

Marília Reginato de Barros

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE 4-NITROFENOL UTILIZANDO  
UM SILSESQUIOXANO COMO MATERIAL ADSORVENTE**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina  
para a obtenção do Grau de Mestra em  
Química

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Cristiane Luisa  
Jost

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Hérica  
Aparecida Magosso

Florianópolis  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

de Barros, Marília Reginato

Estudo da adsorção de 4-nitrofenol utilizando um silsesquioxano como material adsorvente / Marília Reginato de Barros ; orientador, Cristiane Luisa Jost, coorientador, Hérica Aparecida Magosso, 2018. 94 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

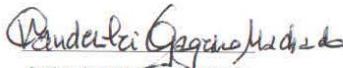
1. Química. 2. Química Inorgânica. 3. Silsesquioxanos. 4. Adsorção. I. Jost, Cristiane Luisa . II. Magosso, Hérica Aparecida. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Marília Reginato de Barros

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE 4-NITROFENOL UTILIZANDO UM  
SILSESQUIOXANO COMO MATERIAL ADSORVENTE**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de Mestre em Química  
no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina

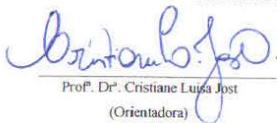
Florianópolis, 20 de fevereiro de 2018.



Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado

Coordenador do Programa

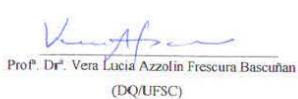
**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Luisa Jost  
(Orientadora)



Prof. Dr. Mauro César Marghetti Ladeira  
(MATER Inovação)



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vera Lucia Azzolin Frescura Bascañan  
(DQ/UFSC)



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosely Aparecida Peralta  
(DQ/UFSC - Suplente)



*Dedico esta dissertação a meus pais e  
em memória de minha grande amiga  
Carina de Quadros.*



## AGRADECIMENTOS

Esta dissertação, que representa um importante título acadêmico, transcende minha experiência como pesquisadora a um processo de auto(re)conhecimento como ser humano. As pessoas citadas abaixo contribuíram para esta construção, a vocês meu carinho e agradecimento:

Hérica Magosso e Cristiane Jost, que me orientam em palavra e em exemplo a química e a fortaleza do papel da mulher na ciência.

Mãe, por tudo e tudo. A ti dedico todas as minhas conquistas.

Mana Luana e minha família, pelo desvelo em todos os dias.

Thays Tonin, da qui all'eternità.

Paola Crocomo, irmã de alma e construção.

João Paulo Winiarski, pelo amor em cada segundo.

Otávio Bittencourt, és exemplo de determinação e zelo.

Maísa Koch, Marcela Freitas, Sheila Leite, Edson Santana, Marina Stüpp, Deonildo Faggion e Dijjy Rodrigues pelo afeto e sincronicidade.

Aos colegas de Gepeea, Labeqs, Lachio, Lares e Labinc pelo compartilhamento de química, vida e rotina, em especial à Thuany Ferreira por tantos anos de carinho e parceria.

Professora Rosely Peralta, por cada palavra seja ela de inorgânica ou de vida.

Gabriela Mafra e professor Eduardo Carasek, pela disponibilidade e contribuição de extrema importância para este trabalho.

A todas as pessoas - professores, servidores e terceirizados - que movimentam o departamento de química e a UFSC, pelo conhecimento e simpatia compartilhados.

A professora Vera Frescura e professor Mauro Laranjeira, pela grandiosa contribuição na avaliação desta dissertação.

---

Agradeço também aos órgãos institucionais que colaboraram para o desenvolvimento desta dissertação:

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao instituto de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - em particular a professora Leliz Ticono, ao departamento de química da Universidade Federal de Santa Maria e a central de análises da Universidade Federal de Santa Catarina pelas análises imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos órgãos de fomento, CNPq e CAPES pela ajuda financeira.



*O olho vê, a lembrança revê, e a imaginação transvê.  
É preciso transver o mundo.*

*Manoel de Barros*



## RESUMO

Materiais híbridos possuem grande potencialidade na aplicação como adsorventes e conseqüentemente na remediação de problemas ambientais. Silsesquioxanos são comumente utilizados na adsorção de íons metálicos e corantes orgânicos, entretanto não se conhece até o momento estudos de aplicação destes como adsorventes de compostos presentes em agrotóxicos como, por exemplo, derivados fenólicos. Neste trabalho foi sintetizado um material insolúvel em meio aquoso, designado cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano (Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), a partir da funcionalização de um xerogel obtido via método sol-gel. A estrutura do material obtido foi confirmada via caracterização por técnicas espectroscópicas como NMR de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si, ATR-FTIR. Uma análise termogravimétrica foi realizada e demonstrou a estabilidade térmica do Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> de aproximadamente 200 °C. Imagens de microscopia mostraram a morfologia do material, relativamente fragmentada, e não foi possível observar a presença de poros. Também foi realizada uma titulação potenciométrica de íons cloreto e análise elementar CHN, que elucidam a incorporação dos grupos piridínicos na superfície do xerogel. O material foi aplicado como adsorvente de 4-nitrofenol, a partir da variação de parâmetros termodinâmicos e cinéticos como pH, tempo e concentração, foi construída uma isoterma a qual foi aplicada ao modelo de Langmuir. A capacidade de adsorção do material ( $q_m$ ) foi de  $3,7 \times 10^{-4} \pm 0,1 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ , a constante de equilíbrio  $\log$  de  $K_L = 4,025 \pm 0,2194 \text{ L/mol}$ , coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9904, sendo estes resultados considerados favoráveis para o processo de adsorção física. Foi também realizado o estudo de dessorção do 4-nitrofenol da superfície do Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> com tratamento ácido e a capacidade de adsorção não diminuiu após dois ciclos de lavagem. Análises de espectroscopia na região do UV-Vis no estado sólido foram realizadas com o intuito de investigar a interação entre o Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e o 4-nitrofenol e conclui-se que ocorre uma interação do tipo  $\pi$  stacking.

**Palavras-chave:** silsesquioxano, adsorção, derivados fenólicos, equilíbrio heterogêneo.



## ABSTRACT

Hybrid materials have great potential to be applied as adsorbents and consecutively in remediation of environmental problems. Silsesquioxanes are usually applied as adsorbents of metallic ions and organic dyes, however, their application as adsorbent of nitrophenolic compounds in agrotoxics isn't known yet. In this work, it was developed a xerogel material that was modified by an organic ligand resulting an aqueous insoluble material called 3-n-propyl (4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride (Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>). The structure of the obtained material was confirmed by spectroscopy techniques as NMR <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si NMR, ATR-FTIR. A thermogravimetric analysis was performed and showed a thermic stability near to 200 °C and the morphologic aspect was studied by SEM, which was not possible to observe the presence of porous. A potentiometric titration of chloride ions and the elementary analysis CHN showed the incorporation of pyridinic groups onto xerogel. The material was applied as adsorbent of 4-nitrophenol and the thermodynamics and kinetics parameters as pH, contact time and concentration, it was constructed an isotherm that was applied in the Langmuir model. The adsorption capacity of the material was ( $q_m$ )  $3,7 \times 10^{-4} \pm 0,1 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ , the equilibrium constant  $\log$  de  $K_L = 4,025 \pm 0,2194 \text{ L/mol}$  and correlation coefficient ( $R^2$ ) de 0,9904, favorable results to physics adsorptions processes. The desorption study was performed with acid treatment and the adsorption capacity was not affected by two cycles. Reflectance spectroscopy analysis in UV-Vis region was performed to improve the investigation of interactions between Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> and 4-nitrophenol proving that interaction is  $\pi$  stacking type.

**Key words:** silsesquioxane, adsorption, phenolic compounds, heterogeneous equilibria.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Estrutura molecular do pentaclorofenol. ....	28
<b>Figura 2:</b> Estrutura molecular dos compostos 2-nitrofenol (a); 3-nitrofenol (b) e 4-nitrofenol (c). ....	29
<b>Figura 3:</b> Estrutura molecular do paration. ....	30
<b>Figura 4:</b> Representação estrutural das unidades de repetição, Q e T, encontradas em um silsesquioxano. ....	33
<b>Figura 5:</b> Esquema das reações envolvidas nos processos de hidrólise ácida e condensação de um silsesquioxano. ....	34
<b>Figura 6:</b> Isotermas de acordo com a eficiência do processo de adsorção. ....	37
<b>Figura 7:</b> Classificação das isotermas de adsorção física de Brunauer. ....	38
<b>Figura 8:</b> Esquema da metodologia utilizada para o estudo de pH, tempo e isotermas de adsorção. ....	48
<b>Figura 9:</b> Esquema da metodologia utilizada para o estudo de dessorção. ....	50
<b>Figura 10:</b> Esquema da síntese do xerogel. ....	52
<b>Figura 11:</b> Esquema da modificação do xerogel com o ligante 4-metilpiridina. ....	54
<b>Figura 12:</b> Fotografia do xerogel (a) e do material Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (b). ....	55
<b>Figura 13:</b> Espectros de infravermelho do xerogel antes da modificação e do material adsorvente Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> , obtidos no modo de refletância total atenuada. ....	56
<b>Figura 14:</b> Espectros de NMR de <sup>13</sup> C (a) e <sup>29</sup> Si (b) do xerogel obtidos pela técnica CP/MAS. ....	58
<b>Figura 15:</b> Espectros de NMR de <sup>13</sup> C (A) e <sup>29</sup> Si (B) do material Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> obtidos pela técnica CP/MAS. ....	60
<b>Figura 16:</b> Titulação potenciométrica do material Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> para a verificação da quantidade de contra íons cloreto. ....	62
<b>Figura 17:</b> Análise termogravimétrica do xerogel e do material Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> . ....	63
<b>Figura 18:</b> Imagens obtidas por SEM para o xerogel com aumento de vezes 5.000 (a) e de 20.000 vezes (b) e para o Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> com aumento de vezes 5.000 (c) e 20.000 vezes (d). ....	64
<b>Figura 19:</b> Representação do equilíbrio entre as espécies protonada e desprotonada do 4-nitrofenol (a) e representação do diagrama das espécies em função do pH para o 4-nitrofenol (b). ....	65
<b>Figura 20:</b> Cromatograma obtido pela análise da adsorção de 4-nitrofenol em Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> em pH 7,5. ....	67
<b>Figura 21:</b> Estudo de otimização do pH na adsorção de 4-nitrofenol. ....	68

<b>Figura 22:</b> Representação da interação $\pi-\pi$ entre dois anéis aromáticos. .....	69
<b>Figura 23:</b> Espectros de UV-Vis no estado sólido dos materiais Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> , 4-nitrofenol e do sólido resultante após a adsorção Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> /4-nitrofenol, obtidos em pastilhas de KBr.....	70
<b>Figura 24:</b> Estudo de otimização do tempo na adsorção de 4-nitrofenol. .....	72
<b>Figura 25:</b> Isoterma de adsorção obtida para o processo de adsorção do Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> empregando 4-nitrofenol como adsorvato a temperatura de 23 °C. ....	73
<b>Figura 26:</b> Ajuste da isoterma de Languimir para o processo de adsorção do Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> empregando 4-nitrofenol como adsorvato a temperatura de 23 °C. ....	74
<b>Figura 27:</b> Ajuste da isoterma de Langmuir linearizada para o processo de adsorção do Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> empregando 4-nitrofenol como adsorvato a temperatura de 23 °C. ....	75
<b>Figura 28:</b> Fotografia do material Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> com o 4-nitrofenol adsorvido em (a) e após o tratamento com ácido clorídrico em (b). ....	77
<b>Figura 29:</b> Espectros de UV-Vis no estado sólido dos materiais Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> com 4-nitrofenol adsorvido e o sólido após o processo de dessorção, obtidos em pastilhas de KBr.....	79

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Grupos químicos e exemplos da classe de inseticidas.....	26
<b>Tabela 2:</b> Grupos químicos e exemplos da classe de fungicidas.....	26
<b>Tabela 3:</b> Grupos químicos e exemplos da classe de herbicidas.....	27
<b>Tabela 4:</b> Fator de separação RL em relação ao tipo de equilíbrio do processo de adsorção.....	40
<b>Tabela 5:</b> Números de onda atribuídos a 4-Pic, ao Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> e ao xerogel.....	57
<b>Tabela 6:</b> Atribuições de NMR <sup>13</sup> C e <sup>29</sup> Si do xerogel.....	59
<b>Tabela 7:</b> Atribuições de NMR <sup>13</sup> C e <sup>29</sup> Si do Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	61
<b>Tabela 8:</b> Análises químicas do material adsorvente Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	62
<b>Tabela 9:</b> Valores dos parâmetros de Langmuir empregando diferentes adsorventes para adsorção de 4-nitrofenol.....	76
<b>Tabela 10:</b> Valores relacionados ao processo de regeneração.....	78
<b>Quadro 1:</b> Listagem e características dos reagentes utilizados.....	45



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**4-nf** – 4-nitrofenol

**4-Pic** – 4-metilpiridina

**ANVISA** – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**ATR-FTIR** – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (do inglês, attenued total reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

**CHN** – Carbono, hidrogênio, nitrogênio

**CHNS/O** – Carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, oxigênio.

**CONAMA** – Conselho nacional do meio ambiente

**CP/MAS** – Polarização Cruzada e rotação em torno do Ângulo Mágico (do inglês, Cross Polarization Magic Angle Spinning)

**CPTMS** – 3-cloropropiltrimetoxisilano

**DDT** – diclorodifeniltricloroetano

**DNOC** – (2-metil-3,5-dinitrofenol)

**HPLC** – Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, high performance liquid chromatography)

**NMR** – Ressonância Magnética Nuclear (do inglês, Nuclear Magnetic Resonance)

**PBS** – Tampão fosfato salino (do inglês, phosphate buffered saline)

**SEM** – Microscopia eletrônica de varredura (do inglês, scanning electron microscopy)

**Si-4Pic+Cl-** – Cloreto de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano

**TEOS** – Tetraetilortossilicato

**TGA** – Análise termogravimétrica (do inglês, thermogravimetric analysis)

**UV-Vis** – Espectroscopia de absorção molecular na região no ultravioleta-visível



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>25</b>
2.1 <i>Agrotóxicos e o meio ambiente .....</i>	25
2.1.1 <i>4-nitrofenol.....</i>	29
2.2 <i>Métodos de remediação de efluentes contaminados por compostos orgânicos em meio aquoso .....</i>	31
2.3 <i>Materiais híbridos a base de sílica: Síntese e aplicações .....</i>	32
2.4 <i>Processos de Adsorção.....</i>	35
2.4.1 <i>Modelo de isotermas .....</i>	36
2.4.2 <i>Regeneração do material adsorvente.....</i>	40
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>43</b>
3.1 <i>Objetivo Geral.....</i>	43
3.2 <i>Objetivos Específicos .....</i>	43
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
4.1 <i>Reagentes e Soluções .....</i>	45
4.2 <i>Procedimentos Experimentais .....</i>	45
4.2.1 <i>Síntese do material adsorvente Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> .....</i>	45
4.2.2 <i>Caracterização do material adsorvente .....</i>	46
4.2.3 <i>Estudo da otimização do pH e do tempo de adsorção .....</i>	47
4.2.4 <i>Obtenção das isotermas de adsorção com o adsorvato 4-nitrofenol .....</i>	49
4.2.5 <i>Estudo de regeneração do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> .....</i>	49
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
5.1 <i>Síntese da estrutura silsesquioxano e do adsorvente Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ...</i>	51
5.2 <i>Caracterização do xerogel e do material adsorvente Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ..</i>	55
5.3 <i>Estudos de adsorção do Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> empregando o 4-nitrofenol como adsorvato.....</i>	65
5.3.1 <i>Otimização do pH.....</i>	65
5.3.2 <i>Otimização do tempo.....</i>	71
5.3.3 <i>Isoterma de adsorção.....</i>	72

<i>5.3.4 Regeneração do material adsorvente.....</i>	<i>77</i>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>81</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>83</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento científico e tecnológico acentuado no último século permitiu a popularização e comercialização de diversos compostos que auxiliaram na proteção, remediação e fertilização de plantações agrícolas/alimentícias. Não há dúvidas de que estes compostos foram essencialmente importantes para a produção de uma maior quantidade de alimentos a nível mundial. Entretanto, como estes são compostos majoritariamente nocivos ao meio ambiente, quando utilizados em grandes quantidades e em concentrações acima do permitido pela legislação, os mesmos causam danos ao ecossistema e também à saúde da população. Da mesma forma, resíduos industriais e domésticos são cada vez mais descartados em rios e efluentes, sendo a periculosidade de tais compostos negligenciada, contribuindo ainda mais para um possível desequilíbrio.

Tendo em vista o conhecimento de tais problemas, a comunidade científica tem se mobilizado para contribuir na remediação de áreas impactadas, desenvolvendo novos materiais e metodologias que possam permitir a remoção tais compostos presentes em efluentes. Dentre os diversos materiais estudados e utilizados para este fim, destacam-se, por exemplo, carvão ativado, zeólitas, sílica modificada, alumina, silicatos e substâncias húmicas, que têm como princípio e função a adsorção dos compostos em questão.

Materiais híbridos ganham destaque para este viés de aplicação pois, de acordo com as diferentes combinações entre matrizes de suporte e grupos modificadores de sua superfície, materiais com propriedades diversas podem ser obtidos. Nesta classe de híbridos, aqueles que possuem como matriz compostos derivados de silício ganham atenção, pois possuem um baixo custo de obtenção e condições simples e brandas de síntese. Os silsesquioxanos possuem grande potencialidade para estes fins de aplicação, quando modificados e apresentam grupos reativos. O material cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano (Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) é reportado na literatura com grande eficiência quando aplicado na adsorção de complexos metálicos aniônicos. Entretanto, sua performance na adsorção de moléculas orgânicas fenólicas é desconhecida até o presente momento.

Sabendo da potencialidade do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> na aplicação como adsorvente de moléculas orgânicas bem como a importância desta aplicação para remoção de compostos presentes em agrotóxicos em meio

aquoso explora-se, neste trabalho, o estudo da adsorção do composto 4-nitrofenol sobre o referido material.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 *Agrotóxicos e o meio ambiente*

O desenvolvimento científico e tecnológico dos últimos séculos permitiu que se estabelecesse um avanço, a nível mundial, na forma com que os alimentos são produzidos, a partir da utilização de insumos que controlam diversos fatores de produção destas espécies, do crescimento à sua colheita. De fato, a utilização destes compostos foi fundamental para a produção de alimentos em larga escala bem como para a conservação até que os mesmos cheguem nas casas dos consumidores. Entretanto, devido à uma provável ausência de informações sobre a alta toxicidade destes compostos, ou mesmo por negligência, quando utilizados de maneira imprudente, agricultores, grandes empresas e até mesmo consumidores de uso doméstico acabaram gerando um grande problema de saúde pública e ambiental [1,2].

Na Constituição Federal Brasileira encontra-se a Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto nº 4.074 de 4 de janeiro de 2002, em seu capítulo I e artigo 1º, que define o termo “agrotóxicos” como:

“produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”

A referida lei também define os termos “componentes” como “princípios ativos, produtos técnicos, suas matérias-primas, ingredientes inertes e aditivos usados na fabricação de agrotóxicos e afins”, nota-se que as definições apresentadas acima são de fato muito amplas tendo em vista a vasta quantidade de compostos químicos utilizados para estes fins. Portanto, os agrotóxicos podem ser divididos em classes de acordo com suas naturezas químicas e mecanismos de ações, das quais as três

principais classes de agrotóxicos seguem de acordo com o Ministério da Saúde (1996) [3]:

a) inseticidas: possuem ação de combate a insetos, larvas e formigas. Os grupos químicos presentes nesta classe são: organofosforados, carbamatos, organoclorados e piretróides. Exemplos dos compostos presentes nesta classe encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Grupos químicos e exemplos da classe de inseticidas.

Grupos químicos presentes em inseticidas	Exemplo:
Organofosforados	Folidol, Azodrin, Malation e Diazinon.
Carbamatos	Carbaril, Zeclram e Furan
Organoclorados	Aldrin, Endrin, MatIC, DUr, Endosulfan, Heptacloro, Lindane e Mirex
Piretróides	Aletrina, Permetrina, Deltametrina e Cipermetrina

b) fungicidas: sua ação está relacionada ao combate de fungos, sendo os grupos químicos mais comuns presentes nesta classe os derivados do etileno-bis-ditiocarbonato, trifenil estânico, captan e hexaclorobenzeno.

Tabela 2: Grupos químicos e exemplos da classe de fungicidas.

Grupos químicos presentes em inseticidas	Exemplo:
etileno-bis-ditiocarbonato	Maneb, Mancozeb, Dithane, Zineb e Tiram
trifenil estânico	Duter e Brestan
Mercaptanos	Ortocide e Merpan
Organoclorado	Hexaclorobenzeno

c) herbicidas: a ação desta classe de agrotóxicos está relacionada ao combate de ervas daninhas e os compostos químicos frequentemente utilizados são: derivados de biperidina, glifosfatos, organoclorados, derivados do ácido fenoxiacético e derivados nitrofenólicos.

Tabela 3: Grupos químicos e exemplos da classe de herbicidas.

Grupos químicos presentes em herbicidas	Exemplo:
Derivado da biperidina	Paraquat
Glifosfatos	<i>Round-up</i>
Organoclorados	Pentaclorofenol
Derivados do ácido fenoxiacético	2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5 T)
Derivados dinitrofenólicos	Dinoseb e DNOC

Com o intuito de controlar a utilização destes agrotóxicos no Brasil bem como outras substâncias, diferentes órgãos possuem a responsabilidade de fiscalizar e determinar a regulamentação de cada setor exposto a riscos. Por exemplo, é de responsabilidade da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) a fiscalização da quantidade de agrotóxicos presentes nos alimentos bem como o gerenciamento de produtos controlados no Brasil, assim como é de responsabilidade do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) a regulamentação das condições e padrões de lançamentos de efluentes, por exemplo [4,5].

Mesmo com uma intensa fiscalização por estes órgãos de controle ainda existe, no Brasil e no mundo, a utilização de agrotóxicos de maneira excessiva e sem os devidos cuidados, e há também a problemática das regiões de fronteira onde ocorre o contrabando de agrotóxicos não permitidos por lei e uma consecutiva facilidade na obtenção dos mesmos [1,2,6]. Como no caso ocorrido no município de Nova Veneza, estado de Santa Catarina no Brasil, onde o órgão de fiscalização estadual encontrou produtos ilegais em um grande número de propriedades rurais da cidade. Foi relatado que os produtos, de origem chinesa e indiana, foram obtidos nas regiões de fronteira entre Brasil, Paraguai e Uruguai [7].

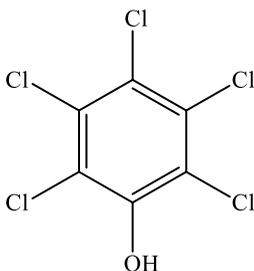
Portanto, é importante ressaltar os problemas de saúde causados pelo consumo destas substâncias, que podem se originar a partir do resíduo de compostos químicos nos alimentos, da lixiviação em rios e lençóis freáticos, via ingestão de animais que entraram em contato com estas águas ou, até mesmo, pelo tratamento não adequado de águas para consumo humano que, de maneira geral, estão relacionadas a uma gestão de resíduos inadequada [8]. Um grupo de pessoas que comumente sofrem as consequências são os agricultores que se expõem ao contato diário na pulverização de agrotóxicos em lavouras bem como se alimentam e ingerem água de nascentes e rios das mesmas localidades onde se utilizam estes compostos. Devido a alta toxicidade destes compostos nos

organismos humanos, a constante exposição ou consumo de alimentos contaminados levam ao desenvolvimento de doenças que podem até causar a morte de indivíduos [9].

Estudos relatam o envolvimento de contaminantes agrícolas em distúrbios crônicos psicológicos, hormonais, imunológicos, genotóxicos levando, inclusive, ao desenvolvimento de alguns tipos de câncer [10]. A intoxicação pela ingestão ou contato com o paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto) pode estar relacionada ao desenvolvimento de doenças neurodegenerativas como o mal de Parkinson, por exemplo, bem como a intoxicação pelo DDT (diclorodifeniltricloroetano) pode estar relacionada ao desenvolvimento de mutagêneses que podem levar ao câncer [11,12].

Compostos que possuem unidades fenólicas são comumente encontrados em agrotóxicos, como o pentaclorofenol, por exemplo. Este composto foi mundialmente utilizado como pesticida na preservação e conservação de madeiras e também foi utilizado em aplicações como herbicida, desinfetante, antisséptico e biocida [13,14]. Este ácido orgânico é muito persistente no meio ambiente tanto em meio aquoso quanto disperso no solo, além de ser biodegradado muito lentamente por organismos vivos. Por estas características, o pentaclorofenol é considerado um dos poluentes prioritários a nível mundial, por causar grandes impactos nos ecossistemas bem como à saúde humana, pois quando inalado ou ingerido mesmo em baixas concentrações, pode acelerar a formação de tumores e desregular o sistema endócrino desencadeando uma série de outras doenças [15-17]. A estrutura molecular do pentaclorofenol encontra-se na Figura 1.

Figura 1: Estrutura molecular do pentaclorofenol.



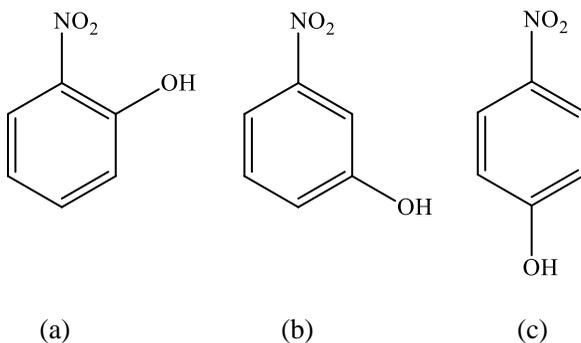
Fonte: A autora

Juntamente com os compostos fenólicos clorossustituídos, os compostos nitrofenólicos ganham destaque dentro do contexto apresentado. Compostos nitrofenólicos são muito utilizados na composição, como intermediários em diversos inseticidas, fungicidas, na indústria farmacêutica, petroquímica, na produção de corantes, resinas artificiais, explosivos, dentre outras aplicações [18,19]. O dinoseb (2-(butan-2-il)-4,6-dinitrofenol) e o DNOC (2-metil-3,5-dinitrofenol) são exemplos destes compostos nitrofenólicos, com alta toxicidade quando em contato com organismos vivos [20].

### 2.1.1 4-nitrofenol

O 4-nitrofenol, e seus isômeros 2-nitrofenol e 3-nitrofenol, são comumente utilizados na fabricação e processamentos industriais. O 2-nitrofenol é muito utilizado na produção de corantes, tintas e fungicidas. Já o 4-nitrofenol é utilizado como escurecedor de couros, na fabricação de medicamentos e corantes, fungicidas, indústria petroquímica de explosivos, dentre outras aplicações [9,21]. A Figura 2 ilustra a estrutura molecular dos isômeros do nitrofenol.

Figura 2: Estrutura molecular dos compostos 2-nitrofenol (a); 3-nitrofenol (b) e 4-nitrofenol (c).

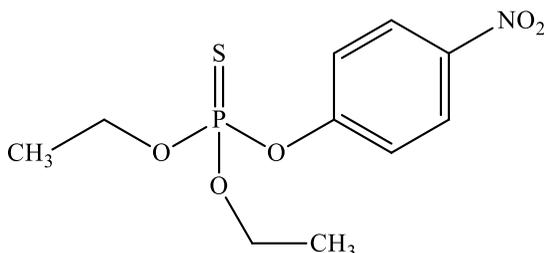


Fonte: A autora.

Além disto, o 4-nitrofenol também é considerado um metabólito do paration (O,O-dietil-O-4-nitro-feniltiofosfato) um inseticida muito

utilizado e conhecido por sua alta toxicidade. O 4-nitrofenol pode ser detectado na urina de pessoas que se alimentaram com frutas, vegetais ou ingeriram água contaminada com o paration, assim como há relatos sobre sua ocorrência no leite de lactantes [22]. O contato com este composto causa mal-estar, dor de cabeça, náusea, febre, dentre outros sintomas, de acordo com o grau de exposição [9,22]. A Figura 3 representa a estrutura molecular do paration.

Figura 3: Estrutura molecular do paration.



Fonte: A autora.

Devido as suas características físico-químicas, como alta solubilidade e estabilidade em água, o 4-nitrofenol possui relativa estabilidade em organismos vivos, podendo causar doenças graves principalmente em animais e no homem. Estão associados à contaminação por este isômero transtornos sanguíneos, formação de tumores, insuficiência hepática e renal, anemia, irritação dos olhos e pele e também envenenamento sistêmico [23].

A presença do grupo nitro ( $-\text{NO}_2$ ) em compostos fenólicos aumenta a estabilidade do anel aromático, por consequência, cresce também a resistência destes compostos à degradação química e biológica, o que desperta um desafio para o tratamento de águas contaminadas por estes compostos [24].

A legislação brasileira via resolução do CONAMA delimita a concentração máxima permitida em águas subterrâneas, por exemplo, de 4-nitrofenol ou derivados fenólicos totais de  $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$  [4].

Desta forma, a comunidade científica, que está desperta para os problemas causados pela presença destes contaminantes no meio ambiente, desenvolve novos métodos tanto para determinação destes

compostos em meio aquoso quanto para a remoção dos mesmos, buscando uma provável remediação de águas contaminadas.

## 2.2 *Métodos de remediação de efluentes contaminados por compostos orgânicos em meio aquoso*

Uma das possíveis causas de desastres ou acidentes ambientais pode estar relacionada à negligência de muitas indústrias no tratamento de seus resíduos bem como o consumo desenfreado de agrotóxicos, instituído culturalmente nas últimas décadas. Sendo assim, muitos pesquisadores estão buscando desenvolver novos métodos e novos materiais que possam auxiliar na determinação, remoção e degradação de tais contaminantes [2,25].

A determinação de compostos presentes em agrotóxicos é comumente reportada na literatura por diferentes métodos. Destacam-se os métodos eletroquímicos de determinação de paration, isômeros do nitrofenol, pentaclorofenol e 2,4,6-triclorofenol [24,26,27], métodos de separação como cromatografia gasosa para a determinação de triazinas e DDT [11,28], por exemplo.

Devido à persistência no meio em que se encontram, muitos são os métodos de degradação utilizados para o tratamento dos efluentes contaminados com derivados do nitrofenol e pentaclorofenol, como a oxidação química, extração por solvente e posterior incineração, fotocatalise, ozonização, micro-ondas, eletrocatalise e reações de Fenton, por exemplo [15,18]. Entretanto, os métodos de degradação podem, em alguns casos, gerar subprodutos tão ou mais tóxicos do que o composto inicial, desta forma ganham destaque os métodos de remoção de contaminantes em meio aquoso [29].

Pelos métodos de remoção a maneira mais comum de imobilizar os contaminantes é via sorção em materiais, cuja superfície possua algum tipo de interação física ou química com tais compostos, promovendo uma atração efetiva de maneira tal que estes ficarão sorvidos em seus poros e superfície. Na literatura existem materiais variados com o objetivo de adsorver compostos presentes em agrotóxicos do meio aquoso, como por exemplo a utilização de argilas para a remoção de 4-nitrofenol [23], a utilização de matéria orgânica proveniente dos solos para adsorção de paraquat [30], adsorção de 4-nitrofenol a partir da imobilização de  $\beta$ -ciclodextrina em uma matriz híbrida de sílica [19] e, também, a adsorção

de pentaclorofenol em fibras de carbono ativado e em nanotubos de carbono [31-33].

Para que um material possa ser considerado um promissor adsorvente, ele deve apresentar algumas características como seletividade, grande área interfacial, resistência mecânica, ter capacidade de regeneração, um tempo de vida útil elevado e um baixo custo [34,35]. Atualmente, áreas de pesquisa que desenvolvem materiais com aplicações para remediação de demandas ambientais têm recebido muito destaque pois suas propriedades e características possibilitam um vasto ramo de aplicações tecnológicas, não somente na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos, mas também na determinação de tais compostos em solução aquosa [34].

### 2.3 *Materiais híbridos a base de sílica: Síntese e aplicações*

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm despertado o interesse da comunidade científica e tecnológica, pois apresentam características adequadas para aplicação em diversas áreas, tanto no desenvolvimento de novas tecnologias como também na solução de problemas ambientais [36,37]. Estes materiais híbridos podem ser obtidos a partir da modificação de superfícies de suportes poliméricos inertes como sílica, silicatos e alumina, bem como polímeros orgânicos como celulose e quitosana [38-41].

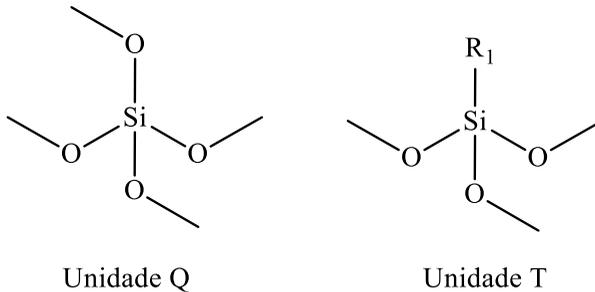
Através de reações simples de grupos orgânicos e/ou inorgânicos com estes suportes, obtém-se um material com características sinérgicas, resultante da combinação das propriedades da matriz com propriedades do grupo modificador sendo estas mecânicas, químicas, ópticas e térmicas [42-44].

Sílica e silicatos são suportes inorgânicos comumente utilizados na obtenção de materiais híbridos, por serem materiais de baixo custo de obtenção, por possuírem grande área superficial, alta resistência mecânica, tendência de não modificar seu volume quando imersos em água e outros solventes. Outra grande vantagem destes materiais é a grande funcionalidade quando há a presença de grupos silanóis (Si-OH) em suas estruturas. Estes grupos facilitam a modificação da superfície e potencializam a aplicabilidade de tais materiais [45].

Uma classe de materiais que podem ser obtidos a partir dessas reações de modificação de matrizes de sílica é a dos silsesquioxanos, que possuem como característica principal, no ambiente de silício, a presença

da ligação com um grupo orgânico ou hidrogênio e as outras três ligações com oxigênio [44,46]. A Figura 4 apresenta as unidades estruturais presentes em um silsesquioxano, onde  $R_1$  representa um átomo de hidrogênio ou um grupo funcional orgânico qualquer.

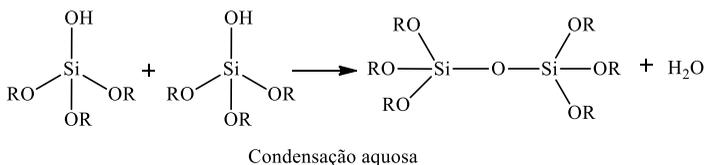
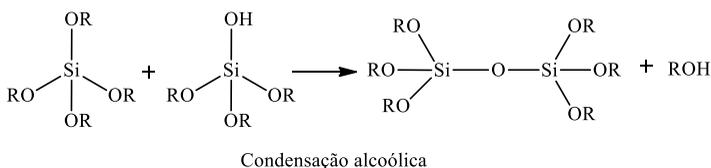
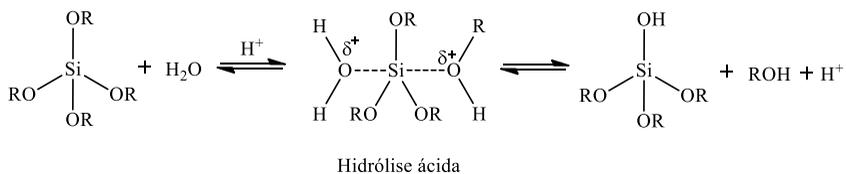
Figura 4: Representação estrutural das unidades de repetição, Q e T, encontradas em um silsesquioxano.



Fonte: Adaptada de JOSE, 2005 [46].

Dentre os métodos de síntese utilizados para obtenção de um silsesquioxano destacam-se dois métodos: (a) o método de enxerto, que consiste em inserir grupos modificadores à superfície da sílica e (b) o método sol-gel que consiste na hidrólise ácida ou básica de precursores de silício e posterior policondensação com o precursor organossilano via substituição nucleofílica no átomo de silício [47-49]. As reações químicas genéricas envolvidas estão apresentadas abaixo na Figura 5.

Figura 5: Esquema das reações envolvidas nos processos de hidrólise ácida e condensação de um silsesquioxano.



Fonte: Adaptada de BENVENUTTI, 2009 [43] e KICKELBICK, 2007 [44].

A metodologia de síntese deve ser escolhida de acordo com as características desejadas para a aplicação de interesse. Por exemplo, os materiais obtidos pelo método de enxerto possuem vantagens por terem estruturas mais definidas e por apresentarem maior estabilidade térmica quando comparados aos materiais obtidos pelo método sol-gel. Estes, que por outro lado, possuem a vantagem dos grupos orgânicos apresentarem uma distribuição mais homogênea pela superfície da sílica [37,48].

Estes materiais organossilados podem ser aplicados em eletroquímica [50,51], cromatografia [52,53], catálise [54] e adsorção [55,56].

A modificação da sílica possui grande atratividade em processos de adsorção pois, após a organofuncionalização, a mesma pode apresentar propriedades adsorvedoras que dependem do grupo funcional escolhido para modificação da sua superfície de acordo com os objetivos de aplicação. Esse tipo de material adsorvente ganha ainda mais destaque

pois o mesmo pode ser reutilizado, ou seja, o analito adsorvido é submetido a um processo de dessorção e o adsorvente pode ser, então, reaplicado [57].

#### 2.4 *Processos de Adsorção*

A adsorção é uma operação de transferência de massa onde um sólido, denominado de adsorvente, possui a habilidade de concentrar em sua superfície espécies presentes em solução ou em meio gasoso, possibilitando a separação destes compostos, estes chamados adsorvatos. O processo de separação por adsorção pode ocorrer por três diferentes mecanismos: o mecanismo estérico, que está relacionado às dimensões dos poros presentes no adsorvente; o mecanismo de equilíbrio, que está relacionado às diferentes propriedades físico químicas dos materiais e por fim, o equilíbrio cinético que está relacionado aos fenômenos de difusão dos adsorvatos na superfície ou poros do adsorvente [58-60].

O processo de adsorção também pode ser classificado de acordo com a forma e, consecutivamente, com a intensidade da interação entre o adsorvente e o adsorvato [34].

Quando o adsorvato forma ligações químicas com o adsorvente o processo é chamado de quimissorção. Este processo geralmente demanda um maior tempo para atingir o equilíbrio de adsorção, devido às próprias quebras e formações de novas ligações, além da necessidade de se alcançar a barreira de energia de ativação para a formação da ligação química. Normalmente, há a formação de uma monocamada pois as ligações ocorrem em sítios específicos da superfície do material além de serem pouco reversíveis [58,59,61].

Entretanto, há também a adsorção física, que está relacionada a interações mais fracas entre as espécies, como interações de van der Waals, e interações eletrostáticas, que compreendem polarização e dipolo. Neste caso, os processos tanto de adsorção quanto de dessorção acontecem mais rapidamente e estas interações são ditas não localizadas ou não específicas, pois podem ocorrer ao longo de toda superfície do adsorvente. Neste caso, pode-se formar uma ou múltiplas camadas de moléculas adsorvidas. Isto ocorre quando há interação intermolecular entre elas [58,59,61].

Para se investigar a performance de um material como adsorvente é importante estudar alguns fatores em seu processo de adsorção com determinado adsorvato como, por exemplo, a influência do pH, tempo,

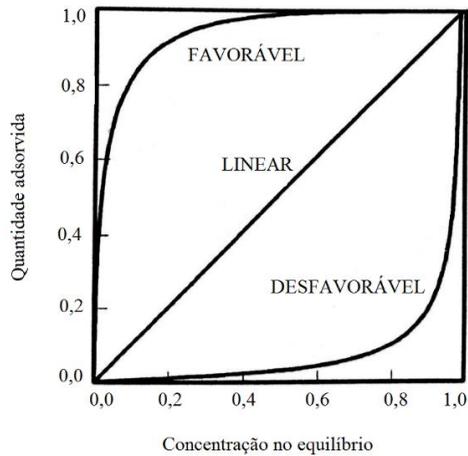
temperatura e pressão. A partir da otimização destes fatores podem ser construídas isotermas que, por dados cinéticos e termodinâmicos permitem um ajuste aos modelos teóricos e/ou empíricos validados e já reportados na literatura [62].

#### 2.4.1 *Modelo de isotermas*

Para que ocorra adsorção em uma solução, primeiramente, o adsorvato precisa ser atraído pelo sólido. Isso ocorre devido a interações de van der Waals e/ou eletrostáticas e, então, o processo de adsorção ocorrerá até que se atinja um estado de equilíbrio dinâmico. Este equilíbrio de adsorção é relacionado às espécies adsorvidas com as espécies que ficaram em solução, que consecutivamente está associado à afinidade entre soluto e adsorvato. Dessa forma, podem ser obtidas informações sobre características físicas do material como a área superficial, o volume dos poros e também dados termodinâmicos envolvidos no processo, como entalpia de adsorção, que é relacionada ao calor envolvido no mesmo [35,63,64].

A partir do comportamento da isoterma, é possível identificar se o processo de adsorção é favorável ou não. Na Figura 6 está um esboço da representação de algumas isotermas que podem ser obtidas.

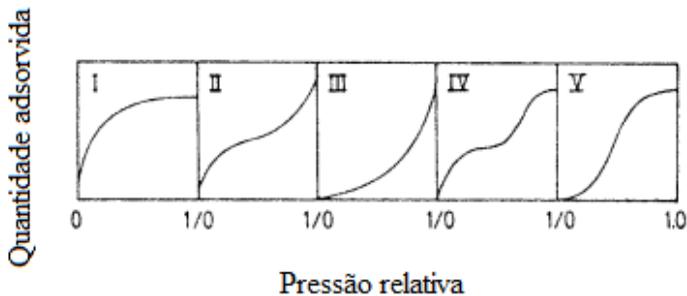
Figura 6: Isotermas de acordo com a eficiência do processo de adsorção.



Fonte: Adaptada de RADECKI, 1999 [35].

Como comentado anteriormente, o processo de adsorção física pode ocorrer de acordo com as interações entre as espécies presentes no sistema, o que pode influenciar na eficiência da adsorção. Considerando a formação de monocamadas ou múltiplas camadas adsorvidas na superfície do adsorvente, Brunauer classificou as isotermas de adsorção física em cinco classes, que estão representadas na Figura 7.

Figura 7: Classificação das isotermas de adsorção física de Brunauer.



Fonte: Adaptada de NASCIMENTO, 2014 [58].

A isoterma do tipo I está relacionada a adsorventes microporosos onde o tamanho do poro é um pouco maior do que o diâmetro molecular do adsorvato. Estes adsorventes possuem um limite de saturação definido quando completa-se os microporos com as moléculas adsorvidas.

Os perfis de curva II e III, normalmente, são observados em adsorventes com grandes poros, onde podem ser relacionados os casos de mais de uma camada de adsorvato sendo adsorvida na superfície desses poros. Nestes casos pode haver a ocorrência de condensação capilar. O fenômeno da condensação capilar ocorre quando há formação de múltiplas camadas até ocupar o volume total de pequenos poros presentes no adsorvente, onde a pressão de vapor do líquido adsorvido será menor do que a pressão de vapor da fase líquida do sistema. Isto influencia tanto no perfil da isoterma no processo de adsorção como no processo de dessorção [61].

O perfil IV sugere a formação de duas camadas superficiais no plano da superfície ou em poros que são muito maiores do que o raio molecular do adsorvato. E por fim, o tipo V mostra efeitos de atração intermolecular, onde a interação da primeira camada é mais fraca do que as interações entre as outras camadas formadas na superfície [59-61].

Os primeiros modelos e estudos experimentais de equilíbrios de adsorção foram realizados para sistemas com adsorvatos no estado gasoso e, portanto, as equações foram adaptadas para aplicação em soluções, sendo relacionada a valores de concentração do analito adsorvido ao invés de utilizar dados de pressão [65].

O modelo de Freundlich é um modelo fundamentalmente empírico que permite interpretar processos de adsorção assumindo que a adsorção ocorre de maneira energeticamente heterogênea e assumindo a ocorrência da formação de mais camadas na superfície do adsorvente pois as moléculas adsorvidas podem influenciar nas interações umas das outras em um mesmo sítio. De maneira geral, ele pode ser considerado como uma somatória da distribuição de equações de Langmuir para o processo estudado [61].

O modelo de Langmuir foi o primeiro modelo teórico desenvolvido e é considerado um modelo simples, mas muito utilizado para processos de adsorção química e para alguns casos de adsorção física. Neste modelo, Langmuir assume que (1) o fenômeno de adsorção ocorre somente em sítios específicos e (2) que estes, após a formação da ligação ou interação com o adsorvato, são energeticamente semelhantes por toda a superfície do material, independentemente de suas vizinhanças; somente há formação de uma monocamada pois cada sítio interage com uma molécula de adsorvato apenas [61,64].

A equação de Langmuir para se determinar a capacidade de adsorção máxima do processo está descrita abaixo:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde:

$q_e$  – quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente, em mmol g<sup>-1</sup>

$q_m$  – quantidade máxima de soluto adsorvido em equilíbrio relacionado à massa do adsorvente, em mmol g<sup>-1</sup>

$K_L$  – constante de equilíbrio de Langmuir, em L mmol<sup>-1</sup>

$C_e$  – concentração de soluto em solução no equilíbrio, em mmol L<sup>-1</sup>

A partir dos parâmetros de Langmuir obtidos por esta equação, pode-se calcular um parâmetro de separação adimensional ( $R_L$ ) que estima a favorabilidade do processo de adsorção estudado [66]. O fator  $R_L$  pode ser calculado a partir da equação (2) e a análise do resultado obtido pode ser interpretada pela Tabela 4, abaixo:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (2)$$

Onde:

$R_L$  – parâmetro de separação adimensional

$K_L$  – constante de equilíbrio de Langmuir em L mmol<sup>-1</sup>

$C_i$  – maior concentração inicial de adsorvato utilizada em mmol L<sup>-1</sup>

Tabela 4: Fator de separação  $R_L$  em relação ao tipo de equilíbrio do processo de adsorção.

<b>Fator de separação <math>R_L</math></b>	<b>Tipo de equilíbrio</b>
$R_L = 0$	irreversível
$R_L = 1$	linear
$R_L > 1$	desfavorável
$0 < R_L < 1$	favorável

Além do valor do fator de separação, o perfil da curva obtida pela isoterma também pode indicar a favorabilidade, como foi mostrado na Figura 6.

#### 2.4.2 Regeneração do material adsorvente

Para que um adsorvente possa ter viabilidade em aplicações como remediação de problemas ambientais reais, é de interesse que este possa ser reutilizado. Este processo visa a remoção dos compostos adsorvidos da matriz sólida. De acordo com Radecki, (1999 [35] e Muranaka (2010) [67] três tipos de ciclos de regeneração são comuns: a (a) regeneração térmica, relacionada ao um aumento da temperatura; (b) regeneração química, relacionada à interação do adsorvato com outras espécies presentes em solução e (c) regeneração biológica, relacionada a processos de biodegradação dos compostos adsorvidos na superfície do adsorvente.

Na literatura encontra-se reportada a regeneração de diferentes materiais com o adsorvato 4-nitrofenol a partir do tratamento com água ou etanol [68,69]. Entretanto, há também estudos como de Magosso e

colaboradores que propõe o tratamento de materiais silsesquioxanos com soluções ácidas [70].

Visto que estes materiais silsesquioxanos possuem boa performance como materiais adsorventes de diversas espécies de contaminantes e que, até o momento, não foi reportado na literatura estudos sobre a aplicação destes na adsorção de moléculas orgânicas presentes em agrotóxicos, propõe-se desenvolver nesta dissertação a síntese, caracterização, aplicação e estudo do Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> como adsorvente do 4-nitrofenol.



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 *Objetivo Geral*

Sintetizar e caracterizar um material híbrido orgânico-inorgânico via método sol-gel e estudar a aplicação deste como material adsorvente do 4-nitrofenol.

#### 3.2 *Objetivos Específicos*

- Sintetizar uma matriz silsesquioxano via método sol-gel e funcionalizá-la com o grupo 4-metilpiridina;
- Caracterizar estruturalmente o material obtido pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR, do inglês *Attenued total reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), ressonância magnética nuclear (NMR, do inglês, *Nuclear Magnetic Ressonance*) de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ , análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), titulação potenciométrica de íons cloreto e análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*);
- Verificar a estrutura morfológica da superfície do material via microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*);
- Realizar a otimização dos parâmetros de pH e tempo na adsorção do 4-nitrofenol;
- Construir e estudar as isotermas referentes aos processos de adsorção do 4-nitrofenol;
- Estudar os processos de dessorção do material.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho estão apresentados no Quadro 1 abaixo. As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura, obtida a partir de um sistema Milli-Q (Millipore, EUA) com resistividade de 18,2 MΩ cm.

Quadro 1: Listagem e características dos reagentes utilizados.

Reagentes e Solventes	Fórmula	Procedência	Pureza
(3-cloropropil)trimetoxissilano	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Sigma-Aldrich	$\geq 97,0\%$
4-metilpiridina	$\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3$	Sigma-Aldrich	98,0%
4-nitrofenol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{OH}$	Vetec	99%
Ácido clorídrico P.A.	HCl	Synth	37,0%*
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	Química Moderna	65%
Álcool etílico absoluto P.A.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Vetec	$\geq 99,5\%$
Cloreto de sódio	NaCl	Vetec	99%
Fosfato de potássio dibásico	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	Synth	98%
Fosfato de potássio monobásico	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Synth	99%
Nitrato de prata	$\text{AgNO}_3$	Nuclear	99,8%
Tetraetilortossilicato	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$	Sigma-Aldrich	98,0%
Tolueno P.A.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Across Organics	99,8%

\*Teor dissolvido em água

### 4.2 Procedimentos Experimentais

#### 4.2.1 Síntese do material adsorvente Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

A síntese do material adsorvente foi realizada em duas etapas previamente descritas por Magosso (2006) [71]. Na primeira etapa foi sintetizada a matriz híbrida e, na segunda, a reação de funcionalização desta com o grupo 4-metilpiridina. Em um balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados 27 mL de tetraetilortossilicato (TEOS), 50 mL de etanol e 11 mL de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Esta solução foi mantida em agitação magnética constante e à temperatura ambiente por três horas.

Posteriormente, adicionou-se ao balão 35 mL do (3-cloropropil)trimetoxissilano (CPTMS) e a solução resultante foi mantida nas mesmas condições anteriores por mais duas horas, e posteriormente, a temperatura foi elevada de 55 °C a 60 °C por mais 85 horas em banho de glicerina sem agitação. Após este processo, a solução foi transferida para um béquero e mantida na mesma faixa de temperatura até que houvesse a evaporação total do solvente. Como produto deste processo obteve-se um xerogel em forma de placa vítrea que foi totalmente macerado com auxílio de um pistilo em um almofariz, resultando em um pó branco fino.

A segunda etapa de síntese foi realizada em um balão de fundo redondo, onde foram adicionados 17 g de xerogel, 29 mL de 4-metilpiridina e 40 mL de tolueno. O meio reacional foi mantido por 3 horas sob agitação magnética constante e a temperatura foi mantida na faixa de 80 a 102 °C. O produto da reação foi centrifugado e filtrado. A parcela líquida foi descartada e a sólida lavada com etanol, para que o excesso de 4-metilpiridina e solvente restantes em solução pudessem ser retirados. Após este momento, o material sólido foi seco à temperatura de 80 °C em banho de glicerina.

#### 4.2.2 *Caracterização do material adsorvente*

A caracterização estrutural e morfológica do material sintetizado foi realizada a partir de diferentes técnicas. A capacidade de troca iônica do material foi quantificada via análise elementar e titulação potenciométrica. A análise elementar para determinação das quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes no material foi realizada em um analisador elementar de CHNS/O (PerkinElmer, modelo 2400 Series II).

As medidas da titulação potenciométrica foram realizadas utilizando um potenciômetro WTW 330i, acoplado a um eletrodo de referência de calomelano saturado e um fio de prata como eletrodo de trabalho. Foi utilizada uma bureta de 5 mL que possui graduação de 0,1 mL. Foram pesados 0,1 g do material e adicionados em um béquero juntamente com 5 mL de ácido nítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> em agitação mecânica por 30 minutos, para facilitar a liberação dos cloretos a serem titulados. A solução resultante, juntamente com o material sólido, foi titulada com uma solução padrão de AgNO<sub>3</sub> 0,047 mol L<sup>-1</sup> previamente padronizada via titulação potenciométrica com NaCl. Este foi seco à 500 °C, durante

3 horas e, mantido em dessecador a vácuo até o momento da pesagem [72].

Os espectros de infravermelho (ATR-FTIR) do xerogel e do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foram coletados em um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer Spectrum 100, na região de 4000 a 450 cm<sup>-1</sup> no modo ATR de reflectância difusa.

Foram obtidos espectros de NMR de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si em sonda de amostra sólida a partir de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear da marca Bruker, modelo Avance III 600 MHz a partir da técnica de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico CP/MAS (do inglês, *Cross Polarization Magic Angle Spinning*) acoplada. A frequência de rotação para a atribuição das *sidebands* foi de 8000 Hz. O tempo de contato bem como o intervalo de pulso aplicados foram de 2 ms e 6 s, respectivamente, para carbono e 10 ms e 2 s para obtenção dos respectivos espectros de silício.

Foram realizadas curvas termogravimétricas para observar a estabilidade térmica da matriz inorgânica e do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. As curvas foram obtidas em um aparelho TGA Q5000IR (TA Instruments), aquecendo-as de 24 °C até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 25 mL.min<sup>-1</sup>.

Imagens dos materiais foram obtidas a partir da dispersão das amostras sobre um suporte de alumínio usando uma fita condutora de dupla face recoberta com um filme de ouro via microscopia eletrônica de varredura (SEM) em um microscópio eletrônico JSM-6060 (JEOL), empregando-se 20 kV, com um aumento variando de 5000 a 20000 vezes.

#### 4.2.3 Estudo da otimização do pH e do tempo de adsorção

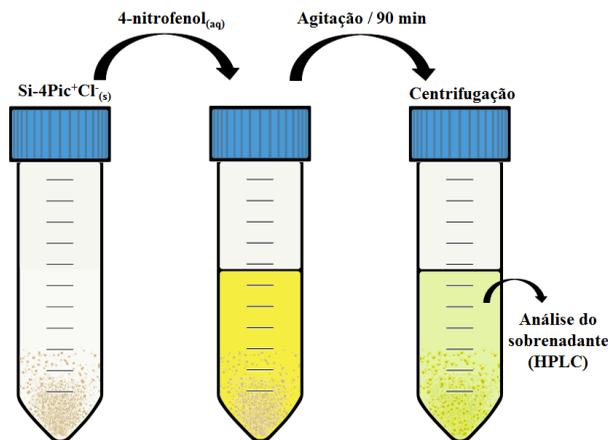
Foram preparadas soluções tampão fosfato salino (PBS) 0,1 mol L<sup>-1</sup> nos seguintes valores de pH: 6,0; 6,5; 7,0; 7,5 e 8,0. As verificações de pH foram realizadas com o uso de um pHmetro Ohaus (Modelo ST3100-F) um conjunto medidor e eletrodo de vidro combinado. As medidas de pH foram ajustadas com ácido clorídrico e hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Aos tubos plásticos do tipo falcon foram adicionados 0,020 g do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> juntamente com 9 mL de uma solução 1,2x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> do 4-nitrofenol e 1 mL da solução tampão com o pH de interesse, sendo a concentração final utilizada de 1,08x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Os tubos foram

mantidos em agitação por um agitador rotativo Marconi-MA 160, a 60 rpm por 2 horas. Os tubos foram, então, submetidos à centrifugação em uma centrífuga Químis onde o sobrenadante foi transferido a outro tubo e o sólido submetido à secagem. Os sobrenadantes foram analisados via cromatografia líquida de alta performance HPLC em um cromatógrafo líquido Agilent modelo 1260 Infinity (Santa Clara, CA, USA) equipado com uma bomba quaternária e detector de arranjo de diodos (DAD), injetor manual e loop de injeção de 20  $\mu\text{L}$ . A separação foi realizada em fase reversa com uma coluna Kinetex 5  $\mu\text{m}$  C18 100  $\text{\AA}$  (250 mm x 4.6 mm d.i.) (Phenomenex, EUA) e vazão de 1  $\text{mL min}^{-1}$ . A fase móvel consistiu de: água + 0,1%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (A) 30 % e acetonitrila (B) 70% em modo isocrático por 5 min e o comprimento de onda monitorado foi 320 nm para o 4-nitrofenol.

Otimizado o estudo do pH, foi realizada a otimização do tempo de adsorção seguindo a mesma metodologia descrita acima. Os tempos de adsorção avaliados variaram de 5 minutos a 3 horas e os sobrenadantes de cada tubo foram também analisados via HPLC. Na Figura 8 encontra-se um esquema geral da metodologia utilizada para desenvolver os estudos de pH, tempo e isoterms.

Figura 8: Esquema da metodologia utilizada para o estudo de pH, tempo e isoterms de adsorção.



Fonte: A autora.

#### 4.2.4 *Obtenção das isotermas de adsorção com o adsorvato 4-nitrofenol*

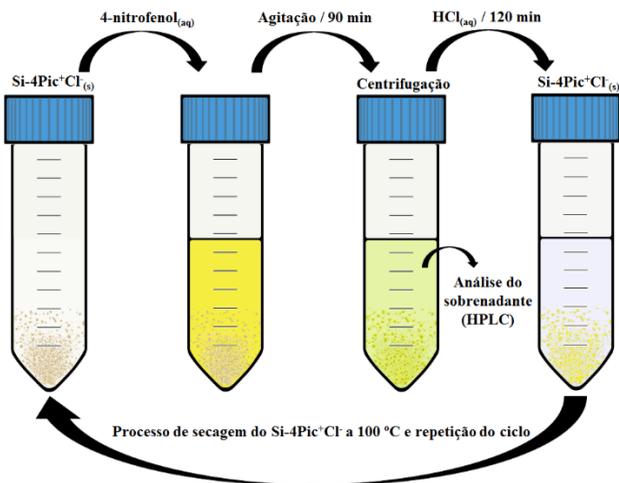
Para obtenção da isoterma de adsorção, foram adicionados 0,02 g do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> em tubos plásticos com 1 mL da solução tampão PBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,5) e 9 mL da solução de 4-nitrofenol com concentrações na faixa de 1,20x10<sup>-6</sup> a 1,08x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Os tubos foram submetidos à agitação mecânica constante em um agitador rotativo, por 90 minutos, e posteriormente, submetidos à centrifugação por 2 minutos a 2000 rpm, sendo o sobrenadante transferido para outro tubo e o material sólido submetido à secagem. O sobrenadante foi analisado via HPLC em um cromatógrafo líquido Agilent modelo 1260 Infinity às mesmas condições do item 4.2.3.

Foram realizadas análises espectroscópicas de absorção molecular na região no ultravioleta-visível (UV-Vis) dos sólidos obtidos antes e após a adsorção em um equipamento PerkinElmer LAMBDA 750 utilizando-se o software PerkinElmer UV WinLab, com o modo de refletância difusa. Fez-se uso de uma esfera integradora Spectralon® para amostras sólidas com pastilhas de KBr.

#### 4.2.5 *Estudo de regeneração do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>*

O estudo do processo de regeneração do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi realizado adicionando a um tubo plástico 0,2 g do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, 19 mL de uma solução 1,2x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de 4-nitrofenol e 1 mL de solução tampão PBS 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,5. O material ficou em contato com a solução por 90 minutos à temperatura ambiente e sob agitação mecânica constante. Após o referido tempo, o tubo foi centrifugado e o sobrenadante reservado para análises via HPLC, com as mesmas condições experimentais das demais análises. Ao tubo com o sólido foram adicionados 35 mL de uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e mantido sob agitação mecânica constante por 120 minutos, tempo após o qual, o tubo foi centrifugado e o sobrenadante descartado. O sólido tratado com ácido foi submetido a um processo de secagem em estufa (FANEM 315 SE) à temperatura constante de 90 °C por aproximadamente 1 hora, ou o tempo suficiente para que o material estivesse seco. Este sólido (Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) foi submetido ao processo descrito acima por mais duas vezes, completando, portanto, três ciclos de regeneração, como ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Esquema da metodologia utilizada para o estudo dessorção.



Fonte: A autora.

Também foram realizadas análises espectroscópicas dos sólidos com o 4-nitrofenol adsorvido e o sólido após o processo de dessorção, em um equipamento PerkinElmer LAMBDA 750 utilizando-se o software PerkinElmer UV WinLab, com o modo de refletância difusa. Fez-se uso de uma esfera integradora Spectralon® para amostras sólidas e as pastilhas foram preparadas com KBr e as amostras.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese da estrutura silsesquioxano e do adsorvente Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

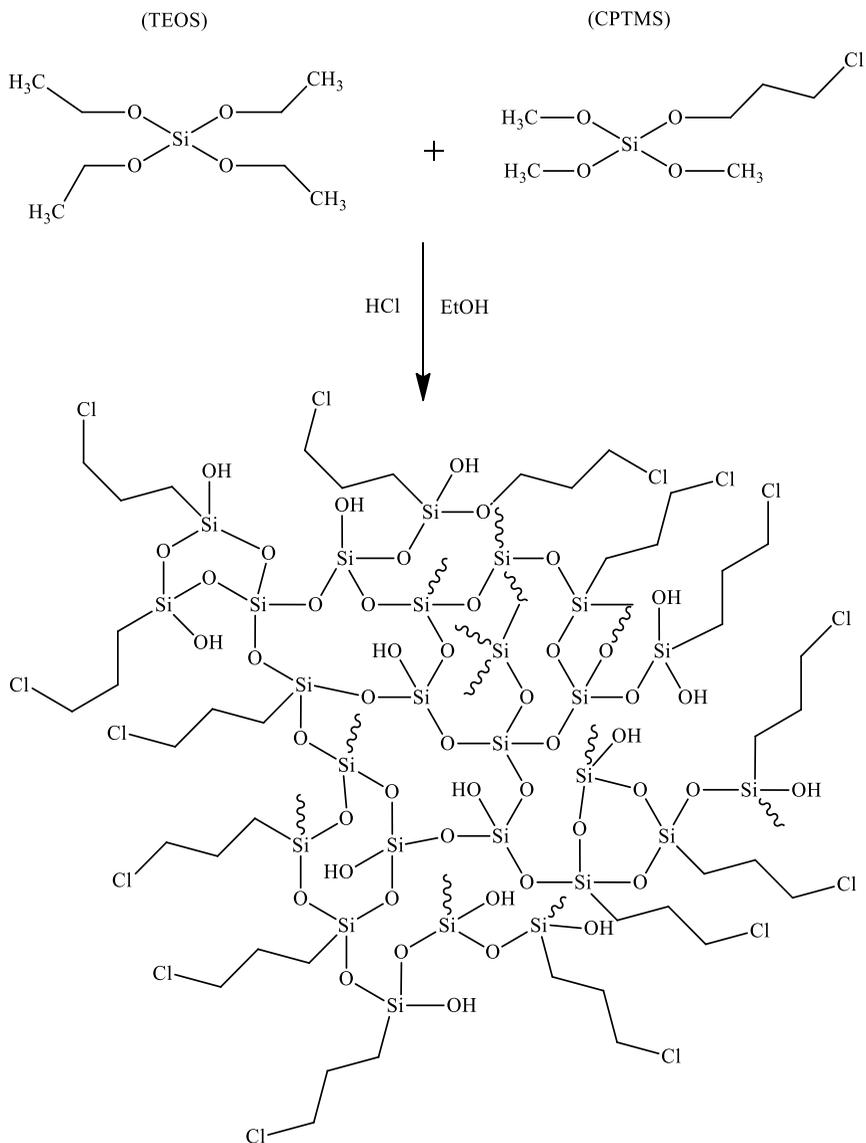
A síntese do material adsorvente Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, foi sintetizada a matriz de sílica híbrida orgânica-inorgânica (xerogel) e, na segunda, a modificação da mesma com o grupo 4-metilpiridina.

Para proceder a síntese do xerogel, realizou-se primeiramente a hidrólise ácida do precursor alcóxido TEOS que, concomitantemente, condensa-se gerando o início da polimerização estrutural, ou seja, a formação da rede pelas ligações Si-O-Si. Nesta etapa podem ser hidrolisados até quatro dos grupos etóxi, que estão presentes na estrutura do TEOS, e ao adicionar-se o organossilano CPTMS, este também sofrerá reações de hidrólise e condensará na rede já formada inicialmente.

A hidrólise ácida, utilizada para a formação da rede com os precursores, forma materiais não porosos diferentemente da catálise básica na formação de silsesquioxanos. Isso se deve ao fato de que o ácido atacará o oxigênio mais básico (Si-O-R') que está predominantemente na superfície da rede que está sendo formada, enquanto a catálise básica gera materiais mais porosos pois o ataque da base se dá no silício mais ácido (Si-O-Si) que está mais reticulado [73,43].

Os grupos orgânicos cloropropil, presentes no CPTMS, se organizarão na superfície da matriz de tal forma que estes grupos estarão propícios para sofrerem reações de substituição nucleofílica. As estruturas formadas a partir da hidrólise e condensação dos precursores TEOS e CPTMS são mostradas na Figura 10.

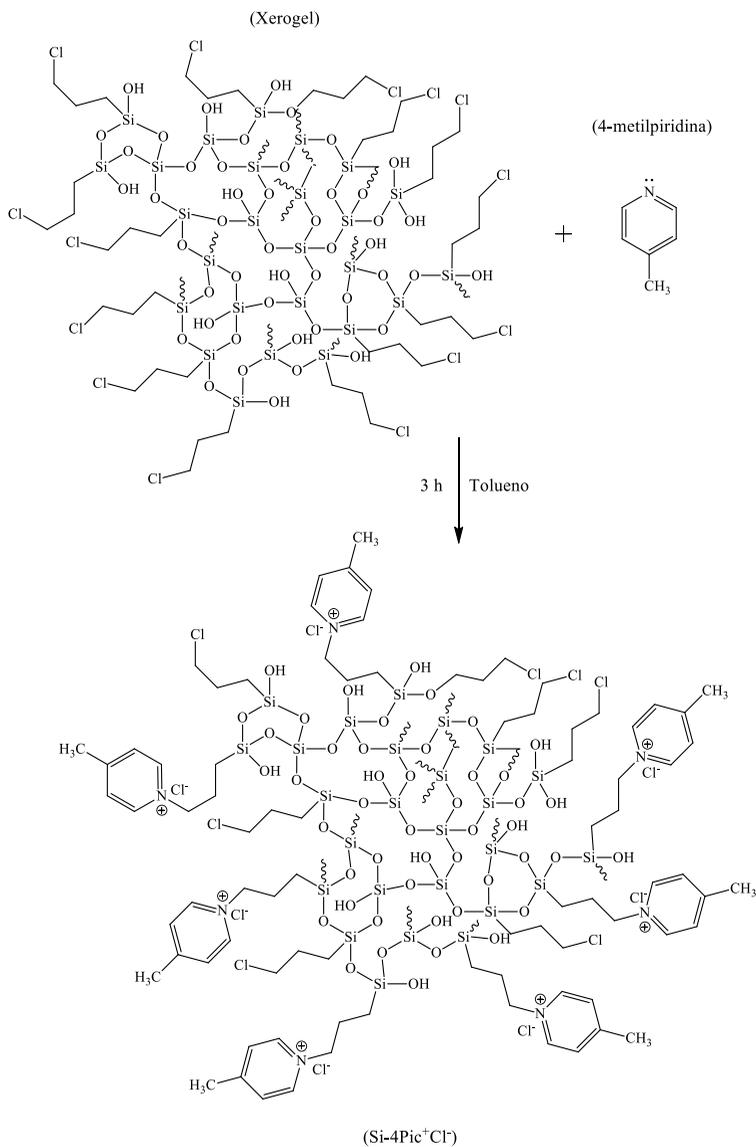
Figura 10: Esquema da síntese do xerogel.



Fonte: A autora.

Para funcionalizar o polímero sintetizado, o xerogel foi submetido a uma reação de substituição nucleofílica com a 4-metilpiridina. Na Figura 11 ilustra-se a reação envolvida e um esquema da estrutura do material formado.

Figura 11: Esquema da modificação do xerogel com o ligante 4-metilpiridina.



Fonte: A autora.

O xerogel foi obtido primeiramente em forma de placa vítrea que após apresentou coloração branca. Depois do processo de modificação com o grupo 4-metilpiridina o sólido passou a ter uma coloração amarelo claro, como mostrado na Figura 12.

Figura 12: Fotografia do xerogel (a) e do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (b).



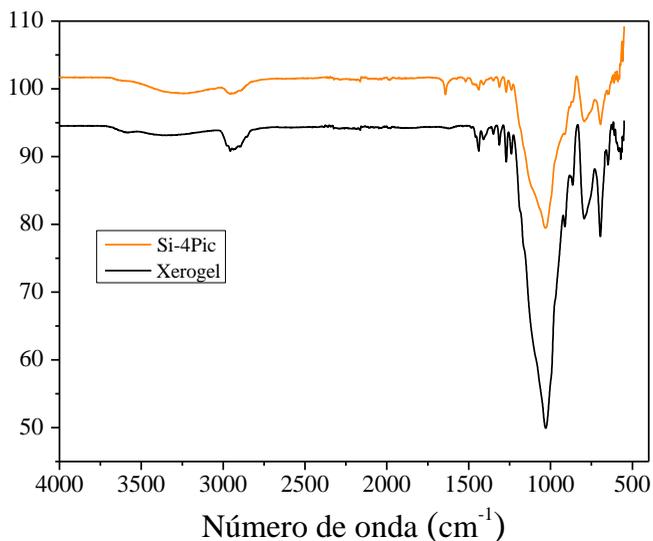
Os espectros de ATR-FTIR, NMR de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si, a análise termogravimétrica e a microscopia eletrônica de varredura serão apresentados concomitantemente com o material incorporado com a 4-metilpiridina, para elucidação da estrutura destes materiais.

## 5.2 Caracterização do xerogel e do material adsorvente Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

A incorporação do grupo orgânico 4-metilpiridina na matriz híbrida foi avaliada a partir da elucidação dos espectros de infravermelho e NMR tanto do xerogel quanto do material final. Na Figura 13 encontram-se os espectros na região do infravermelho obtidos para o xerogel e para o material modificado.

O material final Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> pode ser obtido nas formas solúvel e insolúvel em meio aquoso. O tempo de reação do xerogel com a 4-metilpiridina é o fator fundamental para a obtenção dessas duas formas, sendo o material obtido insolúvel nos solventes convencionais como água e etanol.

Figura 13: Espectros de infravermelho do xerogel antes da modificação e do material adsorvente Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, obtidos no modo de refletância total atenuada.



As bandas observadas em 1147-977  $\text{cm}^{-1}$  referem-se aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação Si-O-Si visualizadas em ambos os espectros, do xerogel e do Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. Em 793  $\text{cm}^{-1}$  a banda é referente ao estiramento da ligação Si-O dos silanóis [74]. Os estiramentos da ligação C-H estão representados na região de 2950  $\text{cm}^{-1}$  e a banda em 695  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação C-Cl. Após a funcionalização do xerogel com a 4-metilpiridina há o aparecimento da banda em 1639  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação C=N, em 1521  $\text{cm}^{-1}$  relacionada à ligação C=C do anel piridínico [75,76]. As atribuições estão resumidas na Tabela 5.

Tabela 5: Números de onda atribuídos a 4-Pic, ao Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e ao xerogel.

Atribuição	4-Pic (cm <sup>-1</sup> )	Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Xerogel (cm <sup>-1</sup> )
$\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})_{\text{CH}_2}$ - cloropropil	---	2991-2875	2980-2852
$\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})_{\text{CH}_3}$ Anel piridínico	3000-2840 [75]	2991-2875	---
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Anel}}$ piridínico	1612 [77]	1642	---
Vesqueleto(CC)Anel piridínico	1556 [75]	1574, 1518, 1474	---
$\delta_{\text{tesoura}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$ - cloropropil	1465 [75]	1437	1438
$\nu(\text{Si-O})$	---	1029	1027
$\nu(\text{C-Cl})$	---	697	696

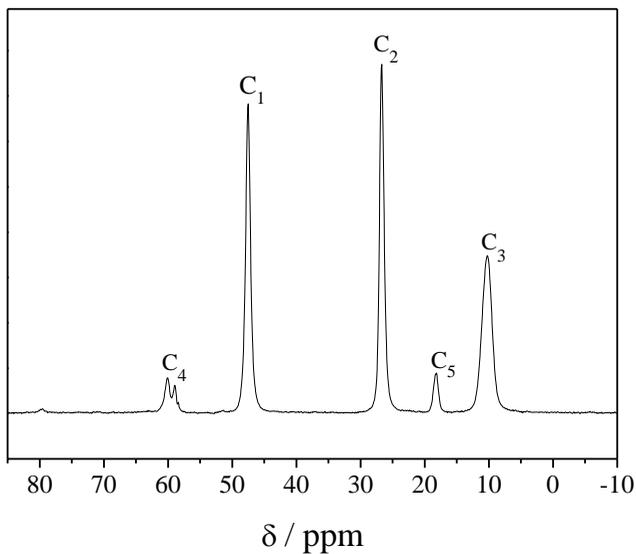
$\nu$  = estiramento;  $\delta$  = deformação.

Os espectros de NMR sólido de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si forneceram informações sobre os diferentes ambientes em que os átomos de carbono e silício se encontram tanto no xerogel quanto no Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.

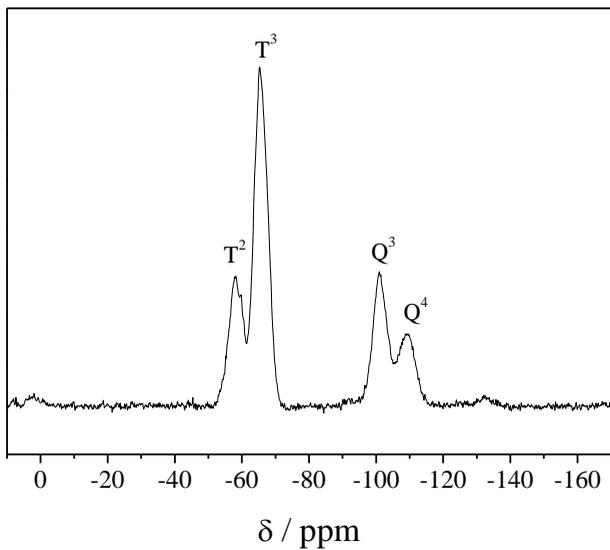
Na Figura 14 (a), pode-se observar os principais sinais dos carbonos presentes na estrutura do xerogel. Os sinais na região mais blindada do espectro em 10 ppm e 26 ppm referem-se aos grupos metilênicos (-CH<sub>2</sub>) da cadeia *n*-propil ligada ao átomo de silício. O sinal em 48 ppm refere-se ao carbono ligado ao cloro na cadeia *n*-propil. Os deslocamentos químicos em 60 ppm e 18 ppm são atribuídos aos carbonos C-O e CH<sub>3</sub>-C respectivamente, dos grupos etóxi do TEOS e do CPTMS que não foram totalmente hidrolisados e condensados nas reações de formação do xerogel [71,74]. No espectro de NMR <sup>29</sup>Si, mostrado na Figura 14 (b), pode-se observar quatro diferentes espécies de átomos de silício presentes na estrutura do xerogel. Nas regiões mais negativas de deslocamento químico, os sinais em -109 ppm e -101 ppm referem-se às unidades Q<sup>4</sup> e Q<sup>3</sup>, respectivamente, os sinais em -57 ppm e -65 ppm referem-se às unidades T<sup>2</sup> e T<sup>3</sup> de acordo com resultados encontrados na literatura por Kovalchuck, T. (2006) [78] e Vieira, E. G. (2013) [79].

As atribuições dos átomos de carbono, assim como a representação dos átomos de silício nos diferentes ambientes químicos, estão apresentadas na Tabela 6.

Figura 14: Espectros de NMR de  $^{13}\text{C}$  (a) e  $^{29}\text{Si}$  (b) do xerogel obtidos pela técnica pela técnica CP/MAS.



(a)



(b)

Tabela 6: Atribuições de NMR  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  do xerogel.

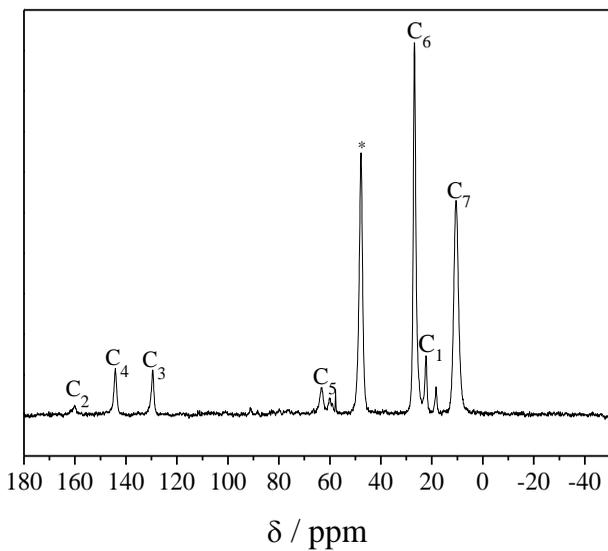
	Atribuições	Deslocamento químico	Estrutura
$^{13}\text{C}$	$\text{C}_1 \rightarrow \text{CH}_2$	47 ppm	
	$\text{C}_2 \rightarrow \text{CH}_2$	26 ppm	
	$\text{C}_3 \rightarrow \text{CH}_2$	10 ppm	
	$\text{C}_4 \rightarrow \text{CH}_2$	60 ppm	
	$\text{C}_5 \rightarrow \text{CH}_3$	18 ppm	
$^{29}\text{Si}$	$\text{T}^2$	- 57 ppm	$\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')(\text{SiO}\equiv)_2$
	$\text{T}^3$	- 65 ppm	$\text{R}-\text{Si}(\text{OR}\equiv)_3$
	$\text{Q}^3$	- 101 ppm	$(\equiv\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$
	$\text{Q}^4$	- 109 ppm	$(\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$

Os espectros de NMR de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  do Si-4Pic $^+\text{Cl}^-$  estão mostrados na Figura 15. Em (a), observam-se sinais adicionais referentes à incorporação do ligante 4-metilpiridina no xerogel. Os sinais nas regiões mais desblindadas do espectro em 144 ppm, 129 ppm e 160 ppm referem-se aos carbonos do anel piridínico [71]. O carbono do grupamento metílico ligado ao anel encontra-se em 22 ppm. O aparecimento do sinal em 63 ppm confirma a incorporação do nitrogênio piridínico na estrutura final, referente à ligação C-N $^+$  [78,80].

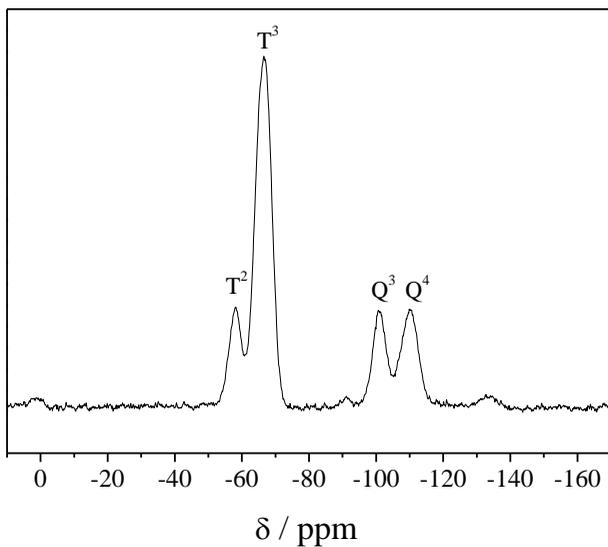
Verifica-se que o sinal em 47 ppm também está presente no material final. Este sinal refere-se ao carbono ligado ao cloro pois nem todos os cloros presentes no xerogel sofreram reações de substituição pelo nitrogênio da 4-metilpiridina [74]. Isso deve-se ao curto tempo de reação do xerogel com este grupo modificador. De outro modo, Winiarski, J. P. (2017) [81] mostra que quanto maior o tempo de reação, há uma maior incorporação de grupamentos piridínicos no material final levando à uma maior solubilidade deste em meio aquoso.

Verifica-se que na funcionalização do xerogel, não houve nenhuma mudança dos ambientes químicos de silício, como pode ser visto na Figura 15 (b). Portanto a estrutura silsesquioxano do material é mantida após sua funcionalização. As atribuições dos átomos de carbono assim como a representação dos átomos de silício nos diferentes ambientes químicos estão apresentadas na Tabela 7.

Figura 15: Espectros de NMR de  $^{13}\text{C}$  (A) e  $^{29}\text{Si}$  (B) do material Si-4Pic $^+\text{Cl}^-$  obtidos pela técnica CP/MAS.



(a)



(b)

Tabela 7: Atribuições de NMR  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  do Si-4Pic $^+\text{Cl}^-$ .

	Atribuições	Deslocamento químico	Estrutura
$^{13}\text{C}$	$\text{C}_1 \rightarrow \text{CH}_3$	22 ppm	
	$\text{C}_2 \rightarrow \text{C}$	160 ppm	
	$\text{C}_3 \rightarrow \text{CH}$	129 ppm	
	$\text{C}_4 \rightarrow \text{CH}$	144 ppm	
	$\text{C}_5 \rightarrow \text{CH}_2$	63 ppm	
	$\text{C}_6 \rightarrow \text{CH}_2$	26 ppm	
	$\text{C}_7 \rightarrow \text{CH}_2$	10 ppm	
	* $\rightarrow \text{CH}_2\text{-Cl}$	47 ppm	
$^{29}\text{Si}$	$\text{T}^2$	- 58 ppm	$\text{R-Si}(\text{OR}^+)(\text{SiO}\equiv)_2$
	$\text{T}^3$	- 66 ppm	$\text{R-Si}(\text{OR}\equiv)_3$
	$\text{Q}^3$	- 101 ppm	$(\equiv\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$
	$\text{Q}^4$	- 110 ppm	$(\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$

A capacidade de troca iônica do material Si-4Pic $^+\text{Cl}^-$  foi avaliada via titulação potenciométrica de íons cloreto e via análise elementar CHN. A Figura 16 apresenta a curva original de titulação, bem como a primeira derivada dos dados. A Tabela 8 apresenta a quantidade de cloretos trocáveis e resultados de análise elementar. A média da capacidade de troca de cloretos foi de 0,61 mmol  $\text{Cl}^- \text{g}^{-1}$  material ( $n=3$ , desvio padrão de  $\pm 0,02 \text{ mmol g}^{-1}$ ).

Figura 16: Titulação potenciométrica do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> para a verificação da quantidade de contra íons cloreto.

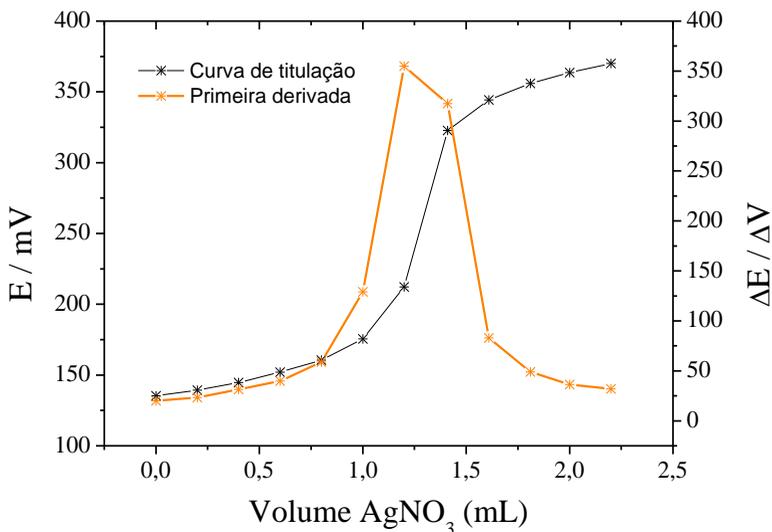


Tabela 8: Análises químicas do material adsorvente Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.

Material	C (mmol g <sup>-1</sup> )	H (mmol g <sup>-1</sup> )	N (mmol g <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )
Si-Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	17,38	41,09	0,68	0,61*

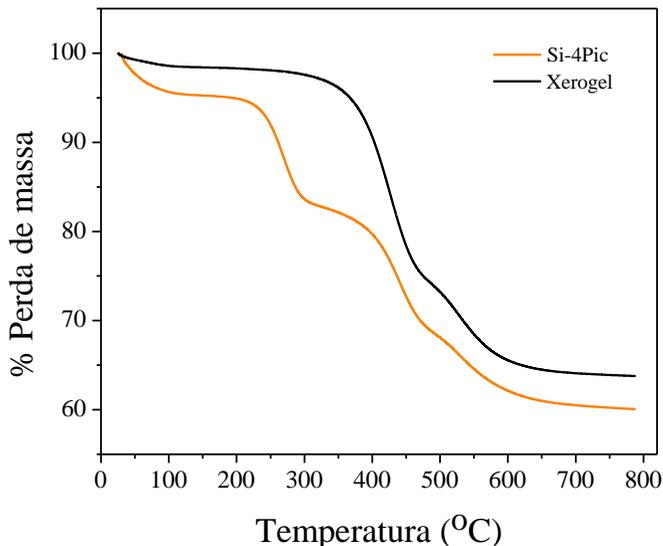
\*Determinação de cloretos via titulação potenciométrica de íons cloreto.

Mesmo que a quantidade de íons cloreto esteja abaixo do valor esperado, o teor de nitrogênio é consistente com a quantidade de íons cloreto trocáveis. Esta diferença pode ser justificada considerando que nem todos os íons cloreto presentes no material estão disponíveis para quantificação por este método [70].

Foram realizadas análises termogravimétricas para avaliar a estabilidade térmica do xerogel e do material adsorvente apresentada na Figura 17. A primeira perda de massa apresentada na curva referente ao Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> deve estar associada à uma provável perda de solvente adsorvida na superfície do material.

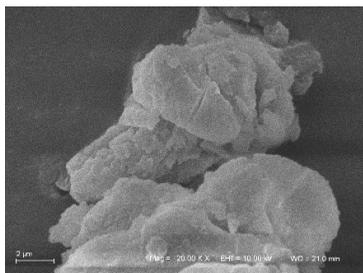
Uma diminuição de aproximadamente 12% na faixa de 218–294 °C é atribuída à saída dos grupos 4-metilpiridina presentes na estrutura do material adsorvente, seguido pela perda de 13% na faixa de 320–460 °C que é referente à perda dos grupos n-propil da rede de sílica, também presente na curva termogravimétrica do xerogel com perda de aproximadamente 22% de massa em uma faixa de 266–457 °C.

Figura 17: Análise termogravimétrica do xerogel e do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.

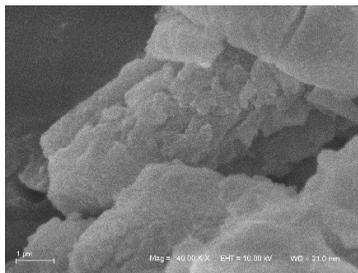


As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostradas na Figura 18 mostram que, tanto o xerogel quanto o material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, apresentam uma superfície relativamente fragmentada. Esta característica pode ser relacionada ao processo de maceração da matriz, realizado após o processo de secagem do xerogel. A presença aparente de poros não foi observada, corroborando com a metodologia de hidrólise utilizada para a formação do xerogel [43].

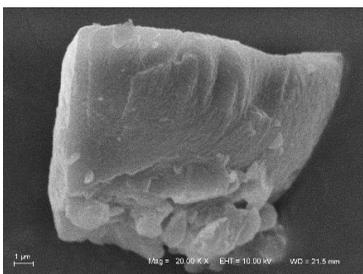
Figura 18: Imagens obtidas por SEM para o xerogel com aumento de vezes 5.000 (a) e de 20.000 vezes (b) e para o Si-4Pic+Cl- com aumento de vezes 5.000 (c) e 20.000 vezes (d).



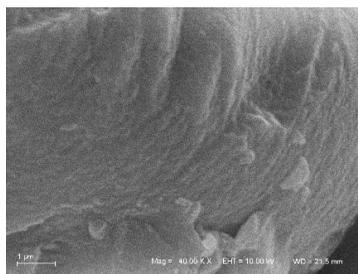
(a)



(b)



(c)



(d)

Para a obtenção destes materiais com alta porosidade e superfície homogênea pode-se optar pela utilização de catálise básica ou pela adição de uma pequena quantidade de ácido fluorídrico na etapa de hidrólise e condensação do xerogel, sendo que a segunda opção fornece materiais com menor tamanho de partículas, maior volume de poros e conseqüentemente uma maior área superficial [43]. Entretanto, a metodologia a partir da catálise ácida foi escolhida devido às condições mais brandas de síntese e, principalmente, pois quando o xerogel apresenta poros e o grupo modificador um volume molecular grande, pode ocorrer uma diminuição da área superficial ativa do adsorvente, diminuindo a capacidade de adsorção [37]. Este fenômeno pode ser considerado como um entupimento dos poros do adsorvente e, portanto, a ausência destes pode favorecer o processo de adsorção.

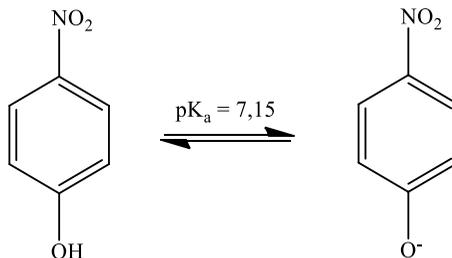
### 5.3 Estudos de adsorção do $\text{Si-4Pic}^+\text{Cl}$ empregando o 4-nitrofenol como adsorvato

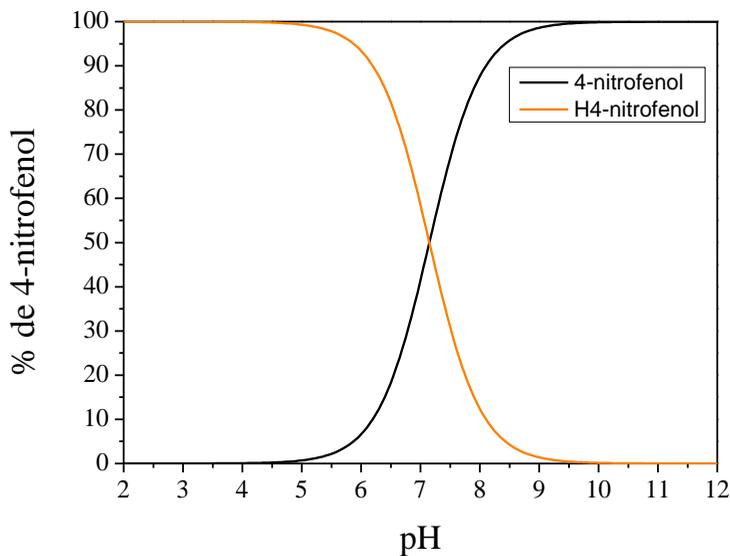
#### 5.3.1 Otimização do pH

Quando se trata de análises com compostos fenólicos é de extrema importância que se avalie em qual das suas formas, protonada ou desprotonada, haverá maior interação com o material adsorvente. Sendo assim, o primeiro estudo de aplicação do material sintetizado na adsorção de 4-nitrofenol foi o da influência do pH neste processo, para que se determine qual o pH em que haverá maior interação com o material, para realização dos demais estudos [23].

O adsorvato 4-nitrofenol possui um  $\text{pK}_a$  de 7,14, ou seja, em condições de pH acima deste valor ele se encontrará na sua forma desprotonada [82]. A representação das espécies pode ser observada na Figura 19 (A). Considerando o valor de  $\text{pK}_a$  do adsorvato optou-se pelo estudo da faixa de pH de 6 a 8. Supõe-se que, em pH 6, o 4-nitrofenol estará majoritariamente protonado e, em pH 8, estará majoritariamente desprotonado, considerando as prováveis relações de equilíbrio existentes mostradas no diagrama de espécies, obtido pelo software SPECIES [83], na Figura 19 (B) apresentada abaixo:

Figura 19: Representação do equilíbrio entre as espécies protonada e desprotonada do 4-nitrofenol (a) e representação do diagrama das espécies em função do pH para o 4-nitrofenol (b).





(b)

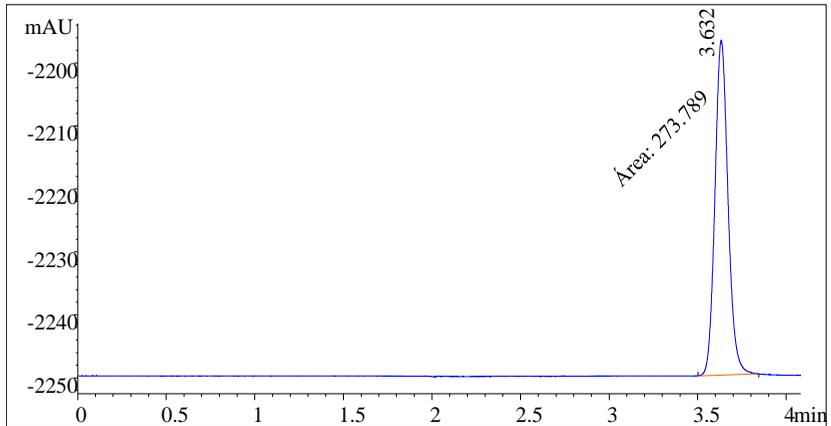
Figura (a) do autor e (b) obtida pelo software SPECIES a partir do valor de  $pK_a$  do 4-nitrofenol.

Considerando que a interação que acontece entre a carga positiva localizada no átomo de nitrogênio do  $Si-4Pic^+Cl^-$  e o 4-nitrofenol seja eletrostática, a espécie totalmente desprotonada do 4-nitrofenol seria a que mais favoreceria o processo de adsorção. Porém, testes preliminares de adsorção em diferentes pHs mostraram que em meio básico, acima de 8,0, ocorre o aparecimento de um gel em solução, que pode ser devido à quebra da rede de sílica provocada por valores altos de pH [84]. Como para valores acima de 8,0 ocorre a degradação do material adsorvente, e considerando o  $pK_a$  do 4-nitrofenol, os estudos de pH foram realizados para a faixa compreendida entre 6,0 e 8,0.

O estudo da influência do pH foi realizado mantendo a concentração de 4-nitrofenol, a massa do material  $Si-4Pic^+Cl^-$  e o tempo de contato constantes, variando, portanto, o pH com soluções de tampão PBS. Os sobrenadantes foram analisados via HPLC e, a partir da curva de calibração, foram obtidos resultados quantitativos de adsorção em cada

pH. A Figura 20 ilustra o perfil dos cromatogramas obtidos para todos os estudos realizados neste trabalho.

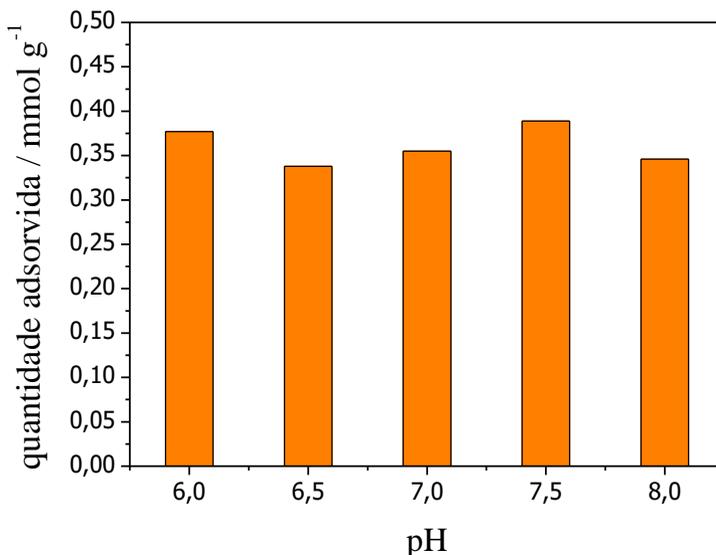
Figura 20: Cromatograma obtido pela análise da adsorção de 4-nitrofenol em Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> em pH 7,5.



O tempo de retenção para a eluição do 4-nitrofenol, nas condições metodológicas descritas, foi de aproximadamente 3,5 minutos em todas as análises. As concentrações para o 4-nitrofenol foram obtidas a partir da sua proporcionalidade com a integral da área do pico cromatográfico.

A Figura 21, apresentada abaixo, mostra o gráfico de barras das quantidades adsorvidas de 4-nitrofenol em função de cada pH.

Figura 21: Estudo de otimização do pH na adsorção de 4-nitrofenol.



De acordo com os resultados obtidos por este estudo de pH, escolheu-se o pH 7,5 foi o escolhido para dar continuidade aos testes de adsorção. No entanto, observa-se que não houve influência significativa na eficiência da adsorção. O material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> possui em sua estrutura cargas positivas no nitrogênio localizado na 4-metilpiridina e a hipótese de que quando desprotonado, o 4-nitrofenol teria uma maior atração pelo material adsorvente devido as interações eletrostáticas, pode ser desconsiderada. Neste sentido, sugere-se que as interações envolvidas no processo de adsorção podem ser do tipo  $\pi-\pi$ , também conhecida como  $\pi$  stacking, entre o anel aromático presente no Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e o anel aromático do 4-nitrofenol [62,63]. É importante ressaltar que a presença da carga negativa no 4-nitrofenol não infere na intensidade da interação  $\pi-\pi$  como observado nos resultados quantitativos. A Figura 22 ilustra a interação do tipo  $\pi-\pi$ .

Figura 22: Representação da interação  $\pi$ - $\pi$  entre dois anéis aromáticos.

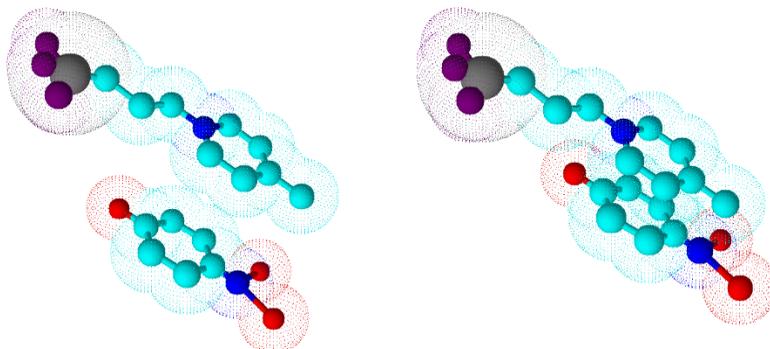
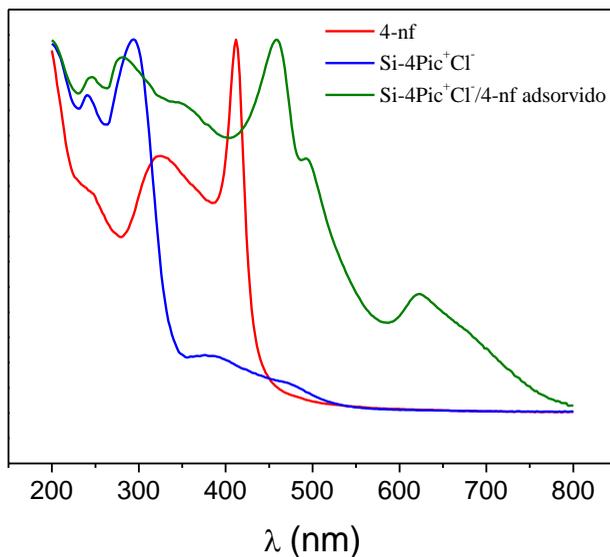


Figura: A autora.

Com o intuito de verificar esta interação entre o Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e o 4-nitrofenol, foram feitas análises espectroscópicas na região do ultravioleta-visível no estado sólido. As amostras analisadas foram: o material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, o 4-nitrofenol puro e o sólido resultante após a adsorção Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>/4-nitrofenol. A Figura 23 apresenta os espectros obtidos para essas três amostras.

Figura 23: Espectros de UV-Vis no estado sólido dos materiais Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, 4-nitrofenol e do sólido resultante após a adsorção Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>/4-nitrofenol, obtidos em pastilhas de KBr.



Pelos espectros obtidos, pode-se comprovar a existência da interação  $\pi$ - $\pi$  acompanhando o deslocamento da banda em 412 nm, característica da transição  $\pi$ - $\pi^*$  no 4-nitrofenol, para 458 nm, quando adsorvido no material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> [85]. Este deslocamento se dá pelo fato de que uma interação  $\pi$ - $\pi$  tende a levar a uma redução do *bandgap* entre o orbital homo e lumo do composto em questão, levando a um deslocamento para regiões de menor energia e, conseqüentemente, comprimentos de onda maiores [86,87].

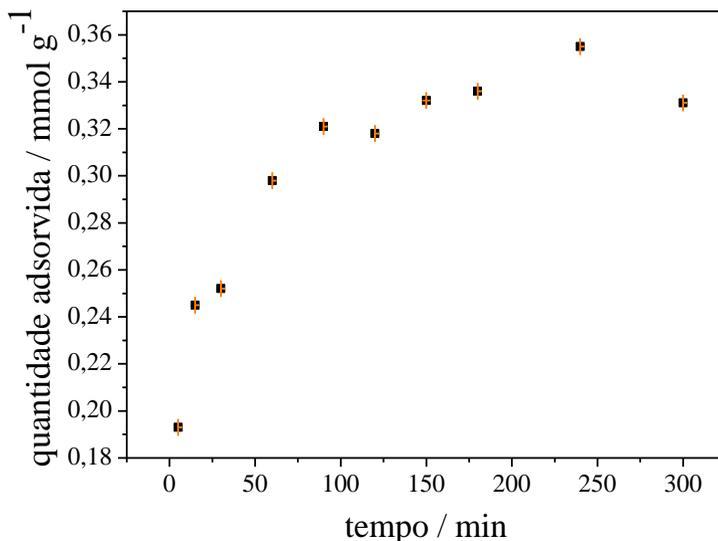
Quando se compara os espectros do Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> na presença de 4-nitrofenol adsorvido, nota-se o aparecimento da banda em 458 nm do 4-nitrofenol, um ombro na região de 492 nm e uma nova banda em 622 nm. O aparecimento destas novas bandas pode estar relacionado a uma modificação na simetria molecular das espécies envolvidas e assim, mostrando uma banda que era proibida e passou a ser permitida. Outra hipótese seria a formação de uma nova espécie, como por exemplo um grupo nitroso (R-N=O). Este grupo possui uma banda característica em

560 nm, quando em solução, devido a um deslocamento batocrômico característico de análises de UV-Vis no estado sólido, que pode estar associada a formação desta nova espécie [88]. As bandas sobrepostas nas regiões de 240 a 290 são características dos anéis aromáticos presentes na 4-metilpiridina, no 4-nitrofenol bem como ao grupo nitro ( $-\text{NO}_2$ ) [85].

### 5.3.2 *Otimização do tempo*

Outra variável importante no estudo de processos de adsorção é o tempo que se leva até que o equilíbrio de adsorção seja alcançado. Esta variável é de extrema importância para se comprovar a natureza da interação entre as espécies bem como a usabilidade do material adsorvente na aplicação de soluções ambientais, por exemplo. O processo de adsorção leva um tempo para que se atinja o equilíbrio e, após este tempo, não há um aumento na quantidade de analito adsorvida, ou seja, independentemente do tempo em que se mantenha o sólido em contato com a solução após o equilíbrio, a quantidade adsorvida se mantém constante. Na Figura 24, estão apresentados os dados obtidos a partir do estudo do tempo de adsorção. Neste caso, a faixa de variação de tempo escolhida foi de 5 a 300 minutos.

Figura 24: Estudo de otimização do tempo na adsorção de 4-nitrofenol.



Observa-se uma estabilização na quantidade adsorvida após um tempo de, aproximadamente, 90 minutos. Isto significa que, após este tempo, o equilíbrio de adsorção é atingido e, conseqüentemente, as quantidades adsorvidas não sofrem alteração. Quando o equilíbrio é atingido em um tempo relativamente curto este pode ser associado a um processo de adsorção físico pois as interações acontecem muito mais rapidamente quando comparadas à formação de uma nova ligação química observada onde há quimissorção [61]. Este resultado, corrobora com a proposta de que a interação que pode estar envolvida entre o Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e o 4-nitrofenol pode ser  $\pi$  stacking, característica de interação física.

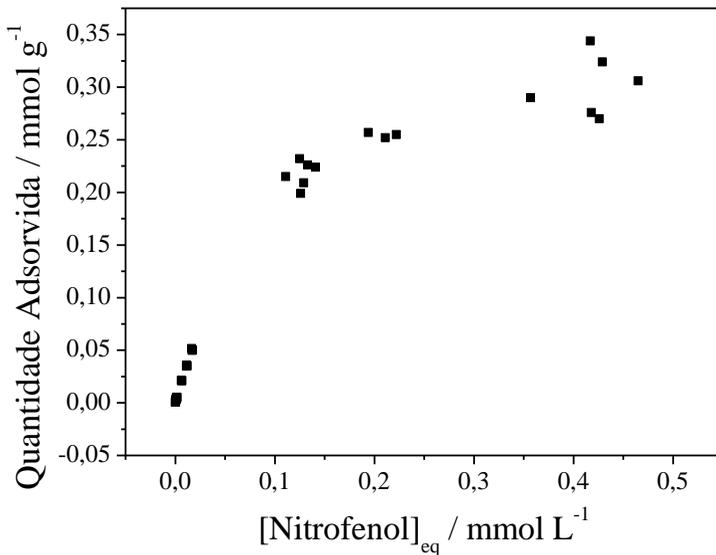
### 5.3.3 *Isoterma de adsorção*

A partir do estudo de adsorção com a variação de concentração, é possível determinar a concentração das espécies no equilíbrio. As concentrações iniciais de 4-nitrofenol foram variadas de  $1,20 \times 10^{-6}$  a  $1,08 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, o pH mantido em 7,5 e o tempo em que o Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

ficou em contato com a solução foi de 90 minutos. Os sobrenadantes foram analisados via HPLC e o perfil dos cromatogramas segue aquele já demonstrado na Figura 20.

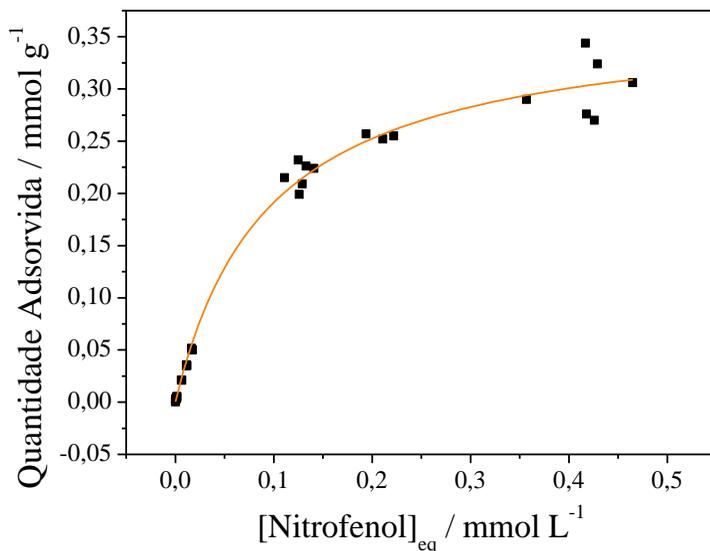
Após a aplicação dos resultados na curva de calibração a isoterma de adsorção foi construída, a partir da quantidade de 4-nitrofenol adsorvida pela concentração das espécies no equilíbrio. A isoterma obtida está apresentada na Figura 25.

Figura 25: Isoterma de adsorção obtida para o processo de adsorção do Si-4Pic+Cl- empregando 4-nitrofenol como adsorvato a temperatura de 23 °C.



A partir da obtenção desta isoterma, foram realizados tratamentos matemáticos para ajustar a curva obtida nos modelos de adsorção comumente encontrados na literatura e, a partir disto, comparar os valores de parâmetros de ajuste encontrados àqueles já reportados na literatura para adsorção do 4-nitrofenol. Os dados foram submetidos ao ajuste pelo modelo de Langmuir, modelo que pressupõe que a adsorção ocorre de forma homogênea, só há a formação de uma camada molecular e as interações ocorrem de forma localizada nos sítios específicos do adsorvente. A isoterma ajustada no modelo de Langmuir encontra-se na Figura 26.

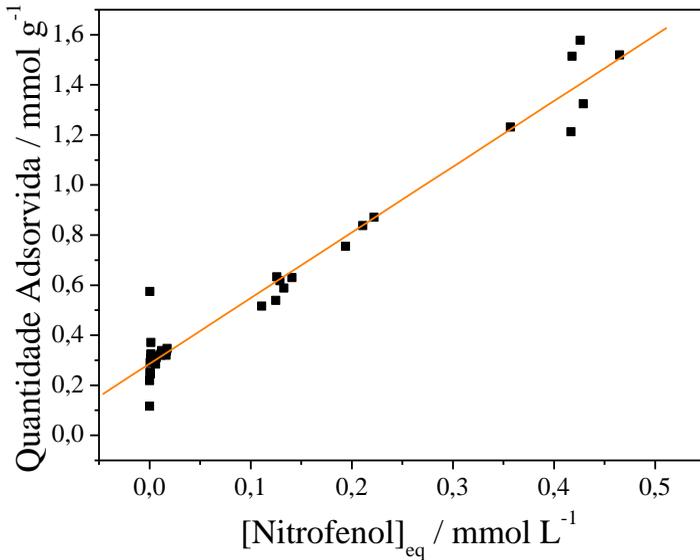
Figura 26: Ajuste da isoterma de Langmuir para o processo de adsorção do Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> empregando 4-nitrofenol como adsorvato a temperatura de 23 °C.



Pelos resultados obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais no modelo de Langmuir, pode-se extrair valores que descrevem o equilíbrio de adsorção física, sendo eles: a capacidade de adsorção do material ( $q_m$ ) de  $3,7 \times 10^{-4} \pm 0,1 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ , a constante de equilíbrio ( $K_L$ ) sendo  $10593,77 \text{ L mol}^{-1}$  e, por fim, o log de  $K_L = 4,025 \pm 0,2194$ , coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9904.

A isoterma ajustada no modelo de Langmuir linearizada encontra-se na Figura 27.

Figura 27: Ajuste da isoterma de Langmuir linearizada para o processo de adsorção do  $\text{Si-4Pic}^+\text{Cl}^-$  empregando 4-nitrofenol como adsorvato a temperatura de 23 °C.



Os valores encontrados para a isoterma de Langmuir linearizada foram os seguintes: a capacidade de adsorção do material ( $q_m$ ) de  $3,8 \times 10^{-4} \pm 0,13 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ , a constante de equilíbrio ( $K_L$ ) sendo  $9182,2363 \pm 628,86 \text{ L mol}^{-1}$ , o log de  $K_L = 3,9629 \pm 0,1575$  e, por fim, o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) = 0,9807. Considerando os valores de  $R^2$  nas duas aplicações do modelo de Langmuir, conclui-se que o melhor ajuste para estes dados experimentais foi o de Langmuir não linearizado descrevendo, portanto, o equilíbrio de adsorção física.

Os parâmetros de Langmuir são representados pelo fator de separação adimensional  $R_L$ , que pode ser calculado através da Equação 2 [66]. O valor de  $R_L$  indica quão favorável é o processo de adsorção estudado, e pode ser relacionada à forma da isoterma. O valor calculado de  $R_L$  foi de 0,0803, sendo o equilíbrio envolvido neste processo considerado favorável, de acordo com a Tabela 4 da revisão bibliográfica.

De acordo com estes resultados, considera-se o modelo de Langmuir adequado para o tratamento de dados matemáticos do processo de adsorção entre o Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e o 4-nitrofenol.

Encontra-se na literatura alguns trabalhos desenvolvidos com o intuito de utilizar diferentes materiais como adsorventes de 4-nitrofenol. Na tabela abaixo encontram-se os resultados dos parâmetros de Langmuir para diferentes materiais e também os resultados encontrados neste trabalho.

Tabela 9: Valores dos parâmetros de Langmuir empregando diferentes adsorventes para adsorção de 4-nitrofenol.

Adsorvente	pH	Tempo <sub>eq</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	log K <sub>L</sub>	Referência
NGO (20 °C)	4,0	120	266,9	0,133 (L mg <sup>-1</sup> )	[89]
DP(2) (23 °C)	8,0	60	0,421	2,887 (L mmol <sup>-1</sup> )	[23]
CD@Si (20 °C)	8,5	0,08	59,7	0,8080 (L g <sup>-1</sup> )	[69]
ONC (25 °C)	6,0	Não informado	40,0	0,0063 (L mg <sup>-1</sup> )	[68]
CD-ONC-1 (25 °C)	6,0	Não informado	84,00	0,0066 (L mg <sup>-1</sup> )	[68]
1,5CEC-Mt (25 °C)	5,0	20	375,546	0,0016 (L mg <sup>-1</sup> )	[21]
Si-4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (25° C)	7,5	90	0,528	3,9629 (L mol <sup>-1</sup> )	Este trabalho

NGO: Óxido de nanografite (nanographite oxide)

DP(2): DMDOA-paligorsquita

CD@Si: β-ciclodextrina enxertada em sílica gel

ONC: nanoporos de carbono ordenados

CD-ONC-1: nanoporos de carbono ordenados com β-ciclodextrina

1,5CEC-Mt: montmorilonita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio

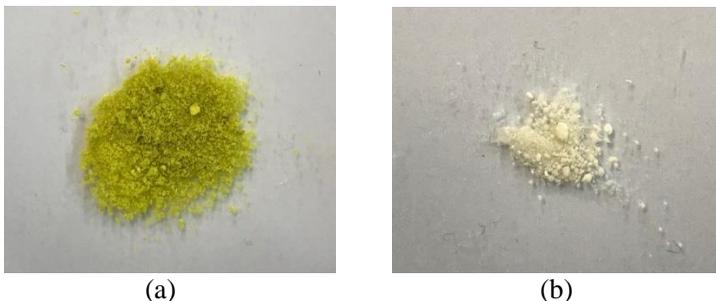
Os resultados apresentados por estes artigos mostram grande variação entre as capacidades de adsorção do 4-nitrofenol em diferentes condições, isto está relacionado à natureza química de tais materiais. A comparação de fato, dos resultados obtidos com o Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, se torna inviável tendo em vista o caráter inédito de tal aplicação com silsesquioxanos, portanto não sendo encontrado suporte bibliográfico para este fim. Entretanto, os resultados obtidos mostram que o material sintetizado é um bom adsorvente de 4-nitrofenol em solução aquosa.

#### 5.3.4 Regeneração do material adsorvente

Estudos de regeneração são muito importantes para que se avalie o potencial de reutilização do material adsorvente. Testes qualitativos com diferentes solventes como etanol, metanol e acetonitrila não demonstraram eficiência aparente na remoção do 4-nitrofenol adsorvido no Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. Isso foi observado devido à ausência da modificação da coloração do material e do solvente. Entretanto, após o tratamento com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, observou-se uma modificação da coloração do sólido, de um amarelo forte para um amarelo claro. Este sólido amarelo claro foi submetido a um processo de secagem à 90 °C e, após seco, este apresentou coloração creme, semelhante ao material inicial Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.

O aspecto físico do material após a recuperação pode ser observado na Figura 28 que mostra as diferentes colorações observadas no material com o 4-nitrofenol adsorvido (a) e este após a dessorção com o ácido (b) mostrando a mesma coloração do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> antes do processo de adsorção.

Figura 28: Fotografia do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> com o 4-nitrofenol adsorvido em (a) e após o tratamento com ácido clorídrico em (b).



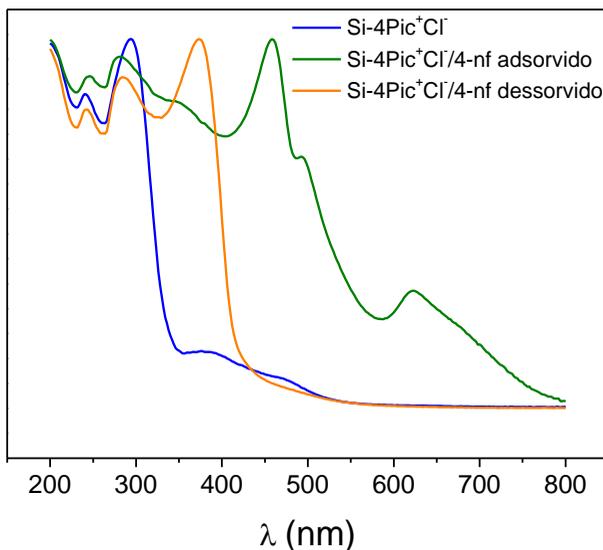
A partir dessa observação realizou-se o estudo quantitativo da dessorção do 4-nitrofenol adsorvido no Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> com ácido clorídrico. Verificou-se que, após dois ciclos de adsorção e lavagem, o material foi totalmente regenerado, ou seja, a quantidade de 4-nitrofenol adsorvida por grama de material adsorvente não se alterou de modo significativo após os ciclos de regeneração. A Tabela 10, ilustra as quantidades adsorvidas em cada ciclo.

Tabela 10: Valores relacionados ao processo de regeneração.

Ciclo	Massa de material	Área do pico cromatográfico	Concentração no equilíbrio (mmol L <sup>-1</sup> )	Quantidade adsorvida (mmol g <sup>-1</sup> )
1	0,2020	18,8	0,03	0,10
2	0,1316	42,5	0,07	0,15
3	0,0878	155,3	0,27	0,18

O meio ácido utilizado para o processo de dessorção é considerado adequado na remoção de grande quantidade do 4-nitrofenol, como observado na quantidade adsorvida após cada ciclo. Uma proposta de como o ácido pode influenciar na quebra da interação entre eles é pela protonação dos grupos presentes no 4-nitrofenol aumentando a sua solubilidade em água. Entretanto, foi observado um aumento na quantidade adsorvida após os ciclos de regeneração ácida. Para tentar elucidar tais resultados, foram realizados espectros na região do UV-Vis, no estado sólido, dos materiais Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> com 4-nitrofenol adsorvido e o sólido após o processo de dessorção. Os espectros estão apresentados na Figura 29.

Figura 29: Espectros de UV-Vis no estado sólido dos materiais Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> com 4-nitrofenol adsorvido e o sólido após o processo de dessorção, obtidos em pastilhas de KBr.



A partir destes espectros, foi observado o desaparecimento do ombro na região de 492 nm e também da banda em 622 nm no material com o 4-nitrofenol adsorvido, cuja atribuição pode estar relacionada a um grupo nitroso anteriormente discutido. Entretanto nota-se o deslocamento da banda de 458 nm do 4-nitrofenol para 374 nm. Este resultado não era esperado, tendo em vista que a capacidade de adsorção do material não diminuiu após o tratamento ácido, ou seja, os sítios ativos que participaram do primeiro ciclo permaneceriam disponíveis para adsorção das mesmas quantidades de 4-nitrofenol, relacionando com uma completa dessorção do 4-nitrofenol da superfície do material.

Entretanto, o aparecimento da banda em 622 nm no material com o adsorvato, o aumento da quantidade adsorvida por grama de material em cada ciclo de dessorção e o aparecimento da banda em 374 nm no material dessorvido, podem indicar a ocorrência de alguma reação química entre o 4-nitrofenol e o Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> durante o processo de adsorção e dessorção.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi sintetizado via método sol-gel e caracterizado a partir de técnicas como NMR de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si, ATR-FTIR, TGA, SEM, titulação potenciométrica de íons cloreto e análise elementar CHN. A estrutura e capacidade de troca iônica do material sintetizado pôde ser comprovada por tais técnicas e conforme previsto pela literatura.

A aplicação do material Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> como adsorvente de 4-nitrofenol foi realizada a partir da otimização de parâmetros termodinâmicos e cinéticos que estão relacionados a variações de pH, tempo e concentração. Uma isoterma de adsorção experimental foi construída e aplicada no modelo de Langmuir, o qual permitiu o cálculo dos parâmetros no equilíbrio de adsorção, sendo os resultados considerados adequados para processos de adsorção física.

Foram realizadas análises espectroscópicas na região do UV-Vis que comprovaram a interação existente entre o adsorvente e o adsorvato. Foi observado o aparecimento de outras bandas que demonstram uma maior complexidade no processo envolvido.

O estudo de dessorção do 4-nitrofenol da superfície do Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi realizado a partir de tratamento ácido, com resultado altamente satisfatório.

Considerando o caráter inédito do trabalho desenvolvido, bem como as comparações feitas deste com outros estudos de adsorção de 4-nitrofenol encontrados na literatura, conclui-se que o Si-4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> é um material promissor na aplicação como adsorvente de moléculas semelhantes ao estudado neste trabalho.



## 7 REFERÊNCIAS

- 1 DE LIMA, P. J. P. **Possíveis doenças físicas e mentais relacionadas ao manuseio de agrotóxicos em atividades rurais, na região de Atibaia, SP/Brasil.** Universidade de São Paulo, Faculdade de saúde pública, dissertação de mestrado, 2008. Disponível em: <goo.gl/und4VC> Acesso em 02 de fevereiro de 2018.
- 2 CHAVES, T. V. S. **Avaliação do impacto do uso de agrotóxicos no trabalhadores rurais dos municípios de Ribeiro Gonçalves, Baixa Grande do Ribeiro e Uruçuí - Piauí.** Universidade Federal do Ceará Fortaleza, dissertação de mestrado, 2007. Disponível em: <goo.gl/tyhXM3> Acesso em 02 de fevereiro de 2018.
- 3 BRASIL. **Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos.** Ministério da Saúde, Organização Pan-Americana da Saúde, Representação no Brasil, Brasília, 1996.
- 4 RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M. D.; SILVA, M. D. C. H. D. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, 33, 1370-1378, 2010.
- 5 GRISOLIA, C. K. **Agrotóxicos, mutações, câncer e reprodução.** 1ª edição. Brasília, Editora: UnB, 2005.
- 6 BERNARDI, G.; KEMMERICH, M.; RIBEIRO, L. C.; ADAIME, B. A.; ZANELLA, R. PRESTES, O. D. An effective method for pesticide residues determination in tobacco by GC-MS/MS and UHPLC-MS/MS employing acetonitrile extraction with low-temperature precipitation and d-SPE clean-up. **Talanta**, v. 161, p. 40-47, 2016.
- 7 CAGNINI, L. **Cidasc apreende agrotóxicos contrabandeados e interdita lavoura em Nova Veneza, no Sul do Estado.** Diário Catarinense, Florianópolis, publicado em 21/12/2017. Disponível em: <goo.gl/17TEV2> Acesso em: 02 de fevereiro de 2018.

- 8 MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** Universidade Federal de Santa Catarina, dissertação de mestrado, 2002. Disponível em: <goo.gl/JMjcmN> Acesso em 22/01/2018.
- 9 SYRACUSE RESEARCH CORPORATION U.S. **Toxicological profile for nitrophenols: 2-nitrophenol, 4-nitrophenol.** Agency for Toxic Substances and Disease Registry Public Health Service, 1992.
- 10 VIEIRA, E. G.; SORES, I. V.; PIRES, G. P.; RAMOS, R. A. V.; CARMO, D. R.; FILHO, N. L. D. Study on determination and removal of metallic ions from aqueous and alcoholic solutions using a new POSS adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 77–88, 2015.
- 11 ZHAO, R.; ZHANG, L.; WANG, X. 2010 Dispersive liquid-phase microextraction using ionic liquid as extractant for the enrichment and determination of DDT and its metabolites in environmental water samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, p. 1287–1293, 2011.
- 12 BRIGANTE, M. SCHULTZ, P. C. Adsorption of paraquat on mesoporous silica modified with titania Effects of pH, ionic strength and temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235-236, p. 218-223, 2011.
- 13 HRYHORCZUK, D. O.; WALLACE, W. H., PERSKY, V.; FURNER, S.; WEBSTER, J. R. JR., OLESKE, D.; HASELHORST, B.; ELLEFSON, R.; ZUGERMAN, C. A Morbidity Study of Former Pentachlorophenol-production Worker. **Environmental Health Perspectives**, v. 106, n. 7, p. 401-408, 1998.
- 14 LUO, L., LOU, L.; CUI, X.; WU, B.; HOU, J.; XUN, B.; XU, X.; CHEN, Y. Sorption and desorption of pentachlorophenol to black carbon of three different origins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 639–646, 2011.

- 15 JIANLONG W.; YI, Q.; HORAN, N.; STENTIFORD E. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. **Bioresource Technology**, v. 75, p. 157-161, 2000.
- 16 NIU, J.; XU, J.; DAI, Y.; XU, J.; GUO, H.; SUN, K.; LIU, R. Immobilization of horseradish peroxidase by electrospun fibrous membranes for adsorption and degradation of pentachlorophenol in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 246–247, p. 119–125, 2013.
- 17 GAO, Z.; DU, B.; ZHANG, B.; GAO, Y.; LI, Z.; ZHANG, H.; DUAN, X. Adsorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solution on Dodecylbenzenesulfonate Modified Nickel/Titanium Layered Double Hydroxide Nanocomposites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 5334–5345, 2011.
- 18 NARAYANAN, K. B., PARK, H. H., SAKTHIVEL, N. Extracellular synthesis of mycogenic silver nanoparticles by *Cylindrocladium floridanum* and its homogeneous catalytic degradation of 4nitrophenol. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 116, p. 485-490, 2013.
- 19 SHEN, H.; ZHU, G; YU, W; JI, H. SHI, H; ZHENG, Y. Surface immobilization of  $\beta$ -cyclodextrin on hybrid silica and its fast-adsorption performance to p-nitrophenol from aqueous phase. **RSC Advances**, v. 5, p. 84410-84422, 2015.
- 20 XIA, C.; ZHAO, Q.; YE, Z.; ZHU, W. Removal of organic pollutants from mononitrotoluene (MNT) wastewater by reduced pressure distillation. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 1–5, 2013.
- 21 ZHOU, Q.; HE, H. P.; ZHU, J. X.; SHEN, Q. FROST, R. L. YUAN, P. Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA<sup>+</sup>-pillared montmorillonite–Implications for water purification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 1025-1032, 2008.

- 22 GERENT, G. G.; SPINELLI, A. Environmentally-friendly in situ plated bismuth-film electrode for the quantification of the endocrine disruptor parathion in skimmed milk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308, p. 157–163, 2016.
- 23 SARKAR, B.; Xi, Y.; MEGHARAJ, M.; GUMMULURU, S. R.; NAIDU, R. Synthesis and characterisation of novel organopalygorskites for removal of p-nitrophenol from aqueous solution Isothermal studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 350, p. 295-304, 2010.
- 24 EL MHAMMEDI, M. A.; ACHAK, M.; BAKASSE, M. CHTAINI, A. Electrochemical determination of para nitrophenol at apatite modified carbon paste electrode Application in river water samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 323-328, 2009.
- 25 PENG, P.; LANG, Y.; WANG, X. Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: pH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment and isotherms. **Ecological Engineering**, v. 90, p. 225-233, 2016.
- 26 GERENT, G. G.; SPINELLI, A. Magnetite-platinum nanoparticles-modified glassy carbon electrode as electrochemical detector for nitrophenol isomers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 330, p. 105–115, 2017.
- 27 ZHU, X.; ZHANG, K.; LU, N.; YUAN, X. Simultaneous determination of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol based on poly(Rhodamine B)/graphene oxide/multiwalled carbon nanotubes composite film modified electrode. **Applied Surface Science**, v. 361, p. 72–79, 2016.
- 28 SANCHEZ-ORTEGA, A.; UNCETA, N.; GÓMEZ-CABALLERO, A.; SAMPEDRO, M.C.; AKESOLO, U.; GOICOLEA, M.A.; BARRIO, R. J. Sensitive determination of triazines in underground waters using stir bar sorptive extraction directly coupled to automated thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 641, p. 110–116, 2009.

- 29 MELO, I. S. **Biorremediação. Agência Embrapa de Informação Tecnológica.** Disponível em: <<https://goo.gl/tQ1Nbb>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2018.
- 30 GONDAR, D.; LÓPEZ, R.; ANTELO, J.; FIOL, S.; ARCEA, F. Adsorption of paraquat on soil organic matter: Effect of exchangeable cations and dissolved organic carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235–236, p. 218–223, 2012.
- 31 DIAZ-FLORES, P. E.; LEYVA-RAMOS, R. GUERRERO-CORONADO, R. M.; MENDOZA-BARRON, J. Adsorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solution onto Activated Carbon Fiber. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 1, p. 330-336, 2006.
- 32 LEYVA-RAMOS, R.; DIAZ-FLORES, P. E.; LEYVA-RAMOS, J.; FEMAT-FLORES, R. A. Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption from aqueous solution on activated carbon fibers. **Carbon**, v. 45, p. 2280–2289, 2007.
- 33 SALAM, M. A.; BURK, R. C. Thermodynamics of pentachlorophenol adsorption from aqueous solutions by oxidized multi-walled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 1975–1981, 2008.
- 34 ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids.** Londres, Academy Press, 1999.
- 35 RADECKI, P. P. **Emerging separation and separative reaction technologies for process waste reduction: adsorption and membrane systems.** New York, American Institute of Chemical Engineers, 1999.
- 36 ARGELLO, J.; MAGOSSO, H. A.; LANDERS, R.; PIMENTEL, V. L.; GUSHIKEM, Y.; Synthesis, characterization and electroanalytical application of a new SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> carbon ceramic electrode. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 340, 2010.

- 37 FATTORI, N.; MARONEZE, C. M.; MAGOSSO, H. A.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Highly-controlled grafting of mono and dicationic 4,4'-bipyridine derivatives on SBA-15 for potential application as adsorbent of  $\text{CuCl}_2$  from ethanol solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 384, p. 137–142, 2012.
- 38 DA SILVA, P. S.; GASPARINI, B. C.; MAGOSSO, H. A.; SPINELLI, A. Gold nanoparticles hosted in a water-soluble silsesquioxane polymer applied as a catalytic material onto an electrochemical sensor for detection of nitrophenol isomers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 273, p. 70-77, 2014.
- 39 KUMAR, A. R.; TELI, M. D. Electrokinetic studies of modified cellulose fibres. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 301, p. 462-468, 2007.
- 40 WAN NGAH W. S.; FATINATHAN S. Chitosan flakes and chitosan–GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 277, p. 214–222, 2006.
- 41 MAGOSSO, H. A.; FATTORI, N.; ARENAS, L. T.; GUSHIKEM, Y. New promising composite materials useful in the adsorption of Cu (II) in ethanol based on cellulose and cellulose acetate. **Cellulose**, v. 19, p. 913-923, 2012.
- 42 PAVAN, F. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Adsorption of  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{CdCl}_2$  on aniline/silica hybrid material obtained by sol-gel method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 226, p. 95-100, 2003.
- 43 BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n.7, p. 1926-1933, 2009.
- 44 KICKELBICK, G. **Introduction of Hybrid Materials. Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2007, p. 1-47.

- 45 OLIVEIRA, V. V. **Novos adsorventes derivados de sílica gel modificada com aminas e glutaraldeído**. João Pessoa, UFPB, 2008. Disponível em: <<https://goo.gl/KNfPcy>> Acesso em 02 de fevereiro de 2018.
- 46 JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânicoinorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.
- 47 MACHADO, R. S. A.; FONSECA, M. G.; ARAKAKI, L. N. H.; ESPINOLA, J. G. P.; OLIVEIRA, S. F. Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions. **Talanta**, v. 63, p. 317-322, 2003.
- 48 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chemical Review**, v. 90, p. 33-72, 1990.
- 49 PANDEY, S.; MISHRA, S. B. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications. **Journal Sol-Gel Science Technology**, v. 59, p. 73-94, 2011.
- 50 DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R.; ROSA, A. H. An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg(II) from heavy metals in aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 965-972, 2006.
- 51 SANTANA, E. R.; DE LIMA, C. A.; PIOVESAN, J. V.; SPINELLI, A. An original ferroferric oxide and gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode for the determination of bisphenol A. **Sensors and Actuators B**, v. 240, p. 487–496, 2017.
- 52 WALCARIUS, A.; COLLINSON, M. M. Analytical Chemistry with silica sol-gels: Traditional routes to new materials for chemical analysis. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 2, p. 121–143, 2009.
- 53 FORSTER, S.; KOLMAR, H.; ALTMAIER, S. Synthesis and characterization of new generation open tubular silica capillaries

for liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1265, p. 88-94, 2012.

- 54 UCOSKI, G. M.; CASTRO, K. A. D. F.; CIUFFI, K. J.; RICCI, G. P.; MARQUES, J. A.; NUNES, F. S.; NAKAGAKI, S. Use of iron and manganese porphyrins in solution and immobilized on silica obtained by the sol-gel process as catalyst in the oxidation of organic substrates. **Applied Catalysis A: General**, v. 404, p. 120-128, 2011
- 55 ARENAS, L. T.; LIMA, E. C.; SANTOS Jr, A. A.; VAGHETTI, J. C. P.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Use of statistical design experiments to evaluate the sorption capacity of 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane/silica chloride for Cr(VI) adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 297, p. 240-248, 2007.
- 56 MENEZES, E. W.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; DE SOUZA, F. E.; DOS SANTOS, B. D.; GREGÓRIO, J. R.; COSTA, T. M. H.; GUSHIKEM, Y.; BENVENUTTI, E. V. Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 378, p. 10-20, 2012.
- 57 MAGOSSO, H. A.; LUZ, R. C. S.; GUSHIKEM, Y.; Preparation and Properties of the Hybrid Material n-Propyl(3-methylpyridinium)silsesquioxane Chloride. Application in Electrochemical Determination of Nitrite. **Electroanalysis**, 22, n. 2, 216-222, 2010.
- 58 NASCIMENTO R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, Imprensa Universitária, 2014.
- 59 RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- 60 THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZREINOSO, 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 97 Report). **Pure Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.
- 61 SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**, Tradução: Maar, J. H. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
  - 62 SOTO, M. L.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: **A review. Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 1-27, 2011.
  - 63 HAMD AOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 381–394, 2007.
  - 64 BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.
  - 65 ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry Of Surfaces**. Adamson, Gast, 6Ed, Wiley, 1997.
  - 66 HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and Solid Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant Pattern Conditions. **I&EC Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212–223, 1966.
  - 67 MURANAKA, C. T. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. São Paulo: USP, 2010. Disponível em: <[goo.gl/Hwb1Z8](http://goo.gl/Hwb1Z8)> Acesso em: 02 de fevereiro de 2018.
  - 68 ZOLFAGHARI, G.  $\beta$ -Cyclodextrin incorporated nanoporous carbon: Host–guest inclusion for removal of p-Nitrophenol and pesticides from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1424-1434, 2016.
  - 69 SHEN, H.; ZHU, G.; YU, W.; WU, H.; JI, H.; SHI, H.; SHE, Y.; ZHENG, Y. Fast adsorption of p-nitrophenol from aqueous

solution using  $\beta$ -cyclodextrin grafted silica gel. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 1155-1167, 2015.

- 70 MAGOSSO, H. A. **Preparação e propriedades de novos polímeros ânion-trocadores cloreto de n-propil(metilpiridínio)silsesquioxano**. Campinas: UNICAMP, 2008. Disponível em: <goo.gl/ESTWxc> Acesso em: 02 de fevereiro de 2018.
- 71 MAGOSSO, H. A.; PANTELEIMONOV, A.V.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-n-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 303, p. 18-24, 2006..
- 72 VOGUEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5a ed., São Paulo, Mestre Jou, 1981.
- 73 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
- 74 VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; FILHO, N. L. D.; SILVA, N. C.; PERUJO, S. D.; BASTOS, A. C.; GARCIA, E. F.; FERREIRA, T. T.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237– 238, p. 215–222, 2012.
- 75 LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.
- 76 FAN, K.; BOGGS, J. E. Theoretical prediction of vibrational spectra: The harmonic force field and the vibrational spectrum of 4-methylpyridine. **Tetrahedron**, v. 42, n. 5, p. 1265–1274, 1986.
- 77 SHUKLA, M.; SRIVASTAVA, N.; SAHA, S.; RAO, T. R.; SUNKARI, S. Synthesis, structure, UV–Vis–IR spectra, magnetism and theoretical studies on  $\text{CuII}[(2\text{aminomethyl})\text{pyridine}](\text{thiocyanate})_2$  and comparisons

- with an analogous Cu II complex. **Polyhedron**, v. 30, p. 754–763, 2011.
- 78 KOVALCHUK, T.; SFIHI, H.; KOSTENKO, L. ZAITSEV, V.; FRAISSARD, J. Preparation, structure and thermal stability of onium- and amino-functionalized silicas for the use as catalysts supports. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 302, p. 214–229, 2006.
- 79 VIEIRA, G. E.; SOARES, J. V.; FILHO, N. L. D.; SILVA, N. C.; GARCIA, E. F.; BASTOS, A. C.; PERUJO, S. D.; FERREIRA, T. T.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Preconcentration and determination of metal ions fuel ethanol with a new 2,2'-dipyridylamine bonded silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 391, p. 116-124, 2013.
- 80 SOARES, I. V.; VIEIRA, E. G.; CARMO, D. R.; DIAS FILHO, N. L. Solid-phase extraction of metal ions from fuel ethanol with a nanostructured adsorbent. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 120-126, 2013.
- 81 WINIARSKI, J. P.; BARROS, M. R.; MAGOSSO, H. A.; JOST, C. L. Electrochemical reduction of sulfite based on gold nanoparticles/silsesquioxane-modified electrode. **Electrochimica Acta**, v. 251, p. 522-531, 2017.
- 82 MARTELL, A. E.; SMITH, R. M. **Critical Stability Constants. Volume 3: Other Organic Ligands**. Plenum Press, v. 2, 1979.
- 83 SPECIES A Spreadsheet program for modeling speciation of soil solution. Disponível em <<http://soils.wisc.edu/facstaff/barak/species.htm>> Acesso em: 18 de janeiro de 2018.
- 84 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. São Paulo: Thomson, 2011.
- 85 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. Ed. 7, Danvers: John Wiley & Sons, 200.

- 86 WACHTER, R. M.; ELSLIGER, M. KALLIO, K. HANSON, G. T. REMINGTON S. J. Structural basis of spectral shifts in the yellow-emission variants of green fluorescent protein. **Structure**, v. 6, p. 1267–1277, 1998.
- 87 KUZMANY, H. **Solid-State Spectroscopy: An Introduction**. 2ª ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- 88 NÚÑEZ-VERGARA, L. J.; SQUELLA J. A.; OLEA-AZAR, C.; BOLLO, S.; NAVARRETE-ENCINA, P. A.; STURM, J. C. Nitrosobenzene: electrochemical, UV-visible and EPR spectroscopic studies on the nitrosobenzene free radical generation and its interaction with glutathione. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 3555–3561, 2000.
- 89 ZHANG, B.; LI, F.; WU, T.; SUN, D.; LI, Y. Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions using nanographite oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 464, 78–88, 2015.