BTEE	1,2-bis(trietoxisilil)etano	
BTEB	1,4-bis(trietoxisilil)benzeno	
BTET	2,5-bis-(trietoxisilil)tiofeno	

É de salientar que existe alguma confusão na literatura científica entre materiais do tipo PMO e sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupos orgânicos. Assim, adotou-se uma definição mais restrita para os PMOs: (a) uma estrutura baseada em silsesquioxanos, o que implica que a síntese deve ser realizada na ausência de uma fonte de sílica (por exemplo, TEOS) e (b) porosidade suficiente para ser considerado um material mesoporoso, que é muitas vezes um grande desafio.[64]

Atualmente, já são considerados como uma classe de materiais extremamente promissora para diversas aplicações como catálise, cromatografia, eletrônica, adsorção, imobilização e encapsulação de biomoléculas, e biomedicina.[62]

1.4. Aplicação de sílicas mesoporosas em remediação ambiental

Estes híbridos orgânico-inorgânicos à base de sílica são materiais atrativos para a remoção de poluentes da água pois combinam num único sólido as propriedades de uma rede de sílica tridimensional rígida com a reatividade química específica de componente(s) orgânico(s). Em comparação com outros materiais, estes sólidos porosos mesoestruturados fornecem vantagens significativas como: (a) acessibilidade excecionalmente boa para centros ativos (até 100% dos grupos funcionais são suscetíveis de ser acessíveis a reagentes externos) devido a nanocanais com elevada ordenação e de tamanho de poro uniforme; (b) número elevado de grupos funcionais que podem ser ligados à superfície (principalmente interna) da sílica mesoporosa, como consequência das elevadas áreas superficiais (até 1500 m²/g); (c) transporte de massas rápido dentro da estrutura porosa devido ao arranjo espacial regular dos canais mesoporosos; (d) boas estabilidades mecânicas e hidrotérmicas (embora sejam fortemente dependentes dos tipos de mesoestrutura e tratamentos pós síntese).[46]

Os materiais de sílica têm sido utilizados, diretamente ou como materiais de suporte, numa ampla variedade de aplicações como catálise, fotocatalise, captura de CO₂ e remediação ambiental.[65]

Burke e co-autores[66] estudaram a capacidade de adsorção de iões de metais pesados com SBA-15 funcionalizado com um ou dois grupos simultaneamente. As capacidades de adsorção dos materiais mono- e bi-funcionalizados foram testadas em soluções aquosas contendo apenas um ião metálico, a diferentes valores de pH (4, 7 e 10). Os valores máximos obtidos foram de 384, 340, 358, 364 e 188 µmol/g para os iões de crómio, níquel, ferro, manganês e paládio, respetivamente. Testou-se ainda a sua capacidade adsortiva em soluções com vários iões metálicos, podendo-se concluir que os materiais mono-funcionalizados apresentam respostas específicas a determinados iões, e que a utilização de

materiais bi-funcionalizados é muito eficaz na redução de variados íões metálicos. No entanto, os autores não conseguiram encontrar condições eficazes para a sua reutilização.

Os íões fosfato são elementos importantes na agricultura e na indústria como fertilizantes e detergentes, respetivamente. No entanto, quando libertados em meios aquáticos, provocam a eutrofização, que pode levar à morte de peixes e à degradação do habitat, com perda de espécies animais e vegetais, sendo considerada uma das maiores ameaças ao abastecimento de água potável. Delaney e co-autores sintetizaram várias sílicas mesoporosas diferentes dopadas com óxidos metálicos (zircónio ou titânio) para removerem íões fosfato de águas residuais. Após estudarem a importância de parâmetros como pH, temperatura e concentração de poluente, foram capazes de atingir a remoção total de íões fosfato.[67]

PMOs com grupos fenileno nas suas paredes estruturais e grupos tiol nos seus poros foram testados em adsorção de Hg^{2+} por Figueira e co-autores.[68] Após 15 minutos de reação, alcançaram uma eficiência de 98%, que pode ser justificada pela afinidade entre os íões de mercúrio e os locais de coordenação do enxofre. Demonstrou-se que este material reúne propriedades físicas e químicas adequadas para ser um excelente adsorvente em cenários de baixa contaminação, com menor impacto no meio ambiente e na biota.

Também os corantes orgânicos têm sido alvos de estudos de adsorção com partículas de sílica esféricas. Um grupo de investigadores avaliou a capacidade de adsorção de azul de metileno, vermelho do congo e ácido preto 172 em condições drasticamente ácidas, alcançando eficiências de remoção de 83,8%, 21,6% e 18,2%, respetivamente. Após procedimentos térmicos, os materiais foram regenerados e capazes de serem aplicados em novos ciclos de adsorção, demonstrando o seu potencial para aplicação em remoção de corantes catiónicos em condições ácidas.[69]

1.5. Contextualização

Neste trabalho, selecionaram-se dois tipos de materiais para aplicação em remediação ambiental: partículas de sílica esféricas e PMOs. Em particular, pretende-se estudar a capacidade adsorptiva destes materiais na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, de meios aquosos.

Entre as partículas de sílica esféricas, e tal como discutido anteriormente, o tamanho de poro é um fator extremamente decisivo em processos como a adsorção. Como tal, serão sintetizadas e aplicadas nanopartículas de sílica mesoporosa (MSNPs) e partículas de sílica mesoporosa de poros largos (LPMS). Os PMOs utilizados serão bifuncionais, ou seja, terão um grupo funcional na sua parede estrutural e outro grupo funcional nas cavidades internas dos seus poros.

Estes serão utilizados como adsorventes de metais tóxicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Pb^{2+}) e de corantes orgânicos (azul de metileno e verde de metilo). A influência de diferentes parâmetros (pH, quantidade de adsorvente), cinética e reciclabilidade serão também investigados.



Parte Experimental

2.1. Reagentes e Solventes

Nas sínteses dos PMOs utilizaram-se os seguintes reagentes: cloreto de potássio (KCl, *Sigma-Aldrich*; 99,0-100,5 %), Pluronic P123 (*Sigma-Aldrich*), ácido clorídrico (HCl, *Fisher Chemical*, ~37%), 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTEE, *Sigma-Aldrich*, 96%), 1,4-bis(trietoxisilil)benzeno (BTEB, *Sigma-Aldrich*, 96%), cloreto de N-(trimetoxisilil)propil-N,N,N-trimetilamónio (TMAPS, *Alfa Aesar*, 50% em metanol), 3-(trietoxisilil)propil isocianato (TESPIC, *Sigma-Aldrich*, 95%) e etanol (*Honeywell*, 99,8%).

As nanopartículas de sílica mesoporosas foram sintetizadas utilizando Pluronic F-127 (*Sigma-Aldrich*), brometo de *n*-cetiltrimetilamónio (CTAB, *Sigma-Aldrich*, $\geq 98\%$), trietanolamina (TEA, *Sigma-Aldrich*, 98%), tetraetoxisilano (TEOS, *Sigma-Aldrich*, 98%) e etanol absoluto (*Fisher Chemical*, 99,8%). Para a síntese das partículas de sílica mesoporosas de poros largos utilizou-se polioxietileno 10 cetil éter (Brij-56, *Sigma-Aldrich*), (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES, *Sigma-Aldrich*, $\geq 98\%$), tetraetoxisilano (TEOS, *Sigma-Aldrich*, 98%) e acetato de etilo (*Carlo Erba*). Na funcionalização das partículas de sílica utilizou-se tolueno anidro (*VWR Chemicals*, 99,8%).

Para os ajustes de pH, utilizou-se ácido clorídrico (HCl, *Fisher Chemical*, ~37%) e hidróxido de sódio (NaOH, *Pronalab*).

Para o estudo de adsorção de metais tóxicos utilizaram-se soluções padrão de cobre (*PanReac*), chumbo (*Merck*), níquel (*Fluka*) e ferro (*Sigma-Aldrich*) com grau de pureza específico para Espectroscopia de Absorção Atómica.

Para o estudo de adsorção de corantes orgânicos utilizou-se azul de metileno hidratado (*Riedel-del-Haen*, $> 95\%$) e verde de metilo (*Sigma-Aldrich*). Para os ciclos de dessorção, as lavagens foram realizadas com acetonitrilo (*Honeywell*, 99,9%).

2.2. Síntese de Organossílicas Mesoporosas Periódicas (PMOs)

A síntese destes materiais seguiu o procedimento descrito na literatura.[70] Começou-se por dissolver KCl (47 mmol; 3,50 g) e Pluronic P123 (0,096 mmol; 0,56 g) em HCl aquoso (1,6 M; 29 mmol), ficando a mistura em agitação durante 4 horas a 40 °C. De seguida, adicionaram-se dois grupos funcionais orgânicos, um grupo para formar a estrutura da parede do material (BTEE ou BTEB) e um outro grupo para funcionalização dos poros (TMAPS ou TESPIC). Esta mistura ficou em agitação, nas mesmas condições, durante 20 horas. Após esse período, a mistura foi colocada no forno, numa autoclave a 100 °C durante 24 horas. O material resultante foi separado da mistura por centrifugação (16000 rpm, 12 minutos) e colocado no exsiccador. De forma a garantir a secagem eficaz destes materiais, recorreu-se à pistola de

secagem (80 °C, 200 mbar) durante a noite. Os sólidos resultantes foram colocados sob refluxo, durante 24 horas, com uma solução acídica de etanol, tendo-se utilizado 200 mL de etanol e 1,5 g de HCl por cada grama de material. Por fim, os sólidos foram recuperados por filtração a pressão reduzida e colocados na pistola de secagem (80 °C, 200 mbar) durante 24 horas. Mais tarde, os materiais foram calcinados ao ar a 350 °C durante 5 horas, a uma velocidade de aquecimento de 1 °C por minuto.

Tabela 2.1. Designação atribuída aos materiais do tipo PMO consoante os grupos funcionais utilizados na sua síntese.

	Grupo Funcional Estrutural	
Grupo Funcional Poro (0,35 mmol)	BTEE (3,20 mmol)	BTEB (2,84 mmol)
TMAPS	PMOE-TMAPS	PMOB-TMAPS
TESPIC	PMOE-TESPIC	PMOB-TESPIC

2.3. Síntese e Funcionalização de Partículas de Sílica Mesoporosas

2.3.1. Nanopartículas de Sílica Mesoporosa (MSNP)

Esta síntese seguiu o procedimento descrito por Mirante e co-autores.[71] Dissolveu-se CTAB (1,82 mmol; 0,664 g), Pluronic F-127 (0,21 mmol; 2,68 g) e TEA (105 mmol; 15,64 g) em etanol (57 mL) e água (125 mL), tendo a mistura ficado em agitação durante 24 horas, à temperatura ambiente. De seguida, adicionou-se TEOS (11,46 mmol; 2,56 mL) sob agitação vigorosa durante 1 minuto. A mistura foi envelhecida, em condições estáticas, durante 24 horas, seguida da adição de etanol (100 mL). As nanopartículas resultantes foram recolhidas por centrifugação, lavadas com água e secas a 80 °C e 200 mbar. Por fim, o material foi calcinado ao ar a 550 °C durante 6 horas, à velocidade de aquecimento de 1 °C por minuto.

2.3.2. Partículas de Sílica Mesoporosa de Poros Largos (LPMS)

A síntese das LPMS foi realizada de acordo com o procedimento descrito na literatura.[54] Dissolveu-se Brij-56 (7,07 mmol; 4,83 g) em 180 mL de água desionizada e, de seguida, adicionou-se APTES (1,36 mmol; 0,30 g) e acetato de etilo (5,24 mmol; 0,46 g). A mistura ficou em agitação durante 30 minutos, à temperatura ambiente, seguindo-se a adição de TEOS (23,0 mmol; 4,80 g). Esta ficou em agitação durante 24 horas e, posteriormente, colocada no forno a 100 °C pelo período de 24 horas. O sólido resultante foi separado da mistura por filtração a pressão reduzida e seco a 60 °C e 175 mbar na pistola de secagem.

Por fim, o material resultante foi calcinado a 550 °C durante 6 horas, a uma velocidade de aquecimento de 1 °C por minuto.

2.3.3. Funcionalização das MSNP e LPMS

A funcionalização das partículas de sílica mesoporosa foi realizada através de uma adaptação do método descrito na literatura.[71] Inicialmente, as partículas de sílica mesoporosa foram colocadas na pistola de secagem a 80 °C e 200 mbar por um período de 2 horas, de forma a remover toda a água que pudesse estar adsorvida nos poros. Para as suas funcionalizações, colocaram-se as partículas (250 mg) em tolueno anidro (15 mL) sob atmosfera de azoto. Adicionou-se o grupo funcional (5 mmol), APTES ou TESPIC, e colocou-se a suspensão em refluxo durante 24 horas. De seguida, as partículas foram isoladas da suspensão por centrifugação (16000 rpm, 12 minutos), lavadas com tolueno anidro, colocadas no exsiccador e, posteriormente, na pistola de secagem a uma temperatura de 80 °C e pressão de 200 mbar durante 24 horas.

2.4. Estudos de Adsorção de Metais Tóxicos

Todos os estudos foram realizados em frascos de vidro sob agitação magnética à temperatura ambiente. Os ajustes de pH foram realizados com soluções de NaOH e HCl com concentrações de 0,1 M. A eficiência de remoção foi calculada pela seguinte expressão (equação 3):

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

em que C_i e C_e correspondem às concentrações iniciais e de equilíbrio, respetivamente, dos iões metálicos.

2.4.1. Estudo dos Brancos

Começou-se por preparar soluções padrão (1 ppm) de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} com água bi-desionizada. Mediram-se alíquotas de 10 mL das soluções anteriormente mencionadas, tendo-se ajustado os valores de pH, em intervalos de duas unidades, entre 2 e 12. Após ajuste de pH, as soluções ficaram em agitação, à temperatura ambiente, durante 5 horas. O valor de pH foi monitorizado em intervalos de 60 minutos, tendo sido feito ajustes sempre que necessário. No fim, as soluções foram armazenadas a 4 °C para posterior análise por AAS. Este estudo tem como intuito avaliar a ocorrência de precipitação dos iões metálicos com a variação do pH.

2.4.2. Efeito do pH

Após análise dos resultados obtidos no estudo dos brancos e determinados os valores de pH aos quais a precipitação dos íons metálicos não ocorre (ou não é significativa), decidiu-se avaliar a capacidade de adsorção de íons de Ni^{2+} a 4 diferentes valores de pH: 2, 4, 6 e 8.

Utilizou-se 10 mL de solução de Ni^{2+} com concentração inicial de 1 ppm e 10 mg de adsorvente. Ajustaram-se os valores de pH para os previamente estipulados e colocou-se a suspensão em agitação durante 3 horas, com monitorização em intervalos de 30 minutos. Por fim, os adsorventes foram separados das soluções por centrifugação (6500 rpm, 10 minutos) e estas foram armazenadas a 4 °C para posterior análise por AAS.

2.4.3. Efeito da dosagem de adsorvente

Após a determinação do valor de pH (8,00) mais favorável ao processo de adsorção, realizou-se o estudo do efeito da dosagem de adsorvente utilizando as LPMS (5, 10 e 20 mg).

Utilizou-se 10 mL de solução de Ni^{2+} com concentração inicial de 1 ppm e as diferentes quantidades de LPMS. Os valores de pH foram ajustados para 8 e as suspensões ficaram em agitação durante 3 horas com monitorização, e respetivos ajustes, em intervalos de 30 minutos. Recorreu-se à centrifugação (6500 rpm, 10 minutos) para separar os adsorventes das soluções, as quais foram armazenadas a 4 °C para posterior análise por AAS.

2.4.4. Efeito do íão metálico

Concluídos os estudos de variação do pH da solução e da massa de adsorvente, aplicaram-se os materiais que demonstraram melhor eficiência de remoção de íons Ni^{2+} em soluções aquosas de outros íons metálicos, Fe^{3+} e Cu^{2+} . Estes estudos foram realizados a pH 10 e pH 4, respetivamente, de acordo com os resultados posteriormente obtidos no estudo dos brancos. O procedimento foi realizado de forma análoga ao descrito anteriormente.

2.5. Estudos de Adsorção de Corantes Orgânicos

Para os estudos de adsorção de corantes orgânicos foram selecionados o azul de metileno e verde de metilo. Os estudos foram realizados em gobelés de vidro, na ausência de luz, e as alíquotas analisadas em cuvetes de quartzo.

Este estudo foi adaptado de procedimentos descritos na literatura.[19][72] Começou-se por preparar soluções corantes aquosas, utilizando água bi-desionizada, com concentrações de 5 ppm. Aplicou-se uma determinada massa de adsorvente em 70 mL de solução e a cinética da reação foi monitorizada por UV-Vis. Nenhum destes estudos sofreu ajuste de pH, tendo decorrido nos valores de pH iniciais para o azul de metileno em água bidesionizada (entre 6

e 7). As alterações nos valores de pH com a adição do adsorvente foram monitorizadas, mas não sofreram qualquer tipo de ajuste. Os valores da eficiência de remoção para cada adsorvente foram calculados pela equação 3.

2.5.1. Efeito da dosagem de adsorvente

De forma idêntica ao descrito na literatura[72], começou-se por aplicar 50 mg de adsorvente em 70 mL de solução corante, com concentração inicial de 5 ppm. Foram retiradas alíquotas de 3 mL ao longo da reação, sendo o adsorvente separado da solução por centrifugação (13500 rpm, 1 minuto). O sobrenadante foi analisado por espectroscopia de UV-Vis e o sólido recolhido para posteriores aplicações.

Posteriormente, estudou-se o efeito da dosagem de adsorvente na remoção de corantes orgânicos, seguindo o mesmo procedimento, com a aplicação de 100 mg de material em 70 mL de solução corante.

2.5.2. Cinética de Adsorção

De modo a avaliar-se a velocidade de adsorção em função do tempo de contacto para cada material adsorvente, realizaram-se estudos cinéticos utilizando 70 mL de solução corante com concentração inicial de 5 mg/L e 100 mg de adsorvente. Cada alíquota foi retirada e imediatamente analisada em intervalos de tempo previamente determinados.

O estudo da cinética de adsorção é importante para prever a velocidade de remoção de adsorvato, para além de providenciar informação sobre os mecanismos que controlam o processo de adsorção. Para tal, utilizam-se modelos matemáticos, sendo os mais comuns os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.[73]

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é representado pela seguinte expressão (equação 4):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

enquanto o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é descrito pela expressão (equação 5):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

em que q_t e q_e correspondem à quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente para um tempo de contacto t e em equilíbrio (mg/g), respetivamente. k_1 (min^{-1}) corresponde à constante do modelo de pseudo-primeira ordem e k_2 ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$) corresponde à constante do modelo de pseudo-segunda ordem.

2.5.3. Estudos de Dessorção e Reciclagem

Para os estudos de dessorção foram testados diferentes solventes: água, etanol, NaOH 0,05 M e acetonitrilo. Destes, o acetonitrilo foi aquele que demonstrou ser o mais eficiente neste processo, permitindo a reciclagem dos materiais adsorventes. O procedimento adotado foi adaptado da literatura.[74]

Após a aplicação do material (LPMS) num primeiro ciclo de adsorção com o corante azul de metileno, o sólido foi recuperado por centrifugação e colocado na pistola de secagem (80 °C, 200 mbar). De seguida, foi colocado sob agitação durante 3 horas com acetonitrilo, tendo-se utilizado 5 mL de solvente por cada grama de material recuperado. Por fim, a mistura foi separada por centrifugação (16000 rpm, 10 minutos) e o sólido, novamente, seco a 80 °C e 200 mbar.

O adsorvente reciclado foi, assim, novamente aplicado num novo ciclo de adsorção-dessorção utilizando uma solução aquosa corante com concentração inicial de 5 ppm, tendo sido feitos os ajustes necessários de acordo com a massa de adsorvente recuperada. A eficiência de remoção nos estudos de reciclagem foi também calculada através da equação 3.

2.6. Instrumentação e Métodos

2.6.1. Espetroscopia Vibracional

A espectroscopia vibracional inclui várias técnicas diferentes, sendo as mais importantes a espectroscopia de infravermelho e a espectroscopia de Raman. Estas duas técnicas são complementares entre si, sendo essenciais para uma completa análise dos modos vibracionais de uma molécula. Embora algumas vibrações possam ser ativas no Raman e no infravermelho, simultaneamente, estas duas formas de espectroscopia provêm de diferentes mecanismos. Ambas envolvem o estudo da interação da radiação com as vibrações moleculares, mas diferem na energia do fóton que é transferido para a molécula mudando o seu estado vibracional. As suas bandas vibracionais são caracterizadas pela sua frequência (energia), intensidade (polaridade ou polarizabilidade), e a forma da banda (ambiente das ligações). Em geral, a espectroscopia de Raman é mais indicada para vibrações simétricas de grupos não-polares, enquanto a espectroscopia de infravermelho adequa-se melhor a vibrações assimétricas de grupos polares.

Uma vez que os níveis de energia vibracionais são únicos para cada molécula, os espectros de infravermelho e de Raman fornecem uma “impressão digital” de cada molécula. As frequências destas vibrações moleculares dependem da massa dos átomos, do seu arranjo geométrico, e da força das suas ligações químicas.[75] Os modos vibracionais de uma molécula dependem do número de graus de liberdade presentes nessa molécula, podendo

ser calculado consoante a sua linearidade. Caso a molécula seja linear, existem $3N-5$ modos normais de vibração e, caso seja não-linear, existem $3N-6$ modos vibracionais, sendo N o número de átomos presentes na molécula. Estes modos vibracionais podem dividir-se em duas categorias principais: modos vibracionais de estiramento e modos vibracionais de deformação angular. Os modos vibracionais de estiramento, normalmente, absorvem a frequências mais altas do que os modos de deformação, e ocorrem quando existe uma alteração no comprimento das ligações. Já os modos de deformação angular ocorrem quando existe uma alteração no ângulo entre duas ligações (figura 2.1).



Figura 2.1. Representação esquemática dos modos vibracionais de estiramento e de deformação angular.

Juntamente com o número total de modos vibracionais normais de uma molécula, apenas alguns podem ser detetados no infravermelho (denominados “ativos no infravermelho”), enquanto outros podem ser detetados apenas no Raman (“ativos no Raman”). Consequentemente, apenas modos ativos podem ser vistos como ligações vibracionais no seu respetivo espectro de infravermelho ou de Raman. [76]

2.6.1.1. Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *Fourier Transform InfraRed*) corresponde a uma das técnicas mais utilizadas, uma vez que pode providenciar informação da estrutura molecular de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo uma das técnicas analíticas mais versáteis para caracterização química por ser não-

destrutiva.[77] O mecanismo subjacente a esta técnica está associado a transições entre estados de energia vibracionais. Assim, a absorção de radiação infravermelha ocorre quando um fóton se transfere para uma molécula, excitando-a para um estado de energia mais elevado. Os estados excitados resultam nas vibrações das ligações moleculares (vibrações de estiramento ou deformação angular) ocorrendo a diferentes números de onda (ou frequências) na região do infravermelho do espectro eletromagnético. No entanto, apenas as ligações que tenham um momento dipolar elétrico que se altere em função do tempo à mesma frequência que a radiação incide, irão absorver radiação infravermelha. [75][76]

Os modos de FT-IR mais utilizadas são: (a) FT-IR de transmissão (FT-IR com pastilha de KBr), (b) o modo ATR (reflexão total atenuada, do inglês *Attenuated Total Reflectance*), (c) espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de reflexão difusa (DRIFT, do inglês *Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform*) e (d) micro-FT-IR de reflexão (figura 2.2.).[77]

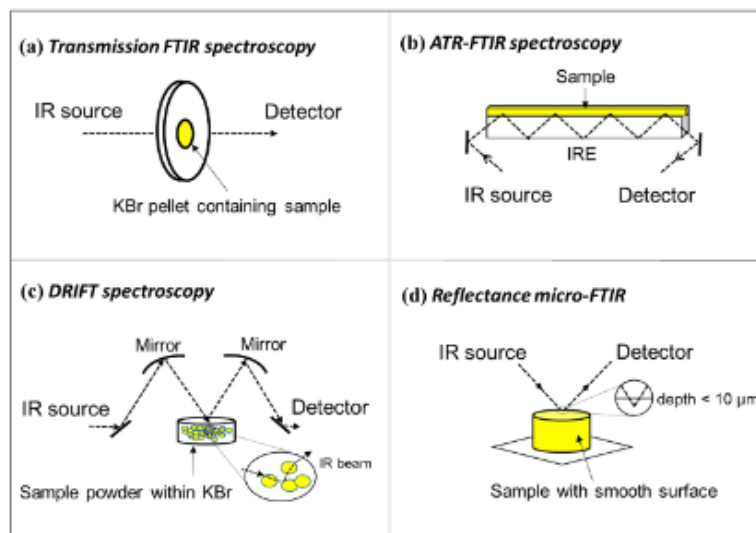


Figura 2.2. Esquema simplificado dos modos de análise de espectroscopia FT-IR utilizados. [77]

Neste trabalho utilizou-se o modo de transmissão (FT-IR com pastilha de KBr), e os espectros foram adquiridos num espectrofotómetro *Jasco FT/IR-460 Plus* da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, no modo de transmitância, no intervalo de números de onda 400 a 4000 cm^{-1} , com 64 varrimentos e uma resolução de 4 cm^{-1} . As pastilhas de KBr foram preparadas aplicando uma pressão suficientemente alta a uma mistura homogênea de KBr e de amostra triturada.

2.6.1.2. Espectroscopia de FT-Raman

A espectroscopia de Raman tem como base o fenómeno de *dispersão de Raman* de radiação eletromagnética de moléculas. Quando se irradia materiais com radiação eletromagnética, a luz vai ser dispersa pelas moléculas de forma elástica ou inelástica. Quando ocorre dispersão elástica significa que a luz dispersa tem a mesma frequência que a sua radiação, e a isto se chama *dispersão de Rayleigh*. Ao contrário, na dispersão inelástica a luz dispersa tem uma frequência diferente da frequência da radiação incidente, sendo esta a *dispersão de Raman*. [76]

Num procedimento típico de Raman, é utilizado um laser para irradiar a amostra com uma radiação monocromática. Na dispersão elástica não ocorrem perdas de energia, as quais se verificam na dispersão de Raman devido à energia de excitação para as coordenadas vibracionais específicas da molécula. A dispersão inelástica é muito mais improvável de ocorrer do que a dispersão de Rayleigh. Esta dispersão do fóton resulta da transição de um estado virtual para o primeiro estado excitado da vibração molecular.[75]

Ao contrário da espectroscopia de infravermelho, um modo vibracional ativo no Raman é aquele que provoca alterações de polarizabilidade numa molécula. Polarizabilidade (α) é uma medida de capacidade de induzir um momento dipolar (μ) por um campo elétrico. Quando uma molécula é colocada num campo elétrico, gera-se um dipolo induzido uma vez que o seu núcleo carregado positivamente é atraído pelo pólo negativo do campo e os seus eletrões são atraídos em direção ao pólo positivo do campo.[76]

Os espectros foram adquiridos num espectrofotómetro Bruker RFS-100 equipado com um laser de Nd:YAG com comprimento de onda de excitação de 1064 nm da Universidade de Aveiro, no intervalo de números de onda de 50 a 3600 cm^{-1} , com 500 varrimentos e uma resolução de 4 cm^{-1} .

2.6.2. Difração de raios-X de pós

As técnicas de difração de raios-X são muito utilizadas no estudo de estruturas cristalinas e espaçamento atómico. Com a vantagem de ser não destrutiva, é através desta técnica que se obtém informação detalhada sobre a estrutura cristalográfica a uma escala atómica ou subatómica (10^{-9} a 10^{-11} m).

Num procedimento típico de difração de raios-X de pós, a amostra cristalina é colocada entre a fonte de feixe de raios-X e o detetor, e iluminada com um feixe monocromático de raios-X com comprimento de onda ajustável, característico do ânodo metálico (normalmente Cu e Mo). Em geral, a fonte de raios-X e o detetor movem-se sincronizadamente em torno da amostra, gravando os sinais relacionados com as intensidades de difração no intervalo de ângulos de 2θ . Deste modo, geram-se padrões de difração únicos característicos da estrutura atómica da amostra em estudo.[76]

Um padrão de difração de raios-X de pós consiste em picos de difração em função do ângulo de difração, 2θ . Quando o feixe incidente interage com a amostra é induzida uma interferência que pode ser construtiva ou destrutiva, reforçando ou cancelando as ondas difratadas, respetivamente. Essa interação ocorre devido ao comprimento de onda da radiação de raios-X ser da mesma ordem de magnitude das distâncias planares interatómicas.

A difração de raios-X acontece caso os elétrons dispersos elasticamente interajam construtivamente, satisfazendo assim a *Lei de Bragg* (equação 9):

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (9)$$

em que n corresponde a um número inteiro, λ ao comprimento de onda da radiação, d_{hkl} ao espaçamento atômico entre os planos cristalográficos associados a um dado índice de Miller (hkl) e θ corresponde ao ângulo entre o feixe de raios-X incidente e o plano cristalográfico que causa a difração.[76][78]

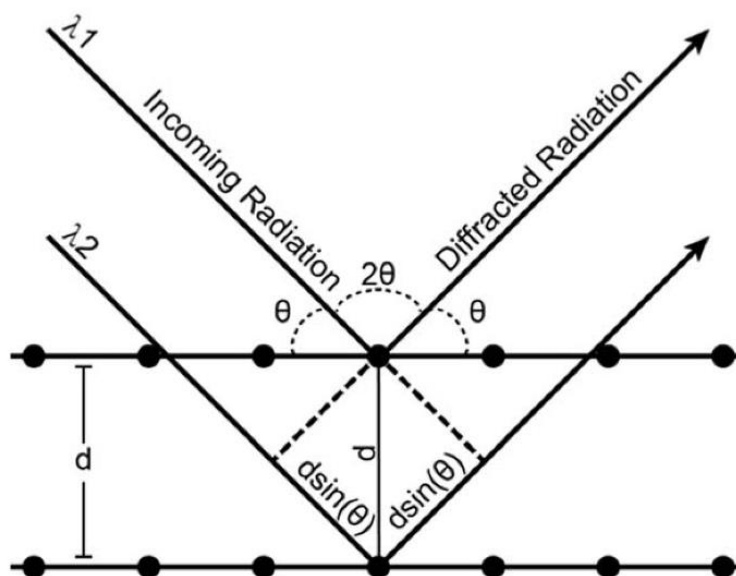


Figura 2.3. Representação esquemática das condições da Lei de Bragg. [79]

Os difratogramas de raios-X de pós foram adquiridos com recurso a um difratómetro *Rigaku*, modelo *Geigerflex*, com fonte de radiação (45 kV, 40 mA) de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), na Universidade de Aveiro. As medições foram efetuadas na gama angular $0,5^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$ com um passo angular de $0,03^\circ$, à velocidade de análise de $0,5^\circ/\text{min}$.

2.6.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) acoplada a Espetroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia tem como principal objetivo estudar espécies de dimensões reduzidas, existindo dois tipos de microscopia, a ótica e a eletrónica. A microscopia eletrónica corresponde a uma técnica imagiológica que consiste em incidir um feixe de elétrons sobre uma amostra, apresentando uma resolução máxima na ordem dos angströms.

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) baseia-se na incidência de um feixe de eletrões numa amostra sólida, varrendo a sua superfície. A interação do feixe com os eletrões da superfície da amostra origina dois tipos principais de eletrões, os quais podem ser utilizados na formação de imagens através de detetores distintos. O modo de eletrões secundários ocorre quando esta interação provoca a emissão dos eletrões presentes na superfície da amostra, sendo esses eletrões secundários gerados pela interação dos eletrões do feixe (primário) por dispersão inelástica, fornecendo informações pormenorizadas sobre a topologia e morfologia da superfície da amostra. Este modo permite obter imagens com maior detalhe. O modo de eletrões retrodifundidos ocorre quando o feixe incide na amostra e esses mesmos eletrões são dispersos elasticamente. O número de eletrões retrodifundidos produzidos e a sua intensidade estão relacionados com o número atómico dos átomos, o que pode fornecer informação sobre a composição e distribuição espacial de diferentes elementos presentes na amostra.

A aquisição de imagens de SEM pode ser feita a alto ou baixo vácuo. O modo em alto vácuo funciona a baixas pressões e é mais indicado para amostras condutoras, enquanto o modo em baixo vácuo funciona a pressões mais elevadas, sendo indicado a amostras menos condutoras ou sensíveis ao feixe, obtendo-se imagens com menor resolução. A imagem é construída de forma sequencial, sendo construída ao longo do tempo e a sua aquisição tende a demorar alguns minutos, uma vez que os dados da amostra são adquiridos ponto a ponto.

À instrumentação desta técnica está, normalmente, acoplado um espectrómetro de energia dispersiva de raios-X (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), o qual permite avaliar a composição química da amostra, assim como a distribuição dos elementos. Esta análise é permitida pela deteção de raios-X emitidos pela amostra, isto é, os raios-X são emitidos pela remoção de um eletrão da camada interior do elemento, que é causada pela colisão com um eletrão do feixe. Consequentemente, um eletrão de um estado de energia superior preenche essa lacuna, o que provoca a emissão de raios-X. Como a energia dos raios-X é característica para cada elemento, é possível efetuar uma análise qualitativa e semi-quantitativa da amostra.[76][80][81]

Uma pequena quantidade de amostra foi colocada em fita dupla de carbono num suporte de alumínio, e submetida a um revestimento de Au/Pd de forma a melhorar a resolução das imagens. Para a sua análise, utilizou-se um microscópio eletrónico de varrimento de alta resolução *Schottky, FEI Quanta 400 FEG ESEM* equipado com um espectrómetro de energia dispersiva de raios-X (*EDAX Genesis X4M*). As imagens de SEM e os espectros de EDS foram adquiridos no Laboratório de Microscopia Eletrónica de Varrimento e Microanálise por Raios-X do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). O tamanho médio das partículas de cada amostra foi determinado pelas micrografias de SEM com recurso ao *software* ImageJ, através de 25 a 50 contagens.

2.6.4. Dispersão Dinâmica de Luz

A deteção da dispersão de luz é uma técnica bastante útil com inúmeras aplicações em diferentes áreas científicas em que, dependendo da fonte de luz e do detetor, propriedades específicas de moléculas podem ser estudadas. Num procedimento típico de dispersão de luz, a amostra é exposta a uma onda de luz monocromática e um detetor apropriado deteta o sinal.

Quando o feixe de luz monocromática encontra uma solução que contenha macromoléculas, a luz dispersa em todas as direções como uma função do tamanho e forma das partículas. Na dispersão estática de luz, a intensidade de luz dispersa é analisada como uma intensidade média do tempo, o que fornece informações sobre o peso molecular e o raio de rotação das macromoléculas. Por outro lado, se as flutuações de intensidade (provocadas pelo movimento Browniano de macromoléculas em solução) de luz dispersa forem analisadas, pode-se obter o coeficiente de difusão ($D\tau$), que está relacionado com o tamanho hidrodinâmico das moléculas. O movimento Browniano corresponde ao movimento aleatório das partículas num líquido, provocado por colisões termicamente induzidas entre as partículas suspensas e as moléculas de solvente. Quanto maior for a partícula, mais lento será o movimento Browniano (partículas pequenas difundem rapidamente, enquanto partículas maiores difundem de forma mais lenta).

O diâmetro hidrodinâmico (ou diâmetro solvodinâmico, caso o solvente não seja água) é calculado pela equação de Stokes-Einstein, utilizando o coeficiente de difusão translacional (equação 10):

$$d_h = \frac{k_B T}{3 \pi \eta D} \quad (10)$$

em que k_B corresponde à constante de Boltzmann, T à temperatura absoluta, η à viscosidade do solvente e D ao coeficiente de difusão translacional. Parâmetros como o tipo de solvente e a sua viscosidade, e a temperatura à qual ocorre a medição, são bastante importantes, uma vez que o movimento das partículas no solvente depende da sua viscosidade, que são influenciados pela temperatura.[82]

Assim, com o intuito de analisar o tamanho hidrodinâmico dos materiais preparados e a influência do pH, prepararam-se suspensões com água ultra-pura (0,5 mg/mL) e ajustaram-se os valores de pH com soluções de NaOH e HCl 0,1M. Após 2 minutos de dispersão através de sonicação por ultrassons, a amostra foi colocada numa célula capilar dobrada (DTS1070) e analisada num *Malvern Zetasizer Nano ZS* modelo *Zen 3500*.

2.6.5. Potencial Zeta

A estabilidade dos nanomateriais tem sido alvo de vários trabalhos de investigação, uma vez que a interação de alguns componentes com as nanopartículas pode afetar as suas propriedades físico-químicas, como o tamanho, a agregação, a carga superficial e a química da superfície. Para a avaliação destas propriedades é frequente recorrer ao conceito de potencial zeta (ζ). Para a sua compreensão, é importante abordar dois parâmetros que controlam o comportamento e natureza de cada sistema em que uma fase está dispersa na outra. A fase dispersa equivale à fase que forma as partículas, enquanto o meio de dispersão corresponde ao fluído no qual as partículas são distribuídas.

Um dos parâmetros é a extensão da interface da fase dispersa, e outro parâmetro corresponde à química interfacial da fase dispersa. A natureza física de uma dispersão é dependente dos respetivos papéis das suas fases constituintes, podendo existir inúmeros exemplos de sistemas dispersos, como aerossóis (sólido-gás ou líquido-gás), emulsões (líquido-líquido) e espumas (gás-líquido). Porém, neste trabalho, foi utilizado o tipo de dispersão mais comum, as suspensões (sólido-líquido).[83]

O potencial zeta é um parâmetro relacionado com a carga superficial, uma das variáveis da química interfacial. Todos os materiais possuem esta propriedade quando suspensos num fluído, podendo ser definida como uma medida da carga elétrica efetiva na superfície da partícula que quantifica as cargas. Assim, a medição do potencial zeta permite saber se a carga elétrica na partícula do material é positiva ou negativa. No caso de uma nanopartícula possuir uma determinada carga superficial, esta é compensada pela concentração de iões de carga oposta perto da superfície da nanopartícula. Ou seja, partículas com um potencial zeta positivo ligam-se a superfícies carregadas negativamente, enquanto partículas com um potencial zeta negativo vão ligar-se a superfícies carregadas positivamente. A estabilidade das partículas pode ser avaliada pela magnitude do potencial zeta. Uma maior magnitude do valor absoluto do potencial zeta corresponde a uma maior repulsão eletrostática e, consequentemente, maior será a estabilidade.[84]

Quando os materiais entram em contacto com um meio polar, como a água, estes adquirem, espontaneamente, uma carga elétrica superficial. Uma partícula dispersa num líquido é solvatada, e a extensão dessa camada solvatada é influenciada pelas condições da solução, como o pH, força iónica, temperatura e pressão. A dupla camada elétrica (figura 2.4) desenvolve-se de modo que a carga da superfície da partícula seja neutralizada por uma camada adjacente em solução. Esta contém um excesso de contra-íões, ou seja, iões de carga oposta à da superfície.[85] A região mais próxima da superfície designa-se *camada de Stern*, que pode incluir iões adsorvidos e é considerada imóvel relativamente à superfície. A região externa é designada de *camada difusa*, a qual permite a difusão de iões distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e movimento térmico aleatório. Os iões

encontram-se fortemente agregados na camada de Stern, tendo a sua atração uma menor intensidade na região externa. Dentro desta camada difusa existe um limite definido denominado *superfície de cisalhamento hidrodinâmico*, no qual a partícula e os iões formam uma entidade estável. Enquanto a partícula se move, os iões dentro desse limite movem-se na mesma direção, enquanto os outros iões não se deslocam com a partícula.[84]

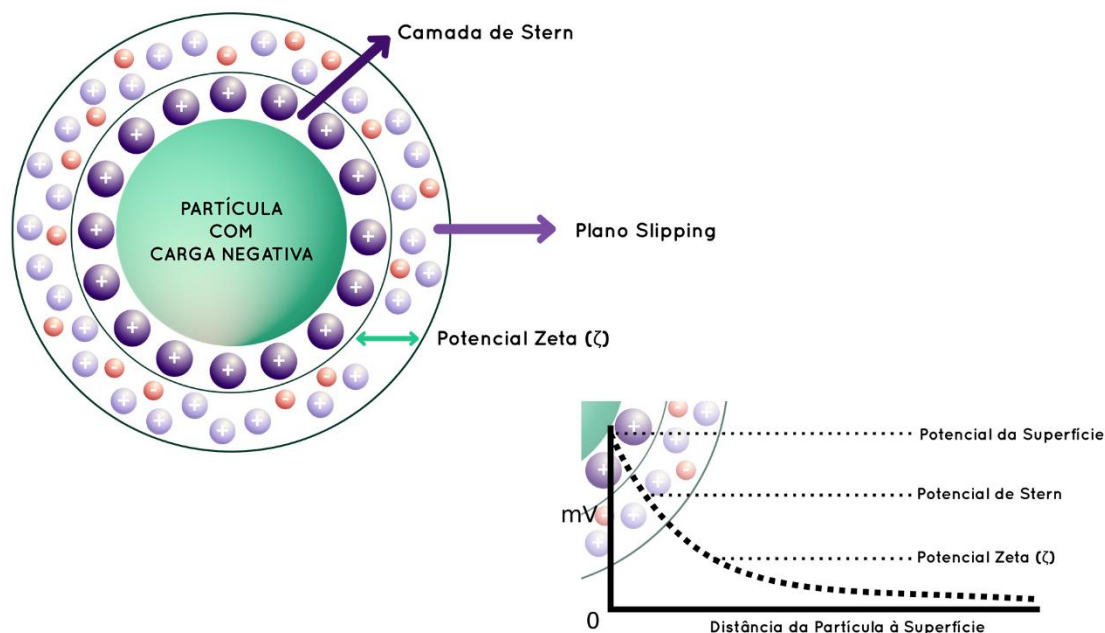


Figura 2.4. Representação simplificada da dupla camada elétrica.

Todos os materiais carregados possuem um ponto isoelétrico, que pode ser definido como a condição em que o valor do potencial zeta é nulo. Normalmente, consegue-se isto pela adição de iões determinantes de potencial que, para mais do que um material, significa H^+ / HO^- , ou seja, uma variação do pH. No caso do ponto isoelétrico, uma suspensão de partículas não terá resistência à agregação, o qual é muitas vezes aplicado no tratamento de águas residuais, onde coagulantes iónicos polivalentes são utilizados para remoção de material indesejado que esteja presente na suspensão. Caso o potencial zeta da suspensão se encontre entre -10 e +10 mV, a suspensão é considerada instável e, por isso, agregar-se-á ao longo do tempo.

Para se estudar a influência do pH nos valores de potencial zeta, à semelhança das amostras preparadas para análise de dispersão dinâmica de luz, prepararam-se suspensões com água ultra-pura (0,5 mg/mL) e ajustaram-se os valores de pH com soluções de NaOH e HCl 0,1 M. Após 2 minutos de dispersão através de sonicação por ultrassons, a amostra foi colocada numa célula capilar dobrada (DTS1070) e analisada num *Malvern Zetasizer Nano ZS* modelo *Zen 3500*.

2.6.6. Análise Elementar

Esta técnica permite quantificar de forma rápida a presença de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre em amostras líquidas ou sólidas. Na sua forma mais simples, a análise simultânea destes quatro elementos requer combustão a altas temperaturas num ambiente rico em oxigénio, sendo baseada no método clássico de *Pregl-Dumas*. Esta combustão pode ser realizada em condições estáticas, isto é, por adição de um determinado volume de oxigénio, ou em condições dinâmicas, com um fluxo constante de oxigénio por um determinado período de tempo. No processo de combustão, o carbono converte-se em dióxido de carbono, o hidrogénio em água, o azoto em gás ou óxidos de azoto, e o enxofre em dióxido de enxofre. A deteção dos gases pode ser realizada de várias formas, incluindo (a) uma separação por cromatografia gasosa (CG) e quantificação usando deteção de condutividade térmica, (b) uma separação parcial por CG seguida por deteção de condutividade térmica (CHN, mas não S) ou (c) uma série de células separadas de condutividade infravermelha e térmica para deteção de compostos individuais. A quantificação dos elementos requer uma calibração para cada elemento, a qual é feita com compostos “padrão micro-analíticos” de elevada pureza.[86]

As análises elementares foram realizadas na Universidade de Santiago de Compostela, num equipamento *Leco CHNS-932* para quantificação destes elementos.

2.6.7. Isotérmicas de adsorção-dessorção de Azoto

A adsorção de azoto é um método bastante utilizado para caracterizar materiais porosos, permitindo determinar propriedades texturais como a área superficial específica e o volume dos poros. Estas propriedades são medidas pela quantificação do azoto adsorvido e dessorvido como uma função da pressão a temperatura constante.

Inicialmente, as amostras sofrem um processo de desgaseificação sob vácuo a uma dada temperatura, de modo a serem removidas quaisquer moléculas que possam estar adsorvidas nos poros do material. Este passo requer o cuidado de uma seleção adequada da temperatura, visto que temperaturas elevadas podem provocar uma decomposição parcial do material, e temperaturas baixas podem não ser eficientes no processo de desgaseificação, ficando moléculas adsorvidas nos poros, o que seria prejudicial para a análise. Posteriormente, a amostra é arrefecida a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e é introduzida uma quantidade específica de azoto na célula em que se encontra a amostra. As isotérmicas começam a ser gravadas a partir do momento que a temperatura e a pressão tenham estabilizado, até a superfície do adsorvente estar completamente coberta. Por fim, o ciclo de dessorção inicia-se, isto é, remove-se gradualmente o azoto presente no interior da célula.[87][88]

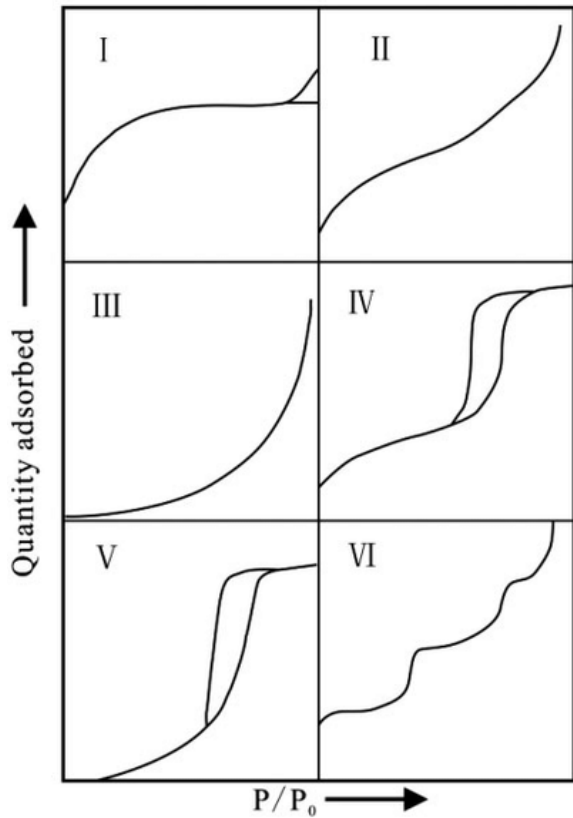


Figura 2.5. Esquema representativo dos seis tipos de isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto, de acordo com a IUPAC. Adaptado da literatura. [89]

Na figura 2.5 encontram-se os seis tipos de isotérmicas de adsorção, possibilitando uma classificação direta de um determinado material poroso com base na forma da sua isotérmica.[89] As isotérmicas do tipo I provêm de sólidos microporosos, ou seja, com diâmetro inferior a 2 nm, com superfícies externas pequenas. Materiais não porosos ou macroporosos, ou seja, com diâmetro superior a 50 nm, originam isotérmicas do tipo II. As isotérmicas do tipo III são pouco comuns, podendo ser observadas em materiais cujas interações adsorvato-adsorvato sejam mais fortes do que as interações adsorvato-adsorvente. Os materiais mesoporosos (com poros entre 2 e 50 nm) exibem isotérmicas do tipo IV, que a baixas pressões apresentam uma adsorção em monocamada-multicamada, seguida pela

condensação capilar nos mesoporos a pressões elevadas, originando uma histerese. Estes materiais mesoporosos, caso estabeleçam interações fracas com o adsorvato, apresentam isotérmicas do tipo V. Observam-se isotérmicas do tipo VI em materiais não-porosos com superfícies uniformes que possuem um tipo de adsorção camada a camada.[87][88]

O método utilizado para determinar a área superficial específica foi o Brunauer-Emmett-Teller (BET), que pode ser descrito pela equação (equação 11):

$$\frac{p}{V \times (p^0 - p)} = \frac{1}{V_m \times C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{V_m \times C_{BET}} \frac{p}{p^0} \quad (11)$$

em que p e p^0 correspondem à pressão (bar) dentro da célula que contém a amostra e à pressão de saturação (bar) do adsorvato a uma dada temperatura, respetivamente, V corresponde ao volume adsorvido (dm^3), V_m representa o volume de adsorvato necessário para completar uma monocamada (dm^3/g) e C_{BET} é a constante de BET, associada à magnitude de interações entre o adsorvente e o adsorvato.[90]

Com base no valor de V_m , pode-se calcular a área superficial específica, $A_{S,BET}$ (m^2/g) pela seguinte expressão (equação 12):

$$A_{S,BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{V_{molar} \times m} \quad (12)$$

em que N_A é o número de Avogadro (mol^{-1}), a_m corresponde à área de uma secção transversal ocupada por uma única molécula de adsorvato ($16,2 \text{ \AA}^2$ para o N_2), V_{molar} corresponde ao volume molar do adsorvato (dm^3/mol) e m é a massa de amostra (g).[88]

Para se determinar o volume total de poro, V_p (cm^3/g), pode-se utilizar a expressão (equação 13):

$$V_p = n_{ads} \times V_{molar} \times B \quad (13)$$

em que n_{ads} corresponde à quantidade de azoto adsorvido (mmol/g), V_{molar} ao volume molar de azoto (cm^3/g) e B ao fator de conversão de densidade (para o azoto a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ é $0,0015458$). Esta expressão é utilizada para adsorventes micro- e mesoporosos, e assume-se que a pressão relativa (p/p^0) no intervalo de $0,95$ a 1 , todos os poros são preenchidos com gás condensado.[91]

O diâmetro de poro, D_p , pode ser calculado, assumindo que este tem uma forma cilíndrica, pela equação (equação 14):

$$D_p = \frac{4 \times V_p}{A_{S,BET}} \quad (14)$$

em que V_p corresponde ao volume total de poro e $A_{S,BET}$ à área superficial específica determinada pelo método BET.

Com estes dados é possível, ainda, determinar outros parâmetros, como a área do poro e a espessura da parede do material.[70]

A área do poro, a_0 , pode ser calculada através da expressão (equação 15):

$$a_0 = \frac{2 d_{hkl}}{\sqrt{3}} \quad (15)$$

em que d_{hkl} corresponde ao espaçamento atómico entre os planos cristalográficos associados a um dado índice de Miller (hkl).

A espessura da parede do material, d_w , pode ser calculada por (equação 16):

$$d_w = a_0 - D_p \quad (16)$$

em que a_0 corresponde à área do poro e D_p ao diâmetro de poro.

As isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ foram obtidas utilizando o instrumento Micromeritics ASAP2010 do Laboratório de Análises da Universidade NOVA de Lisboa, com uma degaseificação prévia da amostra a $110 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 6 horas, sob vácuo.

2.6.8. Espetroscopia de Absorção Atômica

A espectroscopia de absorção atômica é uma técnica amplamente utilizada para a quantificação de elementos químicos numa solução. Esta técnica tem por base a irradiação de átomos gasosos com radiação eletromagnética na zona do ultravioleta/visível num comprimento de onda específico.

A análise está limitada a um dado elemento de cada vez, dado que a fonte de luz é, normalmente, proveniente de lâmpadas de cátodos, que consistem num tubo de vidro fechado, cheio de gás inerte (Ar ou Ne) a pressão reduzida, contendo um ânodo e um cátodo com o elemento de interesse. Quando se aplica potencial elétrico aos eletrodos, os átomos do gás são ionizados e movimentam-se em direção ao cátodo. Assim que os iões gasosos colidem com a superfície do cátodo, os átomos metálicos são ejetados e colidem com outros iões gasosos, o que leva à excitação e consequente emissão de fotões a um comprimento de onda característico, para o seu estado fundamental.[92]

Neste trabalho, as concentrações dos metais tóxicos foram analisadas pelo instrumento *Perkin Elmer AAnalyst 200*, utilizando soluções padrão para construção de retas de calibração, com concentrações no intervalo de 0,1 a 3 ppm.

2.6.9. Espetroscopia UV-Vis

A espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) é uma técnica amplamente utilizada para quantificar medidas de soluções, especialmente para determinar concentrações de solutos conhecidos. Os princípios físicos em que se baseia esta técnica são diretos, tornando a instrumentação simples e robusta. Um feixe de luz com determinado comprimento de onda e intensidade incidem na amostra, e a sua intensidade final, após atravessar a amostra, é medida por um detetor. Por comparação da radiação incidente (I_0) com a radiação transmitida (I), a quantidade de luz absorvida pela amostra pode ser calculada. Essa absorção pode ser utilizada para calcular concentrações de solutos conhecidos, através da Lei de Beer-Lambert (equação 17):

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \times C \times l \quad (17)$$

em que A corresponde à absorvância, ε é a absortividade molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), C representa a concentração do soluto dissolvido (mol/L) e l corresponde ao passo ótico (cm).[93] Quando se efetua uma curva de calibração do analito, a sua concentração pode ser determinada de forma mais rigorosa.

Para todas as análises foi medida uma amostra de referência, que corresponde a uma amostra do solvente utilizado sem a presença do analito em estudo, utilizando água bi-desionizada como solvente. Deste modo, o sinal da amostra de referência é automaticamente

subtraído pelo aparelho para se obter o verdadeiro valor de absorvância do analito. Também os materiais e condições utilizados durante a análise são bastante importantes. Por exemplo, a maioria das cuvetes de plástico são inapropriadas para estudos de absorção de luz UV, visto que o vidro pode absorver maior parte da radiação UVC (100-280 nm) e UVB (280-315 nm), permitindo apenas que atravesse alguma luz no caso da radiação UVA (315-400 nm). Por essa razão, as cuvetes de quartzo são as mais adequadas para análises UV, uma vez que o quartzo é transparente à maioria da luz UV.[94]

Neste trabalho utilizou-se esta técnica de modo a monitorizar a concentração da solução corante ao longo do tempo, e assim quantificar a eficiência de remoção dos adsorventes aplicados. Para tal utilizou-se um espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 10S da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.



Caracterização dos Materiais



3.1. Caracterização de PMOs

Os PMOs foram caracterizados por espectroscopia vibracional (FT-IR e FT-Raman), XRD de pós, SEM/EDS, potencial zeta, adsorção-dessorção de azoto e análise elementar. O tamanho hidrodinâmico destes materiais não foi analisado por DLS, uma vez que esta técnica está idealizada para partículas esféricas e com tamanhos entre 0,3 e 10000 nm.

3.1.1. FT-IR

As estruturas moleculares de todos os PMOs foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, fornecendo informação sobre a presença das bandas vibracionais características dos grupos orgânicos presentes nas estruturas dos materiais, assim como, vibrações de estiramento associadas aos grupos silanol. A figura 3.1 exibe os espectros de FT-IR dos PMOEs e a figura 3.2 os espectros dos PMOBs.

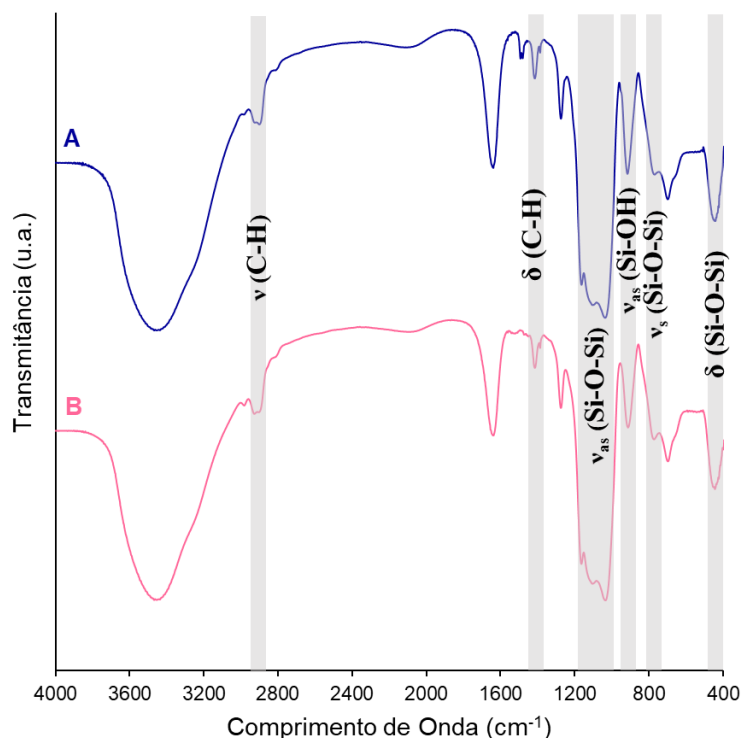


Figura 3.1. Espectros de FT-IR obtidos para os PMOEs sintetizados: (A) PMOE-TMAPS e (B) PMOE-TESPIC.

O espectro relativo ao PMOE-TMAPS (A) exibe as principais bandas associadas às redes da sílica, nomeadamente as bandas entre 958 e 1240 cm^{-1} , associadas às vibrações $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, assim como as bandas associadas às vibrações $\nu_{\text{as}}(\text{Si-OH})$, $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ e $\delta(\text{Si-O-Si})$ a 913, 766 e 440 cm^{-1} , respetivamente. As bandas localizadas a 2899 cm^{-1} (estiramento) e a 1412 cm^{-1} (deformação angular) podem ser associadas aos modos vibracionais C-H dos grupos etileno da parede e aos grupos alquilo do TMAPS.[70][95]

De forma semelhante, no espectro do PMOE-TESPIC (B) também é possível identificar as principais bandas associadas às redes da sílica, nomeadamente as bandas de elevada intensidade no intervalo de 952 a 1247 cm^{-1} associadas às vibrações $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$. Também se destacam as bandas a 910, 771 e 442 cm^{-1} relativas às vibrações $\nu_{\text{as}}(\text{Si-OH})$, $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ e $\delta(\text{Si-O-Si})$, respetivamente. As ligações C-H dos grupos etileno da parede e dos grupos alquilo do TESPIC exibem bandas associadas às vibrações de estiramento a 2925 cm^{-1} e de deformação angular a 1413 cm^{-1} . [70][95]

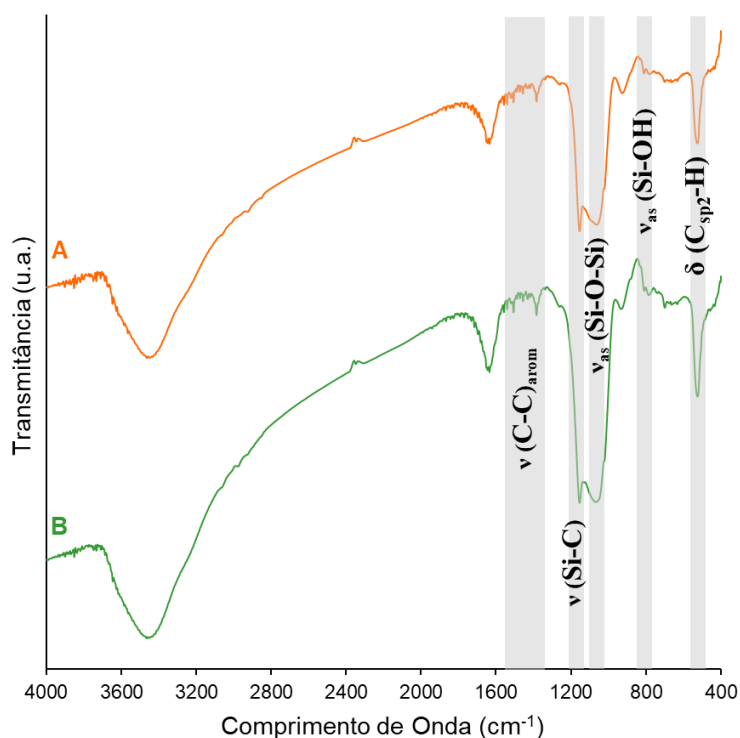


Figura 3.2. Espectros de FT-IR obtidos para os PMOBs sintetizados: (A) PMOB-TMAPS e (B) PMOB-TESPIC.

O espectro de FT-IR do PMOB-TMAPS (A) também sugere a formação da rede de sílica, exibindo as bandas correspondentes, uma a 1066 cm^{-1} associada à vibração $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ e uma a 810 cm^{-1} referente à vibração $\nu_{\text{as}}(\text{Si-OH})$. A 1155 cm^{-1} surge uma banda que pode ser atribuída à vibração $\nu(\text{Si-C})$, enquanto a banda localizada a 526 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação angular fora do plano do anel aromático $\delta(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$. A vibração de flexão fora do plano C-H motiva o aparecimento de uma banda a 781 cm^{-1} . Também as bandas entre 1450 e 1600 cm^{-1} podem ser originadas pelas vibrações do anel aromático, provando a existência de grupos benzeno ligados à rede por ligações covalentes.[96][97]

Por fim, o espectro do PMOB-TESPIC (B) também apresenta as bandas associadas às redes da sílica, nomeadamente a 1070 cm^{-1} associada à vibração $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ e a 810 cm^{-1} referente à vibração $\nu_{\text{as}}(\text{Si-OH})$. A vibração de estiramento (Si-C) pode originar a banda a 1155 cm^{-1} , enquanto a banda intensa a 525 cm^{-1} pode surgir pela vibração de deformação

angular fora do plano do anel aromático $\delta(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$. A 1645 cm^{-1} surge uma banda que pode estar associada a vibrações do benzeno monosubstituído, e a banda a 785 cm^{-1} pode aparecer pela vibração de flexão fora do plano C–H. A presença de grupos benzeno na estrutura do material é comprovada pela presença das bandas entre 1450 e 1600 cm^{-1} , associadas a vibrações do anel aromático.[96][97]

Na tabela 3.1 encontram-se os valores das bandas associadas aos modos vibracionais dos PMOs sintetizados.

Tabela 3.1. Vibrações identificadas e respetivos números de onda (cm^{-1}) dos PMOs por FT-IR.

Modos vibracionais	PMOE-TMAPS	PMOE-TESPIC	PMOB-TMAPS	PMOB-TESPIC
$\nu(\text{O-H})$	3451	3452	3465	3465
$\delta(\text{O-H})$	1636	1635	1653	1645
$\nu(\text{Si-C})$	-	-	1155	1155
$\nu(\text{C-H})$	2899	2925	-	-
$\delta(\text{C-H})$	1412	1413	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$	958 – 1240	952 – 1247	1066	1070
$\nu_{\text{as}}(\text{Si-OH})$	913	910	810	810
$\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$	766	771	-	-
$\delta(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$	-	-	526	525
$\delta(\text{Si-O-Si})$	440	442	-	-

Por observação dos espectros e dos valores associados às bandas vibracionais de cada material verifica-se a semelhança entre eles em função do grupo funcional da parede estrutural. De facto, o espectro do composto PMOE-TMAPS é semelhante ao espectro pertencente ao PMOE-TESPIC, e o mesmo se verifica para os espectros com grupos benzeno na parede estrutural dos materiais (PMOB-TMAPS e PMOB-TESPIC).

A ausência de bandas no intervalo 1340 a 1380 cm^{-1} sugere que o agente tensioativo, Pluronic P123, foi eficientemente removido dos poros dos materiais no processo de extração.[70] As bandas intensas presentes a números de onda superiores a 3000 cm^{-1} e entre 1630 e 1655 cm^{-1} estão associadas a vibrações de estiramento e deformação da ligação O–H proveniente de grupos silanol ou de moléculas de água que pudessem estar adsorvidas nos materiais.[96]

3.1.2.FT-Raman

É de extrema importância utilizar a espectroscopia de Raman para caracterizar materiais baseados em sílica dado o seu sinal reduzido, evidenciando a presença dos grupos funcionais

existentes, como resultado das alterações de polarizabilidade da molécula. A figura 3.3 exhibe os espectros de Raman do PMOE-TMAPS (A) e do PMOE-TESPIC (B).

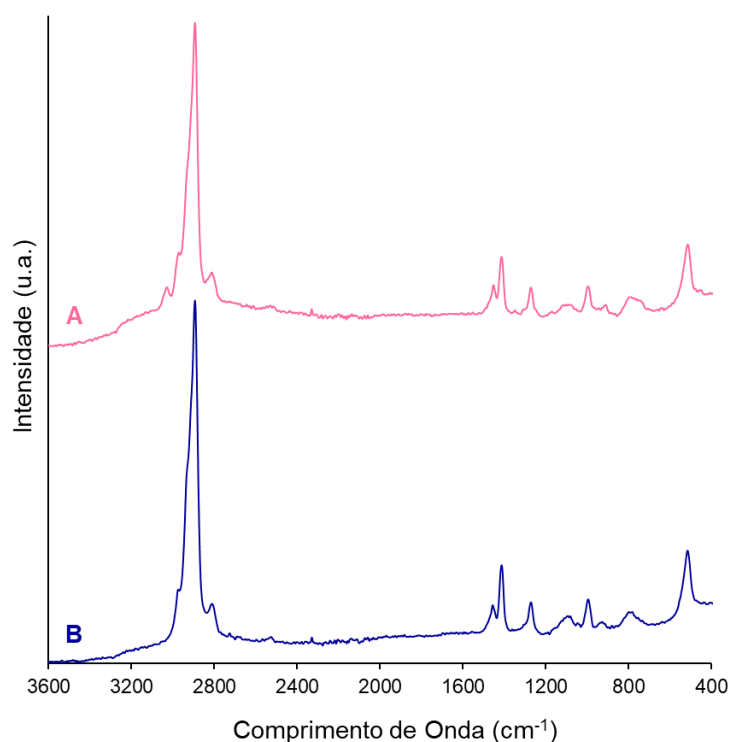


Figura 3.3. Espectros de FT-Raman do (A) PMOE-TMAPS e do (B) PMOE-TESPIC.

Como se pode verificar na figura, os dois espectros exibem as suas principais bandas a valores de comprimento de onda semelhantes. As bandas intensas da sílica, presentes nos espectros de infravermelho, são menos ativas nos espectros de Raman e, por isso, estes espectros apresentam bandas intensas provenientes dos grupos alquila dos grupos funcionais. Isto inclui as bandas no intervalo de 2800 a 2900 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento $\nu(\text{C-H})$, as bandas a 1414 e 1273 cm^{-1} correspondem a deformações angulares $\delta(\text{CH}_2)_{\text{torção}}$ e $\delta(\text{CH}_2)_{\text{balanço}}$, respetivamente, e ainda a banda a 997 cm^{-1} , originada pela vibração de estiramento $\nu(\text{C-C})$. Apesar de vários autores desprezarem a presença da banda a 517 cm^{-1} , estudos matemáticos realizados recentemente demonstram que esta banda é, de facto, composta pela vibração do grupo etileno contra a rede da sílica, juntamente com as vibrações $\delta(\text{Si-O-Si})$. [70]

A figura 3.4 exhibe os espectros de Raman do PMOB-TMAPS (A) e do PMOB-TESPIC (B).

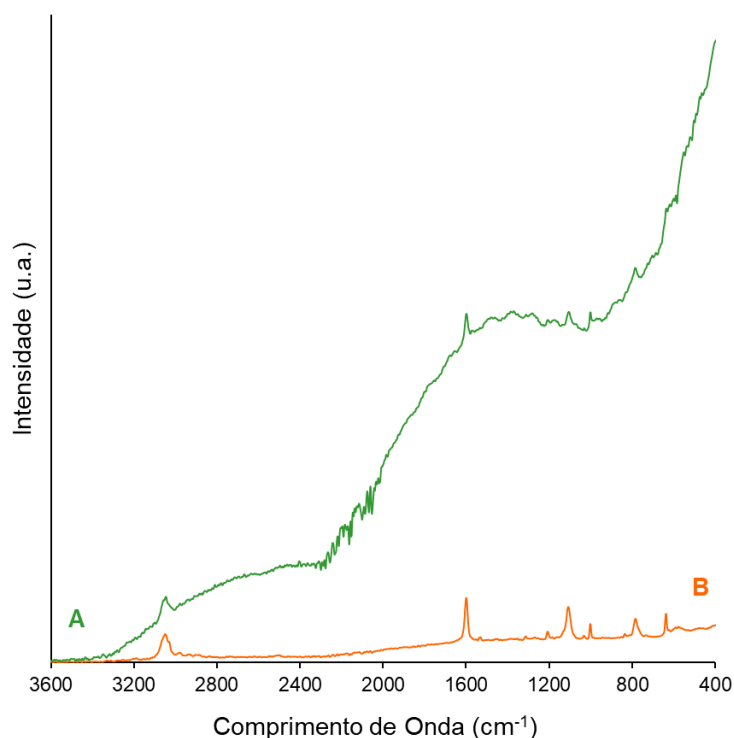


Figura 3.4. Espectros de FT-Raman do (A) PMOB-TMAPS e (B) PMOB-TESPIC.

Embora na figura os dois espectros aparentem ter perfis bastante distintos, as suas principais bandas encontram-se a valores de comprimento de onda semelhantes. As bandas intensas da sílica, presentes nos espectros de infravermelho, são menos ativas nos espectros de Raman e, por isso, estes espectros apresentam bandas intensas provenientes dos grupos alquilo dos grupos funcionais. Isto inclui as bandas no intervalo de 3100 a 3200 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento $\nu(\text{C-H})$, a 1594 cm^{-1} à vibração de estiramento $\nu(\text{C-C})$ do benzeno e ainda a banda a 663 cm^{-1} , originada pela vibração de deformação angular $\delta(\text{Si-O-H})$. [98]

3.1.3. Análise Elementar

Esta técnica foi aplicada nestes materiais com o intuito de quantificar a presença dos elementos C, H e N, a partir dos quais é possível quantificar o grupo funcional orgânico (TMAPS ou TESPIC) de cada material.

Tabela 3.2. Valores obtidos através da análise elementar para os PMOs.

Material	C (%)	H (%)	N (%)	$n_{\text{grupo}} / \text{g (mmol)}$
PMOE-TMAPS	7,44	1,53	< LD	-
PMOE-TESPIC	4,38	0,94	< LD	-
PMOB-TMAPS	15,28	1,38	0,14	0,10
PMOB-TESPIC	17,73	1,62	0,17	0,12

Os resultados obtidos para os PMOEs mostram que a quantidade de azoto se encontra abaixo do limite de deteção (LD) associado à técnica. No caso dos PMOBs, os valores obtidos confirmam que os grupos funcionais estão presentes nos poros dos materiais, apresentando valores de 0,10 e 0,12 mmol por grama de material para o PMOB-TMAPS e PMOB-TESPIC, respetivamente.

3.1.4. XRD de pós

A partir desta técnica é possível obter-se informação estrutural dos materiais, permitindo identificar a(s) fase(s) cristalina(s) inerente(s) a um determinado material através da análise dos padrões de difração. Os difratogramas obtidos para os PMOE-TMAPS, PMOE-TESPIC e PMOB-TMAPS, antes da sua calcinação, encontram-se na figura 3.5.

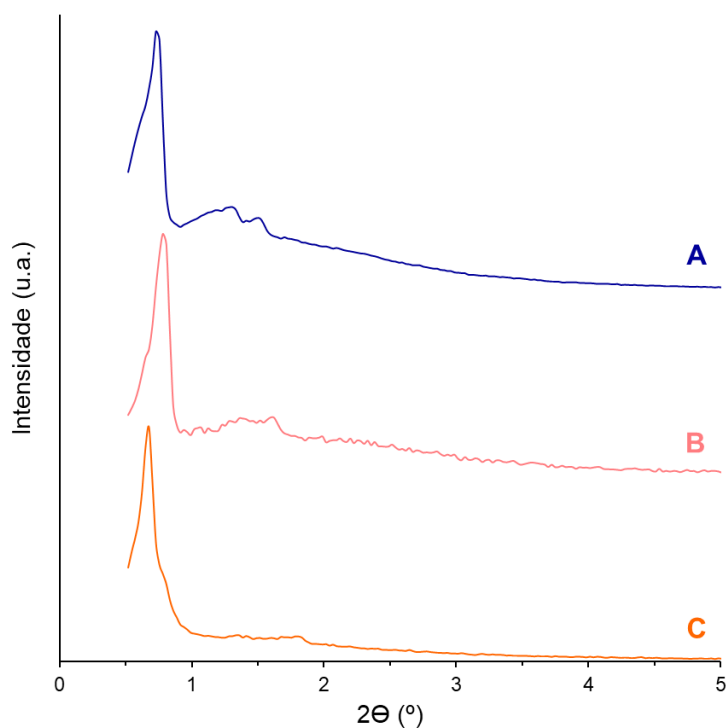


Figura 3.5. Difratogramas de XRD de pós do (A) PMOE-TMAPS, (B) PMOE-TESPIC e (C) PMOB-TMAPS, antes do processo de calcinação.

Como se pode observar, todos os materiais exibem os mesmos três picos a baixos ângulos, um bastante intenso e dois mais fracos. Estes correspondem, respetivamente, aos planos de difração representados pelos índices de Miller (100), (110) e (200). Estas mesoestruturas altamente ordenadas e uniformes foram conseguidas pela adição de KCl como aditivo, o que melhorou a ligação entre a organossílica e o agente tensioativo.[70]

Dado que, posteriormente, os materiais foram calcinados, estes foram novamente analisados por XRD de pós para verificar se ocorreu alguma alteração na estrutura cristalina destes materiais. Na figura 3.6. encontram-se os difratogramas obtidos para os PMOE-TMAPS, PMOE-TESPIC e PMOB-TMAPS, após a sua calcinação.

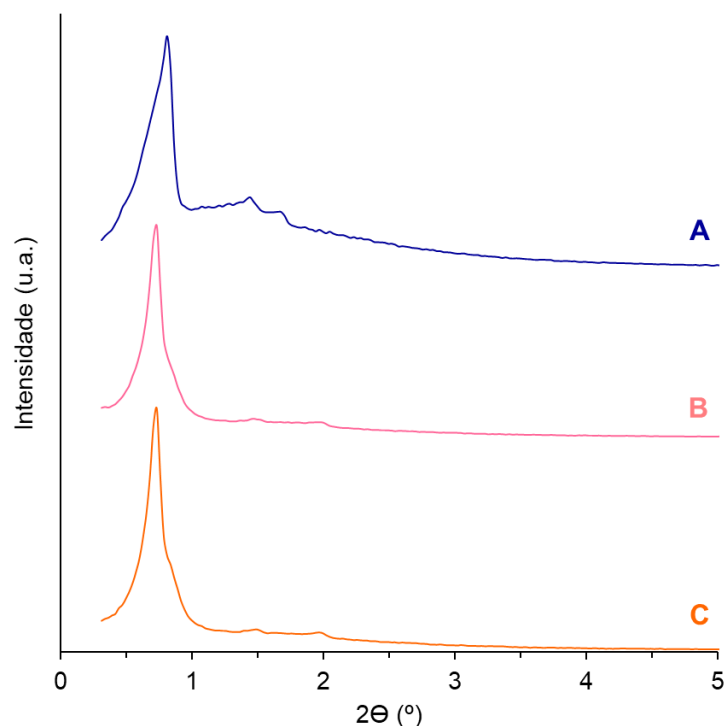


Figura 3.6. Difratogramas de XRD de pós do (A) PMOE-TMAPS, (B) PMOE-TESPIC e (C) PMOB-TMAPS após processo de calcinação.

Como se pode verificar, após a calcinação destes materiais, os difratogramas apresentam um perfil bastante semelhante ao dos materiais inicialmente sintetizados. No entanto, os valores angulares a que ocorrem esses picos sofreram ligeiros desvios. Na tabela 3.3 encontram-se os valores angulares dos materiais, antes e após a sua calcinação, associados ao plano de difração representado pelo respetivo índice de Miller.

Tabela 3.3. Valores angulares ($^{\circ}$) dos materiais antes e após a sua calcinação, e respetivos planos de difração associados aos índices de Miller (d_{hkl}).

Material	100	110	200
PMOE-TMAPS ⁽¹⁾	0,727	1,305	1,489
PMOE-TMAPS ⁽²⁾	0,812	1,442	1,652
PMOE-TESPIC ⁽¹⁾	0,780	1,358	1,594
PMOE-TESPIC ⁽²⁾	0,733	1,469	1,941
PMOB-TMAPS ⁽¹⁾	0,675	1,358	1,804
PMOB-TMAPS ⁽²⁾	0,733	1,495	1,968

(1) antes do processo de calcinação; (2) após processo de calcinação

3.1.5. SEM/EDS

A morfologia e composição química dos PMOs foi analisada por SEM e EDS, respetivamente, antes e após a calcinação, sendo as micrografias e espectros apresentados nas seguintes figuras.

Na figura 3.7 são apresentadas as micrografias de SEM referentes ao PMOE-TMAPS, antes (A) e após (B) a sua calcinação. Apresenta-se, também, o espectro de EDS para este material antes da sua calcinação (figura 3.8).

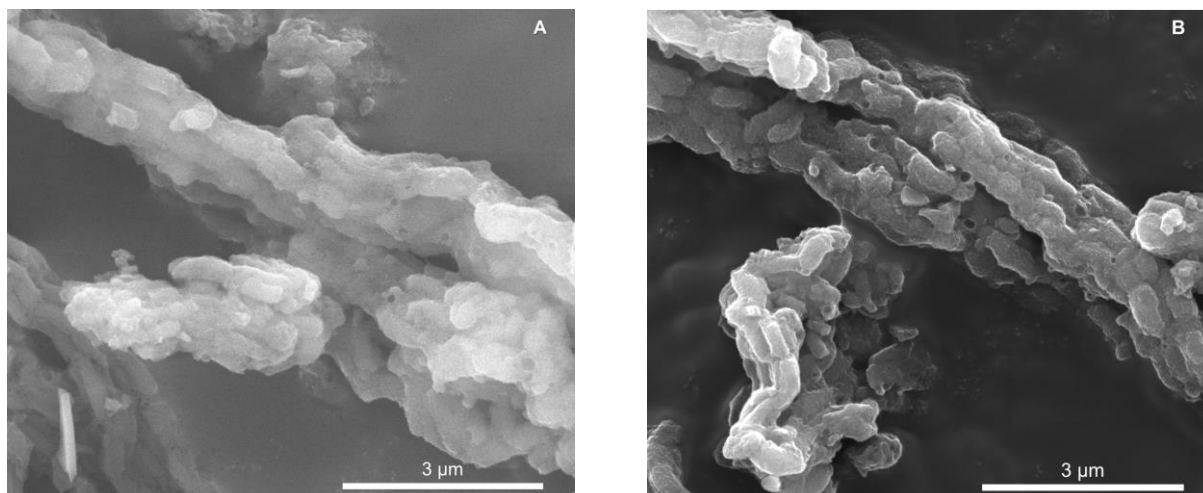


Figura 3.7. Micrografias de SEM do PMOE-TMAPS, antes (A) e após (B) a sua calcinação, com uma ampliação de 30000 vezes.

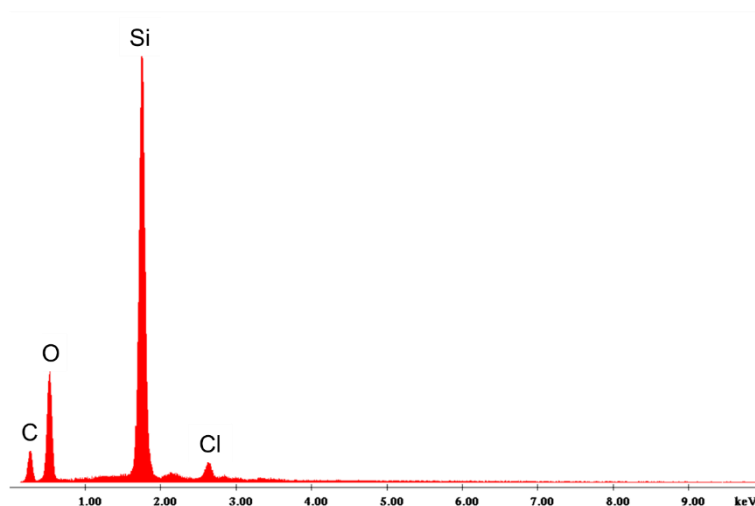


Figura 3.8. Espectro de EDS do PMOE-TMAPS.

Como se pode verificar, as micrografias demonstram que este PMO é composto por estruturas alongadas semelhantes a cordas com diâmetros de 397 ± 84 nm (A) e 376 ± 53 nm (B), expandindo-se por vários micrómetros de comprimento. Foram efetuadas 25 medições em cada micrografia utilizando o software ImageJ. A sua estrutura bem definida confirma os

resultados obtidos por XRD de pós e está de acordo com os dados da literatura.[70] Pode-se confirmar também que a morfologia deste material não se alterou com a calcinação do material, exibindo o mesmo tipo de estruturas alongadas. O espectro de EDS revela a presença maioritária de Si, o qual é o principal constituinte das redes de sílica.[70] Para além disso, verifica-se a presença de Cl (proveniente do aditivo KCl ou do precursor do ligando), bem como C e O cuja origem não pode ser inequivocamente atribuída ao material, visto o feixe poder estar a atingir a fita de carbono usada na preparação da amostra.

A figura 3.9 exhibe as micrografias de SEM do PMOE-TESPIC, antes (A) e após (B) a sua calcinação, assim como o espectro de EDS antes do processo de calcinação, na figura 3.10.

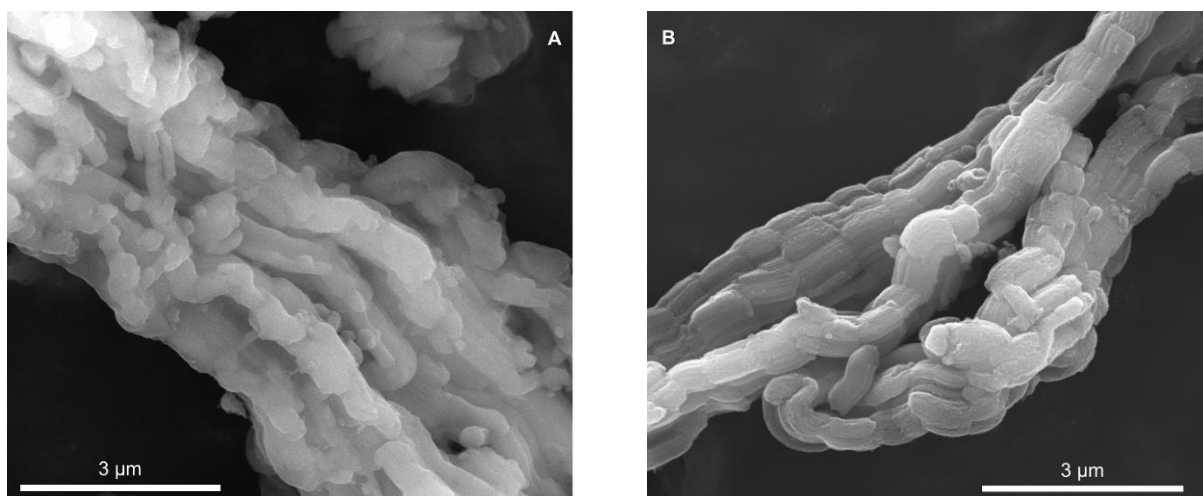


Figura 3.9. Micrografias de SEM do PMOE-TESPIC antes (A) e após (B) a sua calcinação, com ampliações de 30000 vezes.

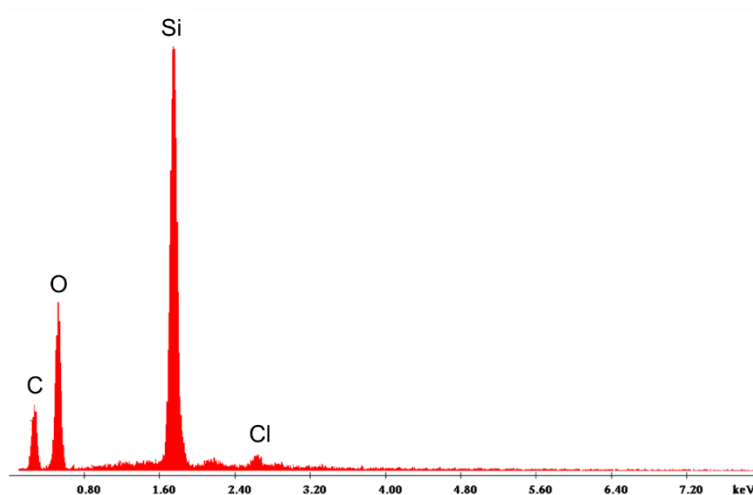


Figura 3.10. Espectro de EDS do PMOE-TESPIC.

Por análise das micrografias de SEM verifica-se que este material é também constituído por partículas com morfologia idêntica a cordas, à semelhança do observado para o PMOE-

TMAPS. Uma vez que a sua estrutura é igual, apenas sendo alterado o grupo funcional presente no poro, não seria expectável a alteração da morfologia do material. Os diâmetros obtidos foram de 488 ± 94 nm e 499 ± 82 nm, antes e após a calcinação, respetivamente. A estrutura bem definida está de acordo com o difratograma obtido, exibindo a mesma morfologia antes e após a sua calcinação. O espectro de EDS exhibe a presença do principal elemento característico da estrutura deste material (Si), mostrando alguns vestígios de Cl, proveniente do KCl ou do precursor do ligando, utilizado na sua síntese. Os elementos C e O, apesar de provavelmente também pertencerem ao material, não é possível afirmar de forma inequívoca a sua origem, como discutido anteriormente.[70]

Na figura 3.11 estão apresentadas as micrografias de SEM do PMOB-TMAPS, antes (A) e após (B) a sua calcinação. O espectro de EDS deste material, antes da sua calcinação, encontra-se na figura 3.12.

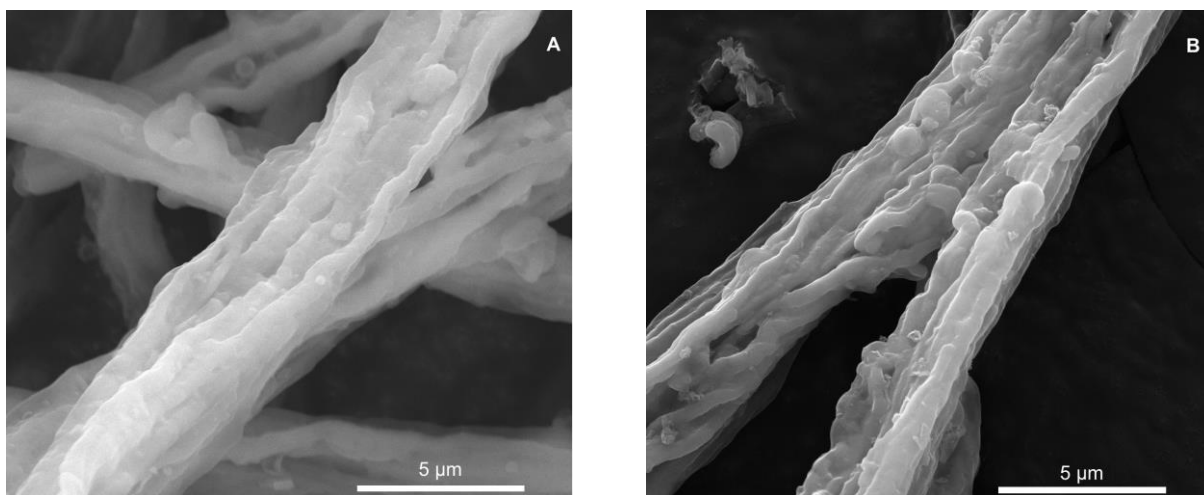


Figura 3.11. Micrografias de SEM do PMOB-TMAPS antes (A) e após (B) a sua calcinação, com uma ampliação de 15000 vezes.

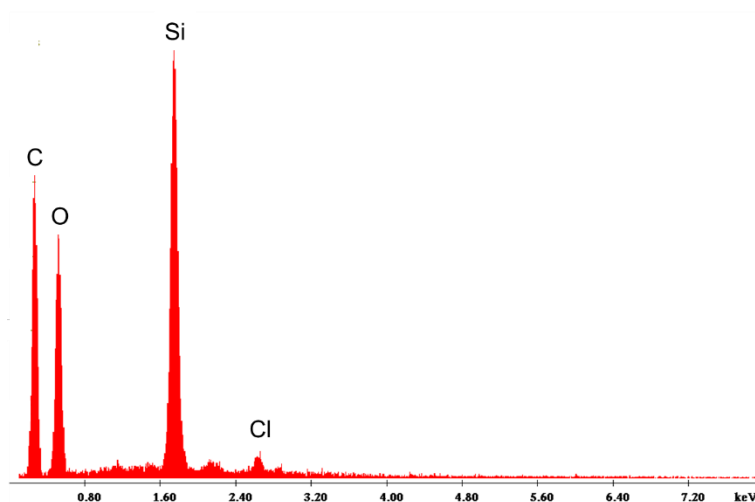


Figura 3.12. Espectro de EDS do PMOB-TMAPS.

Também se pode definir a estrutura do PMOB-TMAPS como semelhantes a cordas, mas com diâmetros superiores aos observados para os materiais com grupos etileno nas suas paredes estruturais. Isto pode dever-se ao facto de os grupos benzeno presentes neste material serem de maiores dimensões e, conseqüentemente, aumentarem o seu diâmetro. Deste modo, o material apresenta um diâmetro de 755 ± 129 nm e 687 ± 93 nm, antes e após a sua calcinação, respetivamente, não apresentando alterações na sua morfologia. A estrutura alongada bem definida está de acordo com o difratograma obtido e com a literatura.[63] O espectro de EDS (figura 3.12) demonstra a presença maioritária de Si, elemento principal constituinte das redes de sílica. Este também revela a presença de Cl proveniente do precursor do ligando ou do aditivo KCl, e de C e O que, embora possam pertencer ao material, não se pode afirmar inequivocamente qual a sua origem, como discutido anteriormente.

A figura 3.13 exhibe a micrografia de SEM do PMOB-TESPIC, após a sua calcinação, uma vez que não foi possível analisá-lo antes desse passo final da síntese. O espectro de EDS é apresentado na figura 3.14.

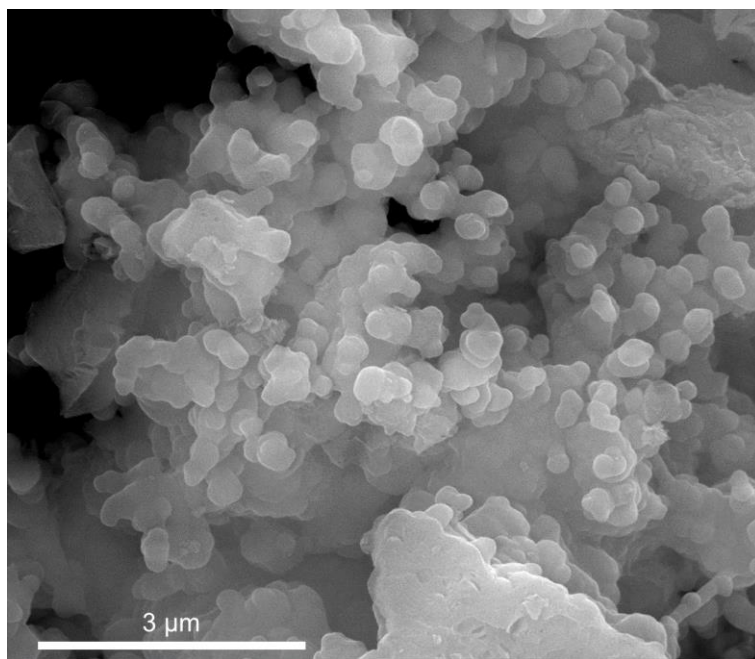


Figura 3.13. Micrografia de SEM do PMOB-TESPIC com uma ampliação de 30000 vezes.

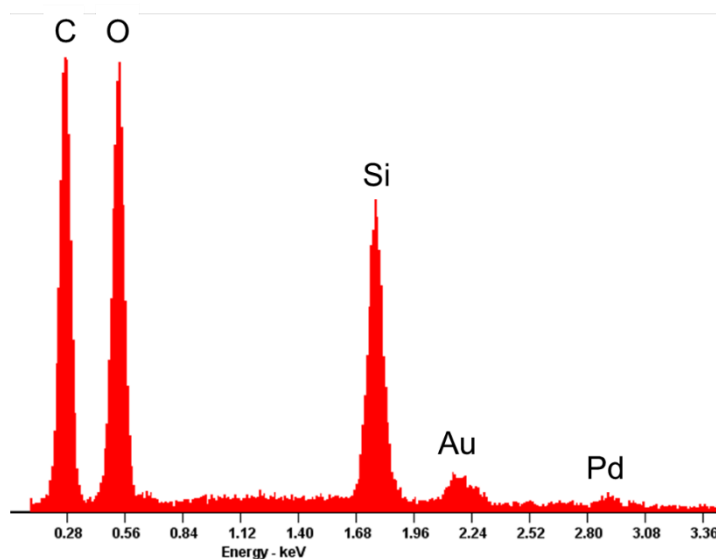


Figura 3.14. Espectro de EDS do PMOB-TESPIC.

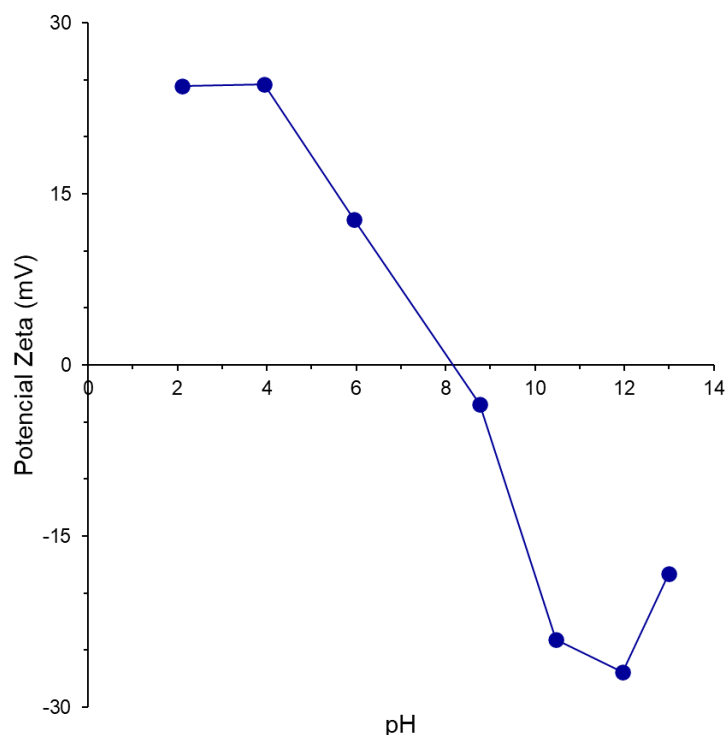
A estrutura deste material é totalmente diferente das anteriores, mostrando que pode ter ocorrido alguma degradação durante algum passo da síntese ou mesmo no processo de calcinação. Alguns autores sugerem que esta alteração na morfologia se pode dever a um excesso de benzeno durante a fase inicial da síntese.[99] Este material apresenta uma morfologia quase esférica e irregular, com diâmetro de 387 ± 69 nm, com a presença de aglomerados. O espectro de EDS revela a presença maioritária de Si, principal constituinte de redes de sílica. Tal como discutido anteriormente, também é impossível afirmar de forma inequívoca que os elementos C e O presentes no espectro de EDS são provenientes do material. Este espectro também revela a presença dos elementos Au e Pd provenientes do revestimento efetuado na preparação das amostras, que tem como objetivo melhorar a sua condutividade.

3.1.6. Potencial Zeta

Para explorar a influência do pH na capacidade de adsorção, estudou-se o potencial zeta dos materiais.

O potencial zeta dos materiais foi medido em função do pH de forma a interpretar a sua capacidade dispersiva e adsortiva, com o intuito de determinar as condições mais favoráveis para aplicação destes materiais. Este estudo permite a determinação do ponto isoelétrico (pI), isto é, o valor de pH ao qual o potencial zeta se anula. A valores de pH inferiores ao pI, a superfície do material encontra-se predominantemente carregada positivamente. Por outro lado, a pHs superiores ao pI, a superfície possui carga predominantemente negativa.

Nas figuras 3.15 e 3.16 estão representados os gráficos do potencial zeta em função do pH para o PMOE-TMAPS e PMOE-TESPIC, respetivamente.



Com este estudo é possível verificar o comportamento do PMOE-TMAPS em suspensão. A pHs ácidos (2 e 4) não ocorre alteração significativa do valor de potencial zeta (24,5 e 24,6 mV, respetivamente). Com o aumento do pH observa-se uma diminuição dos valores de potencial zeta, passando de valores positivos para negativos. A pH 8,17 encontra-se o ponto isoelétrico.

Figura 3.15. Gráfico do potencial zeta em função do pH para o PMOE-TMAPS.

No caso do PMOE-TESPIC observam-se dois valores de pH aos quais o valor de potencial zeta é nulo. O primeiro, a pH 2,96, deverá resultar de uma elevada agregação das partículas, estando próximo do ponto isoelétrico da sílica pura (pH 2 – 3).[100] Desta forma, considera-se como ponto isoelétrico do material o valor de pH 7,99.

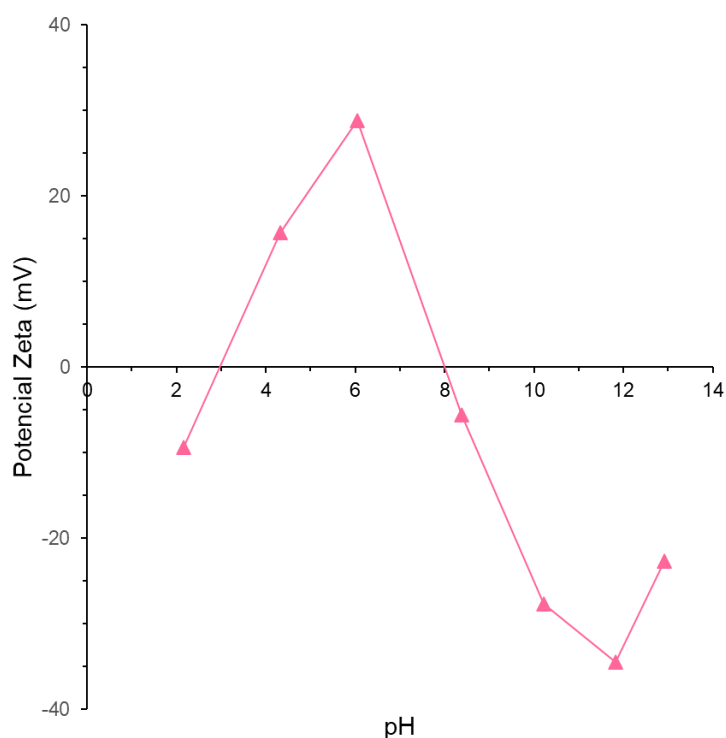
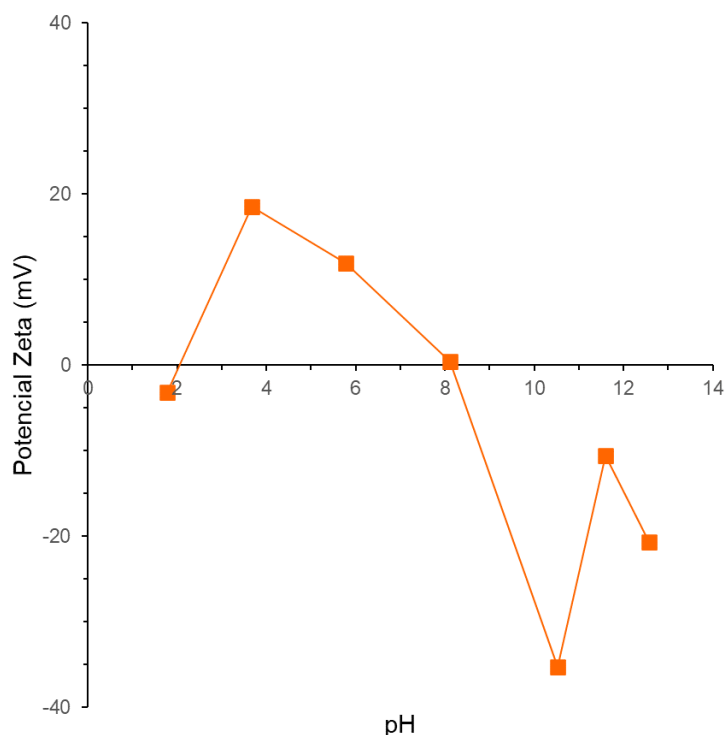


Figura 3.16. Gráfico do potencial zeta em função do pH para o PMOE-TESPIC.

A figura 3.17 apresenta o gráfico do potencial zeta em função do pH do PMOB-TMAPS.



Da mesma forma, observa-se um valor de pH (2,05) para o qual o potencial zeta se anula. Este deverá resultar da agregação das partículas, estando próximo do ponto isoelétrico da sílica pura (pH 2 – 3).[100] Como tal, considera-se que o ponto isoelétrico do material ocorre a pH 8,15.

Figura 3.17. Gráfico do potencial zeta em função do pH para o PMOB-TMAPS.

3.1.7. Estudos de adsorção-dessorção N₂

Os estudos de adsorção e dessorção de azoto foram realizados com o intuito de se avaliar a área superficial específica, o diâmetro e volume total de poro dos adsorventes, a partir do fornecimento de azoto à amostra, que irá ocupar a superfície e os poros do material. Caso o processo de extração do agente tensioativo seja bem-sucedido, os PMOs deverão apresentar isotérmicas de adsorção-dessorção do tipo IV, características de materiais mesoporosos.[60] Caso contrário, este agente tensioativo ocupará volume de poro, o que provoca alterações no tipo de isotérmicas, originando isotérmicas do tipo I, característica de materiais microporosos.[101]

Na figura 3.18 estão apresentadas as isotérmicas de adsorção e dessorção de azoto para o (A) PMOE-TMAPS, (B) PMOE-TESPIC, (C) PMOB-TMAPS e (D) PMOB-TESPIC, respetivamente. Na tabela 3.4 estão reunidos os valores obtidos a partir dos difratogramas de XRD de pós e da adsorção-dessorção de N₂.

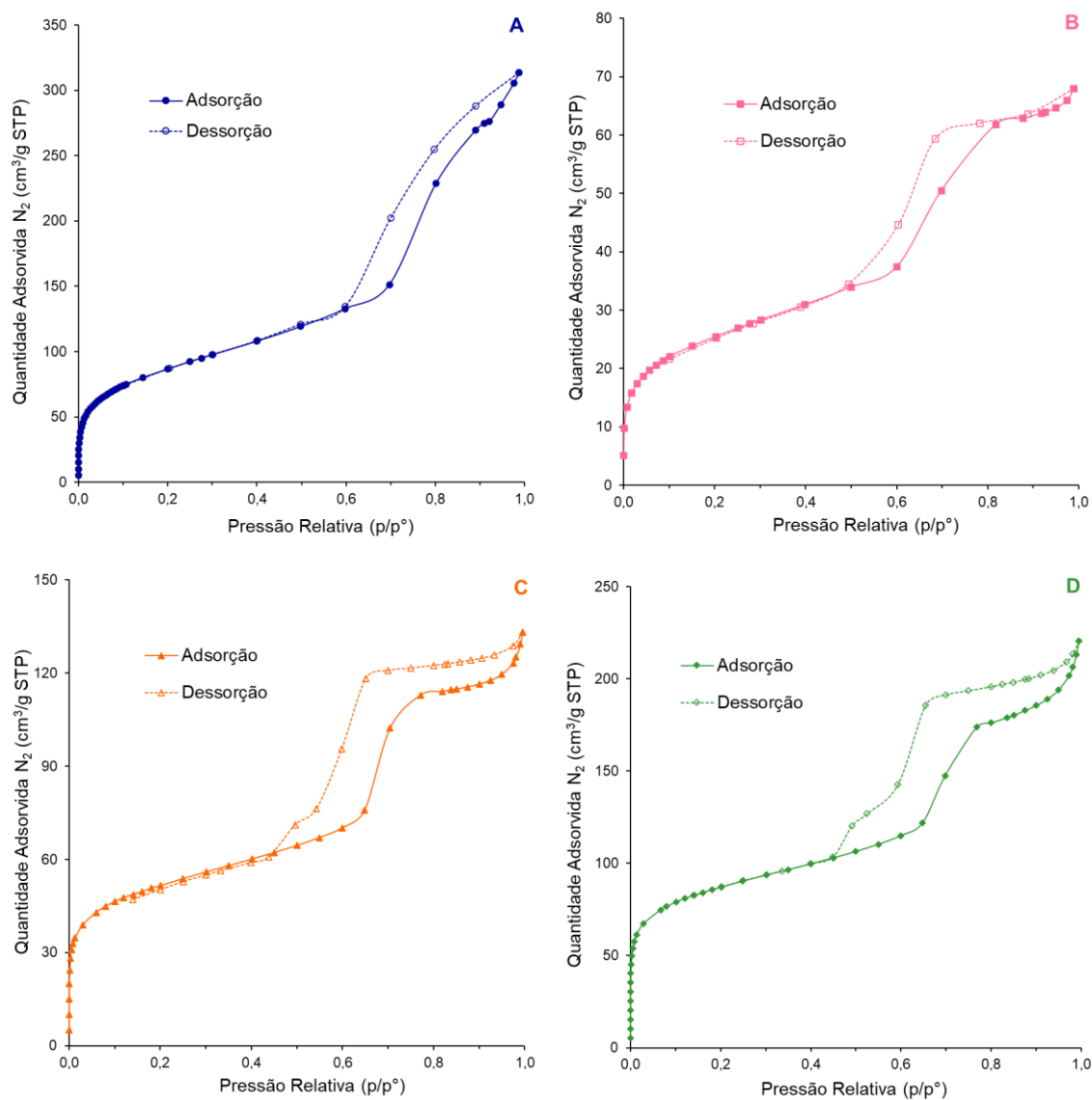


Figura 3.18. Isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 do (A) PMOE-TMAPS, (B) PMOE-TESPIC, (C) PMOB-TMAPS e (D) PMOB-TESPIC.

Tabela 3.4. Parâmetros estruturais dos PMOs.

Material	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	D_p (nm)	d_w (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)
PMOE-TMAPS	19,50	22,51	6,38	16,13	314	0,47
PMOE-TESPIC	21,49	24,81	4,86	19,95	89	0,10
PMOB-TMAPS	21,49	24,81	5,20	19,61	188	0,18
PMOB-TESPIC	-	-	5,59	-	318	0,29

$$a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}; d_w = a_0 - D_p$$

Por observação das isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 dos PMOs, verifica-se que todos os materiais apresentam isotérmicas do tipo IV com histereses bem definidas do tipo

H1, características de materiais mesoporosos. Estes resultados sugerem que o agente tensioativo foi extraído dos poros dos materiais com sucesso.

Por comparação dos resultados obtidos por XRD de pós e isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto é possível calcular valores de d_{100} (nm), a_0 (nm) e d_w (nm). Embora os valores de S_{BET} e V_p destes PMOs sejam inferiores ao reportado na literatura, os restantes parâmetros obtiveram valores superiores aos previamente descritos para materiais semelhantes. [63][70]

3.2. Caracterização de Partículas de Sílica Mesoporosa

Todas as partículas de sílica mesoporosa preparadas, antes e após a sua funcionalização, foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, SEM/EDS, DLS, potencial zeta e adsorção-dessorção de azoto. As partículas funcionalizadas foram, ainda, caracterizadas por espectroscopia de FT-Raman e análise elementar.

3.2.1. FT-IR

As partículas de sílica, antes e após funcionalização, foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com o intuito de investigar a estrutura molecular dos materiais e confirmar o sucesso da funcionalização com grupos orgânicos, APTES e TESPIC.

Na figura 3.19 estão apresentados os espectros de infravermelho das MSNP, antes e após as suas funcionalizações. Na tabela 3.5 encontram-se os valores das bandas associadas aos modos vibracionais característicos de partículas de sílica, comuns aos seis materiais.

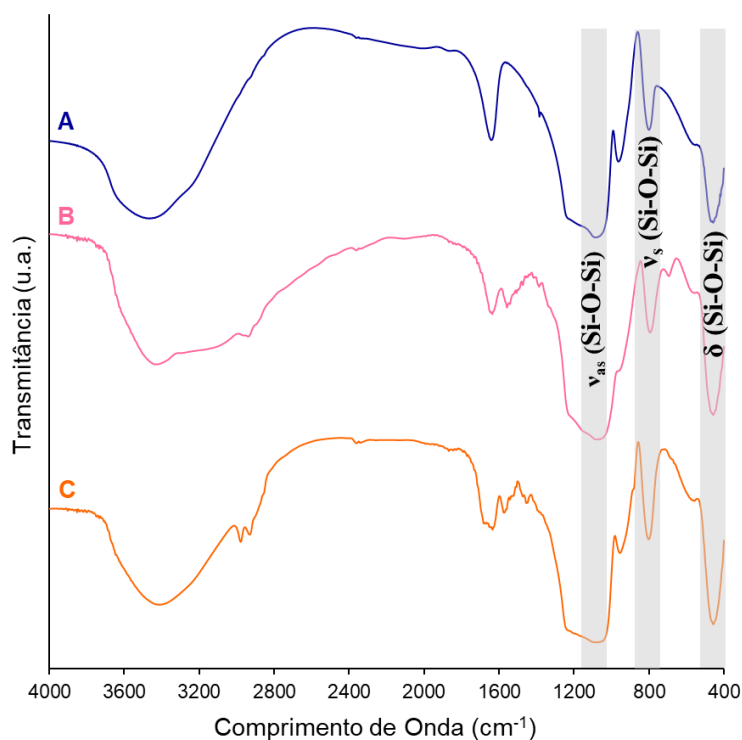


Figura 3.19. Espectros de infravermelho das MSNP, (A) antes e após as suas funcionalizações com grupos (B) APTES e (C) TESPIC.

Tabela 3.5. Vibrações identificadas e respectivos números de onda (cm^{-1}) das partículas esféricas, antes e após as suas funcionalizações, por espectroscopia de infravermelho.

Material	ν_{as} (Si-O-Si)	ν_{s} (Si-O-Si)	δ (Si-O-Si)
MSNP	1088	798	457
MSNP-APTES	1074	793	457
MSNP-TEPIC	1074	800	455
LPMS	1104	807	469
LPMS-APTES	1092	802	471
LPMS-TEPIC	1103	808	471

Por análise dos espectros dos três materiais é possível verificar a presença de algumas das vibrações características deste tipo de materiais, nomeadamente as vibrações de estiramento e de deformação angular das ligações entre os átomos de silício e de oxigénio.[102] Verifica-se ainda em todos os espectros a presença de uma banda larga no intervalo de 3400 a 3500 cm^{-1} , e de uma outra banda entre 1630 e 1655 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de estiramento e deformação angular, respetivamente, O–H dos grupos silanol da superfície da sílica e de algumas moléculas de água que ainda pudessem estar adsorvidas nestes materiais.[103]

Os espectros relativos às sílicas funcionalizadas apresentam bandas adicionais ao espectro do material inicialmente sintetizado, sendo essas bandas provenientes do grupo orgânico. Em relação ao espectro das MSNP-APTES (B), surge uma banda a 1541 cm^{-1} associada à

deformação angular dos grupos amina, $\delta(\text{N} - \text{H})$, e uma outra banda a 2939 cm^{-1} relativa ao modo vibracional $\nu_s(\text{CH}_2)$. Já no espectro das MSNP-TESPIC (C) surgem duas bandas a 2931 e 2980 cm^{-1} associadas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico, respetivamente, dos grupos CH_2 . A presença de grupos amina é também confirmada pela banda a 1574 cm^{-1} associada às vibrações do tipo $\delta(\text{N} - \text{H})$. [104]

Os espectros de infravermelho das LPMS, antes e após as suas funcionalizações, encontram-se na figura 3.20.

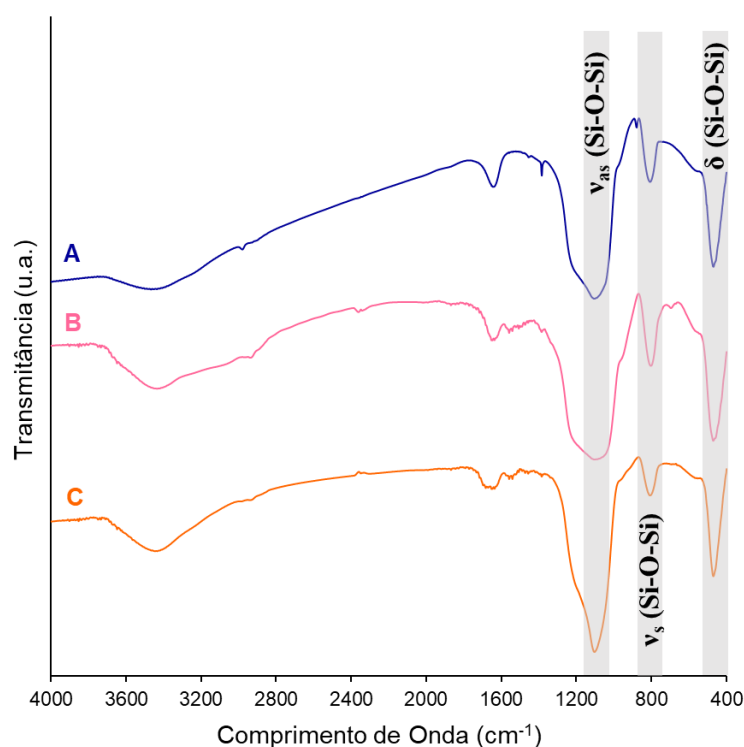


Figura 3.20. Espectros de infravermelho das LPMS, (A) antes e após as suas funcionalizações com grupos (B) APTES e (C) TESPIC.

Por observação da figura verifica-se que os três espectros exibem as três principais bandas associadas aos modos vibracionais característicos de materiais de sílica, nomeadamente vibrações de estiramento simétrico e assimétrico, e uma banda de deformação angular, associadas às ligações Si-O-Si . [102] A vibração de estiramento e deformação angular O-H dos grupos silanol da superfície da sílica e de algumas moléculas de água que ainda pudessem estar adsorvidas nestes materiais é exibida pelas bandas que aparecem nos intervalos de 3400 a 3500 cm^{-1} e de 1630 e 1655 cm^{-1} , respetivamente. [103]

Os espectros dos materiais funcionalizados com grupos orgânicos exibem bandas adicionais provenientes desses mesmos grupos, confirmando-se assim o sucesso da funcionalização da superfície das LPMS. O espectro das LPMS-APTES (B) exibe uma banda de deformação angular a 1541 cm^{-1} relacionada com os grupos amina, $\delta(\text{N-H})$, e duas bandas

a 2937 e 2964 cm^{-1} relativas aos modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, dos grupos alquilo, $\nu(\text{CH}_2)$. Estas três bandas também aparecem no espectro das LPMS-TESPIC(C) a 1541, 2941 e 2989 cm^{-1} , respectivamente.[104]

3.2.2.FT-Raman

Uma vez que a espectroscopia Raman evidencia a presença dos grupos funcionais devido às alterações de polarizabilidade da molécula, utilizou-se esta técnica para caracterizar as partículas de sílica funcionalizadas com grupos orgânicos. As figuras 3.21 e 3.22 exibem os espectros de Raman dos materiais funcionalizados com os grupos APTES e TESPIC, respectivamente.

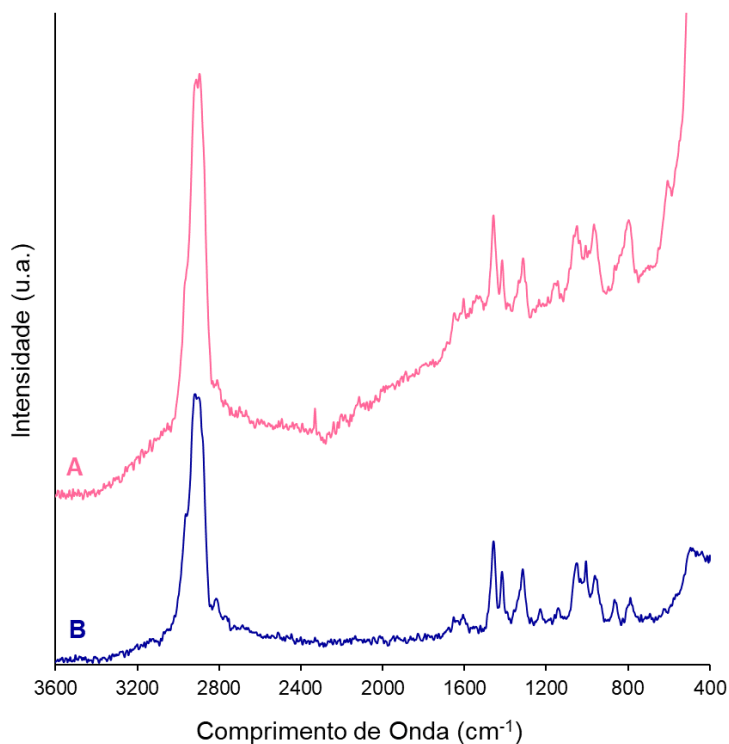


Figura 3.21. Espectros de FT-Raman das (A) LPMS-APTES e (B) MSNP-APTES.

Como se pode verificar na figura, os dois espectros exibem perfis bastante semelhantes. As bandas intensas da sílica, presentes nos espectros de infravermelho, são menos ativas nos espectros de Raman e, por isso, estes espectros apresentam bandas intensas provenientes dos grupos funcionais. Isto inclui as bandas no intervalo de 2800 a 2950 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento $\nu(\text{C-H})$. [70] Os valores dos restantes modos vibracionais e respetivos comprimentos de onda (cm^{-1}) estão identificados na tabela 3.7 estando de acordo com o descrito na literatura.[105]

Tabela 3.6. Vibrações identificadas e respectivos números de onda (cm⁻¹) das sílicas funcionalizadas com grupos APTES por espectroscopia de Raman.

Vibração	LPMS-APTES	MSNP-APTES
δ (NH ₂)	1603	1605
δ (CH ₂) _{torção} ⁽¹⁾	1414	1416
ν (CH ₂)	1312	1313
ν (C–C)	1005	1002

(1) Esta banda está associada à vibração dos grupos CH₂ ligados ao átomo de silício (Si–CH₂).

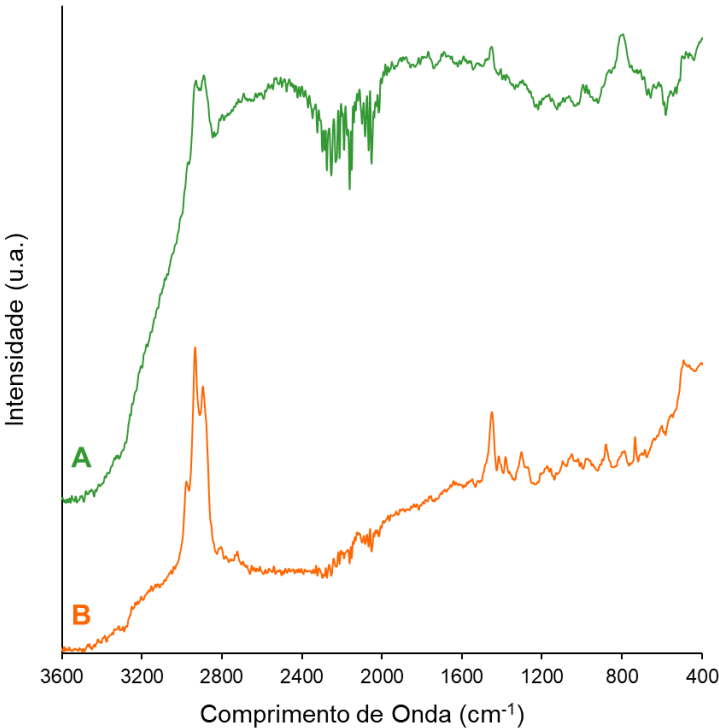


Figura 3.22. Espectros de FT-Raman das (A) LPMS-TESPIC e (B) MSNP-TESPIC.

Embora os espectros aparentem ter um perfil bastante distintos entre si, os valores das suas principais bandas encontram-se a números de onda muito semelhantes. Nos espectros de infravermelho exibem-se bandas intensas provenientes da sílica, sendo elas menos ativas nos espectros de Raman. Logo, estes espectros apresentam bandas intensas provenientes dos grupos funcionais. Isto inclui as bandas no intervalo de 2700 a 3100 cm⁻¹ que podem ser associadas às vibrações de estiramento ν (C–H). Os valores dos restantes modos vibracionais e respectivos comprimentos de onda (cm⁻¹) estão identificados na tabela 3.6 estando de acordo com o descrito na literatura.[106]

Tabela 3.7. Vibrações identificadas e respectivos números de onda (cm^{-1}) das sílicas funcionalizadas com grupos TESPIC por espectroscopia de Raman.

Vibração	LPMS-TESPIC	MSNP-TESPIC
$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	1446	1450
$\delta(\text{CH}_2)$	1413	1416
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1299	1302
$\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$	788	785

Desta forma, conclui-se que a espectroscopia de Raman confirma a presença dos grupos funcionais nestes materiais dada a ausência das bandas intensas da sílica.

3.2.3.SEM/EDS

A morfologia e composição química das partículas de sílica mesoporosa foram analisadas por SEM e EDS, respetivamente, antes e após as funcionalizações. As micrografias e respetivos espectros resultantes são apresentados nas figuras 3.23 a 3.26. De acordo com a literatura, espera-se que estas partículas possuam forma esférica com uma distribuição uniforme de tamanho.[71]

Na figura 3.23 encontra-se a (A) micrografia de SEM das MSNP e o seu respetivo (B) espectro de EDS.

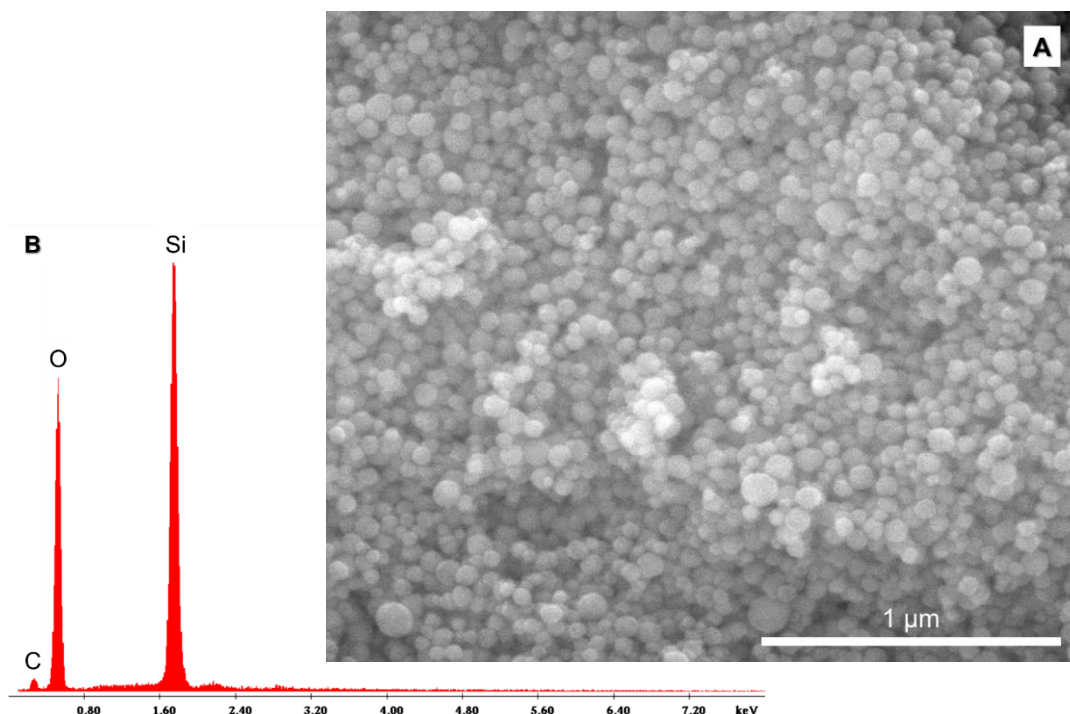


Figura 3.23. Micrografia de SEM (A) das MSNP com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).

A micrografia de SEM denota a uniformidade e a esfericidade destas partículas com um diâmetro médio de 65 ± 10 nm (50 medições). O seu espectro de EDS revela a presença maioritária de Si e O, como seria esperado. A presença do elemento C não deve ser considerada, uma vez que esta poderá ser proveniente da fita de carbono utilizada na preparação da amostra.

Na figura 3.24 estão presentes as micrografias de SEM das MSNP funcionalizadas com (A) APTES e (B) TESPIC, e os seus respetivos espectros de EDS.

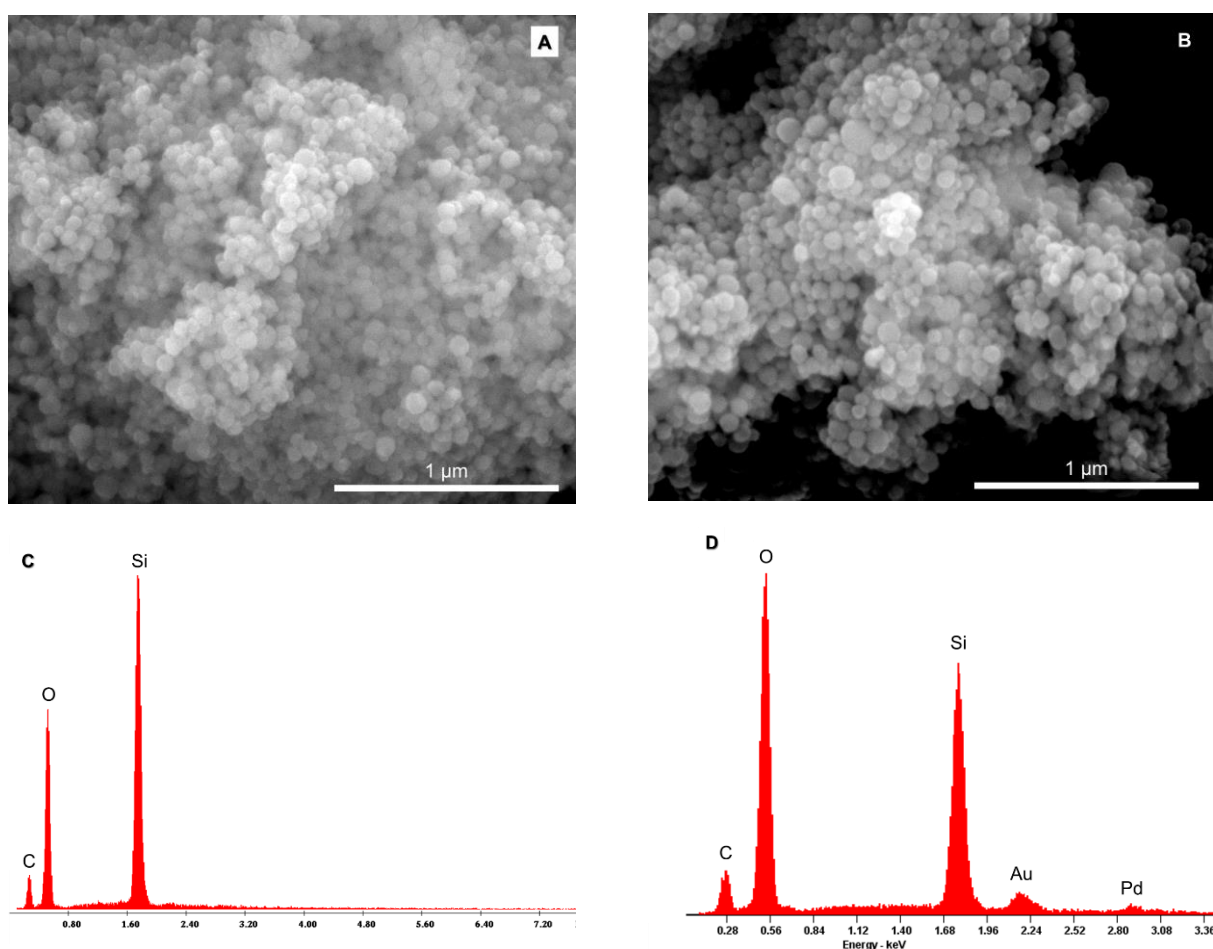


Figura 3.24. Micrografias de SEM das (A) MSNP-APTES e (B) MSNP-TESPIC com ampliações de 60000 vezes, e os seus espectros de EDS (C e D, respetivamente).

Através das micrografias de SEM das nanopartículas funcionalizadas verifica-se que estas não sofreram nenhuma alteração na sua morfologia, mantendo-se esféricas e regulares. No entanto, verificou-se um ligeiro aumento de tamanhos. Os diâmetros médios obtidos ao fim de 50 medições no programa *ImageJ* foram de 74 ± 13 nm e de 78 ± 14 nm para as MSNP-APTES e MSNP-TESPIC, respetivamente. Este aumento deve-se à presença de grupos orgânicos na superfície dos materiais, sugerindo assim o sucesso da funcionalização. Nos

espetros de EDS observa-se a presença maioritária de silício e oxigénio, como esperado. Porém, a ausência de um pico relativo ao azoto deve-se à sua presença em menor quantidade, estando provavelmente abaixo do limite de deteção da técnica (0,1% em massa).

A micrografia de SEM das LPMS e o seu respetivo espectro de EDS encontram-se na figura 3.25. Segundo a literatura, estas deverão apresentar uma morfologia uniformemente esférica e um tamanho médio no intervalo de 150 a 600 nm.[107]

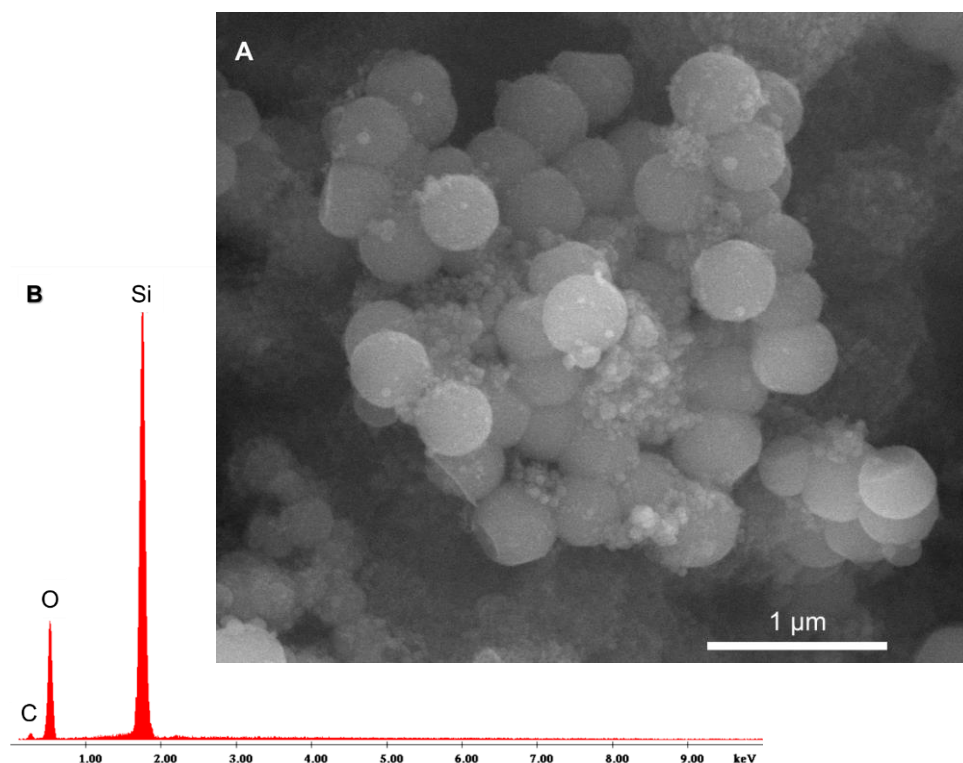


Figura 3.25. Micrografia de SEM (A) das LPMS com uma ampliação de 60000 vezes e respetivo espectro de EDS (B).

De facto, através da micrografia de SEM (A), confirma-se que estas partículas se apresentam como esféricas e uniformes, tendo um diâmetro médio de 464 ± 90 nm (50 medições). No seu espectro de EDS (B) existe maioritariamente silício e oxigénio, como seria esperado.

Na figura 3.26 encontram-se as micrografias de SEM das LPMS funcionalizadas com os grupos APTES (A) e TESPIC (B) e os seus respetivos espectros de EDS.

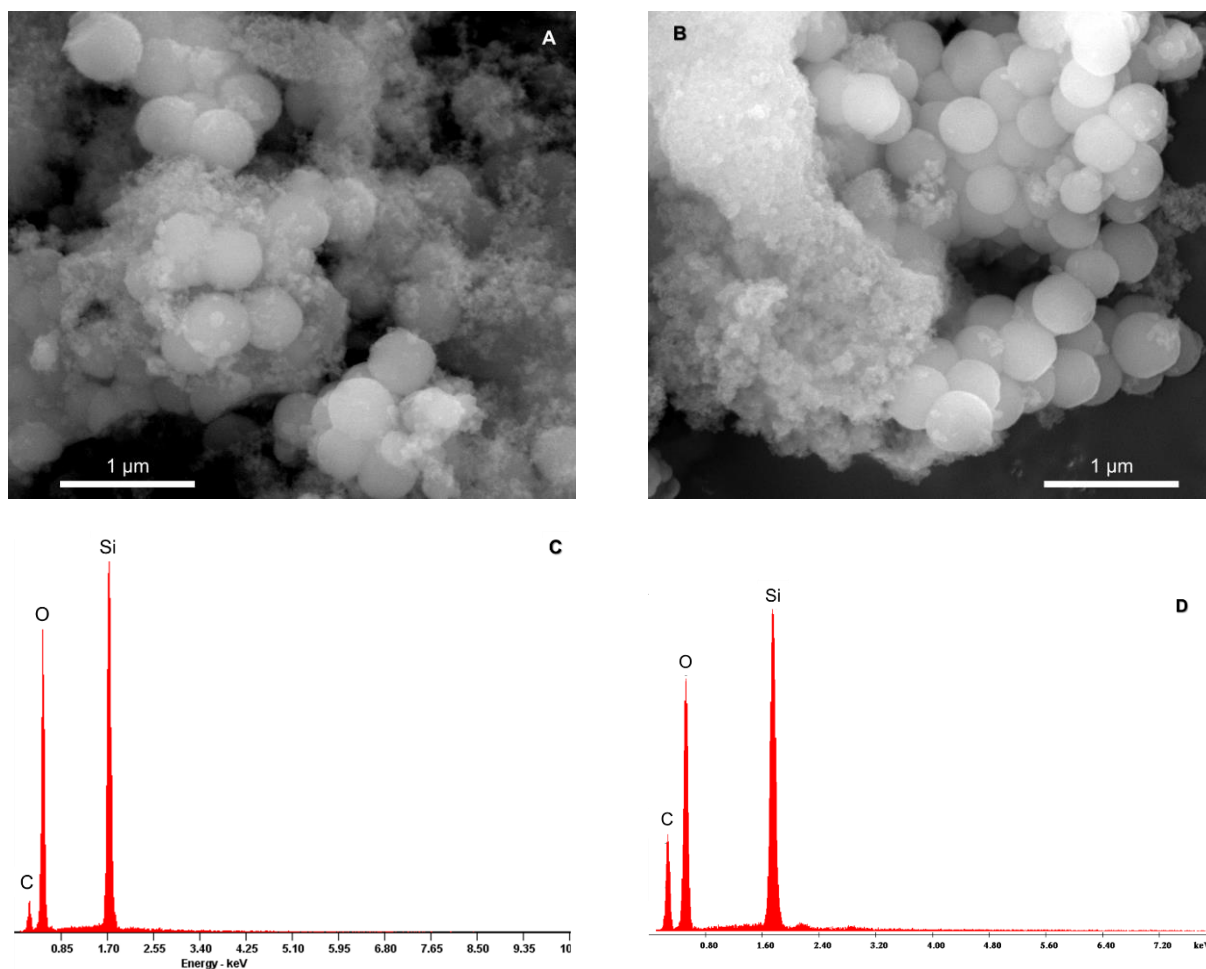


Figura 3.26. Micrografias de SEM das (A) LPMS-APTES e (B) LPMS-TESPIC com ampliações de 60000 vezes, e os seus espectros de EDS (C e D, respetivamente).

Pelas micrografias de SEM pode-se concluir que a morfologia das partículas não foi alterada com a funcionalização superficial com grupos orgânicos. As LPMS-APTES mantêm-se esféricas e uniformes com um diâmetro de 470 ± 89 nm, assim como as LPMS-TESPIC com um diâmetro de 452 ± 35 nm (50 medições). Ambos os espectros revelam a presença maioritária de silício e oxigénio, como seria esperado. Desta forma, é possível concluir que o método utilizado para a funcionalização é adequado para este tipo de materiais visto não provocar a sua alteração morfológica.

3.2.4.DLS

A dispersão dinâmica de luz foi utilizada com o intuito de estudar o comportamento das partículas em suspensão por variação do pH do meio. Para tal, após sonicação das suspensões com concentrações de 0,5 mg/mL, ajustou-se o pH do meio no intervalo de 2 a 13.

Na tabela 3.8 encontram-se os resultados obtidos de tamanhos médios (nm) para as MSNP, antes e após as suas funcionalizações, em função do pH.

Tabela 3.8. Resultados obtidos por DLS dos tamanhos médios (nm) para as MSNP, antes e após as suas funcionalizações.

pH	MSNP	MSNP-APTES	MSNP-TESPIC
2	323 ± 140	80 ± 30	334 ± 58
4	88 ± 21	97 ± 6	654 ± 74
6	62 ± 9	63 ± 8	39 ± 2
8	86 ± 1	833 ± 28	63 ± 9
10	106 ± 0,5	583 ± 77	171 ± 15
12	86 ± 15	100 ± 6	69 ± 19
13	108 ± 11	104 ± 8	96 ± 10

Ao contrário do reportado na literatura[108], estas nanopartículas não mantêm a sua estabilidade coloidal independente do valor de pH a que estão sujeitas. Neste estudo verificou-se que, em meio muito ácido (pH = 2), o tamanho hidrodinâmico das MSNP sofre um aumento bastante elevado quando comparado com o tamanho observado por SEM, sugerindo que este material tem uma elevada tendência a formar aglomerados, o que não permite uma correta medição em suspensão. Esta agregação ocorre por pontes de hidrogénio entre os grupos silanol na superfície das nanopartículas.[109] Já no caso das MSNP-APTES, estas demonstraram formar aglomerados em meios mais alcalinos (pH 8 e 10), provavelmente pela existência de grupos amino na sua estrutura. Esses grupos amino também formam pontes de hidrogénio entre si e, por isso, as partículas agregam-se. Nos outros valores de pH, embora os tamanhos sejam superiores aos obtidos por SEM (exceto a pH 6), pode-se considerar que este material apresenta um comportamento estável, pois é normal obter valores superiores ao tamanho real pela existência do raio hidrofóbico e do movimento do solvente, que por sua vez pode aumentar o raio à volta das nanopartículas. As MSNP-TESPIC demonstram a formação de agregados em meios ácidos (pH 2 e 4) e a pH 10. A pHs alcalinos (exceto pH 10), as MSNP-TESPIC demonstraram uma estabilidade mais elevada, conseguindo obter resultados de tamanhos hidrodinâmicos semelhantes aos obtidos por SEM. A pH 6 verifica-se um decréscimo bastante acentuado do diâmetro, sugerindo alguma degradação das partículas.

Os resultados obtidos para os tamanhos hidrodinâmicos das LPMS, antes e após as suas funcionalizações, encontram-se na tabela 3.9.

Tabela 3.9. Resultados obtidos por DLS dos tamanhos médios (nm) para as LPMS, antes e após as suas funcionalizações.

pH	LPMS	LPMS-APTES	LPMS-TESPIC
2	863 ± 73	216 ± 59	1977 ± 2482
4	997 ± 16	342 ± 204	244 ± 57
6	239 ± 41	71 ± 11	435 ± 248
8	471 ± 33	366 ± 123	714 ± 235
10	340 ± 35	414 ± 81	1746 ± 2804
12	606 ± 144	539 ± 60	317 ± 252
13	684 ± 61	666 ± 135	49 ± 13

Com este estudo foi possível averiguar que as LPMS não apresentam estabilidade coloidal independente do pH do meio. Em valores de pH ácido (pH 2 e 4) elas apresentam dimensões hidrodinâmicas muito superiores do que as observadas por SEM, que por sua vez são muito mais próximas do valor real, o que indicia a formação de agregados em solução. Estes são formados através de ligações entre os hidrogénios provenientes dos grupos silanol presentes na superfície das partículas.[109] As LPMS-APTES mostraram-se minimamente estáveis em todos ensaios realizados, exceto quando o pH estava próximo de 6, apresentando dimensões bastante inferiores ao expectável. Tal facto pode sugerir a ocorrência de degradação das partículas nestas condições. As LPMS-TESPIC, por sua vez, mostraram-se totalmente instáveis em meio aquoso, mostrando-se muito polidispersas e com várias populações de tamanhos. Os diâmetros obtidos foram, em geral, muito superiores ao esperado, sugerindo a formação de agregados. A pH 13 observa-se um decréscimo bastante acentuado do diâmetro, sugerindo alguma degradação das partículas.

3.2.5. Potencial Zeta

A influência do pH na capacidade adsortiva dos materiais foi estudada através do potencial zeta dos materiais. Este foi medido em função do pH para se interpretar a sua capacidade dispersiva e adsortiva, e desta forma, avaliar as condições do meio mais favoráveis à aplicação destes materiais.

Tal como a maioria das nanopartículas coloidais, também estes materiais deverão ter valores de potencial zeta dependentes do valor de pH do meio.[108] A introdução de grupos amino deve deslocar o pI para valores de pH mais elevados, já que estes devem ser totalmente protonados em pHs inferiores a 9.[110]

Na figura 3.27 estão as curvas de potencial zeta em função do pH para (A) MSNP, (B) MSNP-APTES e (C) MSNP-TESPIC.

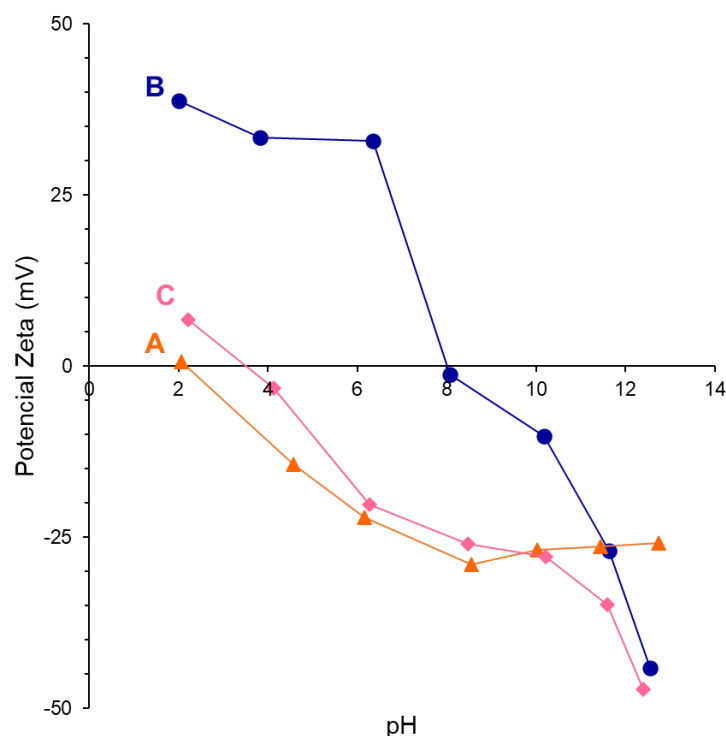


Figura 3.27. Valores de potencial zeta em função do pH das (A) MSNP, (B) MSNP-APTES e (C) MSNP-TESPIC.

Como se pode verificar, as MSNP apresentam valores de potencial zeta negativos em todos os meios com pH superior a 2, o que significa que estas nanopartículas apresentam uma carga superficial negativa, pela presença de grupos silanol na superfície do material que ficam desprotonados em solução.[111] O pI das MSNP encontra-se a pH 2,18.

As MSNP-TESPIC apresentam um perfil bastante idêntico às nanopartículas não funcionalizadas, exibindo um valor de potencial zeta positivo apenas em meio muito ácido. O pI ocorre quando o pH se iguala a 3,51. Estes valores negativos podem ser explicados pelo facto de o grupo TESPIC também se apresentar com carga negativa em solução. Este material apresenta valores de potencial zeta inferiores a -30 mV quando o pH é superior a 11,5, demonstrando a sua estabilidade neste intervalo de valores. Por outro lado, as MSNP-APTES exibem valores de potencial zeta positivos no intervalo de pH entre 2 e 8, demonstrando uma elevada estabilidade das nanopartículas, dado os valores de potencial zeta serem todos superiores a +30 mV neste intervalo. Isto deve-se ao facto de os grupos OH (silanol) interagirem com os grupos metoxi do APTES, deixando os grupos NH_2 na superfície das nanopartículas que, em solução, ficam protonados. Quando o pH é superior ao valor do pI (8,01), o material apresenta valores de potencial zeta negativos, pois os grupos NH_2 (anteriormente protonados) ligam-se aos iões HO^- do meio, ficando desprotonados. A valores de pH superiores a 12, este material também demonstra elevada estabilidade, uma vez que o seu valor de potencial zeta é inferior a -30 mV.[111][112][113]

Com o aumento do pH, os valores de potencial zeta das nanopartículas funcionalizadas com grupos APTES e TESPIC diminuem. Tal como descrito na literatura, a introdução de grupos orgânicos na superfície das nanopartículas provocou um aumento dos pHs correspondentes aos pIs de cada material.

Quando os valores de potencial zeta são nulos ou praticamente nulos, considera-se que os materiais não apresentam muita estabilidade em meio aquoso. Assim, as MSNP e as MSNP-TESPIC demonstram ser instáveis em meio muito ácido (pH inferior a 4), valores próximos do pI dos materiais. De facto, as MSNP mostraram um aumento significativo no tamanho médio das nanopartículas a pH 2 (323 ± 140 nm), próximo do valor de pH a que se encontra o pI. Também as MSNP-TESPIC demonstraram valores de tamanhos hidrodinâmicos superiores ao esperado a pH 2 e 4 (334 ± 58 nm e 654 ± 74 nm, respetivamente), sendo que o pI deste material ocorre a pH 3,51. No caso das MSNP-APTES, observa-se que os tamanhos médios das nanopartículas são muito superiores ao esperado no intervalo $8 \leq \text{pH} \leq 10$, obtendo-se valores de 833 ± 28 nm (pH 8) e 583 ± 77 nm (pH 10). Estes valores de pH são os mais próximos ao valor de pH em que se encontra o pI (8,01). Estes resultados comprovam uma forte agregação das nanopartículas perto do valor de pH em que se encontra o pI. [113]

Na figura 3.28 apresentam-se as curvas do potencial zeta em função do pH das (A) LPMS, (B) LPMS-APTES e (C) LPMS-TESPIC.

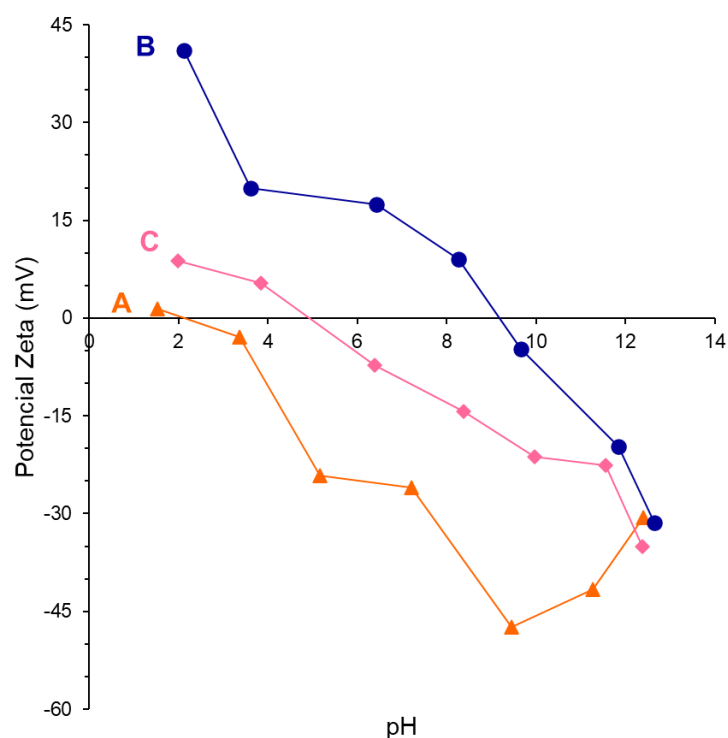


Figura 3.28. Valores de potencial zeta em função do pH das (A) LPMS, (B) LPMS-APTES e (C) LPMS-TESPIC.

Por observação do gráfico, verifica-se que as LPMS apresentam valores de potencial zeta negativos em todos os meios com pH superior ao pI (2,15), o que significa que estas partículas apresentam uma carga superficial negativa, pela presença de grupos silanol na superfície do material que ficam desprotonados em solução.[111]

As LPMS-TESPIC apresentam um perfil bastante semelhante às nanopartículas não funcionalizadas, exibindo um valor de potencial zeta positivo em meios ácidos, inferiores ao pI, que surge a pH 4,93. Estes valores negativos podem ser explicados pelo facto de o grupo TESPIC também se apresentar com carga negativa em solução. Quando o pH é superior a 12, este material apresenta valores de potencial zeta inferiores a -30 mV, demonstrando a sua estabilidade neste intervalo de valores. Por outro lado, as LPMS-APTES exibem valores de potencial zeta positivos no intervalo de pH entre 2 e 9,19 (valor a que surge o pI). Isto deve-se ao facto de os grupos OH (silanol) interagirem com os grupos metoxi do APTES, deixando os grupos NH_2 na superfície das partículas que, em solução, ficam protonados.

Quando as condições do meio são extremamente ácidas (pH 2), estas partículas demonstram ter uma elevada estabilidade, dado o valor de potencial zeta ser +41,1 mV (superior a +30 mV). Quando o pH é superior ao valor em que se encontra o pI (9,19), o material apresenta valores de potencial zeta negativos, pois os grupos NH_2 (anteriormente protonados) ligam-se aos iões HO^- do meio, ficando desprotonados. A valores de pH superiores a 12, este material também demonstra elevada estabilidade, uma vez que o seu valor de potencial zeta é inferior a -30 mV.[111][112][113]

Com o aumento do pH, os valores de potencial zeta das partículas funcionalizadas com grupos orgânicos diminuem. Tal como descrito na literatura, a introdução de grupos funcionais na superfície das partículas provocou um aumento dos pHs correspondentes aos pIs de cada material. Normalmente, quando os valores de potencial zeta são nulos ou praticamente nulos, considera-se que os materiais não apresentam muita estabilidade em meio aquoso. Esta instabilidade pode ser relacionada com a formação de agregados, como no caso das MSNP sintetizadas e funcionalizadas, mas isto não se verificou para as LPMS, nem antes nem após as suas funcionalizações. Estes materiais demonstraram a formação de agregados em vários valores de pH, não apresentando qualquer relação com a proximidade ao pI, como no caso anteriormente analisado e também pelo reportado na literatura.[113]

3.2.6. Estudos de adsorção-dessorção N_2

Para se analisar as propriedades texturais, nomeadamente a área superficial específica, o diâmetro e o volume total de poro destes materiais recorreu-se à técnica de adsorção-

dessorção de azoto. De acordo com a literatura, estes materiais devem apresentar isotérmicas do tipo IV, características de materiais mesoporosos. [49][107]

Na figura 3.29 estão apresentadas as isotérmicas de adsorção-dessorção das (A) MSNP, (B) MSNP-APTES e (C) MSNP-TESPIC, e na tabela 3.10 estão reunidos os valores obtidos de área superficial específica pelo método BET, o diâmetro e volume total de poro.

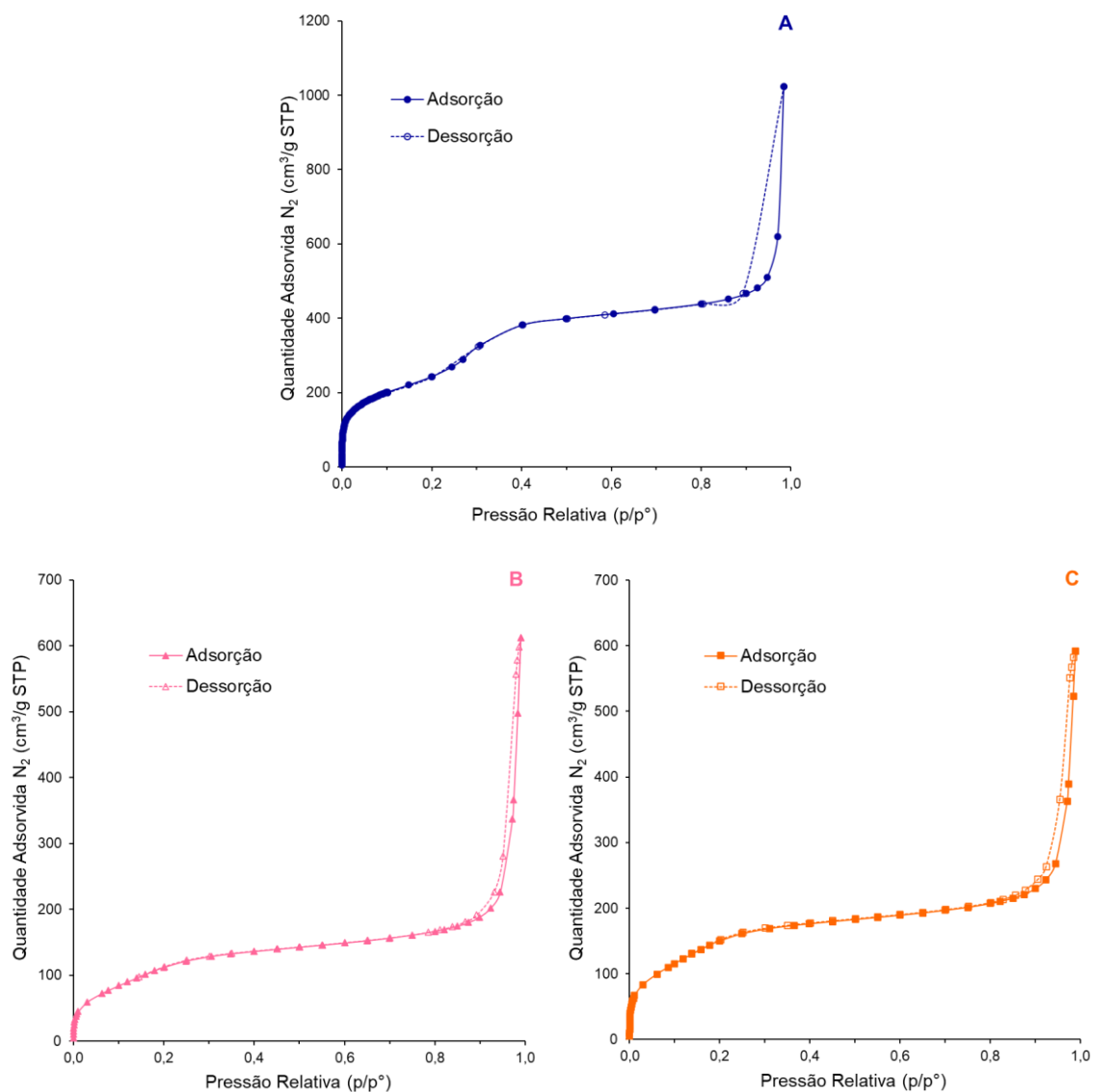


Figura 3.29. Isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 para as (A) MSNP, (B) MSNP-APTES e (C) MSNP-TESPIC.

Tabela 3.10. Parâmetros estruturais das MSNP, antes e após as suas funcionalizações.

Material	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (nm)
MSNP	913	1,64	5,96
MSNP-APTES	444	0,90	11,61
MSNP-TESPIC	585	0,84	8,98

Como se pode verificar nas isotérmicas de adsorção-dessorção, todas as nanopartículas apresentam isotérmicas do tipo IV com histerese no ramo de dessorção, confirmando tratar-se de materiais mesoporosos. As MSNPs apresentam uma elevada área superficial, superior a 900 m²/g, diâmetro de poro de 5,96 nm e volume de poro de 1,64 cm³/g. A introdução de grupos funcionais levou a uma diminuição de, aproximadamente, 51% e 36% de área superficial para as MSNP-APTES e MSNP-TESPIC, respetivamente. O volume de poro também diminuiu após a funcionalização, sugerindo que a funcionalização ocorreu na superfície interna dos poros.[49]

Na figura 3.30 estão presentes as isotérmicas de adsorção-dessorção das (A) LPMS, (B) LPMS-APTES e (C) LPMS-TESPIC, e na tabela 3.11 estão apresentados os valores obtidos de área superficial BET, volume total e diâmetro de poro.

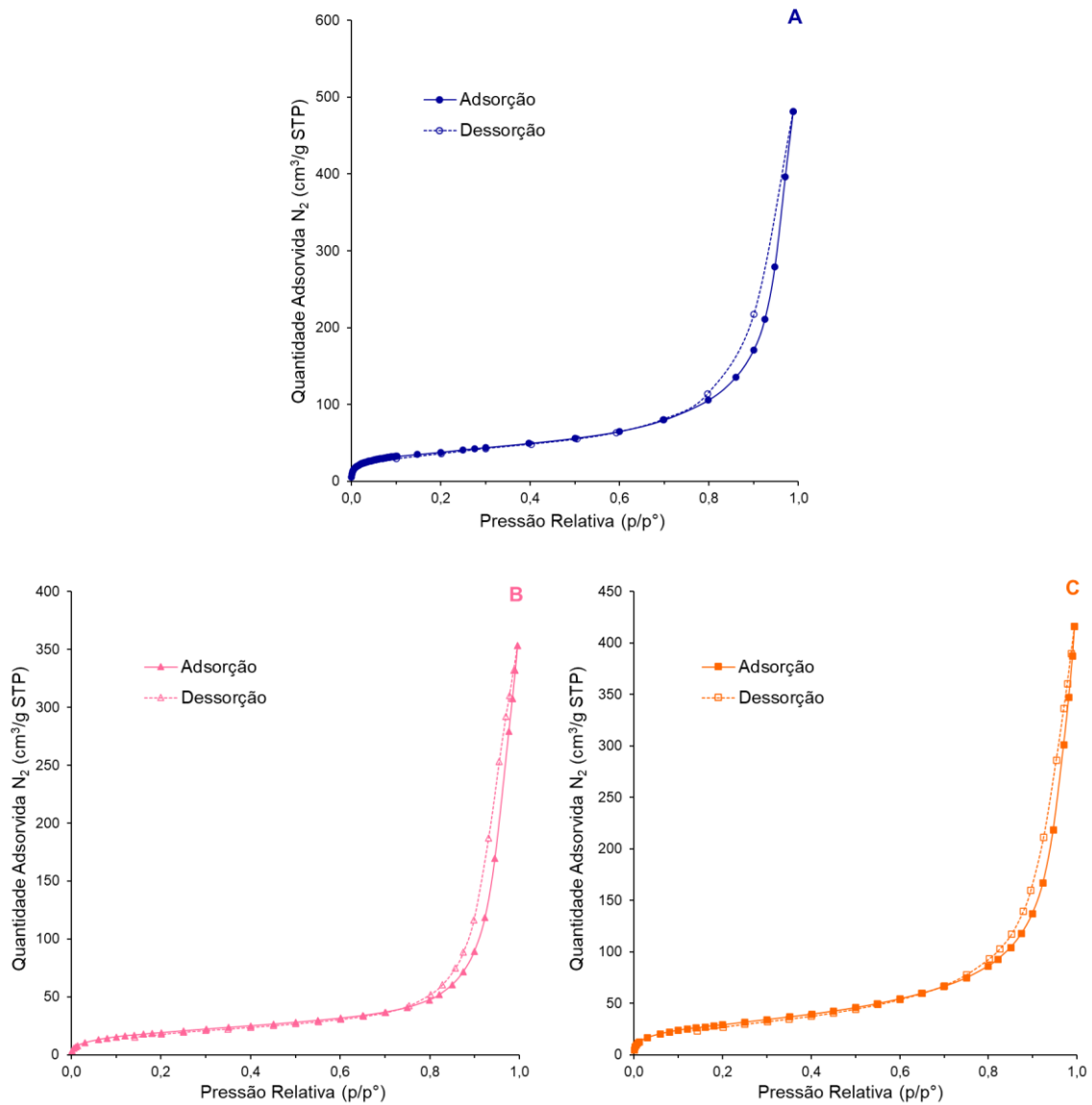


Figura 3.30. Isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ para as (A) LPMS, (B) LPMS-APTES e (C) LPMS-TESPIC.

Tabela 3.11. Parâmetros estruturais das LPMS, antes e após as suas funcionalizações.

Material	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
LPMS	138	0,75	16,36
LPMS-APTES	73	0,55	25,56
LPMS-TESPIC	109	0,64	19,99

As isotérmicas de adsorção-dessorção representadas na figura 3.30 apresentam todas um perfil semelhante do tipo IV. Estas partículas apresentam valores de área superficial muito inferiores aos obtidos para as MSNP sintetizadas e funcionalizadas devido ao seu maior tamanho. As LPMS apresentam uma área superficial de 138 m²/g e, após a superfície ter sido revestida com grupos orgânicos, a sua área diminuiu para 73 e 109 m²/g no caso das LPMS-APTES e LPMS-TESPIC, respetivamente. Como esperado, as partículas do tipo LPMS

exibem valores bastante superiores do diâmetro de poro quando comparadas com os valores das MSNPs, como resultado dos seus poros largos. Comparando estas partículas de poros largos antes e após as suas funcionalizações, também se verifica uma diminuição do volume de poro, confirmando assim a ocupação dos grupos funcionais nas cavidades internas.[107]

3.2.7. Análise Elementar

Para se quantificar a presença dos elementos C, H e N nas partículas de sílica funcionalizadas recorreu-se à análise elementar. Os resultados obtidos, em percentagem, encontram-se resumidos na tabela 3.12, assim como a quantidade de grupo funcional ligado às partículas de sílica.

Tabela 3.12. Valores obtidos através da análise elementar para as partículas de sílica funcionalizadas.

Material	C (%)	H (%)	N (%)	n _{grupo} /g (mmol)
MSNP-APTES	10,72	2,81	3,41	2,43
MSNP-TESPIC	9,85	2,14	1,52	1,08
LPMS-APTES	6,10	1,57	1,90	1,35
LPMS-TESPIC	4,53	0,99	1,00	0,72

Pelos valores obtidos confirma-se que a funcionalização dos materiais previamente sintetizados foi bem-sucedida. Os materiais funcionalizados com o grupo APTES apresentam valores superiores, sendo de 2,43 e 1,35 mmol de APTES por grama de material, para as MSNP e LPMS, respetivamente. O facto dos materiais funcionalizados com TESPIC apresentarem valores de 1,08 e 0,72 mmol de TESPIC por grama de material pode dever-se a este grupo possuir uma menor afinidade com a sílica e formar ligações entre si durante o refluxo, não coordenando de forma tão eficiente com o material.

É possível relacionar os valores obtidos por análise elementar com as áreas superficiais dos materiais e verificar que estes são concordantes. Quanto maior for o valor quantificado por análise elementar, isto é, maior quantidade de grupos orgânicos ligados à superfície do material, menor será o valor de área superficial, dado que esta se encontra revestida pelas funcionalizações. No caso das MSNP que, inicialmente, apresentavam uma área superficial de 913 m²/g, com a introdução dos grupos APTES e TESPIC, sofreram uma redução para 444 e 585 m²/g, respetivamente. Verifica-se que o valor de área superficial das MSNP-APTES é inferior ao das MSNP-TESPIC, enquanto por análise elementar se verifica exatamente o contrário, ou seja, as MSNP-APTES apresentam um valor superior às MSNP-TESPIC (2,43 e 1,08 mmol, respetivamente). Isto significa que a funcionalização com grupos APTES ocorreu em maior extensão pois como estes se encontram em maior quantidade, a área superficial

disponível é menor pela presença dos grupos funcionais. O mesmo se verifica para as LPMS que, inicialmente, exibiam um valor de 138 m²/g de área superficial e, com a inserção dos grupos APTES e TESPIC, os valores obtidos foram de 73 e 109 m²/g. Por análise elementar, as LPMS-APTES exibem um valor mais elevado do que as LPMS-TESPIC (1,35 e 0,72 mmol, respetivamente), demonstrando que a primeira funcionalização ocorreu em maior extensão do que a segunda e, por isso, apresentarem menor área superficial disponível.



4

Estudos de Adsorção de Metais Tóxicos



4.1. Estudo dos Brancos

Este estudo tem como intuito avaliar o comportamento dos iões metálicos em soluções aquosas com pH ajustado no intervalo entre 2 e 12. O objetivo é verificar se estes metais precipitam com essas novas condições e, assim, evitar confundir essa precipitação com capacidade de remoção dos materiais. Daí este estudo ser intitulado de “estudo dos brancos”, pois quando se avaliar a capacidade de remoção dos materiais, o valor de concentração inicial utilizado será o da solução com pH ajustado, e não o valor da concentração inicial sem qualquer ajuste. O procedimento realizado está descrito na secção 2.4.1. As retas de calibração para cada metal encontram-se na figura A1 (anexos).

4.1.1. Ferro

Na figura 4.1 está representado um gráfico de barras que demonstra a relação entre a quantidade de precipitação química de iões Fe^{3+} , em percentagem, e o valor de pH da solução.

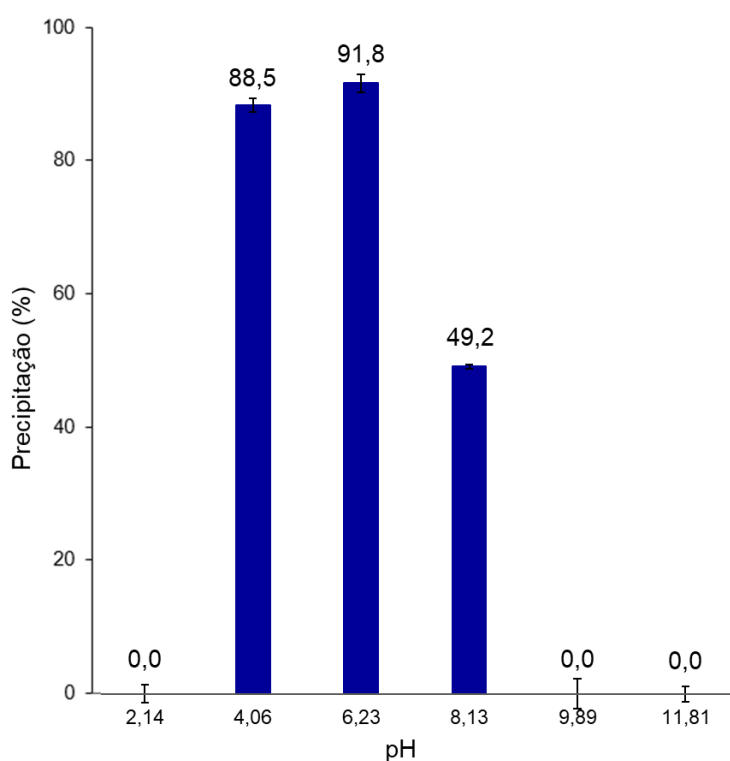


Figura 4.1. Gráfico representativo da percentagem de precipitação de iões Fe^{3+} em solução aquosa em função do pH.

Como se pode verificar, os iões de ferro apresentam valores elevados de precipitação, quando os valores de pH estão compreendidos entre 4 e 8. Deste modo, não será adequado aplicar os materiais nestas condições, dado que não será possível avaliar com rigor a sua

capacidade adsortiva, visto não ser possível verificar se a remoção dos iões ocorre por adsorção nos poros do material ou por precipitação. A valores de pH superiores a 2,2, os iões Fe^{3+} precipitam como hidróxido férrico $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, o qual é altamente insolúvel, podendo mesmo obstruir canais porosos.[114]

4.1.2. Cobre

O gráfico de barras que demonstra a relação entre a quantidade de precipitação de iões Cu^{2+} , em percentagem, e o valor de pH da solução, encontra-se na figura 4.2.

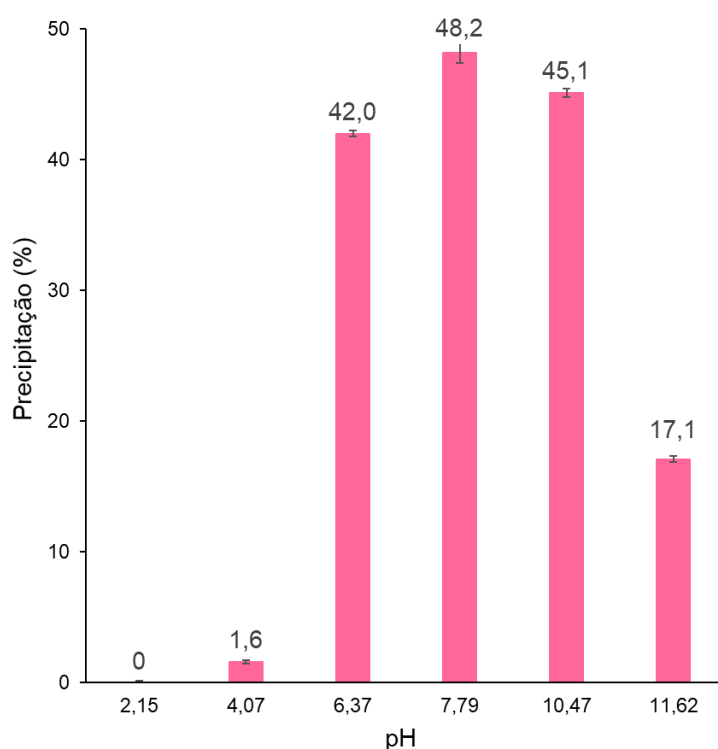


Figura 4.2. Gráfico representativo da percentagem de precipitação de iões Cu^{2+} em solução aquosa em função do pH.

Este gráfico demonstra que, quando o pH é superior a 6, os iões Cu^{2+} reagem com os iões HO^- e precipitam sob a forma $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$. [115] Assim, pode-se concluir que seria mais adequado aplicar os materiais em condições ácidas, em particular a pHs inferiores a 6.

4.1.3.Chumbo

A figura 4.3 exibe um gráfico de barras que demonstra a relação entre a quantidade de precipitação de iões Pb^{2+} , em percentagem, e o valor de pH da solução.

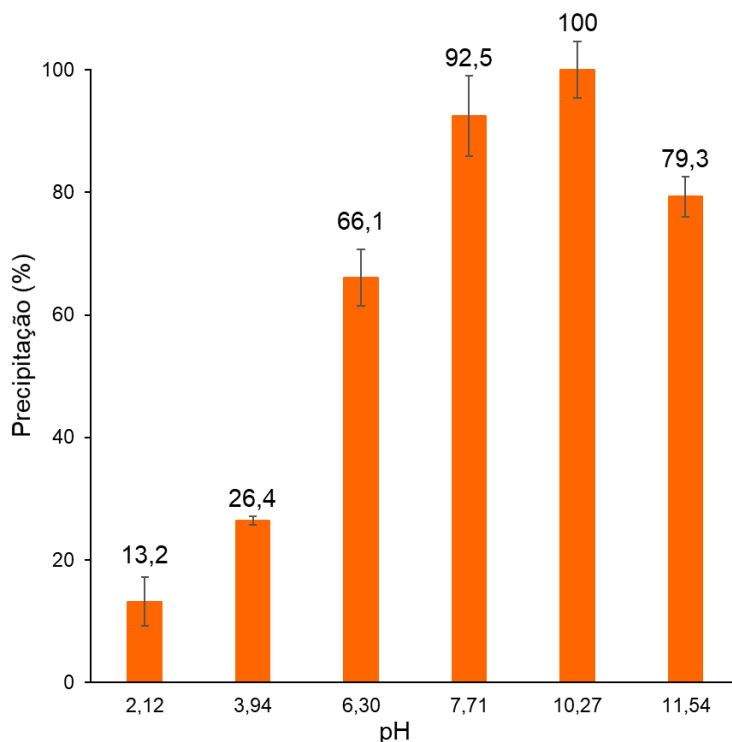


Figura 4.3. Gráfico representativo da percentagem de precipitação de iões Pb^{2+} em solução aquosa em função do pH.

Verifica-se que ocorre precipitação em todos meios estudados, podendo destacar-se os valores elevados em que a solução apresenta um pH superior a 6. Este comportamento está de acordo com a literatura, sendo que os iões Pb^{2+} reagem com os iões HO^- , precipitando sob a forma de hidróxido de chumbo(II), $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$. [116] Assim, é mais conveniente a aplicação destes materiais em meios ácidos (até pH 4), pois nos restantes meios não será possível averiguar se a diminuição da quantidade de iões ocorre por adsorção ou por precipitação.

4.1.4. Níquel

A relação entre a quantidade de precipitação de iões Ni^{2+} , em percentagem, e o pH do meio aquoso encontra-se representado no gráfico de barras da figura 4.4.

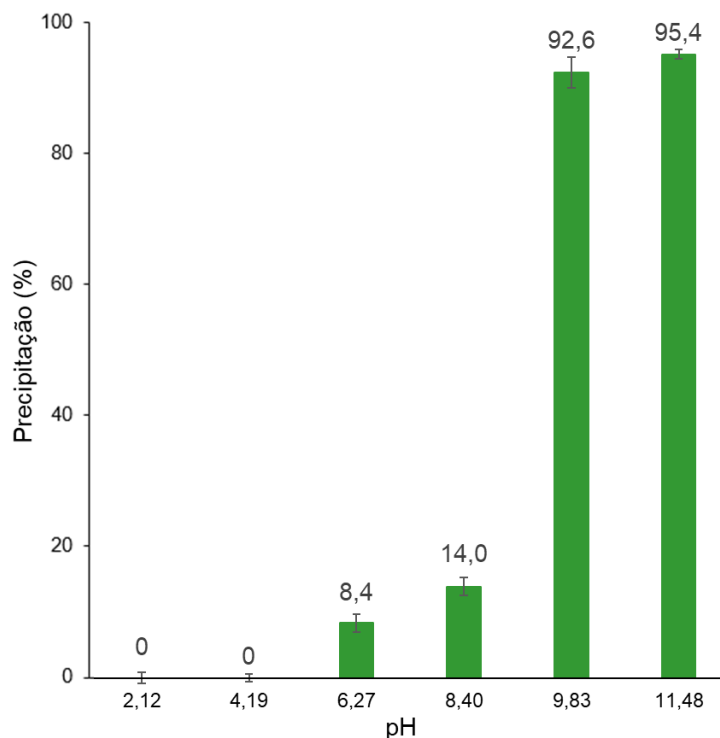


Figura 4.4. Gráfico representativo da percentagem de precipitação de iões Ni^{2+} em solução aquosa em função do pH.

Pelos resultados obtidos é possível verificar a ocorrência de uma grande extensão de precipitação em meios alcalinos e praticamente nenhuma precipitação em meios ácidos. Isto deve-se ao facto de os iões Ni^{2+} , em meios alcalinos, reagirem com os iões HO^- , precipitando sob a forma de $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$. [117] Como só ocorrem grandes valores de precipitação a pH muito elevado, será mais adequado aplicar os materiais em meios com pH entre 2 e 8.

Avaliando o comportamento dos quatro metais em solução aquosa, verifica-se que todos eles apresentam valores elevados de precipitação a determinados valores de pH. O comportamento variou consoante o metal, isto é, a formação de precipitado não ocorreu aos mesmos valores de pH nem nas mesmas proporções. Assim, para iniciar um primeiro estudo de adsorção, selecionou-se o ião metálico Ni^{2+} . Este ião mostrou ser o mais estável, exibindo elevadas quantidades de precipitado apenas a condições alcalinas elevadas (pH superior a 9). Desta forma, o ião Ni^{2+} permite a aplicação dos materiais numa gama considerável de pHs (2 – 8) sem interferência (ou quase nenhuma) do processo de precipitação química.

4.2. Adsorção de Ni^{2+}

4.2.1. Efeito do pH

Como mencionado na secção anterior, os materiais baseados em sílica mesoporosa foram aplicados em soluções aquosas de níquel, com concentrações iniciais de 1 ppm, e com valores de pH ajustados no intervalo compreendido entre 2 e 8. Na tabela 4.1 estão apresentados os valores obtidos de remoção, em percentagem, para todos os materiais aplicados. É de salientar que os valores apresentados representam os valores de percentagem de remoção dos materiais por adsorção, ou seja, após subtração dos valores obtidos para a precipitação (secção 4.1.). Para tal, seguindo a equação 3, considerou-se como concentração inicial a concentração da solução após ajuste de pH, e a concentração final corresponde à concentração da solução após ajuste de pH e aplicação do material.

Tabela 4.1. Resultados obtidos de percentagem de remoção de iões Ni^{2+} em solução aquosa, a diferentes valores de pH.

Material	pH = 2	pH = 4	pH = 6	pH = 8
PMOE-TMAPS ⁽¹⁾	$0,0 \pm 3,4$	$2,4 \pm 2,1$	$0,6 \pm 2,0$	$8,5 \pm 1,1$
PMOE-TESPIC ⁽¹⁾	$0,0 \pm 2,3$	$0,0 \pm 1,5$	$0,0 \pm 2,7$	$0,0 \pm 1,1$
MSNP	$0,0 \pm 0,9$	$0,0 \pm 1,2$	$14,1 \pm 2,4$	$76,9 \pm 1,4$
MSNP-APTES	$17,8 \pm 1,8$	$28,2 \pm 1,9$	$55,0 \pm 3,1$	$63,2 \pm 0,2$
MSNP-TESPIC	$0,0 \pm 2,5$	$0,0 \pm 2,0$	$0,0 \pm 1,7$	$34,3 \pm 1,8$
LPMS	$0,0 \pm 0,3$	$0,0 \pm 0,9$	$3,9 \pm 0,7$	$84,1 \pm 1,1$
LPMS-APTES	$0,0 \pm 0,5$	$0,0 \pm 0,3$	$0,0 \pm 1,8$	$0,0 \pm 1,3$
LPMS-TESPIC	$14,2 \pm 1,8$	$15,1 \pm 1,9$	$8,9 \pm 3,1$	$5,2 \pm 0,2$

(1) Estes valores correspondem aos resultados obtidos dos materiais aplicados antes de se proceder à sua calcinação

Os materiais PMOE-TESPIC e as LPMS-APTES não apresentaram qualquer capacidade de remoção de iões de níquel em solução. O PMOE-TESPIC apresenta valores de potencial zeta negativos em meio muito ácido (pH = 2) e valores positivos até pH 8. As LPMS-APTES exibem sempre valores positivos de potencial nos valores de pH aqui analisados (entre 2 e 8). Isto pode sugerir que, uma vez que a sua carga superficial é positiva, tem um efeito de repulsão dos iões de níquel, também carregados positivamente. O PMOE-TMAPS e as MSNP-APTES, embora apresentem uma semelhança com estes materiais, ou seja, também apresentem valores de potencial zeta positivos no intervalo de pH aqui analisados, apresentaram alguma capacidade adsortiva. Isto sugere que a adsorção dos iões de níquel não ocorre por interações eletrostáticas.

Em meios ácidos, apenas as MSNP-APTES e as LPMS-TESPIC apresentaram capacidade adsortiva (a pH 2 e 4), juntando-se a estes dois materiais, o PMOE-TMAPS a pH 4. Estes resultados sugerem que, em meios muito ácidos, existem uma elevada quantidade de iões

H⁺ em solução que competem com os iões Ni²⁺, não permitindo a sua adsorção por parte da maioria dos materiais.

As MSNP e as LPMS apresentam um perfil de potencial zeta bastante idêntico, o que se refletiu no seu comportamento na adsorção de Ni²⁺. Apesar de não ocorrer adsorção em meio ácido (pHs 2 e 4), a partir de pH 6, estes materiais passam a apresentar capacidade adsorptiva. Quando o meio se tornou alcalino (pH 8), os dois materiais apresentaram valores elevados de adsorção, destacando-se as LPMS com uma remoção de $84,1 \pm 1,1$ %, valor mais elevado alcançado entre todos os materiais estudados.

As MSNP-TESPIC só apresentaram capacidade de remoção a pH 8. As LPMS-TESPIC atuaram de forma bastante distinta dos outros materiais. Enquanto todos exibiram melhor capacidade de adsorção com o aumento do pH, estas atingiram um valor mais elevado em meio ácido (pH 4), valor a que exibe um potencial zeta positivo.

Destacam-se ainda as MSNP-APTES que, embora apresentem valores de potencial zeta positivos no intervalo utilizado para realizar este estudo, exibiram valores consideráveis de remoção em todos os meios analisados, com um valor máximo a pH 8 ($63,2 \pm 0,2$ %).

Deste modo, pode concluir-se que os materiais apresentam uma maior capacidade adsorptiva em meio alcalino (pH 8), sendo este o valor utilizado nos estudos seguintes.

Dado que, posteriormente, os PMOs foram calcinados, estes foram novamente aplicados em estudos de adsorção de Ni²⁺, nas mesmas condições, para verificar se a capacidade de remoção sofria alguma alteração. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2. Resultados obtidos de percentagem de remoção de iões Ni²⁺ em solução aquosa, a pH 8, dos PMOs calcinados.

Material	Eficiência de Remoção (%) (pH =8)
PMOE-TMAPS	$2,3 \pm 1,4$
PMOE-TESPIC	$6,9 \pm 0,5$
PMOB-TMAPS	$4,6 \pm 1,1$
PMOB-TESPIC	$11,5 \pm 1,8$

Recorreu-se à calcinação por se assumir que o agente tensioativo não teria sido removido por completo pelo método de extração efetuado inicialmente. Assim, seria esperado que, após calcinação, os materiais apresentassem uma maior capacidade de remoção por terem os poros mais disponíveis. No caso do PMOE-TMAPS isto não se verificou, uma vez que a sua eficiência de remoção diminuiu, de $8,5 \pm 1,1$ % para $2,3 \pm 1,4$ %. Já o PMOE-TESPIC melhorou a sua capacidade de remoção, não apresentando qualquer percentagem antes de ser calcinado, e exibindo agora $6,9 \pm 0,5$ %. Os materiais com grupos benzeno nas suas paredes, embora eficientes, apresentaram valores inferiores ao expectável.

É possível concluir que as LPMS e as MSNP, sem grupos funcionais presentes nas suas superfícies, mostraram-se como os materiais mais eficientes para remoção de iões Ni^{2+} de soluções aquosas, exibindo valores de $84,1 \pm 1,1 \%$ e $76,9 \pm 1,4 \%$, respetivamente. Estes valores ganham especial relevo visto serem relativos apenas à capacidade de remoção dos materiais adsorventes.

4.2.2. Efeito da dosagem de adsorvente

Uma vez que as LPMS foram as partículas que tiveram um melhor desempenho no estudo inicial, foram as seleccionadas para avaliar o efeito da dosagem de adsorvente na remoção de Ni^{2+} . Este estudo foi realizado com massas de 5, 10 e 20 mg, com uma solução inicial de 1 ppm, um tempo de contacto de 2 horas e pH ajustado a 8. Os valores obtidos encontram-se na figura 4.5. De realçar que, tal como no estudo anterior, os valores apresentados são relativos à capacidade adsorptiva após subtração da percentagem de precipitação do ião metálico, para este pH. Utilizou-se a equação 3, em que a concentração inicial se refere à concentração obtida após ajuste de pH da solução inicial e considera-se como concentração final a concentração após aplicação do material.

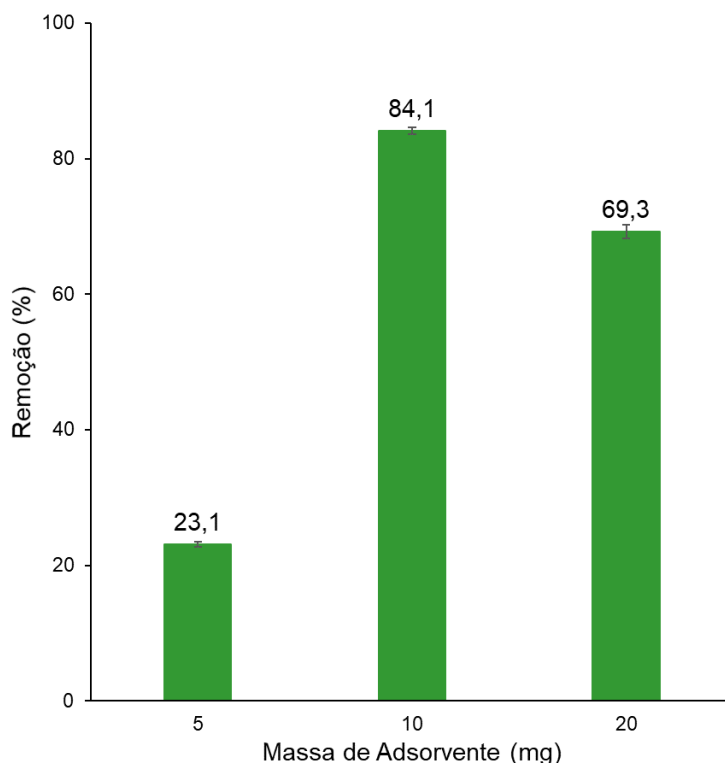


Figura 4.5. Gráfico de barras que relaciona a percentagem de remoção de iões Ni^{2+} com a dosagem de LPMS, a pH 8.

Por observação do gráfico verifica-se que 5 mg de adsorvente não é o suficiente para se obter uma remoção eficiente. No entanto, 20 mg corresponde a uma quantidade excessiva,

verificando-se inclusive uma descida da capacidade de adsorção tendo ocorrido, provavelmente, uma saturação da solução, dificultando a difusão dos iões Ni^{2+} . Assim, conclui-se que a dose ideal é de 10 mg de adsorvente para 10 mL de solução.

Antes da calcinação dos PMOs, estes ainda foram aplicados na adsorção de iões de Ni^{2+} , variando a dosagem de adsorvente utilizada e o tempo de contacto, na tentativa de obter melhores resultados. Utilizou-se uma massa de 20 mg e um tempo de contacto de 24 horas. No entanto, não se verificou qualquer alteração, os materiais continuaram a não apresentar capacidade adsortiva.

4.3. Estudo de Adsorção de outros metais

Os materiais que exibiram maior capacidade adsortiva foram aplicados em soluções de outros metais, nomeadamente de Fe^{3+} e Cu^{2+} . Não se aplicou os materiais em soluções de Pb^{2+} uma vez que o equipamento utilizado (AAS) apresentou reduzida sensibilidade à deteção deste ião com valores de absorvância baixos.

Para realizar este estudo, as concentrações iniciais mantiveram-se iguais às dos estudos anteriores (1 ppm), a massa de adsorvente foi de 10 mg, o volume de solução utilizado foi 10 mL, diferindo apenas os valores de pH utilizados.

No caso da solução de Fe^{3+} , o pH foi ajustado para 10. As hipóteses seriam aplicar os materiais nos valores em que não ocorria precipitação (2, 10 e 12). Não se seleccionou o meio ácido pois seria aquele em que os materiais (MSNP e LPMS) apresentariam valores de potencial zeta positivos, podendo ocorrer repulsão dos iões carregados positivamente. Entre os dois valores de meio alcalino optou-se pelo valor mais baixo (10) pois não haveria necessidade de sujeitar os materiais a condições mais extremas, na tentativa de evitar uma eventual degradação.

Para o estudo com iões Cu^{2+} seria ideal aplicar os materiais em meio ácido (pH 2 ou 4), dado que foram aqueles que apresentaram nenhuma ou pouca quantidade de precipitado no estudo dos brancos. Dado que a diferença entre estes dois valores ($0,0 \pm 0,3 \%$ e $1,6 \pm 0,3 \%$) é pouco significativa, optou-se por fazer o estudo a pH 4 pois, novamente, os materiais apresentam uma carga superficial negativa, o que não se verifica quando o meio é ainda mais ácido (pH 2).

Os resultados obtidos encontram-se na figura 4.6. Os valores apresentados representam apenas a capacidade de remoção dos materiais. Seguindo a equação 3, considerou-se como concentração inicial a concentração da solução após ajuste de pH, e a concentração final corresponde à concentração da solução após ajuste de pH e aplicação do material.

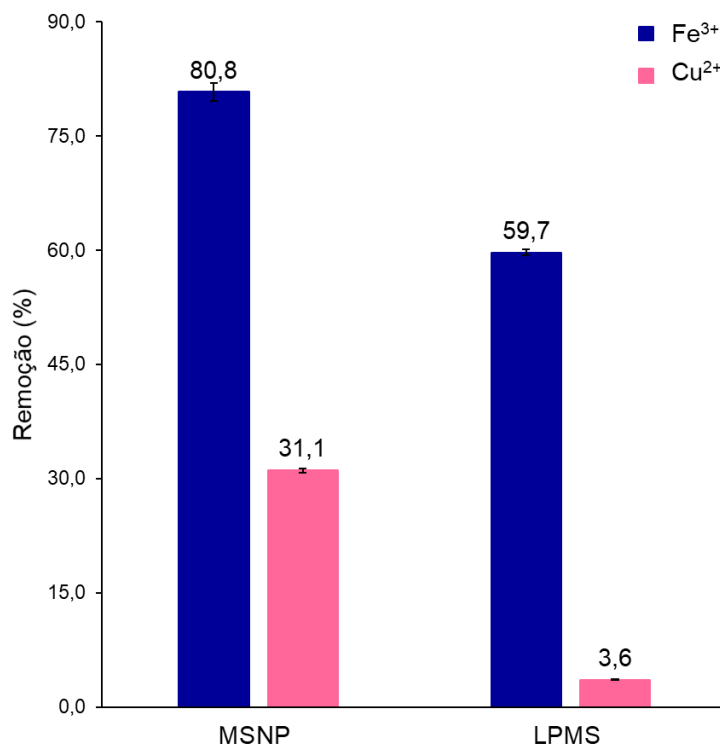


Figura 4.6. Gráfico de barras que relaciona a percentagem de remoção de íões Fe³⁺ (azul) e Cu²⁺ (rosa) com os adsorventes utilizados, a pH 10 e pH 4, respetivamente.

Por observação do gráfico de barras apresentado, é possível averiguar que os materiais apresentaram eficiências de remoção mais elevadas para íões ferro comparativamente aos íões cobre. No caso da remoção de íões Fe³⁺, as MSNP removeram $80,8 \pm 2,5$ % e as LPMS $59,7 \pm 0,7$ %, enquanto para íões Cu²⁺ a remoção foi de $31,1 \pm 0,36$ % e de apenas $3,6 \pm 0,1$ %, respetivamente. Isto pode dever-se ao facto de o meio alcalino ser mais favorável à adsorção por parte destes materiais, uma vez que apresentam potenciais zeta negativos próximos (MSNP) ou mesmo inferiores (LPMS) a -30 mV, o que demonstra uma maior estabilidade das partículas em suspensão e maior número de cargas negativas nas suas superfícies, atraindo de forma mais eficiente os íões metálicos carregados positivamente. A diferença observada na remoção dos dois íões poderá estar relacionada com as diferentes cargas de cada íão (trivalente ou divalente).

Relembrando os valores obtidos de áreas superficiais pelo método BET, verifica-se que as MSNPs apresentam valores muito superiores às LPMSs, 913 e 138 m²/g, respetivamente. Por outro lado, como esperado, as LPMSs apresentam valores de diâmetro de poro muito superiores às MSNPs, 16,36 e 5,96 nm. E, dado que as MSNP apresentaram maior eficiência de remoção para estes íões metálicos (Fe³⁺ e Cu²⁺) em comparação com as LPMSs, é sugerido que o processo de adsorção ocorra mais à superfície do que no interior dos poros.



Estudos de Adsorção de Corantes Orgânicos



5.1. Adsorção de Azul de Metileno

Para se realizar estes estudos seguiu-se o procedimento descrito na secção 2.5. Assim, aplicaram-se 50 mg de adsorvente em 70 mL de uma solução com concentração inicial de 5 mg/L. Todos os estudos seguiram o mesmo procedimento em que as alíquotas (3 mL) foram retiradas nos mesmos tempos de reação, até aos 180 minutos, e imediatamente analisadas.

Uma vez que as LPMS foram o material que exibiu melhor capacidade adsortiva, estes estudos iniciaram-se por este material. A figura 5.1 exibe as alterações em todos os espectros de absorção de UV-Vis, antes (MB inicial) e após aplicação das LPMS, obtidos durante a reação.

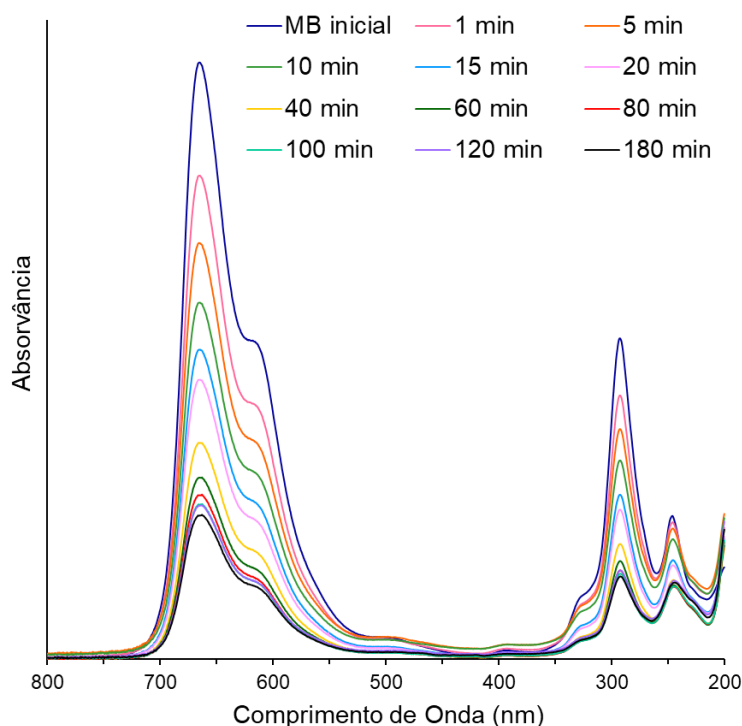


Figura 5.1. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MB pelas LPMS.

Como se pode observar na figura 5.1, verifica-se que o MB apresenta três bandas principais no UV-Vis, localizadas a 663, 293 e 246 nm. A curva que exibe absorvância mais elevada, a azul-escuro, representa o espectro de uma solução aquosa de MB inicial, e as outras curvas correspondem aos espectros de UV-Vis observados ao longo da reação, ao fim dos intervalos de tempo devidamente assinalados. Com o decorrer da reação, a concentração de MB foi diminuindo gradualmente. Isto indica que as LPMS adsorveram uma grande quantidade de corante orgânico presente em solução.

A figura 5.2 apresenta a evolução da reação relacionando a capacidade de remoção (%) com o tempo, de modo a avaliar o seu comportamento em função do tempo. Este gráfico foi construído a partir dos valores de absorvância medidos na banda mais intensa (663 nm),

transformados em concentrações através de uma reta de calibração e, finalmente, convertidos em percentagem pela equação 3.

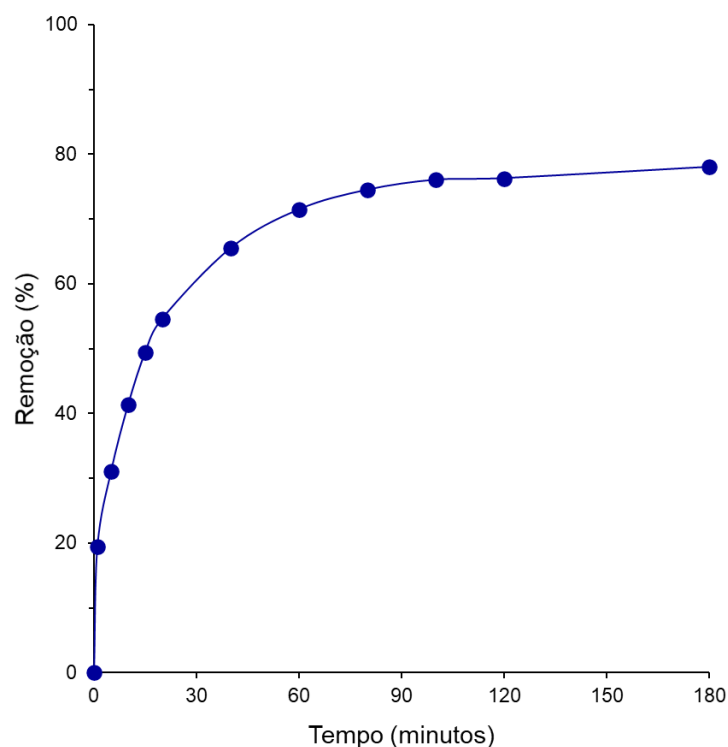


Figura 5.2. Evolução da reação de adsorção de MB pelas LPMS.

Verifica-se que o processo de adsorção pode ser dividido em duas fases. A primeira fase corresponde aos primeiros 60 minutos, em que a adsorção é muito rápida devido à desocupação total dos poros e pela elevada concentração de solução corante. A segunda fase corresponde ao equilíbrio de adsorção alcançado. Foi possível atingir um valor máximo de adsorção ao fim de 180 minutos de reação, removendo 78,0% de MB presente em solução. O facto de o corante ser catiónico e as LPMS apresentarem valores de potencial zeta negativos no valor de pH em questão sugere que o mecanismo de adsorção ocorra por interações eletrostáticas.

A figura 5.3. demonstra a cor da solução inicial (antes de aplicar as LPMS), à esquerda, e a cor da solução ao fim de 180 minutos de reação com o material em estudo, à direita. Esta alteração de cor, passando de um tom forte para um tom mais claro, indica que uma quantidade considerável de corante deixou de estar presente em solução e passou a estar adsorvido nos poros do adsorvente.



Figura 5.3. Alteração da cor da solução corante de MB após aplicação das LPMS.

Estes estudos foram realizados, nas mesmas condições, para todos os materiais e os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5.1 e nas figuras 5.4. e 5.5. para os PMOs e para as partículas esféricas, respetivamente.

Tabela 5.1. Resultados obtidos de maior eficiência de remoção, e respetivo tempo de reação, para a remoção por adsorção de MB utilizando os materiais preparados.

Material	Tempo de adsorção (min)	Eficiência de Remoção (%)
PMOE-TMAPS ^(a)	360	0,3
PMOE-TMAPS ^(b)	120	64,4
PMOB-TMAPS ^(a)	100	5,1
PMOB-TMAPS ^(b)	240	89,9
PMOE-TESPIC ^(b)	60	36,9
PMOB-TESPIC ^(b)	180	42,3
MSNP	180	96,8
MSNP-APTES	240	7,4
MSNP-TESPIC	240	87,7
LPMS	180	78,0
LPMS-APTES	420	1,7
LPMS-TESPIC	180	25,3

(a) antes do processo de calcinação; (b) após processo de calcinação

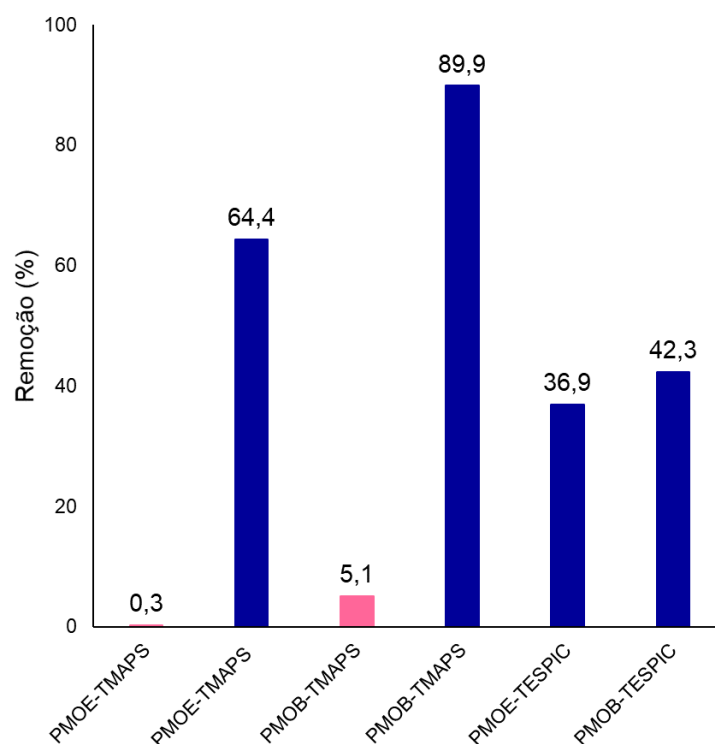


Figura 5.4. Resultados obtidos para remoção de MB após aplicação dos PMOs, antes (rosa) e após (azul) a calcinação.

Por análise dos resultados obtidos é possível verificar que a calcinação dos materiais foi o processo mais eficiente para remoção do agente tensioativo em comparação com o processo de extração sob refluxo, permitindo que os poros ficassem disponíveis para adsorver poluentes presentes em solução aquosa. Os materiais com grupo TMAPS nos seus poros apresentaram maior afinidade para remoção do corante em estudo, exibindo eficiências de remoção de 64,4% (PMOE-TMAPS) e 89,9% (PMOB-TMAPS), após tempos de contacto consideravelmente reduzidos, 120 e 240 minutos, respetivamente.

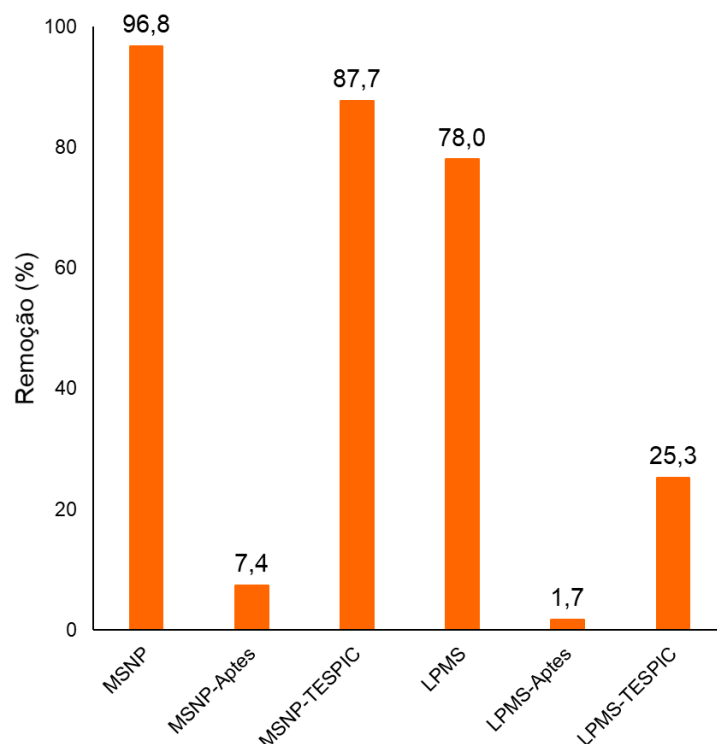


Figura 5.5. Resultados obtidos para remoção de MB após aplicação das partículas de sílica esféricas.

Os resultados obtidos demonstram que as partículas de sílica esféricas são materiais adsorventes extremamente eficientes na remoção de MB de solução aquosa. A funcionalização com grupos APTES não foi benéfica para o desempenho das partículas, uma vez que não se obteve bons resultados em nenhum dos materiais funcionalizados com este grupo. Tal poderá dever-se ao facto das partículas revestidas com grupos APTES possuírem elevada carga superficial positiva, o que não permite que ocorram interações eletrostáticas com o corante catiónico. Como o grupo TESPIC apresenta carga negativa em água, já permite que ocorram essas interações, obtendo melhores resultados para as partículas funcionalizadas com este grupo, principalmente as MSNP-TESPIC que apresentaram uma remoção superior a 87%.

Destaca-se o excelente desempenho das MSNP sintetizadas que removeram quase na totalidade o corante MB, com uma eficiência de remoção de 96,8% em apenas 180 minutos. Os espectros de absorção de UV-Vis e a relação entre a eficiência de remoção com o tempo, das MSNP, encontram-se na figura 5.6. Verifica-se que em apenas 1 minuto de tempo de contacto, as MSNP adsorveram mais de 50% do corante MB presente em solução. Tal como no estudo das LPMS, o gráfico presente na figura 5.5.(B) foi construído a partir dos valores de absorvância medidos a 663 nm, convertidos em concentração através de uma reta de calibração e, finalmente, em percentagem pela equação 3.

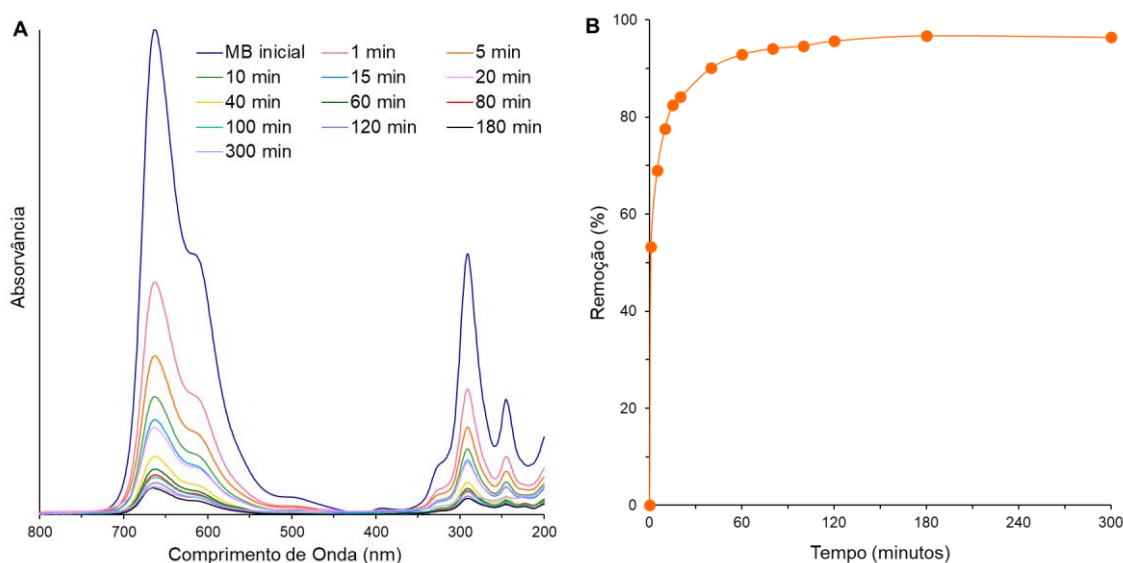


Figura 5.6. Espectros de absorção de UV-Vis (A) e evolução da reação (B) de adsorção do MB pelas MSNP.

Tal como no estudo das LPMS, pode-se verificar que o processo de adsorção se divide em duas fases. A primeira fase corresponde aos primeiros 60 minutos, em que a adsorção é extremamente rápida devido à total disponibilidade dos poros e pela elevada concentração de solução corante. A segunda fase corresponde ao equilíbrio de adsorção alcançado. Foi possível atingir um valor máximo de adsorção ao fim de 180 minutos de reação, removendo 96,8% de MB presente em solução. O facto de as MSNP apresentarem valores de potencial zeta negativos e estarem a adsorver um corante catiónico sugere que o mecanismo de adsorção ocorra por interações eletrostáticas.

5.1.1. Estudo da dosagem de adsorvente

Com base nos resultados obtidos para adsorção de MB selecionaram-se três materiais para estudar o efeito da variação da dosagem de adsorvente. Assim, os materiais selecionados foram MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS calcinado. Deste modo, é possível estudar o comportamento de três tipos de materiais diferentes: nanopartículas de sílica mesoporosas (MSNP), partículas de sílica de poros largos (LPMS) e um PMO (PMOB-TMAPS). A massa de adsorvente utilizado duplicou comparativamente ao estudo anterior, mantendo-se as restantes condições (concentração inicial da solução corante e volume de solução corante utilizado).

Os espectros de absorção de UV-Vis das MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS encontram-se nos Anexos (Figuras A4, A5 e A6, respetivamente). Tal como nos estudos anteriores, os gráficos presentes na figura 5.7(A) foram construídos a partir dos valores de absorvância medidos a 663 nm, convertidos em concentração através de retas de calibração e, finalmente, em percentagem pela equação 3.

Os gráficos representativos da evolução das reações (A) e o gráfico de barras com as eficiências de remoção máximas obtidas (B) estão apresentados na figura 5.7.

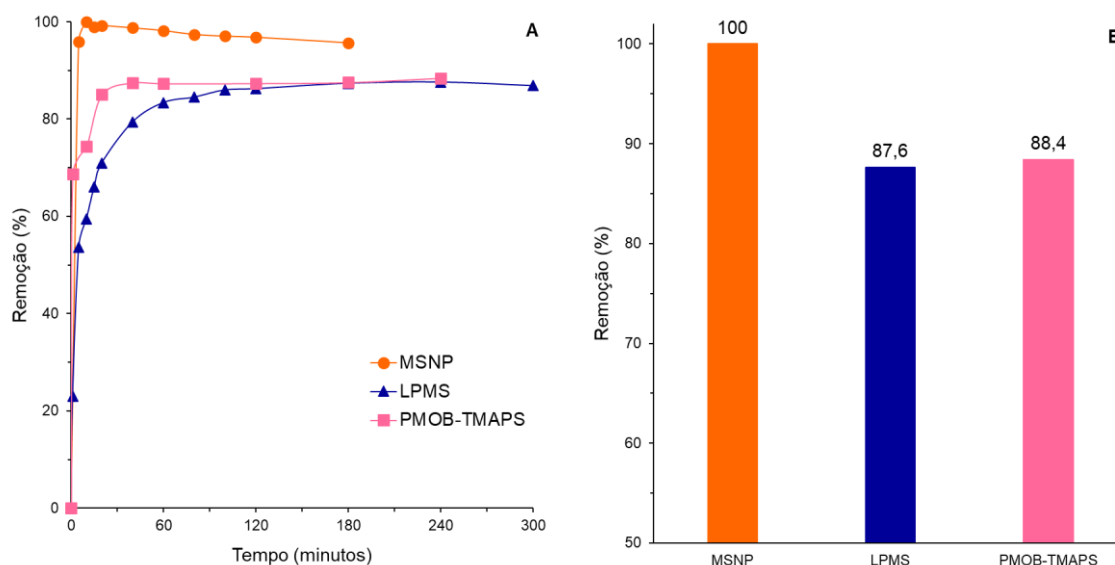


Figura 5.7. Evolução das reações (A) e valores máximos de remoção (%) obtidos para adsorção de MB pelos materiais MSNP (laranja), LPMS (azul) e PMOB-TMAPS (rosa) (B).



Figura 5.8. Alíquota resultante da adsorção de MB pelo PMOB-TMAPS ao fim de 240 minutos.

Os gráficos apresentados na figura 5.7 são ilustrativos do comportamento destes materiais na adsorção do corante MB. As LPMS tinham atingido um valor máximo de remoção de 78,0% ao fim de 180 minutos e, utilizando o dobro da massa de adsorvente, atingiram, para esse mesmo tempo, 87,4%. Em 240 minutos alcançaram o valor máximo de 87,6%, diferença pouco significativa para o tempo decorrido. O PMOB-TMAPS viu a sua eficiência ligeiramente reduzida com o aumento da massa, passando de 89,9% para 88,4%. Esta diferença não é significativa, porém indica que 50 mg de material adsorvente serão suficientes para atingir valores de remoção elevados. A figura 5.8. demonstra a alíquota resultante da adsorção de MB pelo PMOB-TMAPS, após centrifugação, ao fim de 240 minutos, demonstrando que a solução já está próxima do incolor e o sólido, inicialmente amarelo,

encontra-se depositado no fundo do *ependorf* com uma coloração azul-turquesa resultante da adsorção de MB.

As MSNP demonstraram um excelente desempenho nas novas condições utilizadas, exibindo remoção total (100%) de corante MB ao fim de apenas 10 minutos. Após os 20 minutos de reação é possível observar-se uma diminuição da eficiência de remoção, o que sugere que o material tenha começado a libertar algum corante anteriormente adsorvido para a solução. A figura 5.9. demonstra a alteração da cor da solução inicial (solução corante) e da solução ao fim de 10 minutos (após aplicação do material). A solução inicial exibe cor azul intensa e, ao fim de 10 minutos de reação, a solução já se encontra totalmente incolor, demonstrando a total remoção de corante presente em solução através da adsorção.

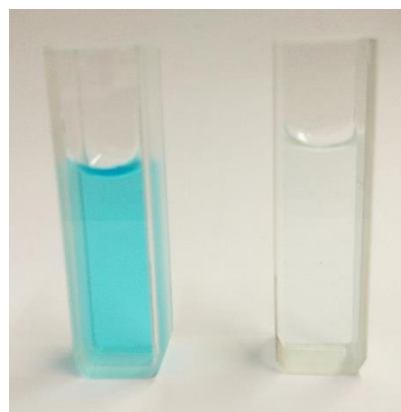


Figura 5.9. Alteração da cor da solução MB antes e após aplicação das MSNP.

5.1.2. Estudos de Dessorção e Reciclagem

A nível de sustentabilidade, um dos aspetos mais importantes em aplicações práticas dos processos de adsorção é a possibilidade de os adsorventes serem recuperados e reutilizados. Assim, selecionaram-se as LPMS como adsorvente para avaliar qual o solvente mais adequado para o processo de dessorção, ou seja, o solvente mais eficiente a remover o corante adsorvido nos seus poros, de modo que permitisse efetuar novos ciclos de adsorção.

Os solventes utilizados foram etanol [118], água [74], solução aquosa de NaOH (0,046 M) [119] e acetonitrilo [22]. O procedimento foi efetuado de acordo com o descrito na secção 2.5.4.

A solução aquosa de NaOH foi descartada durante o processo de dessorção, pois o material deteriorou-se durante este processo. Na figura 5.10. encontra-se o material (A) antes do processo de dessorção e (B) a solução resultante deste processo, que adquiriu uma cor lilás.

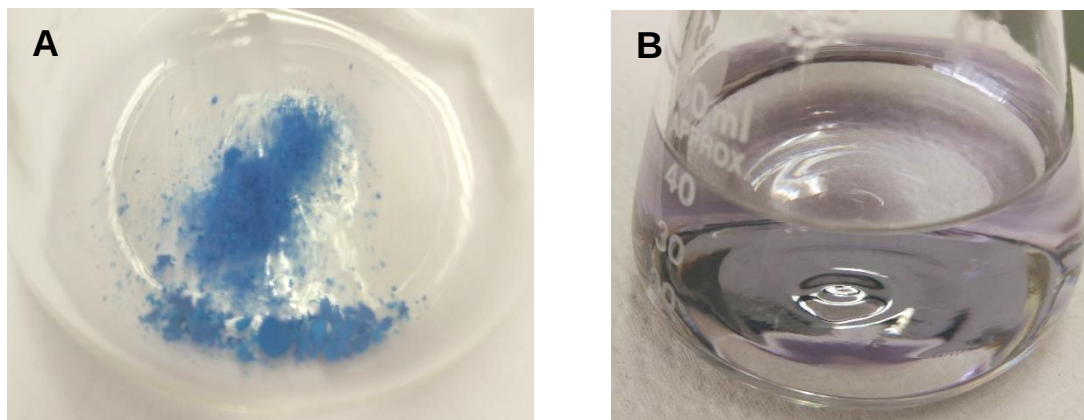


Figura 5.10. LPMS antes (A) e após (B) do processo de dessorção com solução aquosa de NaOH.

Os resultados obtidos para os segundos ciclos de adsorção das LPMS utilizando os diferentes solventes como meio de dessorção encontram-se na figura 5.11.

Verifica-se que o etanol e a água desionizada não foram totalmente eficientes na remoção de MB dos poros das LPMS, dado que quando aplicadas num segundo ciclo de adsorção viram a sua eficiência reduzida de 87,6% para 52,2% e 59,5%, respetivamente. No entanto, o acetonitrilo mostrou-se bastante eficiente pois, num segundo ciclo de adsorção, as LPMS exibiram uma eficiência de remoção semelhante, até ligeiramente superior, à demonstrada no seu primeiro ciclo de adsorção. Deste modo, o acetonitrilo foi o solvente selecionado como agente de extração durante os processos de dessorção.

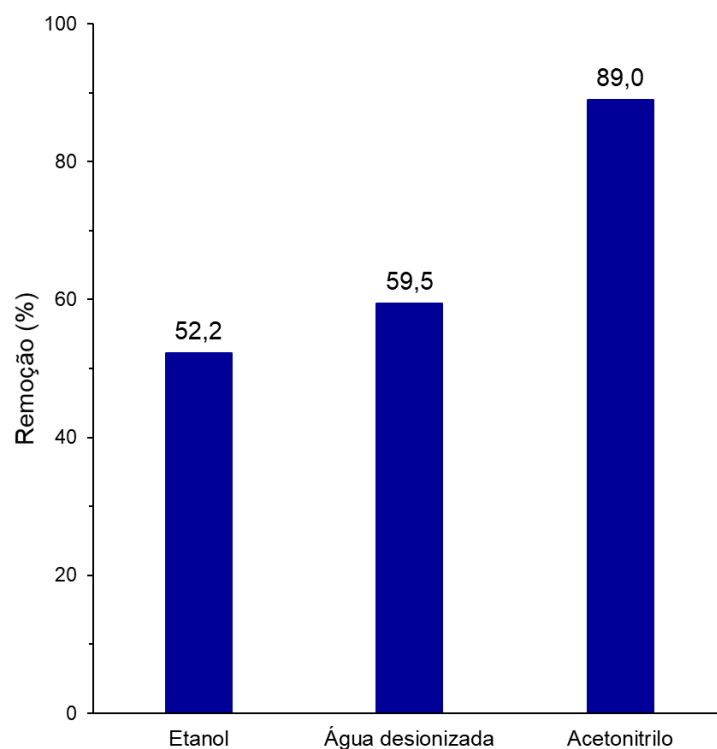


Figura 5.11. Eficiências de remoção (%) dos segundos ciclos de adsorção das LPMS após processo de dessorção com diferentes solventes.

Assim, os materiais utilizados no estudo anterior, ou seja, os materiais testados no efeito da dosagem de adsorvente, foram aplicados no processo de dessorção e adsorção durante 3 ciclos. Neste estudo, para se avaliar o comportamento dos materiais, as alíquotas foram retiradas em intervalos de 30 minutos.

Nas figuras 5.12 a 5.14 estão representados esquemas com fotografias reais dos materiais (MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS, respetivamente) aplicados antes e após cada ciclo de adsorção e dessorção de MB.

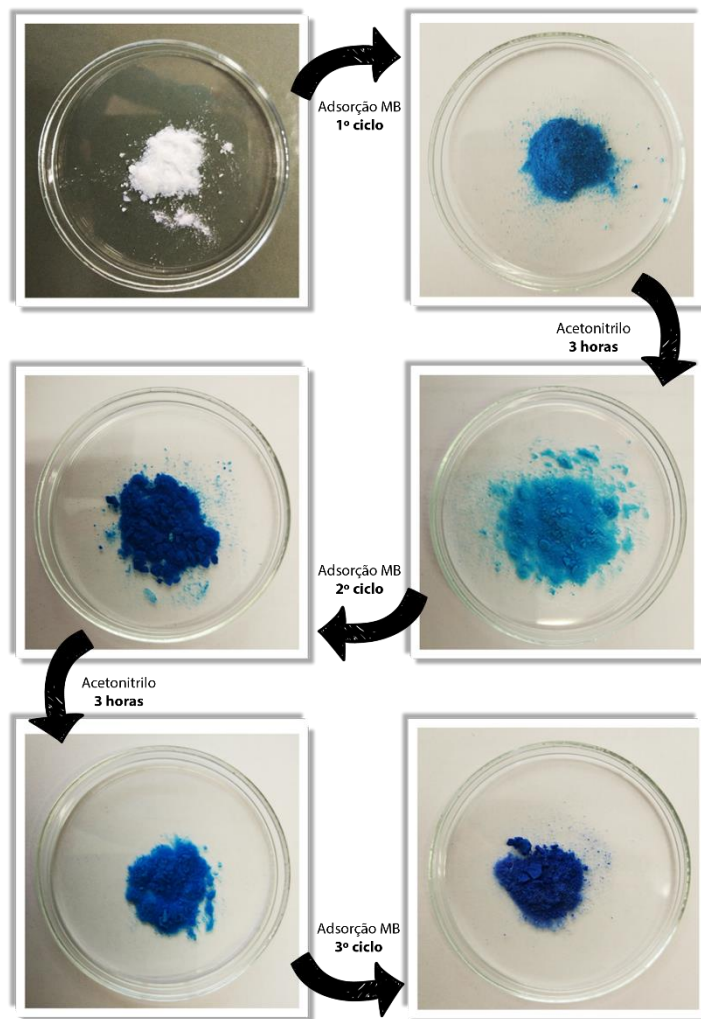


Figura 5.12. Esquema representativo dos materiais resultantes dos ciclos de adsorção e dessorção de MB pelas MSNP.

Como se pode verificar, as MSNPs inicialmente apresentam uma coloração branca, característica de materiais de sílica. Após o primeiro ciclo de adsorção de MB, em que alcançaram uma eficiência máxima de 100 % ao fim de apenas 10 minutos, estas adquiriram uma cor azul proveniente do corante. Posteriormente, este material ficou em agitação com acetonitrilo durante 3 horas. Por observação da terceira fotografia presente no esquema, verifica-se que o tom de azul clareou, o que sugere a ocorrência do processo de dessorção do MB. Deste modo, aplicou-se novamente o material, após secagem, num novo ciclo de adsorção de MB. O material reutilizado exibiu uma capacidade

de remoção de 94,4 % em 90 minutos, apresentando no final um tom azul muito escuro. Após novo ciclo de dessorção com acetonitrilo, o material resultante exibe-se como mais claro, indicando a remoção do corante do adsorvente. Este foi mais uma vez aplicado num novo ciclo de adsorção de MB, sendo ainda capaz de remover 97,0 % de corante em 30 minutos, sendo possível verificar que o material resultante ficou novamente mais escuro.

Relativamente ao estudo das LPMSs, estas exibem também, inicialmente, uma cor branca, característica de materiais de sílica. Depois de serem aplicadas num primeiro ciclo de adsorção de MB, adquiriram uma coloração azul e alcançaram uma capacidade adsortiva de 87,6 % em 240 minutos. Após estarem em constante agitação com acetoneitrilo durante 3 horas, o material apresenta um tom de azul muito claro, indicando a ocorrência do processo. O material foi então aplicado novamente no estudo de adsorção de MB e apresentou uma eficiência de remoção de 89,0 % em 180 minutos. Este ligeiro aumento da capacidade adsortiva pode sugerir que o

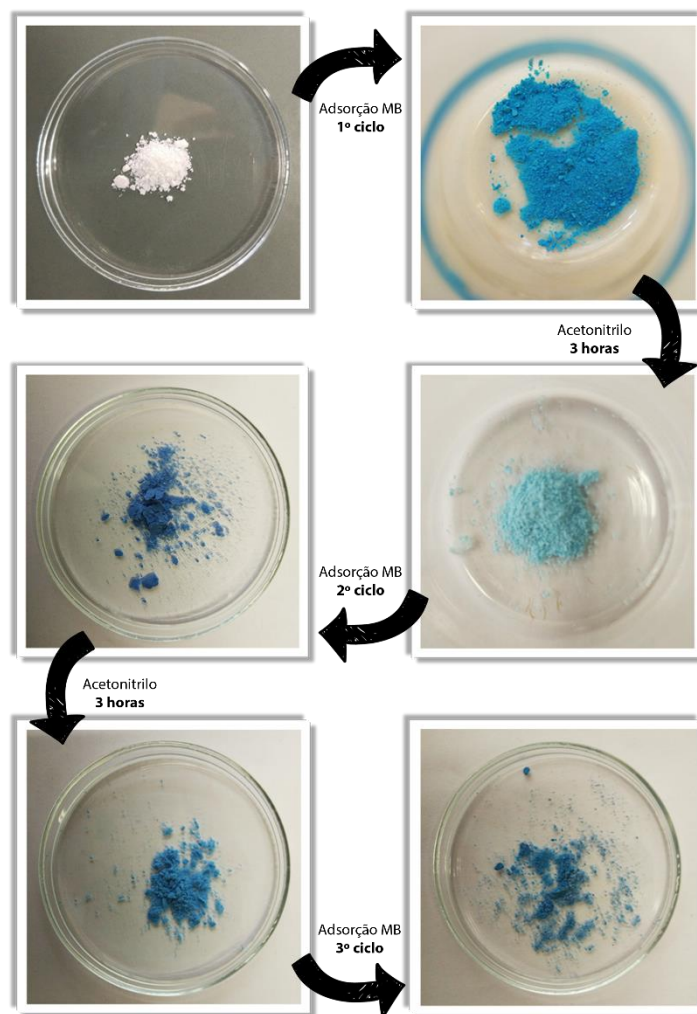


Figura 5.13. Esquema representativo dos materiais resultantes dos ciclos de adsorção e dessorção de MB pelas LPMS.

solvente utilizado tenha possibilitado a ativação de novos locais de adsorção no material. Um novo ciclo de dessorção foi efetuado, nas mesmas condições, e o material obtido apresentou um tom de azul mais claro do que aquele após o 2º ciclo. Aplicou-se, novamente, o material num ciclo de adsorção de MB, o qual sofreu uma redução na sua eficiência máxima, alcançando o valor de 69,7% em 120 minutos.

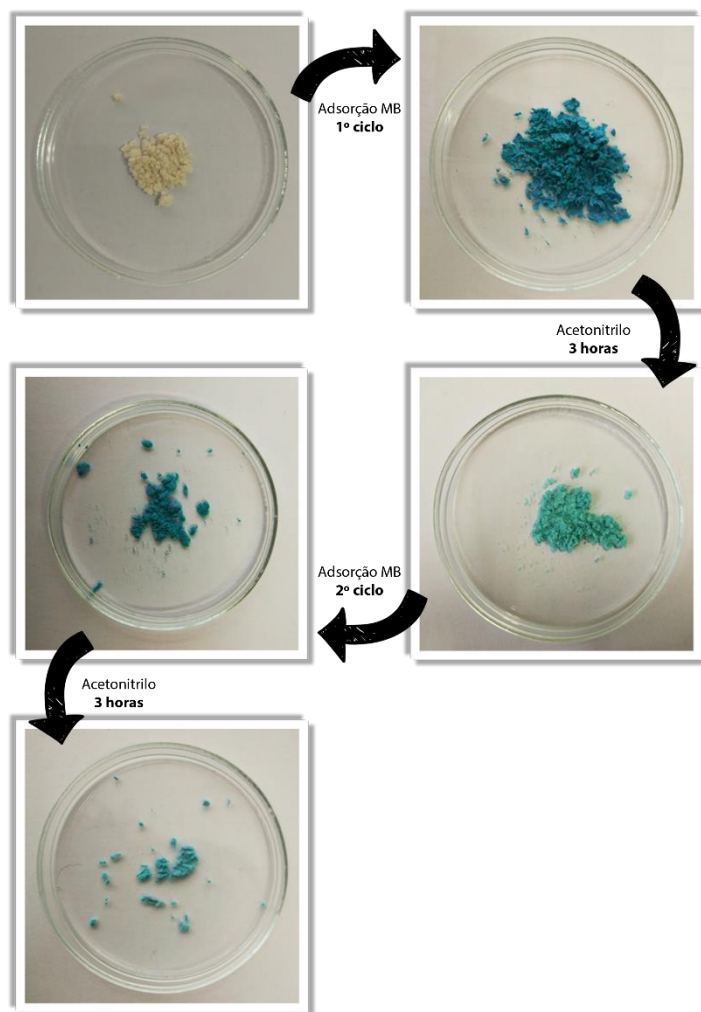


Figura 5.14. Esquema representativo dos materiais resultantes dos ciclos de adsorção e dessorção de MB pelo PMOB-TMAPS.

O material PMOB-TMAPS que, inicialmente se apresentava como branco, adquiriu uma coloração amarela após o processo de calcinação. Começou-se por aplicar este material num 1º ciclo de adsorção de MB, tendo conseguido remover 88,4 % de corante presente em solução. Após este estudo, o material exibe-se como azul-turquesa, demonstrando que o corante se encontra adsorvido no material. Posteriormente, este foi sujeito ao ciclo de dessorção com acetonitrilo, exibindo um tom mais claro que sugere a remoção do corante da estrutura do adsorvente. O material foi

aplicado num 2º e 3º ciclos de adsorção, sendo capaz de remover por adsorção 83,3 e 83,9 % de MB em 90 e 120 minutos, respetivamente. Não foi possível obter fotografia do material após o 3º ciclo, pois a quantidade de material foi sofrendo reduções significativas ao longo dos vários processos de adsorção-dessorção.

Os resultados obtidos nos estudos de reciclagem estão sumariados na figura 5.15 e na tabela 5.2.

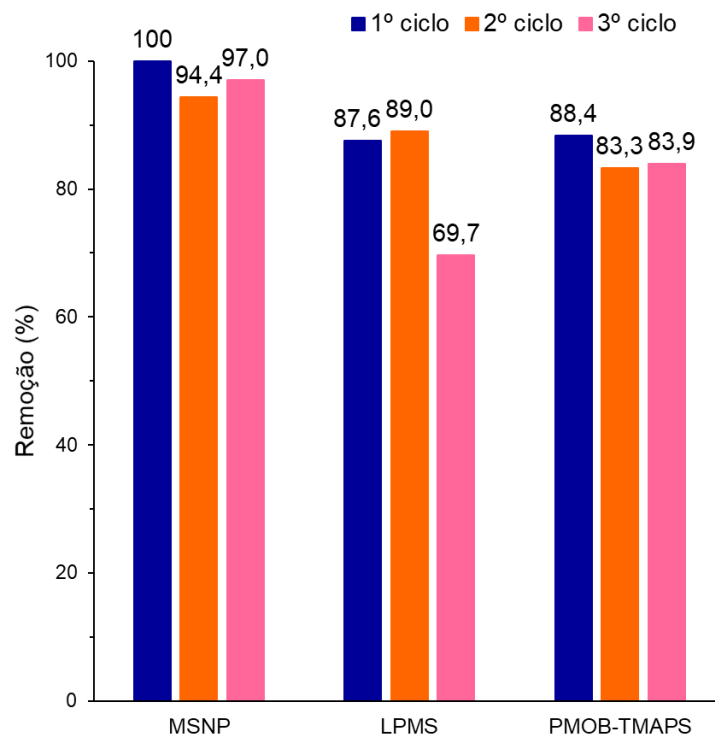


Figura 5.15. Resultados da remoção (%) de MB durante três ciclos consecutivos de adsorção pelas MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS.

Tabela 5.2. Resultados da remoção (%) de MB, e respetivos tempos de adsorção, durante os três ciclos de adsorção pelas MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS.

Material	1º ciclo		2º ciclo		3º ciclo	
	Remoção (%)	t (min)	Remoção (%)	t (min)	Remoção (%)	t (min)
MSNP	100	10	94,9	90	97,0	30
LPMS	87,6	240	89,0	180	69,7	120
PMOB-TMAPS	88,4	240	83,3	90	83,9	120

É de salientar a capacidade de reciclagem destes três materiais adsorventes na remoção de MB de meios aquosos durante, pelo menos, três ciclos consecutivos.

As LPMS exibiram um comportamento diferente dos outros materiais, uma vez que perderam alguma capacidade de remoção ao fim do 3º ciclo de adsorção. Tal poder-se-á dever à saturação das cavidades do material devido a um processo de dessorção menos eficiente e/ou ao bloqueio dos poros. As MSNP e o PMOB-TMAPS apresentaram um comportamento muito semelhante entre si, mantendo praticamente a sua elevada eficiência de remoção ao longo dos ciclos de adsorção. No entanto, as MSNPs apresentam-se como um material adsorvente mais eficiente, dado que alcançaram percentagens de remoção mais elevadas num menor tempo de contacto. Estas são características desejáveis num processo sustentável e rentável economicamente, em particular que os materiais sejam capazes de

remover uma elevada quantidade de poluentes, ou mesmo a sua totalidade, no menor intervalo de tempo possível.

5.2. Adsorção de Verde de Metilo

Para realizar os estudos de adsorção de verde de metilo adaptou-se o procedimento descrito na secção 2.5. Dado que, no estudo anterior, os materiais obtiveram melhores resultados quando se duplicou a massa de adsorvente, aplicaram-se à partida 100 mg de adsorvente em 70 mL de uma solução com concentração inicial de 5 mg/L. As alíquotas (3 mL) foram retiradas nos mesmos tempos de reação, até aos 180 minutos, e imediatamente analisadas. Assim, os materiais aplicados para a remoção de verde de metilo foram as MSNP, as LPMS e o PMOB-TMAPS.

A figura 5.16 exhibe a monitorização das reações através dos espectros de absorção de UV-Vis antes (MG inicial) e após aplicação das MSNP, obtidos durante a reação. Os espectros de absorção de UV-Vis das LPMS e PMOB-TMAPS encontram-se nos Anexos (Figuras A7 e A8, respetivamente).

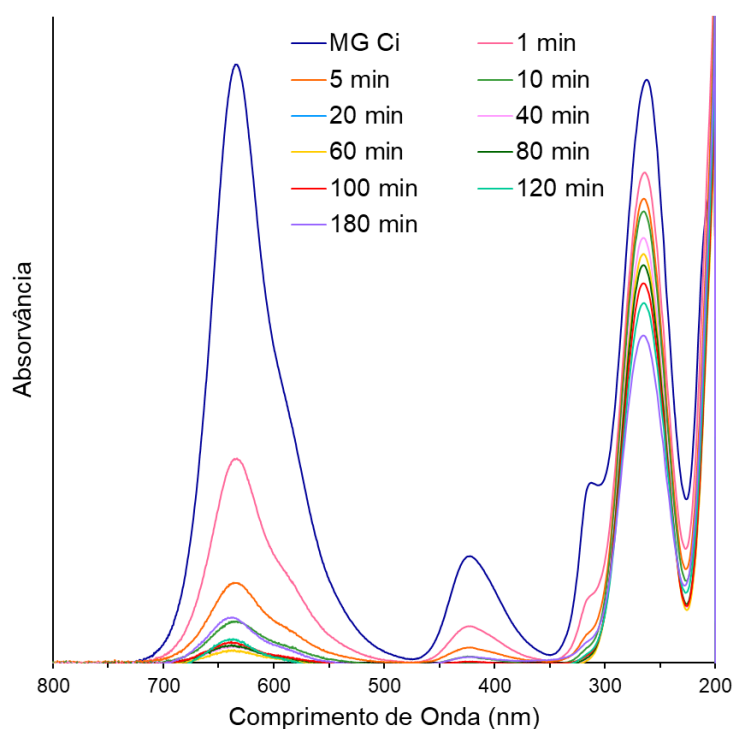


Figura 5.16. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MG pelas MSNP.

Por observação da figura 5.16, verifica-se que o MG apresenta três bandas principais no UV-Vis, localizadas a 635, 422 e 262 nm. A curva a azul-escuro, que exhibe absorvância mais elevada, representa o espectro de uma solução aquosa de MG, e as outras curvas

correspondem aos espectros de UV-Vis observados ao longo da reação, nos intervalos de tempo devidamente assinalados. Com o decorrer da reação, a concentração de MG diminuiu drasticamente ao fim de 1 minuto e, depois, foi diminuindo gradualmente. Isto indica que as MSNPs adsorveram uma elevada quantidade de corante orgânico presente em solução.

A figura 5.17 apresenta a evolução da reação relacionando a capacidade de remoção (%) com o tempo, de modo a avaliar o seu comportamento em função do tempo. O gráfico representado na figura 5.17 foi construído a partir dos valores de absorvância medidos a 635 nm, convertidos em concentrações por uma reta de calibração e, finalmente, em percentagem pela equação 3.

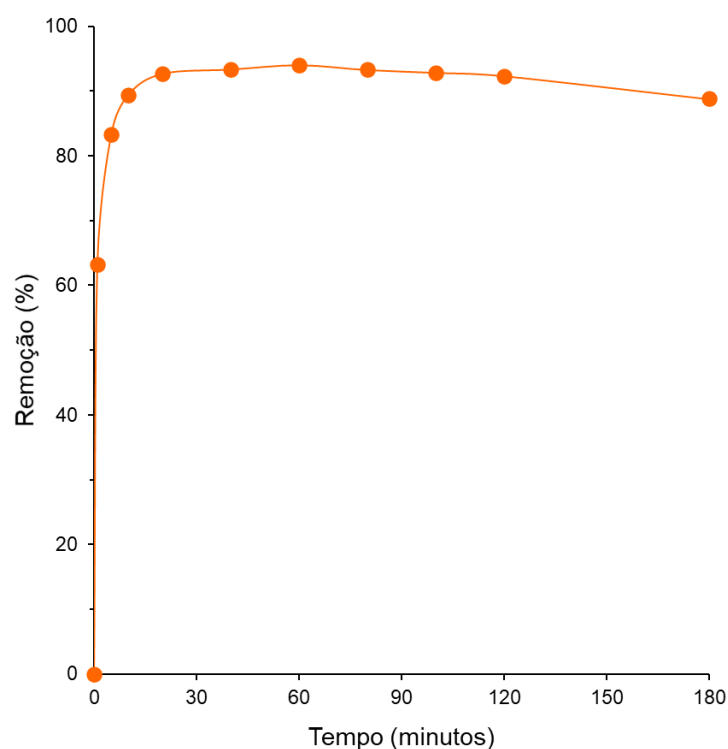


Figura 5.17. Evolução da reação de adsorção de MG pelas MSNP.

O gráfico demonstra que o processo de adsorção pode ser dividido em duas fases. A primeira fase corresponde aos primeiros 20 minutos, em que a adsorção ocorre muito rapidamente pela total acessibilidade dos poros e pela elevada concentração inicial de solução corante. A segunda fase corresponde ao equilíbrio de adsorção alcançado. O valor máximo de adsorção foi alcançado ao fim de 60 minutos de reação, removendo 94,0% de MG presente em solução. Após esse tempo, observa-se uma diminuição da eficiência de remoção, o que sugere que o material poderá ter libertado algum corante anteriormente adsorvido para a solução. Uma vez que o corante é catiónico e as MSNP apresentam valores de potencial zeta negativos, sugere-se que o mecanismo de adsorção ocorra por interações eletrostáticas.

A figura 5.18 demonstra a cor da solução inicial de MG (antes de aplicar as MSNP), à esquerda, e a cor da solução ao fim de 20 minutos de reação com o material em estudo, à direita. O facto de ocorrer uma alteração de cor, passando de um tom forte para um tom mais claro, indica que o corante deixou de estar em solução e passou a estar adsorvido nos poros do adsorvente.

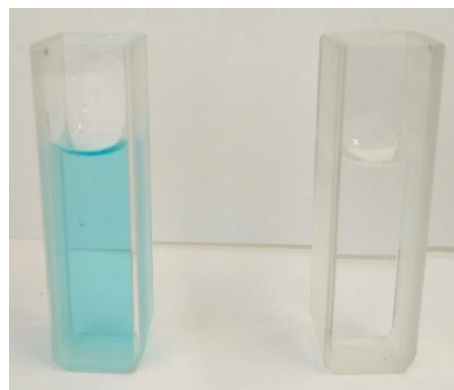


Figura 5.18. Alteração da cor da solução corante de MG após aplicação das MSNP.

Os resultados de eficiência de remoção (%) obtidos para os três materiais estudados encontram-se na figura 5.19.

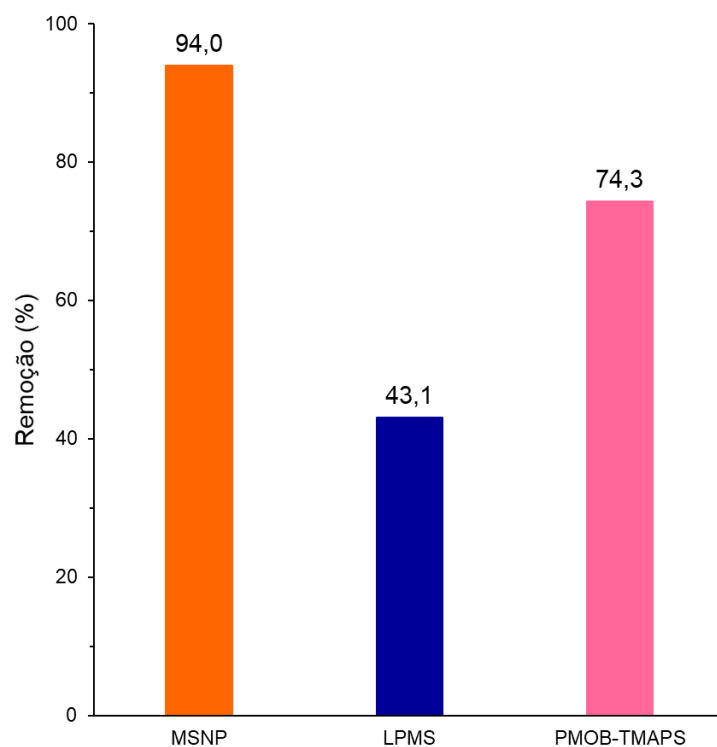


Figura 5.19. Valores máximos de remoção (%) obtidos para adsorção de MG pelos materiais MSNP (laranja), LPMS (azul) e PMOB-TMAPS (rosa).

Como já referido, as MSNPs foram as que mostraram um melhor desempenho, pois exibiram um notável valor máximo de remoção (94,0%) em apenas 60 minutos de reação. Segue-se o PMOB-TMAPS com uma eficiência máxima de 74,3% ao fim de 180 minutos e, por fim, as LPMS que removeram 43,1% de corante em 180 minutos. As LPMS viram a sua capacidade adsorptiva reduzida em 58%, comparativamente ao estudo anterior, o que pode indicar que este material não tem tanta afinidade para este corante como para o MB. O PMOB-

TMAPS apresentou uma ligeira redução na capacidade de adsorção, enquanto as MSNP continuaram a ser o material que melhor funciona na adsorção de poluentes orgânicos presentes em solução aquosa.

5.2.1. Estudos de Dessorção e Reciclagem

Estes materiais foram também aplicados no processo de dessorção e adsorção durante 3 ciclos. Neste estudo, para se avaliar o comportamento dos materiais, as alíquotas foram retiradas em intervalos de 30 minutos.

Nas figuras 5.20 a 5.22 estão representados esquemas com fotografias reais dos materiais (MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS, respetivamente) aplicados antes e após cada ciclo de adsorção e dessorção de MG.

As MSNPs foram aplicadas num primeiro ciclo de adsorção de MG, obtendo-se uma capacidade de remoção de 94,0 % ao fim de 60 minutos de reação. O material passa de cor branca para um tom azul-turquesa, demonstrando que o corante MG se encontra adsorvido na sua estrutura. Após o processo de dessorção, o seu tom ficou mais claro, reaparecendo depois do 2º ciclo de adsorção. Neste ciclo, as MSNP alcançaram uma eficiência de 92,6 %, valor bastante semelhante ao obtido anteriormente, em apenas 30 minutos. Seguiu-se um novo processo de dessorção com acetonitrilo, e aplicou-se o material, após secagem, num ciclo. A cor resultante é mais escura do que as observadas

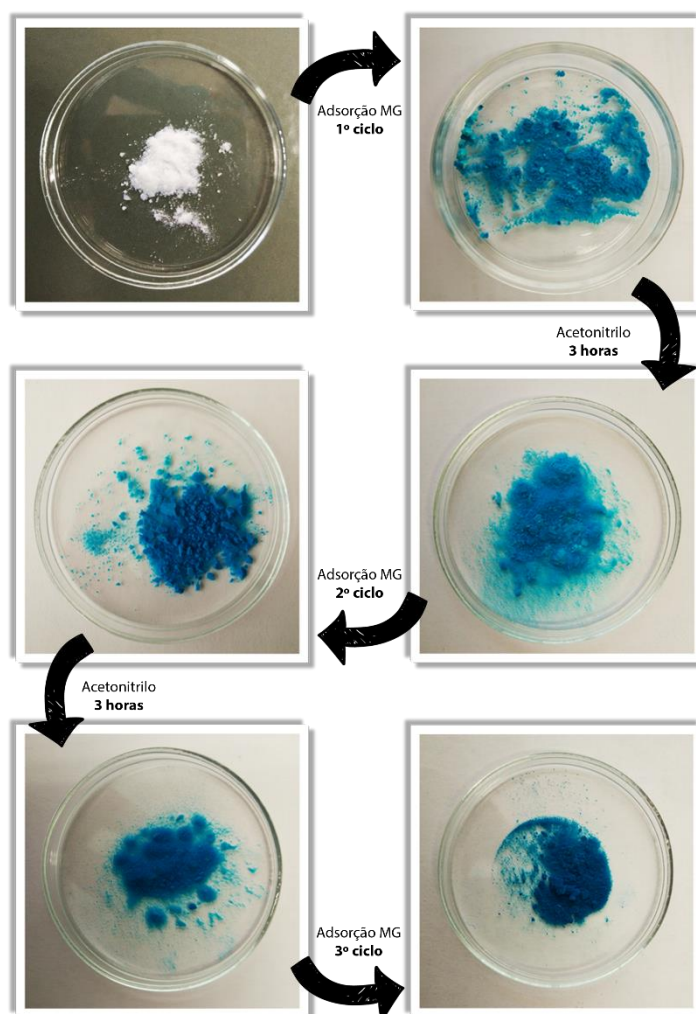


Figura 5.20. Esquema representativo dos materiais resultantes dos ciclos de adsorção e dessorção de MG pelas MSNP.

nos processos anteriores, e a sua eficiência de remoção sofreu uma diminuição, conseguindo adsorver 61,1 % de corante num intervalo de 150 minutos.

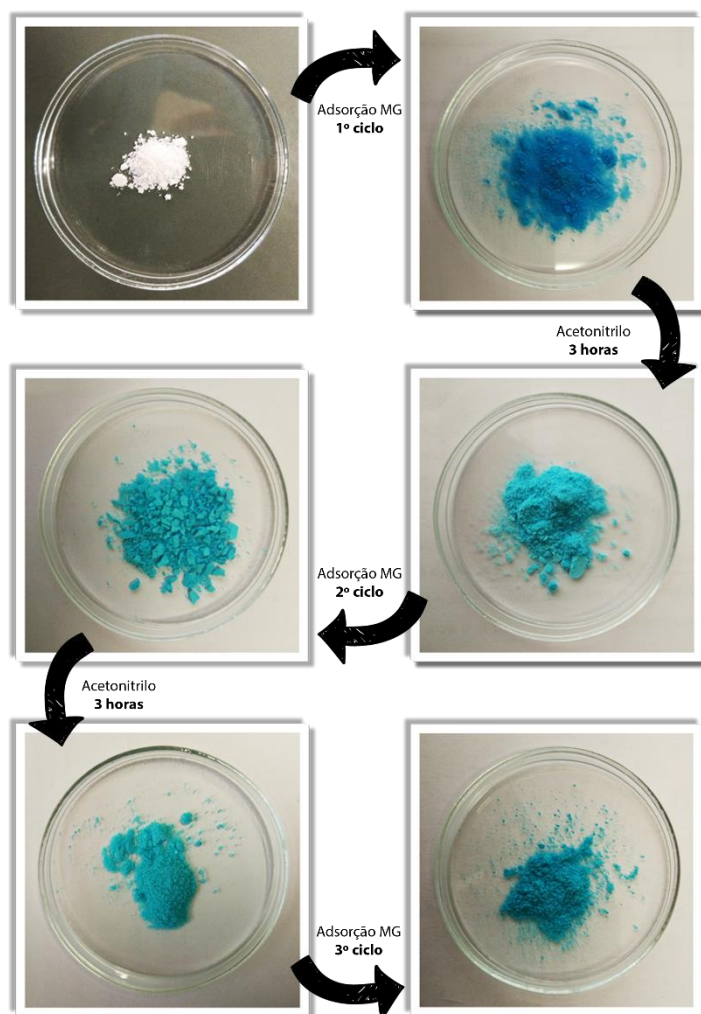


Figura 5.21. Esquema representativo dos materiais resultantes dos ciclos de adsorção e dessorção de MG pelas LPMS.

Após o primeiro ciclo de adsorção de MG, as LPMSs conseguiram alcançar uma eficiência de remoção de 43,1 % em 180 minutos, apresentando-se azuis, o que demonstra que o corante se encontra adsorvido na sua estrutura. Seguiu-se o processo de dessorção com acetonitrilo, acabando por exibir um tom de azul mais claro. Este foi novamente aplicado em mais dois ciclos de adsorção, conseguindo remover 51,9 e 70,0 %, em 30 e 120 minutos, respetivamente, no 2º e 3º ciclo. Verifica-se que o material aumentou a sua capacidade de adsorção ao longo do estudo, ao contrário do que seria expectável. Isto pode dever-se ao facto do acetonitrilo, nos ciclos de dessorção, ativar locais de adsorção presentes no material.

Por fim, o PMOB-TMAPS foi aplicado num 1º ciclo de adsorção de MG em que alcançou uma eficiência de remoção de 74,3 %, em 180 minutos. O material, inicialmente amarelo, apresenta-se com um tom esverdeado, demonstrando a presença de corante na sua estrutura. Seguiu-se o processo de dessorção com acetoneitrilo, do qual resultou um material com a mesma tonalidade, o que poderia indicar que este processo não foi eficaz. De facto,

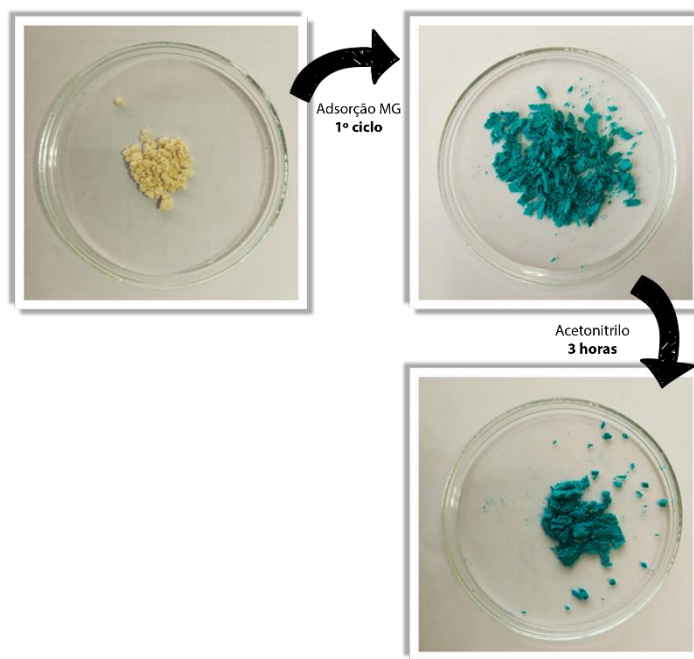


Figura 5.22. Esquema representativo dos materiais resultantes dos ciclos de adsorção e dessorção de MG pelo PMOB-TMAPS.

quando aplicado num segundo ciclo de adsorção, o adsorvente não foi capaz de remover qualquer corante presente em solução. Conclui-se assim que para este sistema, o acetoneitrilo não é capaz de remover o corante (MG) do PMOB-TMAPS, provavelmente devido à ocorrência de interações adsorvato-adsorvente mais fortes.

Os resultados obtidos encontram-se sumariados na figura 5.23 e tabela 5.3.

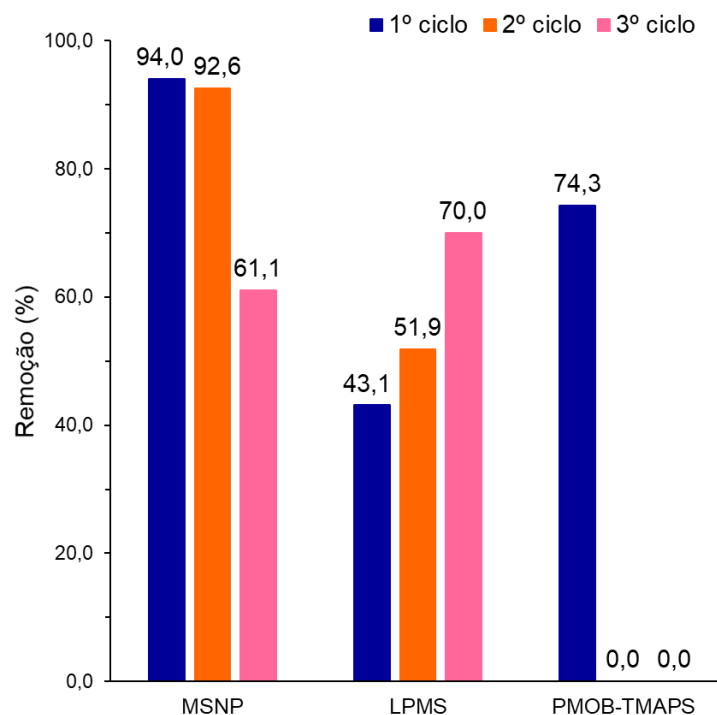


Figura 5.23. Resultados da remoção (%) de MG durante os três ciclos de adsorção pelas MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS.

Tabela 5.3. Resultados da remoção (%) de MG, e respetivos tempos de adsorção, durante os três ciclos de adsorção pelas MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS.

Material	1º ciclo		2º ciclo		3º ciclo	
	Remoção (%)	t (min)	Remoção (%)	t (min)	Remoção (%)	t (min)
MSNP	94,0	60	92,6	30	61,1	150
LPMS	43,1	180	51,9	30	70,0	120
PMOB-TMAPS	74,3	180	-	0	-	-

Ao contrário do observado para o corante MB, estes três materiais apresentaram comportamentos totalmente distintos entre si nos estudos de dessorção e reciclagem. O PMOB-TMAPS apresentou uma eficiência de remoção bastante elevada no primeiro ciclo de adsorção de MG, mas não se mostrou hábil para ser reutilizado. Quando aplicado num segundo ciclo, após dessorção com acetonitrilo, não foi capaz de remover qualquer corante presente em solução. Isto pode dever-se ao facto de o processo de dessorção não ter sido eficiente para estas novas condições, devendo por isso ser testado com outros solventes de extração. As LPMS apresentaram uma eficiência moderada para remover MG num primeiro ciclo, mas com o decorrer dos processos de dessorção e reutilização, a sua eficiência foi aumentando. Tal sugere que o acetonitrilo aumentou o número de locais ativos do material, tornando-o mais eficaz para adsorção deste corante. As MSNPs exibiram uma capacidade de

adsorção excecional com remoção quase completas nos dois primeiros ciclos (94,0 e 92,6 %, respetivamente), sofrendo apenas uma descida da eficiência de remoção no 3º ciclo (61,1%). Salienta-se que, no segundo ciclo, o valor atingido foi bastante próximo do obtido no primeiro ciclo, em metade do tempo decorrido.

5.3. Cinética de Adsorção

As melhores condições de operação para um determinado sistema adsorvente – adsorvato podem ser selecionadas a partir da cinética de um processo de adsorção. Este corresponde a um processo de transferência de massa que pode ser dividido em três etapas. A primeira é conhecida como difusão externa, e diz respeito à transferência de adsorvato presente em solução para a superfície externa do adsorvente. Para esta etapa ocorrer é necessário haver uma diferença de concentração de adsorvato entre as duas fases. Segue-se a difusão interna, que descreve a entrada de adsorvato nos poros do adsorvente e, por fim, a terceira etapa consiste na adsorção do adsorvato nos locais ativos do adsorvente.[120][121]

Dado que a velocidade à qual ocorre o processo de adsorção é definida pela etapa mais lenta, os estudos da cinética de adsorção podem oferecer informações importantes, não apenas sobre o tempo de contacto necessário para se atingir o equilíbrio, mas também em relação às etapas limitantes do processo. Assim, têm sido desenvolvidos modelos matemáticos para descrever estes processos.[73][121]

Neste estudo aplicaram-se os modelos matemáticos já discutidos na secção 2.5.2. Normalmente, o modelo de pseudo-primeira ordem ajusta-se melhor a cinéticas de adsorção em que a etapa limitante esteja relacionada com a disponibilidade de locais ativos de adsorção no adsorvente para interações físicas. No entanto, o modelo de pseudo-segunda ordem adequa-se mais a cinéticas de adsorção em que a velocidade de adsorção seja dependente da presença de locais energeticamente heterogéneos no adsorvente, normalmente associado a processos de quimissorção. [39][73][121]

O modelo de pseudo-primeira ordem também pode ser expresso por (equação 16):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{e \text{ (calc)}} - k_1 t \quad (16)$$

em que q_e e q_t correspondem às capacidades de adsorção do adsorvente (mg/g) no equilíbrio e num tempo t , respetivamente, e k_1 é a constante do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). A partir do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t é possível obter uma curva linear, em que os valores de k_1 (min^{-1}) e q_e (mg/g) podem ser determinados a partir do declive e ordenada na origem da reta, respetivamente.[122][123]

Também o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso por (equação 17):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2} q_e^2 + \frac{1}{q_e} t \quad (17)$$

em que k_2 corresponde à constante do modelo de pseudo-segunda ordem. A representação gráfica de t / q_t em função de t permite obter um padrão cinético linear de pseudo-segunda ordem, em que k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e q_e (mg/g) podem ser obtidos pela ordenada na origem e pelo declive, respetivamente.[122][123]

Após análise dos resultados obtidos a partir de cada modelo, é possível averiguar qual deles se adequa melhor ao processo de adsorção em estudo. Esta seleção é feita pelo maior valor de coeficiente de correlação obtido (R^2) e a maior concordância entre o valor de q_e calculado (obtido a partir do gráfico) e o valor de q_e experimental.[122]

5.3.1. Azul de Metileno

Começou-se por fazer o estudo da cinética de adsorção para os materiais aplicados no estudo da dosagem de adsorvente (MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS), aplicando ambos os modelos. Na figura 5.24 está representado o gráfico de q_t (mg/g) em função do tempo (min) do estudo de adsorção de MB pelas LPMS.

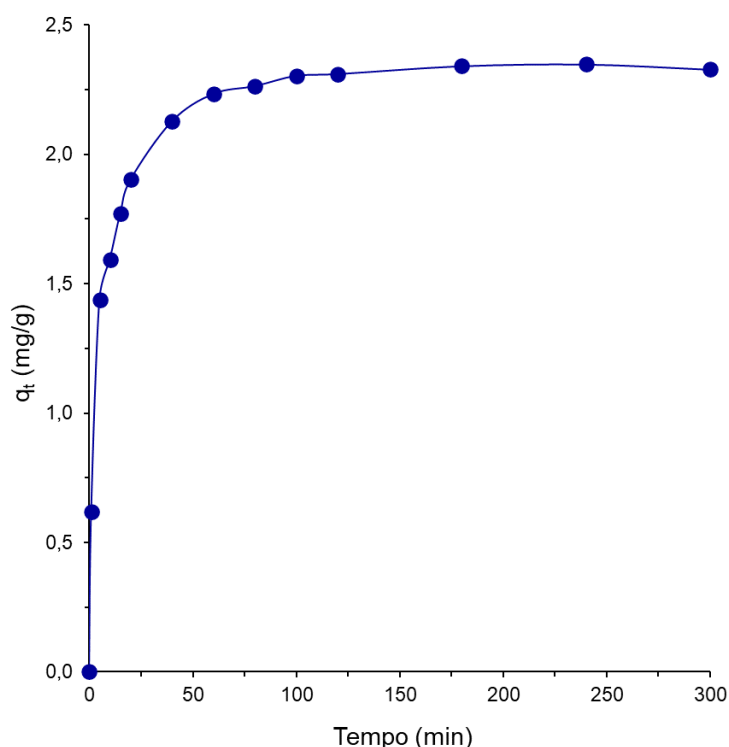


Figura 5.24. Gráfico representativo da variação da capacidade de adsorção (q_t) de MB em função do tempo para as LPMS.

Por observação do gráfico verifica-se que a velocidade de adsorção aumentou rapidamente durante os primeiros 80 minutos de reação, o que se pode dever a um grande número de locais de adsorção disponíveis na fase inicial do processo. Com o decorrer da reação, o número de locais de adsorção livres foi diminuindo, observando-se no gráfico um patamar, o que indica que se atingiu o equilíbrio. A partir desse patamar, calculou-se a quantidade de corante MB adsorvido, $q_{e,exp}$, através da média aritmética dos valores experimentais nele presentes, obtendo-se um valor de 2,33 mg/g.

Na figura 5.25 estão representados os gráficos correspondentes aos resultados obtidos para os modelos de (A) pseudo-primeira ordem e (B) pseudo-segunda ordem. A tabela 5.4. apresenta os valores obtidos para as constantes de cada modelo, assim como os valores calculados de quantidade de corante MB adsorvido, $q_{e,calc}$, e os valores de coeficiente de correlação de cada modelo.

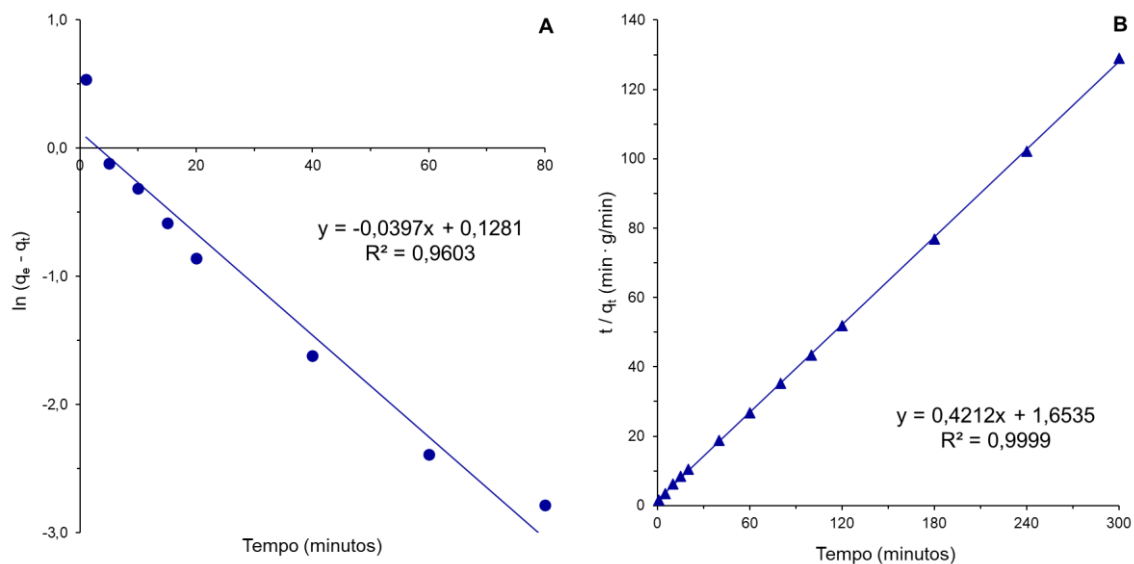


Figura 5.25. Gráficos representativos dos modelos de (A) pseudo-primeira ordem e (B) pseudo-segunda ordem para adsorção de MB pelas LPMS.

Tabela 5.4. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de MB pelas LPMS.

	Pseudo-Primeira Ordem	Pseudo-Segunda Ordem
Constante k_x	0,04 min ⁻¹	3,41 g/mg·min
$q_{e,calc}$	1,14 mg/g	2,37 mg/g
R^2	0,9603	0,9999

Por comparação dos gráficos e dos valores obtidos é possível verificar que os dados experimentais se adequam melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. O primeiro modelo fornece um valor de q_e (1,14 mg/g) muito inferior ao valor obtido experimentalmente (2,33

mg/g), enquanto o segundo modelo apresenta um valor muito próximo (2,37 mg/g). Também o coeficiente de correlação do modelo de pseudo-segunda ordem é superior, bastante próximo da unidade, indicando que os pontos experimentais se ajustam quase perfeitamente à reta. Assim, estes resultados sugerem que é adequado utilizar o modelo de pseudo-segunda ordem para descrever a cinética de reação das LPMS na adsorção do corante MB, indicando que neste sistema a adsorção ocorre principalmente por quimissorção (interações químicas).

A tabela 5.5 apresenta os valores obtidos para ambos os modelos cinéticos para as MSNP e PMOB-TMAPS na adsorção do corante MB.

Tabela 5.5. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de MB pelas MSNP e PMOB-TMAPS.

Material	Pseudo-Primeira Ordem		
	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R ²
MSNP	0,02	$1,5 \times 10^{-3}$	0,9103
PMOB-TMAPS	0,10	0,92	0,8997
	Pseudo-Segunda Ordem		
	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R ²
MSNP	0,47	2,79	0,9999
PMOB-TMAPS	0,34	3,16	0,9999

Após se calcular os valores de q_t e de relacioná-los com o tempo de reação, calcularam-se os valores de $q_{e,exp}$ para ambos os materiais. Para as MSNPs obteve-se um valor de 2,84 mg/g, enquanto com o PMOB-TMAPS esse valor foi de 3,13 mg/g. Aplicaram-se os dois modelos de cinética de adsorção e obtiveram-se os resultados expostos na tabela 5.5. Como se pode verificar, ambos os materiais apresentam um valor de $q_{e,calc}$ mais idêntico ao valor experimental através do modelo de pseudo-segunda ordem. No sistema com as MSNPs esses valores foram de $1,5 \times 10^{-3}$ e 2,79 mg/g para o primeiro e segundo modelo, respetivamente. Embora ambos sejam inferiores ao obtido pela média aritmética dos valores presentes no patamar de equilíbrio, o valor obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem está muito mais próximo em comparação com o primeiro. No sistema com o PMOB-TMAPS obtiveram-se os valores de 0,92 e 3,16 mg/g para os modelos de pseudo- primeira e segunda ordem, respetivamente. Este último é o mais concordante com o valor obtido experimentalmente (3,13 mg/g). Para além disso, os coeficientes de correlação também indicam que o modelo de pseudo-segunda ordem será o mais indicado para descrever a cinética das reações de adsorção de MB por estes dois materiais, sendo ambos próximos do valor teórico, o que não se verifica no outro modelo.

Deste modo, os resultados dos estudos de cinética sugerem que em todos os materiais a adsorção de corante MB ocorre através de quimissorção, dado adequarem-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem.

5.3.2. Verde de Metilo

Para se avaliar a cinética de adsorção do corante MG pelos materiais MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS aplicaram-se os mesmos modelos anteriormente estudados.

Na figura 5.26 está representado o gráfico de q_t (mg/g) em função do tempo (min) do estudo de adsorção de MG pelas MSNPs.

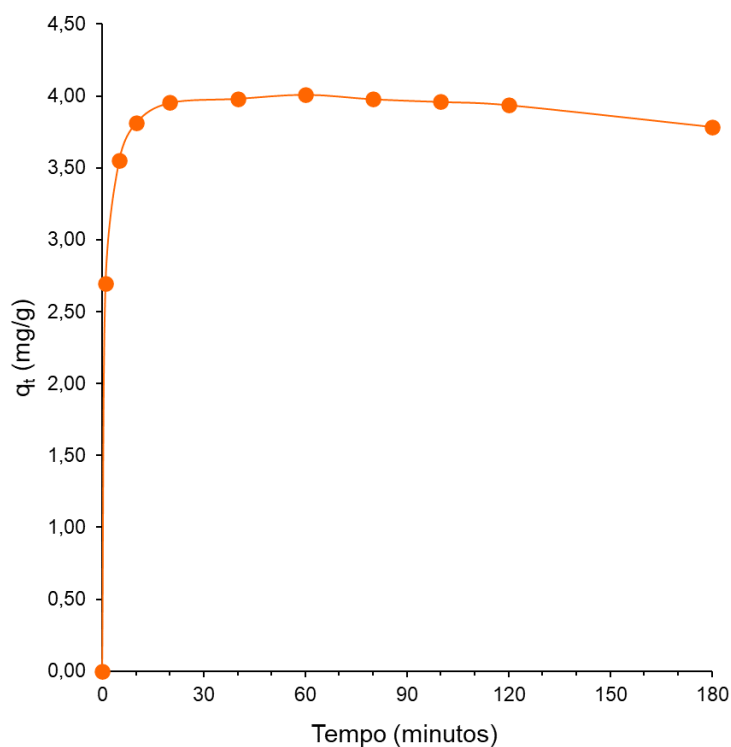


Figura 5.26. Gráfico representativo da variação da capacidade de adsorção (q_t) de MG em função do tempo para as MSNP.

Por análise do gráfico verifica-se que a velocidade de adsorção aumentou rapidamente durante os primeiros 10 minutos de reação, pois na fase inicial do processo estão disponíveis um grande número de locais de adsorção. O número de locais de adsorção livres diminuiu com o decorrer da reação, podendo observar-se no gráfico um patamar, que indica que se atingiu o equilíbrio. É possível calcular-se a quantidade de corante MG adsorvido a partir desse patamar de equilíbrio, $q_{e,exp}$, através da média aritmética dos valores experimentais nele presentes, obtendo-se um valor de 3,94 mg/g.

A figura 5.27 tem representados os gráficos correspondentes aos resultados obtidos para os modelos de (A) pseudo-primeira ordem e (B) pseudo-segunda ordem, enquanto a tabela 5.6 apresenta os valores obtidos para as constantes de cada modelo, assim como os valores calculados de quantidade de corante MG adsorvido, $q_{e,calc}$, e os valores de coeficiente de correlação de cada modelo.

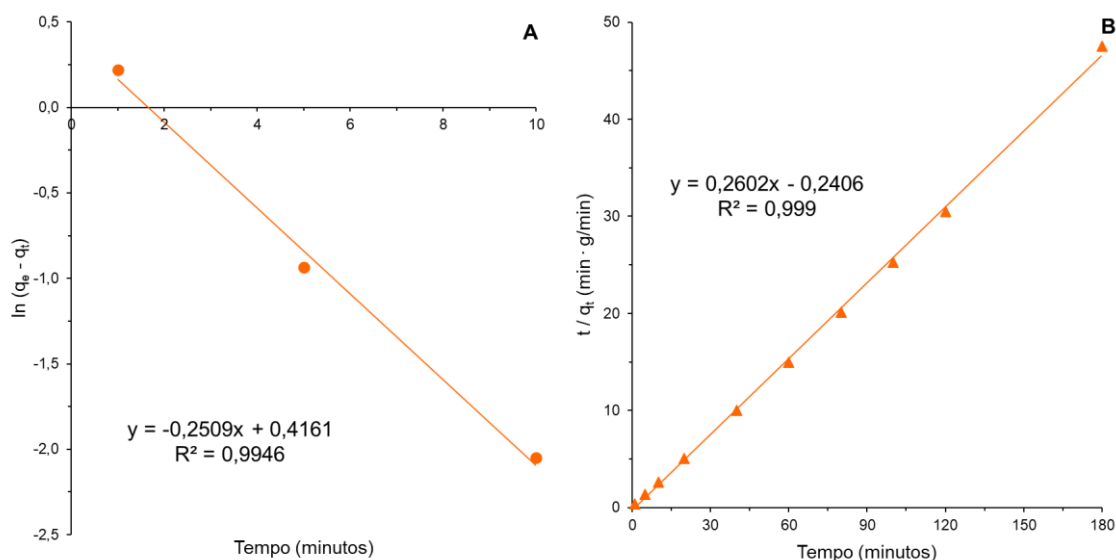


Figura 5.27. Gráficos representativos dos modelos de (A) pseudo-primeira ordem e (B) pseudo-segunda ordem para adsorção de MG pelas MSNPs.

Tabela 5.6. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de MG pelas MSNPs.

	Pseudo-Primeira Ordem	Pseudo-Segunda Ordem
Constante k_x	0,25 min ⁻¹	0,28 g/mg·min
$q_{e,calc}$	1,52 mg/g	3,84 mg/g
R^2	0,9943	0,9990

Por comparação dos gráficos e dos valores obtidos é possível verificar que ambos os modelos se poderiam adequar para descrever a cinética de adsorção das MSNPs. Ambos os modelos exibem coeficientes de correlação elevados e, por isso, poderiam ambos ser aplicados para descrever os primeiros 10 minutos da reação. No entanto, após atingir o equilíbrio da reação, o modelo de pseudo-segunda ordem mostrou ser mais adequado do que o modelo de primeira pseudo-ordem. O primeiro modelo fornece um valor de q_e (1,52 mg/g) muito inferior ao valor obtido experimentalmente (3,94 mg/g), enquanto o segundo modelo apresenta um valor muito próximo ao experimental (3,84 mg/g). Deste modo, sugere-se que o processo de adsorção do corante MG pelas MSNPs ocorra preferencialmente através de interações químicas.

A tabela 5.7 apresenta os valores obtidos para ambos os modelos cinéticos para as LPMS e PMOB-TMAPS na adsorção do corante MG.

Tabela 5.7. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de MG pelas LPMS e PMOB-TMAPS.

Material	Pseudo-Primeira Ordem		
	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R ²
LPMS	0,03	0,85	0,9556
PMOB-TMAPS	0,02	2,13	0,7616
	Pseudo-Segunda Ordem		
	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R ²
LPMS	0,06	1,52	0,9924
PMOB-TMAPS	0,03	6,96	0,9974

Os valores de q_t foram calculados e relacionados com o tempo de reação, a partir dos quais se calcularam os valores de $q_{e,exp}$ para ambos os materiais. Para o sistema com as LPMSs obteve-se o valor de 1,37 mg/g e de 6,67 mg/g para o sistema com PMOB-TMAPS. Os dois modelos de cinética de adsorção foram aplicados e obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 5.7. Como se pode verificar, ambos os materiais apresentam um valor de $q_{e,calc}$ mais próximo do valor experimental através do modelo de pseudo-segunda ordem. As LPMSs apresentam valores de 0,85 e 1,52 mg/g para o primeiro e segundo modelo, respetivamente. Embora ambos difiram do obtido pela média aritmética dos valores presentes no patamar de equilíbrio, o valor resultante do modelo de pseudo-segunda ordem é o que está mais próximo do valor experimental. No sistema com PMOB-TMAPS obtiveram-se os valores de 2,13 e 6,96 mg/g para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respetivamente, estando o segundo valor mais próximo do obtido experimentalmente. Através dos coeficientes de correlação, poderia sugerir-se que ambos os modelos se adequariam a descrever a cinética de adsorção de MG pelas LPMS, uma vez que ambos os valores são bastante elevados. No entanto, a discrepância de valores entre os valores de q_e calculado e experimental indicam que o modelo de pseudo-primeira ordem não é o mais adequado para descrever este processo. No caso do PMOB-TMAPS, os coeficientes de correlação indicam que o modelo de pseudo-segunda ordem será o mais indicado para descrever a cinética da reação de adsorção de MG, pois o seu valor está mais próximo do valor ideal, o que não se verifica no outro modelo.

Deste modo, estes materiais sugerem que a adsorção de corante MG ocorra por quimissorção, dado os seus valores experimentais se adequarem melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem.



Caracterização dos Materiais após Estudos de Adsorção

Após os estudos de adsorção, os materiais recuperados foram caracterizados por FT-IR e SEM/EDS, com o objetivo de se avaliar a sua estabilidade química durante o processo de adsorção.

6.1. FT-IR

Para melhor se compreender o impacto do processo de adsorção a nível molecular recorreu-se à espectroscopia FT-IR. Na figura 6.1 estão apresentados os espectros de infravermelho das MSNP, antes e após o processo de adsorção, e os valores característicos das bandas associadas a materiais de sílica, presentes nos dois materiais, encontram-se na tabela 6.1.

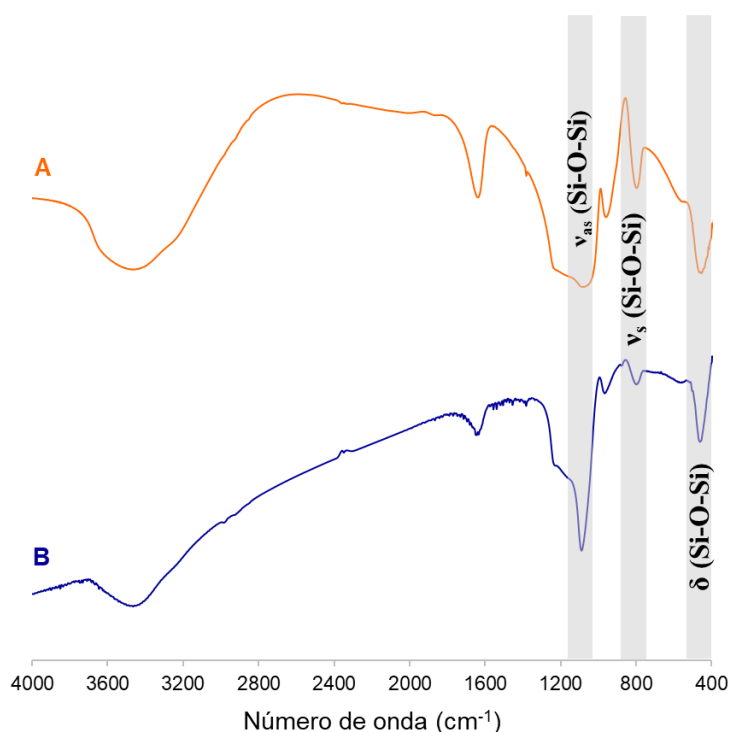


Figura 6.1. Espectros de infravermelho das MSNP, (A) antes e (B) após os estudos de adsorção de MB.

Tabela 6.1. Vibrações identificadas e respetivos números de onda (cm^{-1}) das MSNP, antes e após os estudos de adsorção de MB.

Material	ν_{as} (Si-O-Si)	ν_s (Si-O-Si)	δ (Si-O-Si)
MSNP	1088	798	457
MSNP@MB	1092	802	465

Por observação dos espectros representados na figura 6.1. pode-se verificar que, após adsorção de solução corante de MB, as MSNP mantiveram os seus modos vibracionais característicos de materiais de sílica, nomeadamente vibrações de estiramento e de deformação angular das ligações entre átomos de silício e de oxigénio. Os valores obtidos, para ambos os espectros, encontram-se na tabela 6.1. Verifica-se também a presença de bandas relativas à presença de moléculas de água que ainda pudessem estar adsorvidas nos materiais e de grupos silanol da superfície da sílica, nos intervalos de 3400 a 3500 cm^{-1} e 1630 e 1655 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento e deformação angular, respetivamente.[102][103] No entanto, o espectro das MSNP após o estudo da adsorção revela a presença de algumas bandas adicionais, ainda que de baixa intensidade. As bandas entre 1380 e 1525 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos CH_3 provenientes do MB. A 1541 e 1558 cm^{-1} observam-se duas bandas, que são provenientes das vibrações (C–N) e (C–C) do heterociclo do MB. Surge, ainda, uma banda a 2987 cm^{-1} correspondente a vibrações de estiramento (CH_3) dos grupos dimetilamina terminais.[124]

6.2. SEM/EDS

Dado que as micrografias de SEM permitem analisar a estrutura e morfologia dos materiais, recorreu-se a esta técnica para verificar se os materiais sofriam alguma alteração durante o processo de adsorção. Os materiais foram também analisados por EDS na tentativa de se detetar a presença de um metal tóxico ou de elementos provenientes dos corantes, como azoto ou enxofre.

Na figura 6.2 é apresentada a micrografia de SEM das MSNP após contacto com uma solução aquosa de Ni^{2+} e pH ajustado a 8, assim como, o respetivo espectro de EDS.

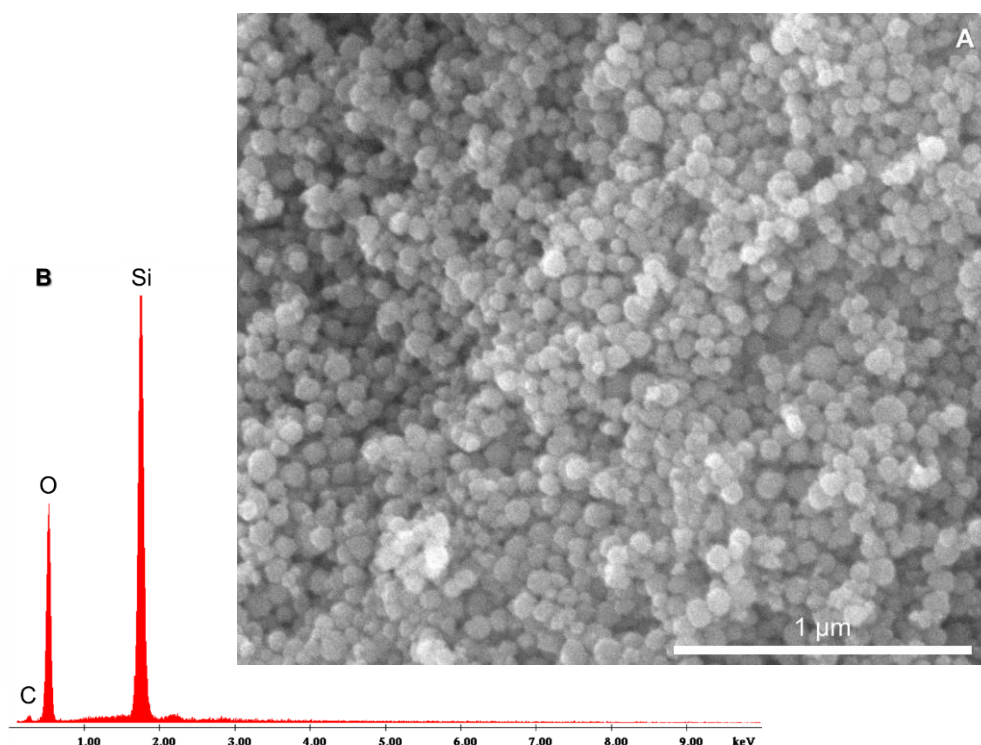


Figura 6.2. Micrografia de SEM (A) das MSNP após adsorção de iões Ni^{2+} (pH 8) com ampliação de 100000 vezes e o seu espetro de EDS (B).

A micrografia de SEM demonstra que as nanopartículas se mantiveram esféricas e uniformes durante o processo de adsorção, embora tenha ocorrido um aumento do seu diâmetro médio de 65 ± 10 nm para 80 ± 13 nm (50 medições). Este aumento de tamanho poderá estar relacionado com a presença de Ni^{2+} na rede das MSNPs, levando à expansão da sua estrutura. O seu espetro de EDS revela a presença maioritária de Si e O, como seria esperado. Não foi possível verificar a presença do elemento Ni na amostra, pois a sua quantidade deve ser reduzida, estando abaixo dos limites de deteção associados a esta técnica.

A figura 6.3 apresenta a micrografia de SEM das MSNP após contacto com uma solução corante MB e respetivo espetro de EDS.

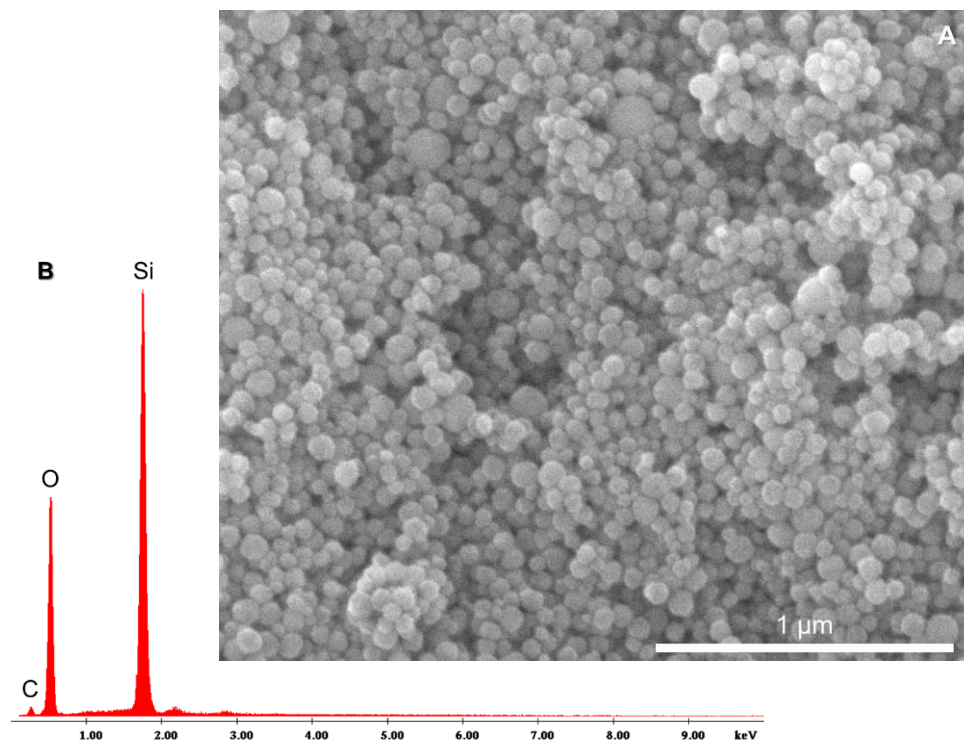


Figura 6.3. Micrografia de SEM (A) das MSNP após adsorção de corante MB com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).

Após efetuar 50 medições dos diâmetros das partículas a partir das micrografias de SEM foi possível concluir que as suas dimensões sofreram um ligeiro aumento, possuindo diâmetros de 76 ± 13 nm após adsorção de corante MB. É ainda de realçar a robustez do material adsorvente, o qual foi capaz de preservar a sua morfologia no final deste processo, continuando a apresentar nanopartículas esféricas e uniformes. O espectro de EDS é maioritariamente composto por oxigénio e silício, não sendo detetada a presença de azoto e enxofre, provenientes do corante.

Na figura 6.4 estão representados o espectro de EDS e a micrografia de SEM das MSNP após adsorção do corante MG.

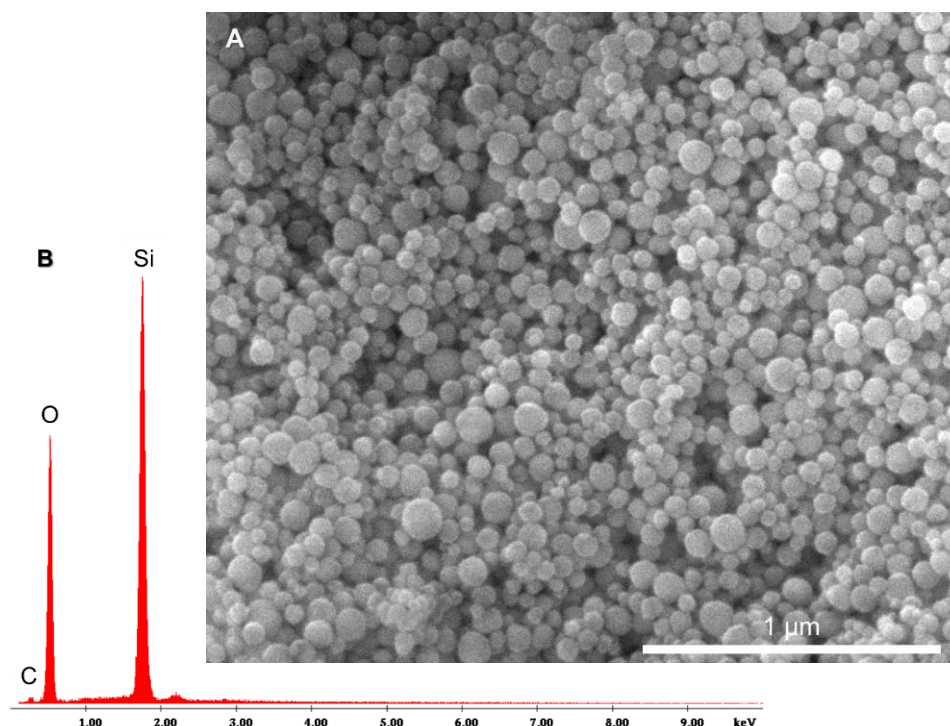


Figura 6.4. Micrografia de SEM (A) das MSNP após adsorção de corante MG com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).

A micrografia de SEM revela que as MSNP se mantiveram esféricas e uniformes após contacto com uma solução corante de MG, sofrendo alterações apenas nas suas dimensões. As nanopartículas que, inicialmente, apresentavam um diâmetro médio de 65 ± 10 nm, apresentam, após estudos de adsorção, um diâmetro de 78 ± 20 nm (50 medições), provavelmente devido à ocupação dos seus poros pelas moléculas de MG. O espectro de EDS exibe Si e O como elementos maioritários da composição deste material, não sendo possível verificar a presença de N ou S provenientes do corante, pois encontram-se abaixo do limite de deteção desta técnica.

A figura 6.5 exibe a micrografia de SEM e respetivo espectro de EDS das LPMS após estudo de adsorção de iões Ni^{2+} de uma solução aquosa com pH ajustado a 8.

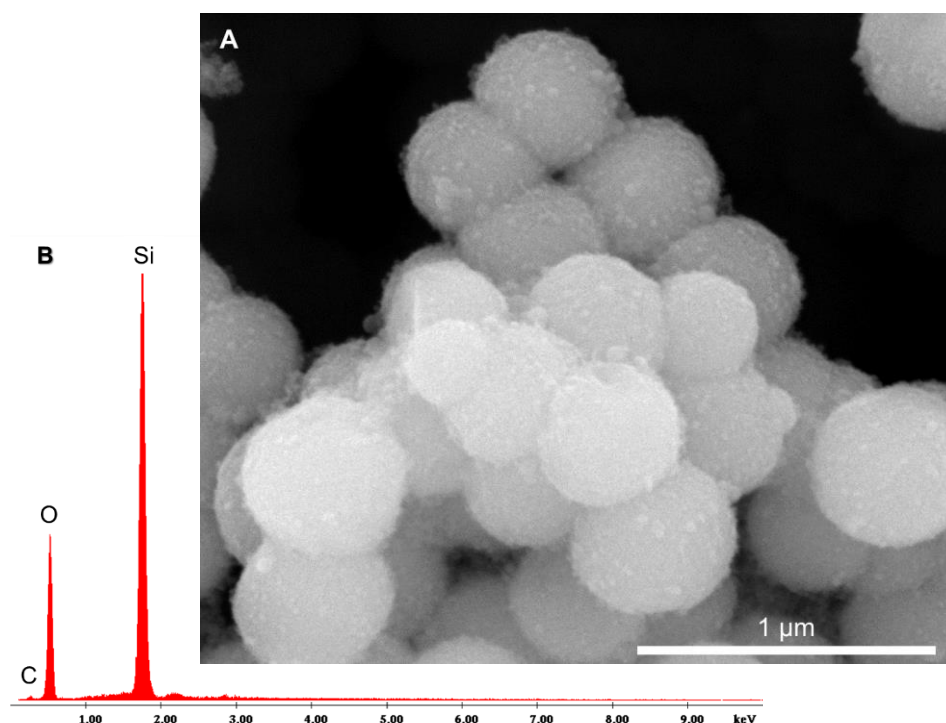


Figura 6.5. Micrografia de SEM (A) das LPMS após adsorção de íões Ni^{2+} (pH 8) com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).

Por análise da micrografia de SEM, as LPMS apresentam, após estudo de adsorção de íões Ni^{2+} com pH ajustado para 8, um diâmetro médio de 510 ± 91 nm, estando de acordo com o diâmetro médio obtido para as partículas inicialmente sintetizadas. A quantidade de Ni presente na amostra não é suficiente para ser detetada por esta técnica, indicando que a amostra é essencialmente constituída por Si e O, como seria esperado.

Na figura 6.6 estão presentes a micrografia de SEM das LPMS após adsorção de corante MB e o seu respetivo espectro de EDS.

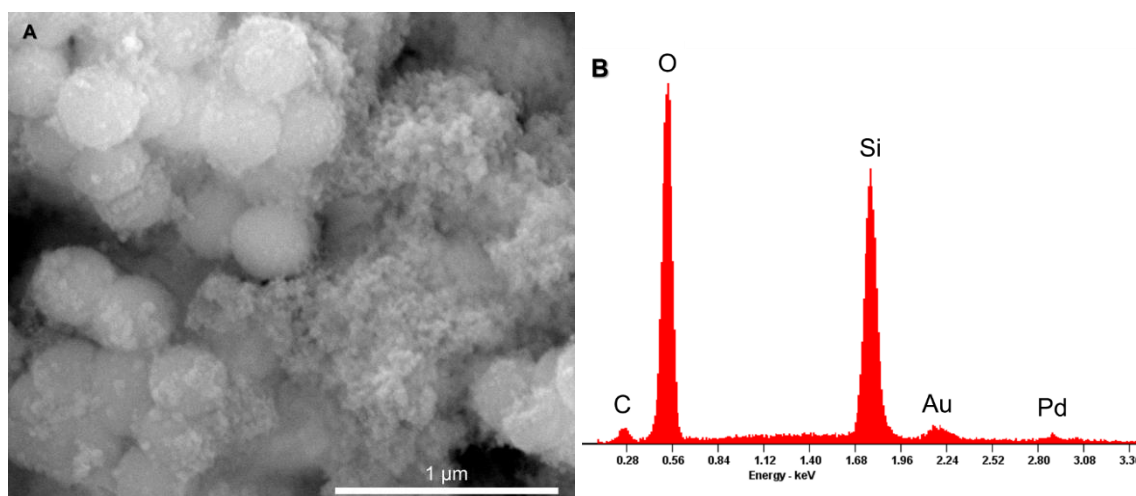


Figura 6.6. Micrografia de SEM (A) das LPMS após adsorção de corante MB com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).

A micrografia de SEM revela que as partículas se mantiveram esféricas e uniformes após o estudo de adsorção de corante MB, exibindo um diâmetro médio de 354 ± 28 nm. No entanto, a micrografia revela a presença de uma espécie de revestimento em torno das partículas. O espectro de EDS não detetou a presença de azoto ou enxofre presentes no corante MB, mostrando que amostra é maioritariamente composta por oxigénio e silício.

A figura 6.7 exibe a micrografia de SEM das LPMS após adsorção de corante MG e o seu respetivo espectro de EDS.

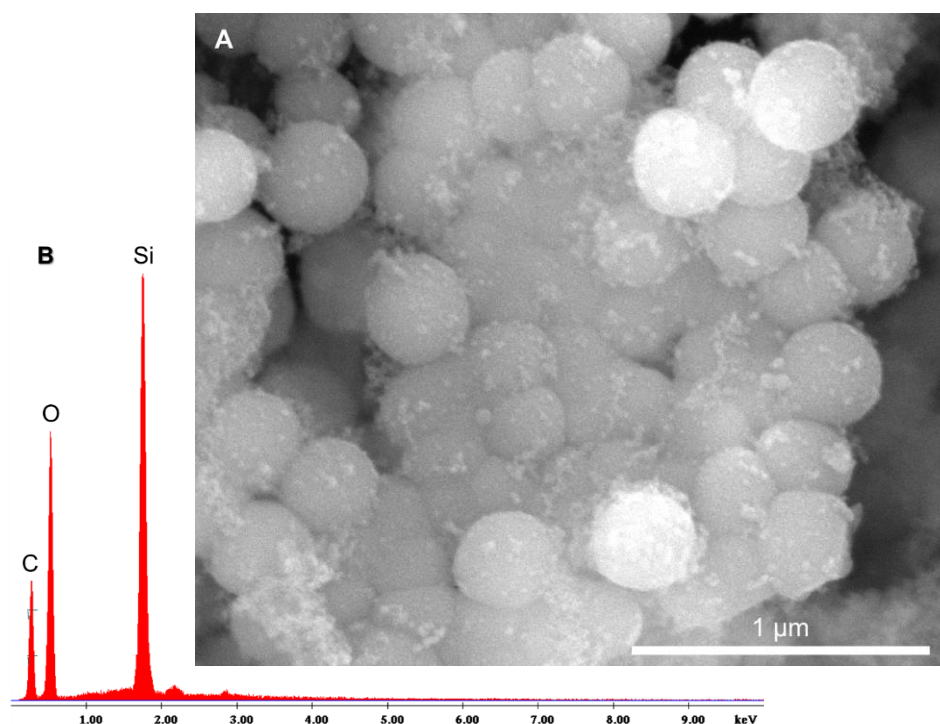


Figura 6.7. Micrografia de SEM (A) das LPMS após adsorção de corante MG com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).

Por análise da micrografia de SEM é possível verificar que, após os estudos de adsorção do corante MG, as LPMS mantiveram-se esféricas e uniformes, com um diâmetro médio de 338 ± 30 nm (50 medições). O espectro de EDS demonstra a presença maioritária dos elementos Si e O, característicos de materiais de sílica. Os elementos N e S não aparecem por se encontrarem abaixo do limite de deteção da técnica.

As LPMS, após estudo de dessorção com acetonitrilo, também foram analisadas por SEM/EDS, e a micrografia resultante, assim como o seu espectro de EDS, encontram-se na figura 6.8.

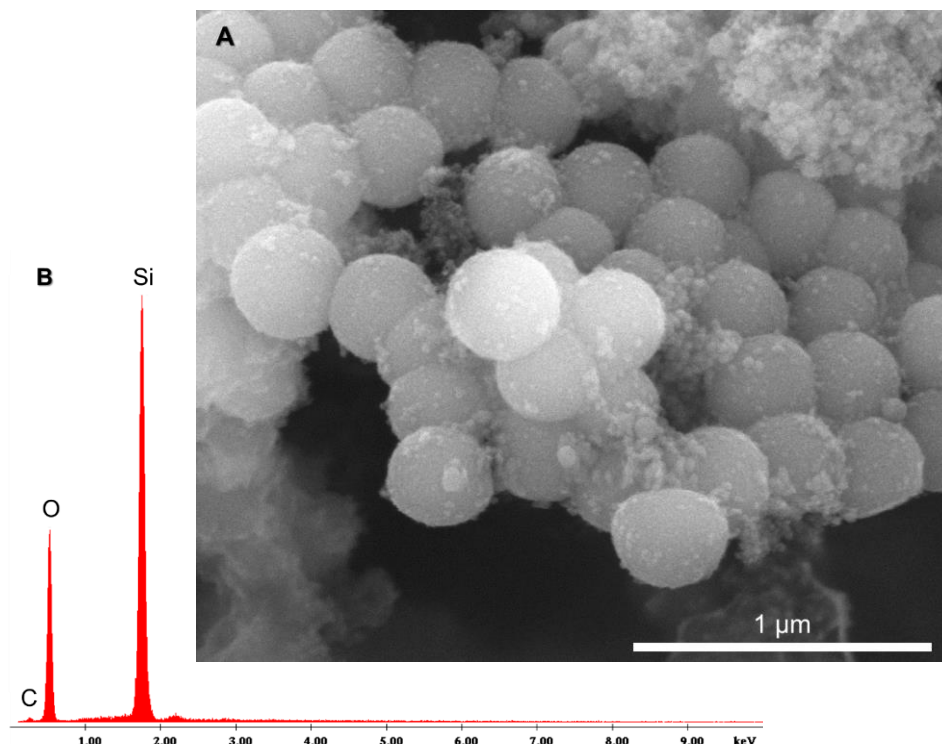


Figura 6.8. Micrografia de SEM (A) das LPMS após dessorção com acetonitrilo, com ampliação de 100000 vezes e o seu espectro de EDS (B).

Por observação da micrografia de SEM confirma-se que o processo de dessorção com acetonitrilo não provoca qualquer alteração na morfologia das partículas, sendo que estas se mantiveram esféricas e uniformes, e apresentam um diâmetro médio de 352 ± 25 nm. O espectro de EDS revela a presença dos elementos característicos de materiais de sílica (Si e O).

Os estudos de estabilidade realizados mostram a robustez química dos dois materiais adsorventes (MSNPs e LPMSs) para processos de remoção de poluentes em meio aquoso. De facto, as técnicas de caracterização evidenciam a preservação das suas principais ligações químicas e morfologia, não se detetando qualquer tipo de degradação dos adsorventes.



Conclusões

O aumento exponencial da população e o seu estilo de vida moderno provoca um aumento da demanda por recursos naturais, incluindo a água. A sua escassez deve-se à variedade de poluentes provenientes da revolução industrial, do contínuo desenvolvimento económico e das alterações climáticas. E, assim, a poluição da água é, indiscutivelmente, um dos principais problemas e desafios que a sociedade atual tem de enfrentar.

Entre os vários poluentes de água existentes (orgânicos e inorgânicos), os metais tóxicos e corantes orgânicos são alguns dos mais alarmantes devido à sua elevada toxicidade e persistência no meio ambiente. Como tal, é de extrema importância desenvolver métodos sustentáveis e avançados para uma remoção eficiente dessas substâncias. Um método eficiente e económico para remover poluentes da água é a adsorção, reconhecida pelas suas excelentes qualidades de simplicidade e versatilidade.

Os materiais baseados em sílica mesoporosa têm atraído bastante atenção da comunidade científica para a remoção de poluentes da água pois fornecem propriedades vantajosas como excecional acessibilidade, elevadas áreas superficiais com possibilidade de serem funcionalizadas por um número elevado de grupos orgânicos, e elevadas estabilidades químicas, mecânicas e térmicas.

Deste modo, o objetivo deste trabalho consistiu em preparar dois tipos de materiais baseados em sílica mesoporosa (partículas esféricas e organossílicas mesoporosas periódicas) e, após a sua caracterização, avaliar a sua capacidade de adsorção de poluentes orgânicos (corantes orgânicos) e inorgânicos (metais tóxicos). As técnicas utilizadas na caracterização destes materiais foram espectroscopias vibracionais (espectroscopia de infravermelho e de Raman), difração de raios-X de pó, microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espectroscopia de energia dispersiva, dispersão dinâmica de luz, potencial zeta, análise elementar e isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto. Estas permitiram obter informações importantes sobre a estrutura e porosidade dos materiais.

Para o estudo de adsorção de metais tóxicos, começou-se por fazer um estudo dos brancos para avaliar o comportamento dos iões metálicos em soluções aquosas com pH ajustado no intervalo entre 2 e 12. O comportamento dos iões variou consoante o metal, isto é, os valores de pH aos quais ocorreu precipitação, assim como as suas proporções foram diferentes. Selecionou-se o ião Ni^{2+} para iniciar o estudo de adsorção numa gama considerável de pHs (2 – 8), aos quais se verificou pouca ou nenhuma interferência do processo de precipitação. Os PMOs não apresentaram eficiências de remoção elevadas, ao contrário das partículas esféricas que mostraram um excelente desempenho. As LPMS, o material mais eficiente a remover Ni^{2+} de soluções aquosas com pH ajustado a 8, conseguiram remover $84,1 \pm 1,1$ %. As MSNP mostraram também uma excelente capacidade adsortiva para este metal a pH 8, antes e após as funcionalizações com grupos APTES e TESPIC, com eficiências de remoção de $76,9 \pm 1,4$ %, $63,2 \pm 0,2$ % e $34,3 \pm 1,8$ %, respetivamente.

Posteriormente, os materiais que exibiram melhores resultados neste estudo (MSNP e LPMS) foram aplicados em soluções de Fe^{3+} e Cu^{2+} , com valores de pH ajustados a 10 e 4, respetivamente. No caso da remoção de iões Fe^{3+} , as MSNP removeram $80,2 \pm 2,5 \%$ e as LPMS $59,7 \pm 0,7 \%$, enquanto para iões Cu^{2+} a remoção foi de $31,1 \pm 0,36 \%$ e de $3,6 \pm 0,1 \%$, respetivamente.

Os estudos de adsorção de corantes orgânicos demonstraram a notável capacidade de adsorção dos materiais, alcançando eficiências de remoção elevadas em curtos períodos de tempo. Destacam-se as MSNP, LPMS e PMOB-TMAPS que se mostraram eficientes na adsorção de azul de metileno, alcançando eficiências de remoção de 100 %, 87,6 % e 88,4 % em 10, 240 e 240 minutos, respetivamente, utilizando 100 mg de adsorvente. Estes materiais foram sujeitos a um processo de dessorção com acetoneitrilo e novamente aplicados em mais dois ciclos de adsorção, continuando a apresentar eficiências bastantes elevadas. Posteriormente, aplicaram-se estes três materiais em estudos de adsorção de verde de metilo, e subsequente dessorção com acetoneitrilo. Embora o PMOB-TMAPS não se tenha mostrado capaz de ser reutilizado, as LPMS aumentaram a sua eficiência de remoção com o decorrer dos processos de dessorção e reutilização. As MSNPs apresentaram resultados excepcionais durante os dois primeiros ciclos, sofrendo uma ligeira redução apenas no terceiro ciclo.

Após os estudos de adsorção, utilizou-se a espectroscopia de infravermelho e a microscopia eletrónica de varrimento acoplada à espectroscopia de energia dispersiva para caracterizar dois materiais (MSNP e LPMS) e verificar a sua estabilidade depois de estarem em contacto com soluções aquosas. De facto, é de salientar a robustez química destes adsorventes, pois não sofreram qualquer tipo de alteração ou degradação nas suas morfologias e ligações químicas.

Deste modo, é possível concluir que os principais objetivos propostos para este trabalho no âmbito da tese de Mestrado foram cumpridos. Prepararam-se dois tipos de materiais baseados em sílica mesoporosa que, após caracterização detalhada, foram efetivamente aplicados em diferentes tipos de poluentes de águas, orgânicos e inorgânicos.

Como trabalho futuro, seria interessante complementar estes estudos, avaliando a capacidade de reutilização dos materiais na adsorção de metais tóxicos e avaliar a influência de parâmetros como o pH na adsorção de corantes orgânicos. Dado que os materiais mostram ser bastante promissores, seria importante avaliar a sua capacidade de adsorção em soluções mistas, ou seja, soluções que contenham diferentes poluentes para, futuramente, estudar a sua eficiência de remoção de poluentes em águas reais.

Referências

- [1] Elbasiouny, H.; Darwesh, M.; Elbeltagy, H.; Abo, F.G.; Brevik, E.C., Ecofriendly remediation technologies for wastewater contaminated with heavy metals with special focus on using water hyacinth and black tea wastes: a review. *Environmental Monitoring and Assessment* **2021**, 193, 449.
- [2] El-sayed, M.E.A., Nanoadsorbents for water and wastewater remediation. *Science of the Total Environment* **2020**, 739, 139903.
- [3] Banerjee, S.; Gautam, P.K., *Banerjee, S.; Gautam, P.K., Layered Double Hydroxides in Nanomaterials for Water Remediation*. India, **2016**.
- [4] He, C.; Liu, Z.; Wu, J.; Pan, X.; Fang, Z.; Li, J.; Bryan, B.A., Future global urban water scarcity and potential solutions. *Nature Communications* **2021**, 12, 1–11.
- [5] Lu, F.; Astruc, D., Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, 408, 213180.
- [6] Giusti, L., A review of waste management practices and their impact on human health. *Waste Management* **2009**, 29, 2227–2239.
- [7] Huntington, T.G., Evidence for intensification of the global water cycle: Review and synthesis. *Journal of Hydrology* **2006**, 319, 83–95.
- [8] Gaya, B.G., Invisible pollution: Emerging marine pollutants. *Mètode Science Studies Journal* **2021**, 11, 183–191.
- [9] Chapman, P.M., Determining when contamination is pollution — Weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environment International* **2007**, 33, 492–501.
- [10] Howarth, A.J.; Liu, Y.; Hupp, J.T.; Farha, O.K., Metal-organic frameworks for applications in remediation of oxyanion/cation-contaminated water. *CrystEngComm* **2015**, 17, 7245–7253.
- [11] Gao, Q.; Xu, J.; Bu, X.H., Recent advances about metal–organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, 378, 17–31.
- [12] Chaturvedi, S.; Dave, P.N., Removal of iron for safe drinking water. *Desalination* **2012**, 303, 1–11.
- [13] Burakov, A.E.; Galunin, E. V; Burakova, I. V; Kucheroval, A.E.; Agarwal, S.; Tkachev, A.G.; Gupta, V.K., Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2018**, 148, 702–712.
- [14] William, D.; Connell, O.; Birkinshaw, C.; Francis, T.; Dwyer, O., Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology* **2008**,

- 99, 6709–6724.
- [15] Carolin, C.F.; Kumar, P.S.; Saravanan, A.; Joshiba, G.J.; Naushad, M., Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment : A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, 5, 2782–2799.
 - [16] Peña, O.I.G.; Zavala, M.A.L.; Ruelas, H.C., Pharmaceuticals Market , Consumption Trends and Disease Incidence Are Not Driving the Pharmaceutical Research on Water and Wastewater. *Environmental Research and Public Health* **2021**, 18, 2532.
 - [17] Taylor, D., *The Pharmaceutical Industry and the Future of Drug Development in Pharmaceuticals in the Environment*. The Royal Society of Chemistry, **2015**.
 - [18] Xiao, W.; Jiang, X.; Liu, X.; Zhou, W.; Garba, Z.N.; Lawan, I.; Wang, L.; Yuan, Z., Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials. *Journal of Cleaner Production* **2021**, 284, 124773.
 - [19] Han, S.; Liu, K.; Hu, L.; Teng, F.; Yu, P.; Zhu, Y., Superior Adsorption and Regenerable Dye Adsorbent Based on Flower-Like Molybdenum Disulfide Nanostructure. *Scientific Reports* **2017**, 7, 43599.
 - [20] Larrechi, M.S.; Callao, M.P., An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. *Trends in Analytical Chemistry* **2010**, 29, 1202–1211.
 - [21] Carmen, Z.; Daniela, S., *Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation / Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview in Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*. Romania, **2012**.
 - [22] He, X.; Male, K.B.; Nesterenko, P.N.; Brabazon, D.; Paull, B.; Luong, J.H.T., Adsorption and Desorption of Methylene Blue on Porous Carbon Monoliths and Nanocrystalline Cellulose. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, 5, 8796–8804.
 - [23] Satlaoui, Y.; Trifi, M.; Romdhane, D.F.; Charef, A.; Azouzi, R., Removal Properties , Mechanisms , and Performance of Methyl Green from Aqueous Solution Using Raw and Purified Sejnane Clay Type. *Journal of Chemistry* **2019**,.
 - [24] Cheriaa, J.; Khaireddine, M.; Rouabhia, M.; Bakhrouf, A., Removal of Triphenylmethane Dyes by Bacterial Consortium. *The Scientific World Journal* **2012**,.
 - [25] El-saeid, M.H.; Alotaibi, M.O.; Alshabanat, M.; Al-anazy, M.M.; Alharbi, K.R.; Altowyan, A.S., Impact of Photolysis and TiO₂ on Pesticides Degradation in Wastewater. *Water* **2021**, 13, 655.
 - [26] Saleh, I.A.; Zouari, N.; Al-ghouti, M.A., Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environmental Technology & Innovation* **2020**, 19, 101026.
 - [27] Oluwole, A.O.; Omotola, E.O.; Olatunji, O.S., Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater : a review of treatment processes and use of

- photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation. *BMC Chemistry* **2020**, *14*, 1–29.
- [28] Mousavi, S.A.; Khodadoost, F., Effects of detergents on natural ecosystems and wastewater treatment processes : a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2019**, *26*, 26439–26448.
- [29] Naidoo, S.; Olaniran, A.O., Treated Wastewater Effluent as a Source of Microbial Pollution of Surface Water Resources. *Environmental Research and Public Health* **2014**, *11*, 249–270.
- [30] Grisoli, P.; Rodolfi, M.; Villani, S.; Grignani, E.; Cottica, D.; Berri, A.; Maria, A.; Dacarro, C., Assessment of airborne microorganism contamination in an industrial area characterized by an open composting facility and a wastewater treatment plant. *Environmental Research* **2009**, *109*, 135–142.
- [31] Radi, S.; El Abiad, C.; Carvalho, A.P.; Santos, S.M.; Faustino, M.A.F.; Neves, M.G.P.M.S.; Moura, N.M.M., An efficient hybrid adsorbent based on silica-supported amino penta-carboxylic acid for water purification. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 13096–13109.
- [32] Mon, M.; Bruno, R.; Ferrando-soria, J.; Armentano, D., Metal–organic framework technologies for water remediation: towards a sustainable ecosystem. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 4912–4947.
- [33] Zolkefli, N.; Sharuddin, S.S.; Zulkhairi, M.; Yuso, M.; Hassan, M.A.; Maeda, T.; Ramli, N., A Review of Current and Emerging Approaches for Water Pollution Monitoring. *Water* **2020**, *12*, 3417.
- [34] Sonune, A.; Ghate, R., Developments in wastewater treatment methods. *Desalination* **2004**, *167*, 55–63.
- [35] Fu, F.; Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review. *Journal of Environmental Management* **2011**, *92*, 407–418.
- [36] Liu, Q.; Zhou, Y.; Wang, M., Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto viscose-based activated carbon fiber felts : Kinetics and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology* **2019**, *37*, 312–332.
- [37] Guerra, F.D.; Attia, M.F.; Whitehead, D.C.; Alexis, F., Nanotechnology for Environmental Remediation : Materials and Applications. *Molecules* **2018**, *23*, 1–23.
- [38] Dabrowski, A., Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, *93*, 135–224.
- [39] Yagub, M.T.; Sen, T.K.; Afroze, S.; Ang, H.M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, *209*, 172–184.
- [40] Siong, W.; Ying, J.; Kumar, P.S.; Mubashir, M.; Majeed, Z.; Banat, F.; Ho, S.; Loke, P.,

- A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production* **2021**, 296, 126589.
- [41] Da, E., Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, 247, 145–157.
- [42] Obare, S.O.; Meyer, G.J., Nanostructured Materials for Environmental Remediation of Organic Contaminants in Water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **2004**, 39, 2549–2582.
- [43] Bhawana, P.; Fulekar, M.H., Nanotechnology : Remediation Technologies to clean up the Environmental pollutants. *Research Journal of Chemical Sciences* **2012**, 2, 90–96.
- [44] Jain, K.; Patel, A.S.; Pardhi, V.P.; Jeet, S.; Flora, S., Nanotechnology in Wastewater Management: A New Paradigm Towards Wastewater Treatment. *Molecules* **2021**, 26, 1797.
- [45] Cecilia, J.A.; Tost, R.M.; Millán, M.R., Mesoporous Materials : From Synthesis to Applications. *International Journal of Molecular Sciences* **2019**, 20, 3213.
- [46] Walcarius, A.; Mercier, L., Mesoporous organosilica adsorbents : nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 4478–4511.
- [47] Yuan, D.; Ellis, C.M.; Davis, J.J., Mesoporous Silica Nanoparticles in Bioimaging. *Materials* **2020**, 13, 3795.
- [48] Slowing, I.I.; Vivero-escoto, J.L.; Trewyn, B.G.; Lin, V.S., Mesoporous silica nanoparticles : structural design and applications. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 7924–7937.
- [49] Moller, K.; Bein, T., Talented Mesoporous Silica Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2017**, 29, 371–388.
- [50] Downing, M.A.; Jain, P.K., *Mesoporous Silica Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Biomedical Applications in Nanoparticles for Biomedical Applications*. Elsevier, United States of America, **2020**.
- [51] Narayan, R.; Nayak, U.Y.; Raichur, A.M.; Garg, S., Mesoporous Silica Nanoparticles : A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances. *Pharmaceutics* **2018**, 10, 118.
- [52] Hollamby, M.J.; Borisova, D.; Brown, P.; Eastoe, J.; Grillo, I., Growth of Mesoporous Silica Nanoparticles Monitored by Time-Resolved Small-Angle Neutron Scattering. *Langmuir* **2012**, 28, 4425–4433.
- [53] Yi, Z.; Dume, L.F.; Garvey, C.J.; Feng, C.; She, F.; Rookes, J.E.; Mudie, S.; Cahill, D.M.; Kong, L., A New Insight into Growth Mechanism and Kinetics of Mesoporous Silica Nanoparticles by in Situ Small Angle X-ray Scattering. *Langmuir* **2015**, 31, 8478–87.
- [54] Chen, L.; Zhu, G.; Zhang, D.; Zhao, H.; Guo, M.; Qiu, S., Novel mesoporous silica

- spheres with ultra-large pore sizes and their application in protein separation. *Journal of Materials Chemistry A* **2009**, *19*, 2013–2017.
- [55] Chiang, Y.; Lian, H.; Leo, S.; Wang, S.; Yamauchi, Y.; Wu, K.C., Controlling Particle Size and Structural Properties of Mesoporous Silica Nanoparticles Using the Taguchi Method. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 13158–13165.
- [56] Danks, A.E.; Hall, S.R.; Schnepf, Z., The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons* **2016**, *3*, 91–112.
- [57] Bourda, L.; Jena, H.S.; Deun, R. Van; Kaczmarek, A.M.; Voort, P. Van Der, Functionalized periodic mesoporous organosilicas: from metal free catalysis to sensing †. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 14060–14069.
- [58] Pirez, C.; Nagashima, H.; Dumeignil, F.; Lafon, O., Probing Functionalities and Acidity of Calcined Phenylene-Bridged Periodic Mesoporous Organosilicates Using Dynamic Nuclear Polarization NMR, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, and X-ray Photoelectron Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 6110–6120.
- [59] Sayari, A.; Hamoudi, S., Periodic Mesoporous Silica-Based Organic - Inorganic Nanocomposite Materials. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3151–3168.
- [60] Wahab, M.A.; Imae, I.; Kawakami, Y.; Ha, C., Periodic Mesoporous Organosilica Materials Incorporating Various Organic Functional Groups: Synthesis, Structural Characterization, and Morphology. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 2165–2174.
- [61] Yuan, N.; Liang, Y.; Erichsen, E.S.; Anwender, R., Lanthanide complex-incorporated periodic mesoporous organosilica nanospheres with tunable photoluminescence. *RSC Advances* **2015**, *5*, 83368–83376.
- [62] Esquivel, D.; Voort, P. Van Der; Romero-salguero, F.J., Designing advanced functional periodic mesoporous organosilicas for biomedical applications. *AIMS Materials Science* **2014**, *1*, 70–86.
- [63] Voort, P. Van Der; Esquivel, D.; Canck, E. De; Goethals, F.; Driessche, I. Van; Romero-Salguero, F.J., Periodic Mesoporous Organosilicas : from simple to complex bridges; a comprehensive overview of functions, morphologies and applications. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3913–3955.
- [64] Croissant, J.G.; Cattoën, X.; Chi, W.; Durand, J.; Khashab, N.M., Syntheses and applications of periodic mesoporous organosilica nanoparticles. *Nanoscale* **2015**, *7*, 20318–20334.
- [65] Na, J.; Wak, T.; Yamauchi, Y., Functional Mesoporous Silica Nanomaterials for Catalysis and Environmental Applications. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2020**, *93*, 1459–1496.
- [66] Burke, A.M.; Hanrahan, J.P.; Healy, D.A.; Sodeau, J.R.; Holmes, J.D.; Morris, M.A.,

- Large pore bi-functionalised mesoporous silica for metal ion pollution treatment. **2009**, 164, 229–234.
- [67] Delaney, P.; Mcmanamon, C.; Hanrahan, J.P.; Copley, M.P.; Holmes, J.D.; Morris, M.A., Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 185, 382–391.
- [68] Figueira, P.; Lourenço, M.A.O.; Pereira, E.; Gomes, J.R.B.; Ferreira, P.; Lopes, C.B., Periodic mesoporous organosilica with low thiol density – a safer material to trap Hg(II) from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, 5, 5043–5053.
- [69] Paula, C. De; Effting, L.; Carbajal, G.G.; Giona, R.M.; Tessaro, A.L.; Bezerra, F.M., Spherical mesoporous silica designed for the removal of methylene blue from water under strong acidic conditions. *Environmental Technology* **2021**, 1–12.
- [70] Granadeiro, C.M.; Ribeiro, S.O.; Kaczmarek, A.M.; Cunha-silva, L.; Almeida, P.L.; Gago, S.; Deun, R. Van; Castro, B. De; Balula, S.S., A novel red emitting material based on polyoxometalate@periodic mesoporous organosilica. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, 234, 248–256.
- [71] Mirante, F.; Gomes, N.; Branco, L.C.; Cunha-silva, L.; Almeida, P.L.; Pillinger, M.; Gago, S.; Granadeiro, C.M.; Balula, S.S., Microporous and Mesoporous Materials Mesoporous nanosilica-supported polyoxomolybdate as catalysts for sustainable desulfurization. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, 275, 163–171.
- [72] Hong, Y.; Cha, B.J.; Kim, Y.D.; Seo, H.O., Mesoporous SiO₂ Particles Combined with Fe Oxide Nanoparticles as a Regenerative Methylene Blue Adsorbent. *ACS Omega* **2019**, 4, 9745–9755.
- [73] Guo, X.; Wang, J., A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, 288, 111100.
- [74] Parida, D.; Salmeia, K.A.; Sadeghpour, A.; Zhao, S.; Maurya, A.K.; Assaf, K.I.; Moreau, E.; Pauer, R.; Lehner, S.; Jovic, M.; Cordula, H.; Gaan, S., Template-free synthesis of hybrid silica nanoparticle with functionalized mesostructure for efficient methylene blue removal. *Materials & Design* **2021**, 201, 109494.
- [75] Larkin, P.J., *IR and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*. United Kingdom, **2011**.
- [76] Leng, Y., *Materials Characterization - Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2013**.
- [77] Chen, Y.; Zou, C.; Mastalerz, M.; Hu, S.; Gasaway, C., Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences — A Review. *International Journal of Molecular Sciences* **2015**, 16, 30223–30250.
- [78] Stojilovic, N.; Isaacs, D.E., Inquiry-Based Experiment with Powder XRD and FeS₂ Crystal: “Discovering” the (400) Peak. *Journal of Chemical Education* **2019**, 96, 1449–

1452.

- [79] Stan, C. V, X-Ray Diffraction under Extreme Conditions at the Advanced Light Source. **2018**, 1, 1–33.
- [80] Goldstein, J.; Newbury, D.E.; Michael, J.R.; Ritchie, N.W.M.; Scott, J.H.J.; Joy, D.C., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, United States of America, **2018**.
- [81] Elliot, A.D., Confocal Microscopy: Principles and Modern Practices. *HHS Public Access* **2020**, 92, 1–18.
- [82] Stetefeld, J.; McKenna, S.A.; Patel, T.R., Dynamic light scattering : a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical Reviews* **2016**, 8, 409–427.
- [83] Funk, J.E.; Dinger, D., *Funk, J.E.; Dinger, D., Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions*. Springer, United States of America , **1994**.
- [84] Selvamani, V., *Stability Studies on Nanomaterials Used in Drugs in Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery*. **2019**.
- [85] Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science*. Oxford University Press, **1987**.
- [86] Thompson, M., CHNS Elemental Analysers. *The Royal Society of Chemistry* **2008**, 2.
- [87] Sing, K., The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 188, 3–9.
- [88] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V; Olivier, J.P.; Rodriguez-reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W., Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87, 1051–1069.
- [89] Yang, S.; Chen, G.; Lv, C.; Li, C.; Yin, N.; Yang, F.; Xue, L., Evolution of nanopore structure in lacustrine organic-rich shales during thermal maturation from hydrous pyrolysis , Minhe Basin , Northwest China. *Energy Exploration & Exploitation* **2017**, 36, 265–281.
- [90] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60, 309–319.
- [91] Union, I.; Pure, O.F.; Chemistry, A., Reporting Physisorption Data For Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 603–619.
- [92] Worsfold, P.; Townsend, A.; Poole, C.; Miro, M., *Encyclopedia of Analytical Science*. Elsevier, **2019**.
- [93] Dyamenahalli, K.; Famili, A.; Shandas, R., *Characterization of Shape-Memory Polymers for Biomedical Applications*. Elsevier, **2015**.
- [94] Diffey, B.L., Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods* **2002**, 28, 4–13.

- [95] Zhang, L.; Liu, J.; Yang, J.; Yang, Q.; Li, C., Direct synthesis of highly ordered amine-functionalized mesoporous ethane-silicas. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *109*, 172–183.
- [96] Huang, X.; Li, W.; Wang, M.; Tan, X.; Wang, Q.; Wang, C.; Zhang, M., A facile template route to periodic mesoporous organosilicas nanospheres with tubular structure by using compressed CO₂. *Scientific Reports* **2017**, *7*, 45055.
- [97] Croissant, J.; Cattoen, X.; Man, M.W.C.; Dieudonné, P.; Charnay, C.; Raehm, L.; Durand, J.-O., One-Pot Construction of Multipodal Hybrid Periodic Mesoporous Organosilica Nanoparticles with Crystal-Like Architectures. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 145–149.
- [98] Ribeiro, S.O.; Almeida, P.L.; Pires, J.; Castro, B. De; Balula, S.S., Polyoxometalate @ Periodic mesoporous organosilicas as active materials for oxidative desulfurization of diesels. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, *302*, 110193.
- [99] Li, C.; Liu, J.; Shi, X.; Yang, J.; Yang, Q., Periodic Mesoporous Organosilicas with 1,4-Diethylenebenzene in the Mesoporous Wall: Synthesis, Characterization, and Bioadsorption Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 10948–10954.
- [100] Bergman, L.; Rosenholm, J.; Ost, A.-B.; Duchanoy, A.; Kankaanpää, P.; Heino, J.; Lindén, M., On the complexity of electrostatic suspension stabilization of functionalized silica nanoparticles for biotargeting and imaging applications. *Journal of Nanomaterials* **2008**, *2008*, 712514.
- [101] Kuroki, M.; Asefa, T.; Whitnal, W.; Kruk, M.; Yoshina-ishi, C.; Jaroniec, M.; Ozin, G.A.; Street, S.G.; State, K., Synthesis and Properties of 1,3,5-Benzene Periodic Mesoporous Organosilica (PMO): Novel Aromatic PMO with Three Point Attachments and Unique Thermal Transformations. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 13886–13895.
- [102] Ribeiro, S.O.; Duarte, B.; Castro, B. De; Granadeiro, C.M.; Balula, S.S., Improving the Catalytic Performance of Keggin [PW₁₂O₄₀]³⁻ for Oxidative Desulfurization: Ionic Liquids versus SBA-15 Composite. *Materials* **2018**, *11*, 1196.
- [103] Silva, A.L.P.; Sousa, K.S.; Germano, A.F.S.; Oliveira, V. V.; Espínola, J.G.P.; Fonseca, M.G.; Airoidi, C.; Arakaki, T.; Arakaki, L.N.H., A new organofunctionalized silica containing thioglycolic acid incorporated for divalent cations removal — A thermodynamic cation / basic center interaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *332*, 144–149.
- [104] Azarshin, S.; Moghadasi, J.; Zahra, A., Surface functionalization of silica nanoparticles to improve the performance of water flooding in oil wet reservoirs. *Energy Exploration & Exploitation* **2017**, *35*, 685–697.

- [105] Sun, Y.; Yanagisawa, M.; Kunitomo, M.; Nakamura, M.; Homma, T., Depth profiling of APTES self-assembled monolayers using surface-enhanced confocal Raman microspectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2017**, *184*, 1–6.
- [106] Divya, V.; Biju, S.; Varma, R.L.; Reddy, M.L.P., Highly efficient visible light sensitized red emission from europium complex grafted on silica nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 5220–5227.
- [107] Chen, L.; Zhu, G.; Zhang, D.; Zhao, H.; Guo, M.; Qiu, S., Novel mesoporous silica spheres with ultra-large pore sizes and their application in protein separation. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 2013–2017.
- [108] Kim, K.; Kim, H.M.; Lee, W.; Lee, C.; Kim, T.; Lee, J., Surface treatment of silica nanoparticles for stable and charge-controlled colloidal silica. *International Journal of Nanomedicine* **2014**, *9*, 29–40.
- [109] Ruiz-cañas, M.C.; Corredor, L.M.; Quintero, H.I.; Manrique, E.; Romero, A.R., Morphological and Structural Properties of Amino-Functionalized Fumed Nanosilica and Its Comparison with Nanoparticles Obtained by Modified Stöber Method. *Molecules* **2020**, *25*, 2868.
- [110] Zhu, C.; Li, Z.; Pan, N., Design and thermal insulation performance analysis of endothermic opacifiers doped silica aerogels. *International Journal of Thermal Sciences* **2019**, *145*, 105995.
- [111] Talreja, K.; Chauhan, I.; Ghosh, A.; Majumdar, A.; Butola, B.S., Functionalization of silica particles to tune the impact resistance of shear thickening fluid treated aramid fabrics. *RSC Advances* **2017**, *7*, 49787–49794.
- [112] Zhao, H.; Wu, L.; Zhou, Z.; Zhang, L.; Chen, H., Improving the antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by incorporation of isocyanate-treated graphene oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 9084–9092.
- [113] Bondarenko, L.; Illés, E.; Tombácz, E.; Dzhardimalieva, G.; Golubeva, N.; Tushavina, O.; Adachi, Y.; Kydralieva, K., Fabrication , Microstructure and Colloidal Stability of Humic Acids Loaded Fe₃O₄ / APTES Nanosorbents for Environmental Applications. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1418.
- [114] Morosini, D.F.; Adolpho, C.; Baltar, M.; Duarte-coelho, A.C., Iron removal by precipitate flotation. *Mining* **2014**, *67*, 203–207.
- [115] Yang, B.; Tong, X.; Deng, Z.; Lv, X., The adsorption of Cu species onto pyrite surface and its effect on pyrite flotation. *Journal of Chemistry* **2016**, 2–9.
- [116] Escudero, R.; Espinoza, E.; Tavera, F.J., Precipitation of Lead Species in a Pb – H₂O System. *Journal of Recent Sciences* **2013**, *2*, 1–8.
- [117] Funakoshi, K.; Yoshizawa, S.; Matsuoka, M., Continuous Precipitation of Nickel

- Hydroxide by Addition of Ammonium Ions. *Crystal Growth & Design* **2016**, 16, 1824–1828.
- [118] Tan, G.; Li, X.; Xiao, D., Adsorption of methylene blue onto porous carbon materials prepared from Na₂ EDTA. *New Journal of Chemistry* **2020**, 44, 4071–4080.
- [119] Shariati-Rad, M.; Irandoust, M.; Amri, S.; Feyzi, M.; Ja'fari, F., Magnetic solid phase adsorption, preconcentration and determination of methyl orange in water samples using silica coated magnetic nanoparticles and central composite design. *International Nano Letters* **2014**, 4, 91–101.
- [120] Santos, S.C.R.; Ungureanu, G.; Volf, I.; Boaventura, R.A.R.; Botelho, C.M.S., *Macroalgae Biomass as Sorbent for Metal Ions in Biomass as renewable raw material to obtain products of high-tech value*. Elsevier, **2018**.
- [121] Wang, J.; Guo, X., Adsorption kinetic models : Physical meanings , applications , and solving methods. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, 390, 122156.
- [122] Madan, S.; Shaw, R.; Tiwari, S.; Kumar, S., Adsorption dynamics of Congo red dye removal using ZnO functionalized high silica zeolitic particles. *Applied Surface Science* **2019**, 487, 907–917.
- [123] Feng, Y.; Zhuang, Z.; Zeng, Q.; Liu, D., Porous Ceramic-Based Metal –Organic Framework DBPC@ZIF-67 for the Efficient Removal of Congo Red from an Aqueous Solution. *Crystal Growth & Design* **2021**, 21, 5172–5182.
- [124] Ovchinnikov, O. V; Evtukhova, A. V; Kondratenko, T.S.; Smirnov, M.S.; Khokhlov, V.Y.; Erina, O. V, Vibrational Spectroscopy Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of methylene blue molecules. *Vibrational Spectroscopy* **2016**, 86, 181–189.

Anexos

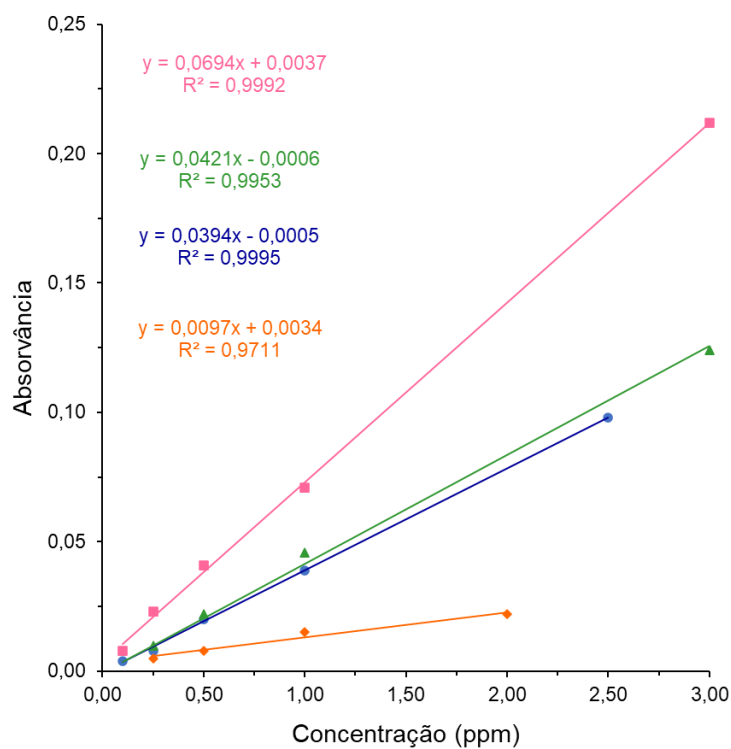


Figura A.1. Retas de calibração do estudo dos brancos para os íons Fe^{3+} (azul), Cu^{2+} (rosa), Pb^{2+} (laranja) e Ni^{2+} (verde).

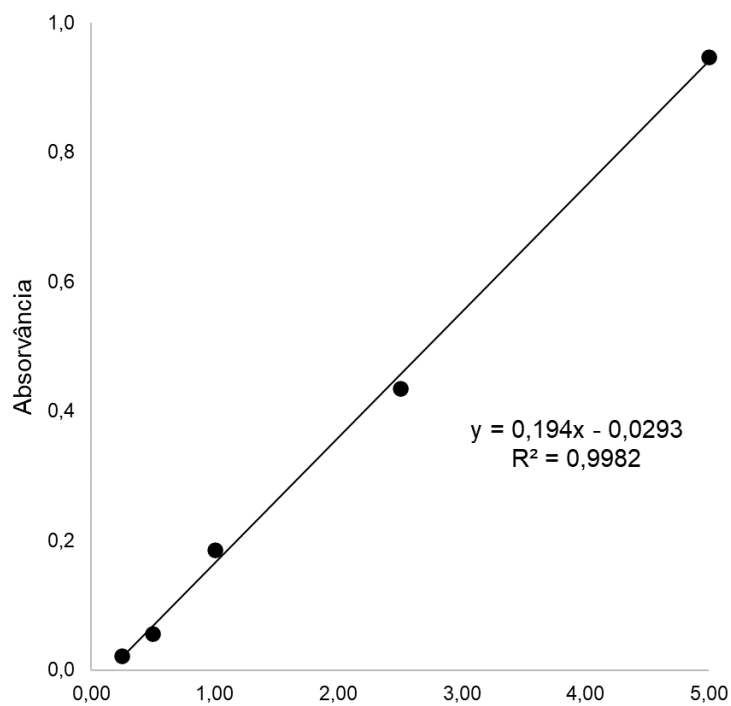


Figura A.2. Reta de calibração para os estudos de adsorção de MB.

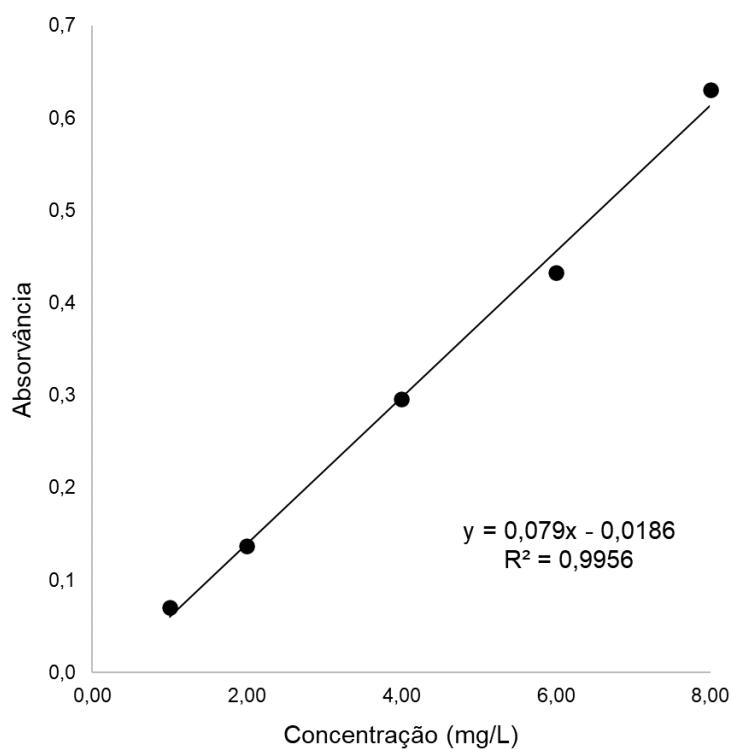


Figura A.3. Reta de calibração para os estudos de adsorção de MG.

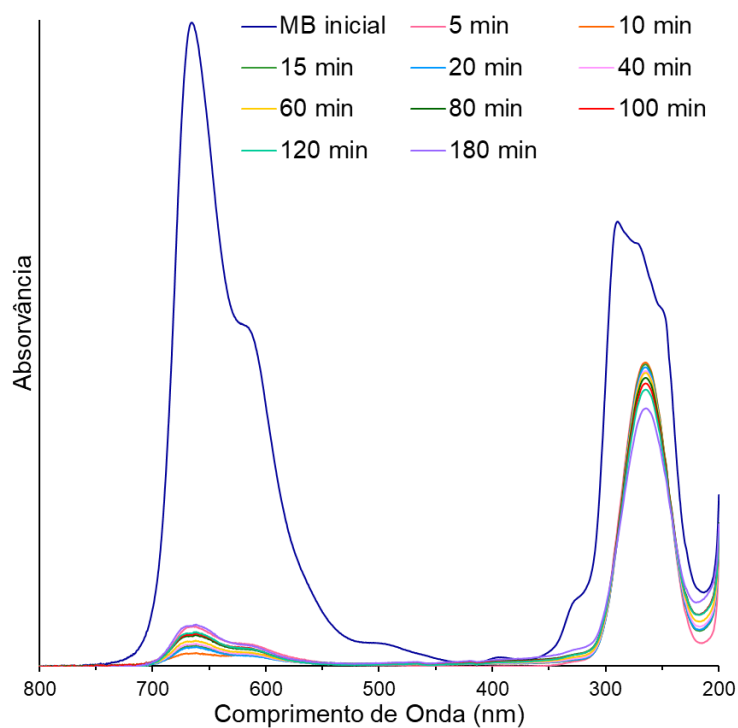


Figura A.4. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MB pelas MSNP utilizando 100 mg de material adsorvente.

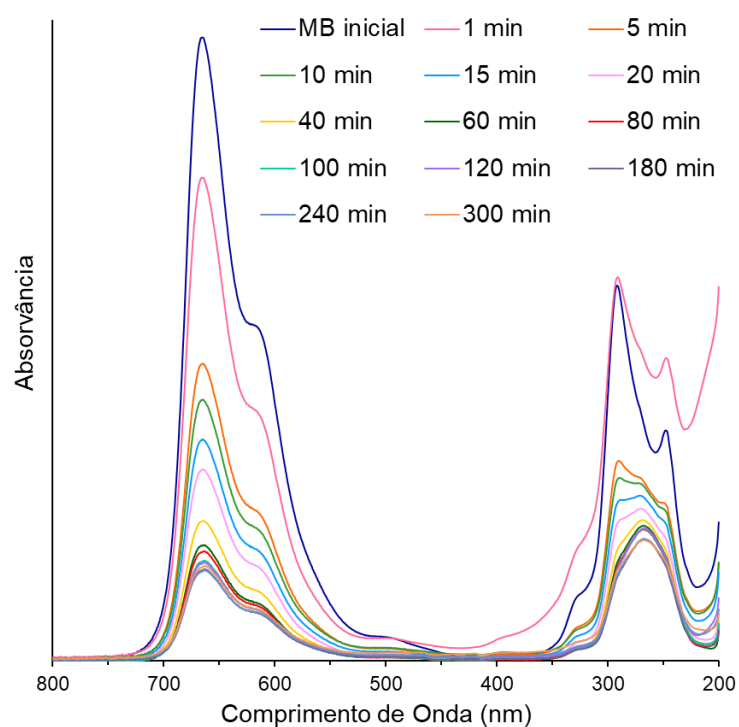


Figura A.5. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MB pelas LPMS utilizando 100 mg de material adsorvente.

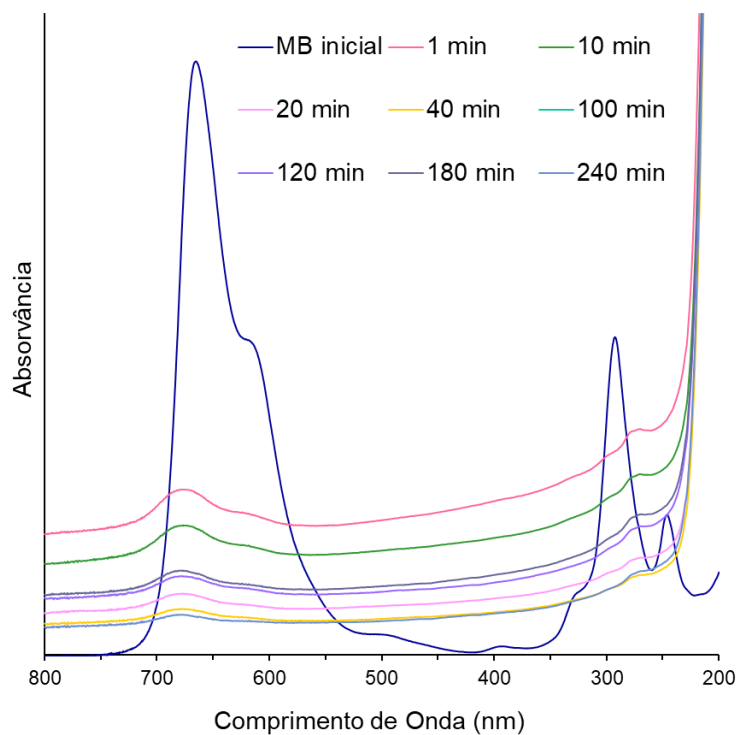


Figura A.6. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MB pelo PMOB-TMAPS utilizando 100 mg de material adsorvente.

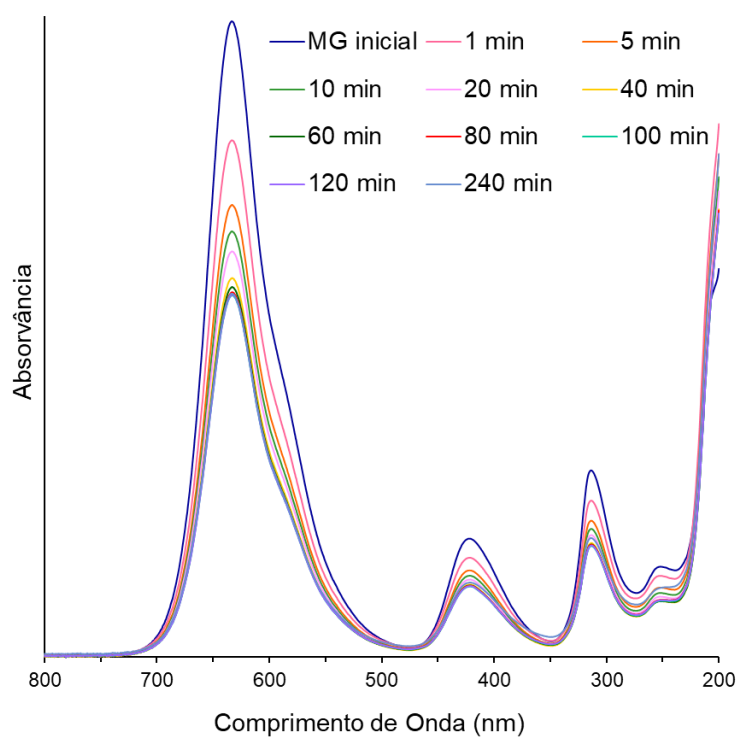


Figura A.7. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MG pelas LPMS.

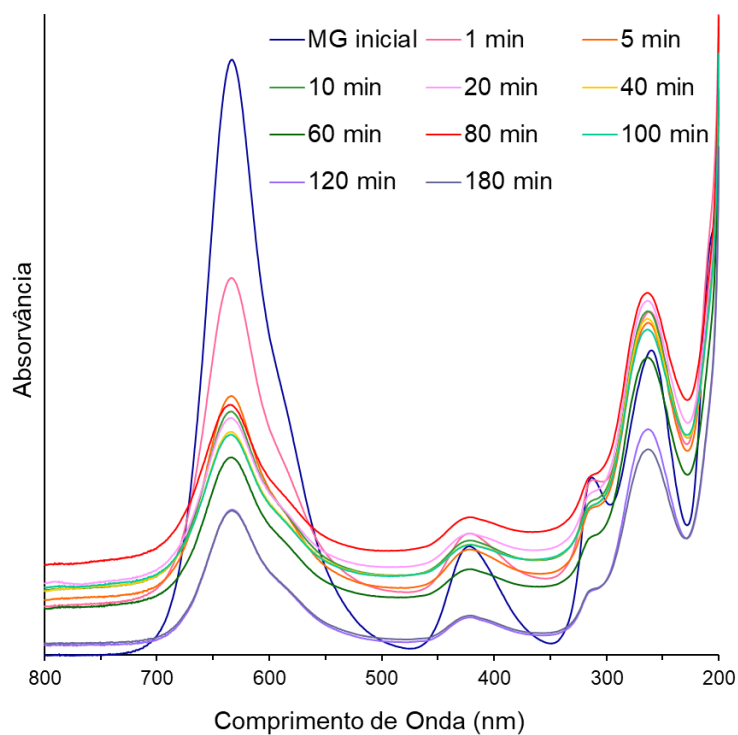


Figura A.8. Espectros de UV-Vis da reação de adsorção de MG pelo PMOB-TMAPS.