

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTUDO DE MEMBRANAS POROSAS DE PEI E MCM-41-NH₂ NA
REMOÇÃO DE CR (III)”**

Diane Damaris Dorst*

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA.

Orientador: Dr. Caio Marcio Paranhos

***Bolsista CAPES**

SÃO CARLOS – SP
2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Diane Damaris Dorst, realizada em 26/06/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago (EMBRAPA)

Prof. Dr. Tiago Bueno de Moraes (ESALQ/USP)

Prof. Dr. Maycon Jhony Silva (UFSCar)

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Não tenha medo do trabalho duro. Nada que valha a pena é fácil. Não deixe que os outros a desencorajem nem lhe digam que não vai conseguir. Na minha época, me diziam que as mulheres não podiam estudar química. Eu não via motivo para não podermos.” – Gertrude Elion

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, à Deus, pela força e coragem durante toda esta longa caminhada;

À minha família, pela capacidade de acreditarem e investirem em mim. Mamãe Renata, papai Valdir, vovó Neida e vovô Renato, o cuidado e dedicação de vocês me deram, em muitos momentos, a esperança para seguir. A presença física e espiritual de vocês significou segurança e a certeza de que não estou sozinha nessa caminhada;

Ao professor Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta dissertação;

Aos membros da banca, que aceitaram prontamente ser minha banca; A todos os professores do departamento de química, que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no meu desenvolvimento. E em especial ao professor Dr. Carlos Ventura D'Alkaine, por me ensinar o real sentido de se fazer ciência;

Ao programa de pós-graduação em química da UFSCar, e às pessoas com quem convivi nesses espaços ao longo desses anos. A experiência de uma produção compartilhada na comunhão com amigos nesses espaços foram a melhor experiência da minha formação acadêmica;

Aos amigos do Laboratório de Polímeros, pelo incentivo, apoio constante, convívio, conversas, brincadeiras e piadas, horas e horas de estudos e procrastinações juntos;

Ao professor Dr. Luis Alberto Colnago e Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo por permitir a utilização do laboratório de RMN da Embrapa e do IFSC-USP, principalmente na retomada da pandemia COVID-19;

Ao Dr. Rodrigo Garcia, obrigada pelo amor, carinho, paciência, por sua capacidade de me trazer paz na correria de cada semestre e também pelas análises de RMN;

À CAPES pela bolsa concedida.

Muito Obrigada!

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1.1 - REAGENTES UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DE PEI COM MATERIAL MESOPOROSO.	31
TABELA 4.3.1 - VALORES DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA, T_G E VALORES DAS CAPACIDADES CALORÍFICAS À PRESSÃO CONSTANTE ΔC_P PARA A MEMBRANA PURA E PARA AS MEMBRANAS MODIFICADAS.	41
TABELA 4.3.3 - VALORES DAS MEDIDAS DE TRANSPORTE DE VAPOR DE ÁGUA E PERMEAÇÃO OBTIDOS PARA A MEMBRANA POLIMÉRICA DE PEI PURA E DAS MMMS POROSAS DE PEI COM MCM-41-NH ₂	46
TABELA 4.4.1 - VALORES DE T ₂ OBTIDOS PARA AMOSTRAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CR ³⁺	49
TABELA 4.4.2 - VALORES DE LD E LQ DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE ATRAVÉS DOS DADOS DA TRIPLICATA E OS VALORES MÉDIOS.	51
TABELA 4.4.3 - PARÂMETROS DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE ATRAVÉS DA METODOLOGIA EM RMN-DT.	52
TABELA 4.5.1 - VALORES DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE EM DIFERENTES CONDIÇÕES PARA ESTIMAR A ORDEM DE REAÇÃO GLOBAL DA ADSORÇÃO DE ÍONS CR ³⁺	59
TABELA 4.6.1 - VALORES DE TEMPO DE RELAXAÇÃO E AS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES DE CR ³⁺ NA SOLUÇÃO NO INÍCIO E NO FINAL DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO PELA MEMBRANA.	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1.1- ESQUEMA DAS ESTRUTURAS DOS MATERIAIS MESOPOROSOS DA FAMÍLIA M41S: A) MCM-41(HEXAGONAL), B) MCM-48 (CÚBICO) E C) MCM-50 (LAMELAR).	4
FIGURA 1.1.2 - MECANISMO PARA A FORMAÇÃO DO MCM-41, EM 1) INICIADO POR CRISTAIS LÍQUIDOS E EM 2) INICIADO POR ÂNIONS SILICATO.	6
FIGURA 1.3.1 - PROCESSOS ENVOLVIDOS NA FORMAÇÃO DE MEMBRANAS POR INVERSÃO DE FASE (HABERT ET AL. 23).	10
FIGURA 1.3.2 - SEQUÊNCIA DE ETAPAS ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DE MEMBRANAS POR IMERSÃO EM BANHO DE NÃO-SOLVENTE (HABERT ET AL. 23).....	11
FIGURA 1.3.3 - TRANSFERÊNCIA DE MASSA DURANTE A FORMAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS (HABERT ET AL. 23).	11
FIGURA 1.3.4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO DIAGRAMA DE FASES TERNÁRIO (LUCCIO ET AL. 26).....	13
FIGURA 1.4.1 - ESPECTRO DE RMN OBTIDO PARA UMA AMOSTRA DE ETANOL NO EQUIPAMENTO QUE APRESENTA $\nu = 600$ MHZ (A) E $\nu = 20$ MHZ (B) PARA O NÚCLEO DE ^1H ... 19	19
FIGURA 1.4.1.1 - SINAIS DE RMN ADQUIRIDOS COM A SEQUÊNCIA DE CPMG NO ESPECTRÔMETRO DE $\nu = 20$ MHZ PARA O NÚCLEO DE ^1H	24
FIGURA 1.4.1.2 - SINAIS DE RMN ADQUIRIDOS COM A SEQUÊNCIA DE PULSO CPMG NO EQUIPAMENTO DE $\nu = 20$ MHz PARA O NÚCLEO DE ^1H , PARA AS AMOSTRA DE H_2O (LINHA PRETA) E SOLUÇÃO COM CONCENTRAÇÃO DE $\text{CR}^{3+} = 50$ MG.L ⁻¹ (LINHA VERMELHA).	25
FIGURA 3.1.1 - FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DOS MATERIAIS MESOPOROSOS BASEADOS EM MCM-41.....	29
FIGURA 3.1.2 - FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DO MCM-41-NH ₂	30
FIGURA 3.1.3 - ESQUEMA DA REAÇÃO DE SÍNTESE DO MCM-41-NH ₂ (CHERMAHINI ET AL 48).	30
FIGURA 3.1.4: REPRESENTAÇÃO DO MÉTODO DE PREPARO DOS FILMES POR INVERSÃO DE FASES.	31
FIGURA 3.2.4.1 -COPO DE PAYNE UTILIZADO NO ENSAIO DE PERMEAÇÃO AO VAPOR DE ÁGUA. OS NÚMEROS INDICAM 1) ESPAÇO INTERNO A ROSCA PARA COLOCAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO. 2) ANÉIS DE VEDAÇÃO DA BORRACHA; 3) ANEL DE ALUMÍNIO; 4) TAMPA DO COPO DE PAYNE.	35
FIGURA 4.1.1 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂ DO MCM-41 E DO MCM-41-NH ₂	37
FIGURA 4.2.1 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DA METODOLOGIA DE CP-DECMAS POR RMN.	38
FIGURA 4.2.2 - ESPECTRO DE RMN-CPMAS DE ¹³ C PARA O MCM-41-NH ₂	39
FIGURA 4.2.3 - ESPECTROS DE RMN DE ²⁹ SI PARA O A) MCM-41 E O B) MCM-41-NH ₂	40
FIGURA 4.3.1 - RESULTADOS DE OBTIDOS POR DSC PARA AS MEMBRANAS DE PEI:MCM-41-NH ₂ OBTIDA POR INVERSÃO DE FASE.....	41
FIGURA 4.3.2: REGIÃO DE VISCOELASTICIDADE LINEAR DA AMOSTRA DE PEI PURO.	42
FIGURA 4.3.3 - VISCOSIDADE COMPLEXA (η^*) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR (ω) À 260 °C E 1% DE DEFORMAÇÃO.....	43

FIGURA 4.3.4 - CURVAS DE MÓDULO DE ARMAZENAMENTO (G') E MÓDULO DE PERDA (G'') EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR (ω).	45
FIGURA 4.4.1 - SINAIS DE RMN ADQUIRIDOS COM A SEQUÊNCIA CPMG PARA AMOSTRAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÍONS CR^{3+} .	48
FIGURA 4.4.2 - CORRELAÇÃO ENTRE A TAXA DE RELAXAÇÃO T_2 E AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÍONS CR^{3+} PARA MEDIDAS EM TRIPLICATA (A) E MÉDIA DAS MEDIDAS (B).	50
FIGURA 4.4.3 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA O ÍON CR^{3+} PELO MCM-41-NH ₂ PELOS MODELOS DE LANGMUIR (LINHA VERMELHA) E FREUNDLICH (LINHA AZUL).	54
FIGURA 4.5.1 - SINAIS DE RMN ADQUIRIDOS COM A SEQUÊNCIA DE CPMG EM DIFERENTES TEMPOS DE ADSORÇÃO DE ÍONS CR^{3+} PELO MATERIAL MESOPOROSO MCM-41-NH ₂ .	56
FIGURA 4.5.2 - VALORES DE TEMPO DE RELAXAÇÃO T_2 (A) E CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CR^{3+} (B) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ADSORÇÃO DO ÍON PELO MATERIAL MESOPOROSO MCM-41-NH ₂ .	57
FIGURA 4.5.3 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CR^{3+} EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ADSORÇÃO DO ÍON PELO MATERIAL MESOPOROSO MCM-41-NH ₂ EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.	58
FIGURA 4.5.4 - CONCENTRAÇÃO DE CR^{3+} EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	59
FIGURA 4.6.1 - VALORES DE T_2 OBTIDOS ATRAVÉS DA AQUISIÇÃO DO SINAL DE RMN ADQUIRIDOS COM A SEQUÊNCIA CPMG PARA A SOLUÇÃO DE B) [CR^{3+}] EM DIFERENTES TEMPOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DIFERENTES MEMBRANAS.	60
FIGURA 4.6.2 - SINAIS DE RMN ADQUIRIDOS COM A SEQUÊNCIA CPMG PARA A SOLUÇÃO DE [CR^{3+}] NO INÍCIO (LINHA PRETA) E NO FINAL (LINHA VERMELHA) DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO PELA MEMBRANA.	61

RESUMO

ESTUDO DE MEMBRANAS POROSAS DE PEI E MCM-41-NH₂ NA REMOÇÃO DE Cr (III). O presente trabalho se concentra na síntese, caracterização de materiais mesoporosos (MCM-41, MCM-41-NH₂) e membrana polimérica mista (PEI:MCM-41-NH₂) e aplicação na adsorção de íons Cr³⁺ em soluções aquosas. Os materiais mesoporosos foram sintetizados através de uma rota hidrotérmica, com MCM-41 sendo funcionalizado (MCM-41-NH₂) com grupos amino por meio do método de *post-grafting*. As análises das isotermas de adsorção/dessorção, utilizando BET, revelaram características típicas de materiais mesoporosos nos MCM-41 e MCM-41-NH₂, observou-se o diâmetro médio de poro BET foi determinado de 13.07 nm para 4.06 nm. Utilizando a metodologia de CP-MAS em RMN, foi possível detectar três picos nos espectros de ¹³C (C3 (δ 43 ppm), C2 (δ 23 ppm) e C1 (δ 10 ppm), indicando a presença do grupo funcional no MCM-41-NH₂. Os espectros de ²⁹Si mostraram mudanças nos sítios de ligação, foram identificado os picos referente aos sítios: Q² [SiO₂(OH)₂] em δ 110 ppm, Q³ [SiO₃-OH] em δ 120 ppm e Q⁴ [SiO₄] em δ 130 ppm no MCM-41. Já no espectro de MCM-41-NH₂ foi identificado o desaparecimento do sítio Q² e o surgimento do pico referente aos sítios T² [C-Si(OSi)₂OH] em δ 87 ppm e em δ 82 ppm sítios T³ [C-Si(OSi)₃], mais os sítios Q³ e Q⁴ em δ 120 e δ 130 ppm, respectivamente, comprovando a presença do grupo aminopropil covalentemente ligado. A presença de grupos silanóis livres (sítios Q³), no espectro de MCM-41-NH₂ indicam a não completa funcionalização do material mesoporoso com os grupos amino. Em seguida, foi proposto uma metodologia em RMN-DT para determinar os parâmetros de cinética de adsorção de íons Cr³⁺. A curva de calibração apresentou um coeficiente de determinação (r²) de 0.9965, LD = 1.02 mg.L⁻¹ e LQ = 3.08 mg.L⁻¹. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para ajustar o fenômeno de adsorção de Cr³⁺, com valores de capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) de 50.98 mg.g⁻¹ e coeficiente de Freundlich (K_f) de 9.65

mg.g⁻¹. Comparando com bagaço de cana-de-açúcar quimicamente modificado, $Q_{max} = 22.08 \text{ mg.g}^{-1}$ (Langmuir) e $Kf = 3.650 \text{ mg.g}^{-1}$ (Freundlich), evidenciando que dentro dos parâmetros experimentais o MCM-41-NH₂ tem capacidade de adsorção superior. Além disso, encontrou-se a lei da velocidade de adsorção: $V = k. [MCM - 41 - NH_2]^{0.3}. [Cr^{3+}]^{0.7}$; e a energia de ativação $EA = 588,0 \text{ J.mol}^{-1}$. A membrana polimérica mista, constituída de PEI:MCM-31-NH₂ foi sintetizada pelo processo de inversão de fase, nas proporções de 2.5, 5.0 e 10% e caracterizada. O estudo de cinética de adsorção de íons Cr³⁺ não apresentou bons resultados, uma vez que sem agitação não removeu íons da solução e quando sob agitação, a PEI:MCM-41-NH₂ – 10%, apresentou uma remoção de aproximadamente 15 %, no início a concentração de $291.1 \pm 0.7 \text{ mg.L}^{-1}$ e após 12 horas de agitação a concentração na solução foi $246.3 \pm 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$. Esses resultados destacam o potencial do MCM-41-NH₂ como um material altamente eficiente na remoção de íons Cr³⁺ de soluções aquosas, sendo a RMN-DT uma metodologia alternativa e promissora para a determinação de parâmetros de cinética de adsorção.

ABSTRACT

STUDY OF PEI AND MCM-41-NH₂ POROUS MEMBRANES IN THE REMOVAL OF Cr (III): This work focuses on the synthesis and characterization of mesoporous materials (MCM-41, MCM-41-NH₂) and mixed polymeric membrane (PEI:MCM-41-NH₂) and their application in the adsorption of Cr³⁺ ions in aqueous solutions. The mesoporous materials were synthesized through a hydrothermal route, with MCM-41 being functionalized (MCM-41-NH₂) with amino groups via the post-grafting method. The analyses of adsorption/desorption isotherms using BET revealed typical characteristics of mesoporous materials in MCM-41 and MCM-41-NH₂, with the average pore diameter determined by BET ranging from 13.07 nm to 4.06 nm. Using CP-MAS methodology in NMR, three peaks were detected in the ¹³C spectra (C3 (δ 43 ppm), C2 (δ 23 ppm), and C1 (δ 10 ppm)), indicating the presence of the functional group in MCM-41-NH₂. The ²⁹Si spectra showed changes in binding sites, identifying peaks related to Q2 sites [SiO₂(OH)₂] at δ 110 ppm, Q3 [SiO₃-OH] at δ 120 ppm, and Q4 [SiO₄] at δ 130 ppm in MCM-41. In the MCM-41-NH₂ spectrum, the disappearance of the Q2 site and the emergence of peaks corresponding to T2 [C-Si(OSi)₂OH] sites at δ 87 ppm and T3 [C-Si(OSi)₃] sites at δ 82 ppm, along with Q₃ and Q₄ sites at δ 120 and δ 130 ppm, respectively, confirmed the presence of the covalently bonded aminopropyl group. The presence of free silanol groups (Q3 sites) in the MCM-41-NH₂ spectrum indicates incomplete functionalization of the mesoporous material with amino groups.

Subsequently, a methodology in TD-NMR was proposed to determine the adsorption kinetics parameters of Cr^{3+} ions. The calibration curve presented a determination coefficient (r^2) of 0.9965, $\text{LOD} = 1.02 \text{ mg.L}^{-1}$, and $\text{LOQ} = 3.08 \text{ mg.L}^{-1}$. The Langmuir and Freundlich models were used to fit the Cr^{3+} adsorption phenomenon, with maximum adsorption capacity (Q_{max}) values of 50.98 mg.g^{-1} and Freundlich coefficient (K_f) of 9.65 mg.g^{-1} . Compared to chemically modified sugarcane bagasse, $Q_{max} = 22.08 \text{ mg.g}^{-1}$ (Langmuir) and $K_f = 3.650 \text{ mg.g}^{-1}$ (Freundlich), it is evident that within the experimental parameters, MCM-41- NH_2 has superior adsorption capacity. Furthermore, the adsorption rate law was found: $V = k. [\text{MCM} - 41 - \text{NH}_2]^{0.3}. [\text{Cr}^{3+}]^{0.7}$; and the activation energy $EA = 588.0 \text{ J.mol}^{-1}$. The mixed polymeric membrane, consisting of PEI:MCM-31- NH_2 , was synthesized by the phase inversion process in proportions of 2.5, 5.0, and 10% and characterized. The study of Cr^{3+} ion adsorption kinetics did not yield good results, as without agitation it did not remove ions from the solution, and under agitation, PEI:MCM-41- $\text{NH}_2 - 10\%$ showed a removal of approximately 15%, with the initial concentration at $291.1 \pm 0.7 \text{ mg.L}^{-1}$ and after 12 hours of agitation, the concentration in the solution was $246.3 \pm 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$. These results highlight the potential of MCM-41- NH_2 as a highly efficient material for the removal of Cr^{3+} ions from aqueous solutions, with TD-NMR being an alternative and promising methodology for determining adsorption kinetics parameters.

Sumário

1 - INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
1.1 - MATERIAIS MESOPOROSOS	3
1.2 - APLICAÇÕES DO MCM-41-NH ₂	6
1.3 - MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA DE PEI:MCM-41-NH ₂	9
1.3.1 - MECANISMO DE TRANSPORTE EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS.	15
1.4 - INTRODUÇÃO A RESSONÂNCIA MAGNETICA NUCLEAR - RMN	16
1.4.1 - PRINCÍPIOS DE RMN	19
2 - OBJETIVOS	27
2.1 - OBJETIVOS GERAIS.....	27
2.2 -OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3 - MATERIAIS E METODOS	28
3.1 - PROCEDIMENTOS DE SINTESE.....	28
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	32
3.2.1 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO DE ¹³ C E ²⁹ Si.....	32
3.2.2 - ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO	32
3.2.3 - ADSORÇÃO DE Cr ³⁺ POR RMN-DT.....	32
3.2.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PEI:MCM-41-NH ₂ OBTIDAS POR INVERSÃO DE FASE.....	33
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 - CARACTERIZAÇÃO DO MESOPORO DO MCM-41-NH ₂ POR ADSORÇÃO DE N ₂	36
4.2 - CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL MCM-41-NH ₂ POR RMN.	37
4.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PEI:MCM-41-NH ₂ OBTIDS POR INVERSÃO DE FASE.....	40
4.4 - CINETICA DE ADSORÇÃO DE Cr ³⁺ POR MCM-41-NH ₂ ACOMPANHADA POR RMN-DT DE ¹ H.	46
4.5 - CINETICA DE ADSORÇÃO DE Cr ³⁺ POR MCM-41-NH ₂ ACOMPANHADA POR RMN-DT DE ¹ H <i>IN-SITU</i>	55
4.6 - ADSORÇÃO DE Cr ³⁺ POR MEMBRANA POLIMERICAS DE PEI:MCM-41-NH ₂ ACOMPANHADA POR RMN-DT DE ¹ H.	60
5 - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	63
6 - REFERENCIAS	65

1 - INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Metais pesados, comumente encontrados em águas residuais industriais, representam sérios riscos tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente. O cromo (Cr), especialmente conhecido por sua toxicidade, é amplamente utilizado em processos industriais e pode ter origem em fontes naturais, como a crosta terrestre (PRASAD et al. 1). Presente principalmente em duas formas, cromo trivalente (Cr^{3+}) e cromo hexavalente (Cr^{6+}).

O Cr^{3+} é amplamente utilizado na indústria em várias aplicações, incluindo: *i)* Tratamento de superfícies: utilizado em processos de cromagem para conferir resistência à corrosão e melhorar a estética de superfícies metálicas; *ii)* Pigmentos: componente essencial em pigmentos inorgânicos, curtimento de couro ou como o verde óxido de cromo e o amarelo de cromo, empregados em tintas, plásticos e cerâmicas (PREITAS et al. 2); *iii)* catalisadores: Em algumas reações químicas, o Cr^{3+} atua como catalisador facilitando a velocidade e a seletividade de transformações químicas específicas (PRASAD et al. 1).

Essas aplicações do Cr^{3+} contribuem significativamente para a poluição por este metal, por meio do descarte inadequado de águas residuais. Essa poluição se estende globalmente, com exemplos como os efluentes de curtumes causando contaminação severa (PREITAS et al. 2). Além das fontes industriais, a lixiviação e a intemperização do cromo contribuem para a poluição do solo e da água, representando sérias preocupações, especialmente em regiões da Índia (PRASAD et al. 1).

Embora o Cr^{3+} seja considerado menos tóxico que suas formas hexavalente, a sua acumulação em concentrações elevadas pode prejudicar a vida aquática, interferindo em processos fisiológicos e reprodutivos de organismos aquáticos. Existem na literatura diversos casos de descarte

inapropriado de íons Cr^{3+} no meio ambiente, principalmente envolvendo empresas de curtume. O portal de notícias G1-Sul de Minas 3, relatou que a polícia civil cumpriu mandado de busca e apreensão em um curtume em São Sebastião do Paraíso (MG). O inquérito investiga crime de contaminação ambiental qualificada em uma empresa que realiza operações de processamento do couro cru. O local foi alvo de diversas reclamações da população, principalmente pelo forte odor. Mais recentemente, BRUNETO et al. 4 relataram no portal de notícias Campo Grande News a interdição do curtume em Campo Grande-MS e o dono foi levado preso, enquadrado por crime ambiental e liberado sob fiança. A empresa já havia sido autuada anteriormente, porém o descarte inadequado se manteve e a Secretaria de Meio Ambiente e Gestão Urbana juntamente com a delegacia especializada de repressão aos crimes ambientais e de atendimento ao turismo que prendeu o proprietário em flagrante por não cumprir obrigações relevantes de interesse ambiental, conduta descrita na Lei dos Crimes Ambientais.

Sendo assim, a remoção prévia do íon Cr^{3+} antes do descarte da solução é fundamental para prevenir a contaminação ambiental. Isso pode ser alcançado por meio de técnicas de tratamento de água, como processos de precipitação, coagulação/floculação e adsorção, que visam remover o cromo presente em solução antes que ele seja liberado no meio ambiente, que iremos apresentar mais adiante.

Existem na literatura alguns trabalhando fazendo uso do MCM-41, incluído seu uso como um material adsorvente devido ao seu grupo funcional, pois, este é uma base de Lewis e possui a capacidade de formar complexos com íons catiônicos. Um exemplo, foi o uso deste por PHAM et al. 5 que mostraram uma comparação das propriedades porosas do MCM-41- NH_2 funcionalizados via método direto e indireto. Os resultados mostraram que o método direto proporcionou ao MCM-41- NH_2 com poros bem ordenados e áreas superficiais elevadas, mas com menor inserção de grupos aminos do que o método indireto

(método utilizado no presente trabalho). Os autores também avaliaram os parâmetros de cinética de adsorção do MCM-41-NH₂ (via método indireto) para remoção de íons Cd²⁺ e Pb²⁺ de solução aquosa, para tal utilizaram a Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS). Outro exemplo, HAMID et al. 6 na remoção de diversos íons catiônicos, incluindo o Cr³⁺, de soluções aquosas, sendo a quantificação realizada através do método de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES).

No presente trabalhos iremos abordar o processo de adsorção, que na literatura diversos materiais são aplicados para adsorção de íon Cr³⁺, incluindo carvão ativado, zeólitas, argilas modificadas, resinas de troca iônica e óxidos metálicos (PRASAD et al. 1).

Como mencionado anteriormente, a remoção de íons Cr³⁺ de soluções aquosa é extremamente importante, sendo assim no presente trabalho iremos utilizar o material mesoporoso MCM-41-NH₂ para adsorver íons Cr³⁺ das soluções, para tal utilizaremos metodologias em Ressonância Magnética Nuclear de ¹H.

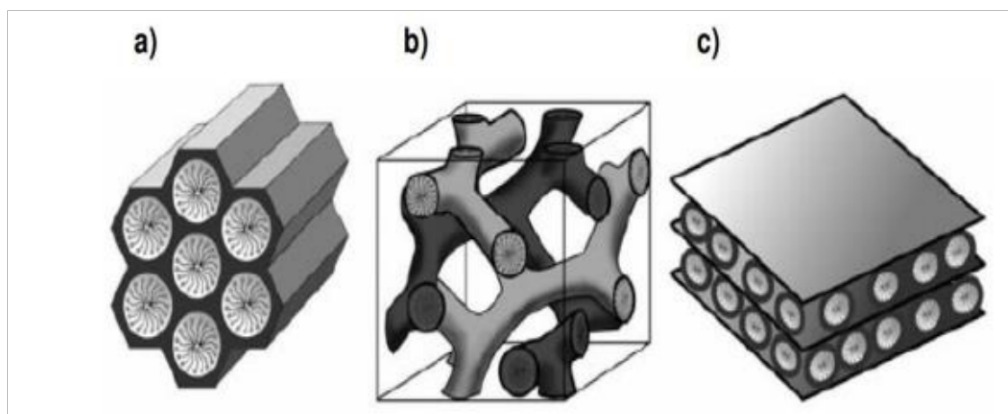
1.1 - MATERIAIS MESOPOROSOS

Na década de 1990, os materiais mesoporosos emergiram como objeto de interesse na indústria, devido à notável acessibilidade aprimorada de seus poros, à elevada área superficial que facilita a entrada, processamento e saída de moléculas mesoméricas no sistema de poros, e à capacidade de ancorar diversas funcionalidades químicas em sua superfície (TAGUCHI e SCHÜTH, 7; SANTOS, 8; LINEARES et al. 9).

Em 1992, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* desenvolveram a família de peneiras moleculares mesoporosas conhecida como M41S (*Mobil 41 Synthesis*). Dentre as variedades dessa família, destaca-se a MCM-41, caracterizada por uma mesoestrutura ordenada com arranjo hexagonal de poros,

além das variantes MCM-48, com arranjo cúbico de poros, e MCM-50, com arranjo lamelar de poros (FIGURA 1.1.1). A sigla MCM é derivada de *Mobil Composition of Matter* (KRESGE et al. 6; TAGUCH e SCHÜTH, 7; SANTOS, 8).

FIGURA 1.1.1- Esquema das estruturas dos materiais mesoporosos da família M41S: a) MCM-41(hexagonal), b) MCM-48 (cúbico) e c) MCM-50 (lamelar).



Os materiais mesoporosos da família M41S apresentam características distintivas, incluindo um volume de poros significativo, aproximadamente $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, uma distribuição de tamanho de poros variando de 1,8 a 10 nm e valores elevados de área superficial específica (CORMA et al. 11; MARCILLA et al. 12). Essas propriedades, notadamente a capacidade de ajustar o tamanho dos poros, foram cruciais nos estágios iniciais do desenvolvimento desses sólidos pela *Mobil*. O objetivo principal era superar as limitações associadas ao uso de materiais zeolíticos, caracterizados por uma distribuição de microporos muito estreita, variando de 0,4 a 1,4 nm (BECK et al. 13; LINEARES et al. 9).

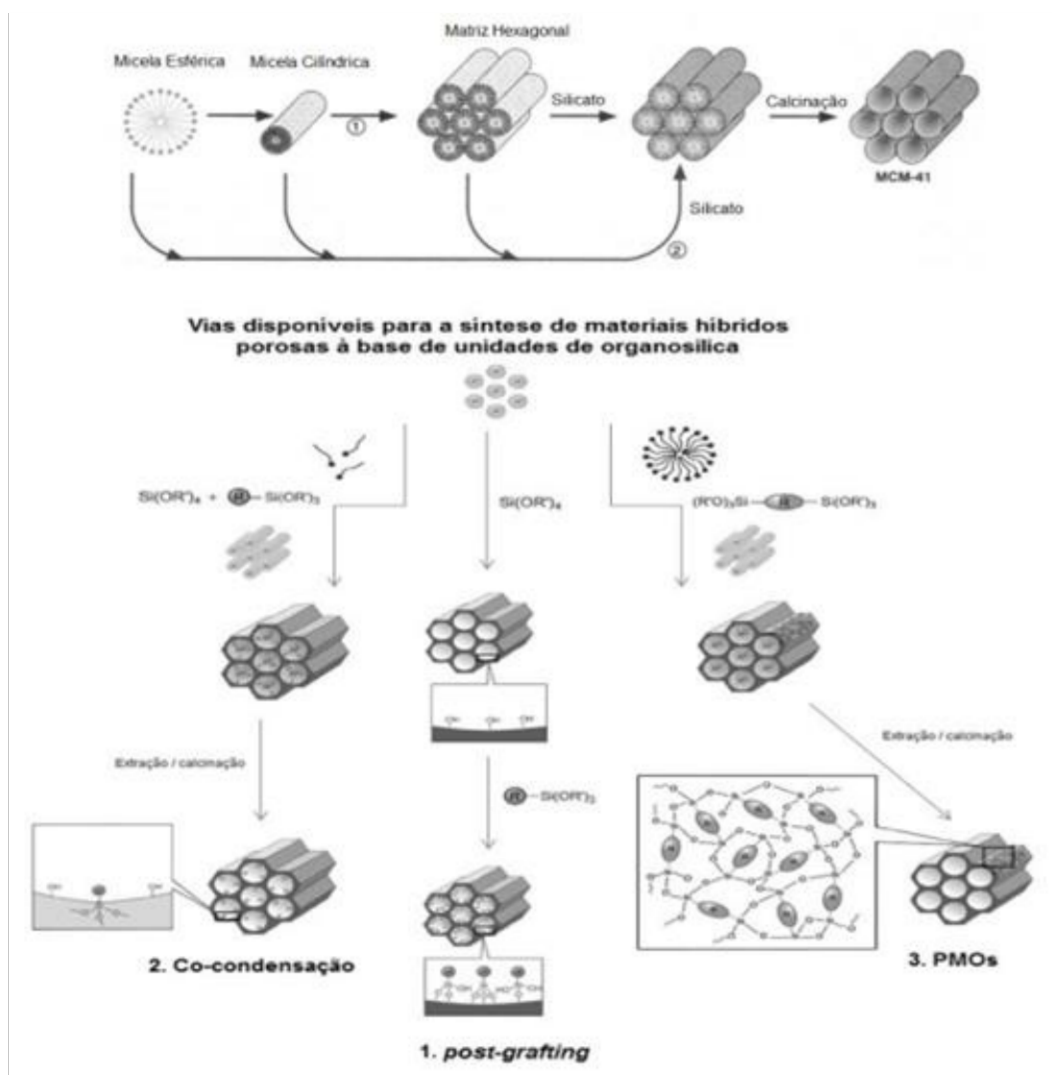
A composição desta nova classe de materiais também proporciona a flexibilidade de ajustar sua composição para aplicações específicas. Os poros desses materiais possuem grupos silanóis (Si-OH) em seu interior, permitindo a imobilização e funcionalização de grupos específicos de acordo com a aplicação desejada. Essa capacidade de customização confere uma versatilidade adicional,

possibilitando a adaptação dos materiais mesoporosos da família M41S para atender a requisitos específicos em diversas áreas de aplicação.

Dentro da família M41S, a mesoestrutura mais amplamente estudada é a MCM-41, que se caracteriza por poros uniformes, controlados e cilíndricos, compostos de sílica amorfa com diâmetro variando entre 1,0 e 10 nm, e volumes superiores a $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Além disso, a MCM-41 exibe uma elevada área superficial, robusta estabilidade térmica, mecânica e hidrotérmica, oferecendo a vantagem adicional de poder controlar sua hidrofobicidade e acidez (MELO et al. 14). A versatilidade da MCM-41 em atender a uma ampla gama de aplicações destaca sua importância e potencial contribuição para diversos campos de pesquisa e desenvolvimento tecnológico.

O MCM-41 é sintetizado (FIGURA 1.1.2) utilizando-se uma fonte de sílica, um surfactante, um ácido ou uma base como catalisadores e água. O surfactante age como um molde (*template*) na formação das paredes da sílica, baseada em interações eletrostáticas entre o surfactante e as espécies da sílica e o diâmetro dos poros pode ser controlado através da variação do tamanho da cadeia carbônica do surfactante, o qual é removido da estrutura do material através de uma calcinação ou extração com solvente (KRESGE et al. 10). Logo, é de grande interesse a incorporação de grupos orgânicos dentro da estrutura inorgânica do MCM-41 para uma associação entre as propriedades dos seus componentes (HOFFMANN et al. 15). Existem três vias de síntese de materiais híbridos mesoporosos a base de unidades de sílica organicamente funcionalizados (FIGURA 1.1.2), a funcionalização pós-sintética (*post-grafting*), a cocondensação (síntese direta) e a preparação de periódicos mesoporosos de organo-sílica (PMOs) (HOFFMANN et al. 15; COSTA et al. 16; COSTA et al. 17).

FIGURA 1.1.2 - Mecanismo para a formação do MCM-41, em 1) iniciado por cristais líquidos e em 2) iniciado por ânions silicato.



1.2 - APLICAÇÕES DO MCM-41-NH₂

O MCM-41-NH₂ é um material mesoporoso funcionalizado, derivado do MCM-41 que apresenta uma estrutura porosa altamente ordenada e uma superfície modificada com grupos amina. Essas características conferem ao MCM-41-NH₂ propriedades únicas que o tornam amplamente aplicável em uma variedade de áreas científicas. Por exemplo, em catálise, o MCM-41-NH₂ é frequentemente utilizado como um suporte catalítico em diversas reações químicas. SILVA et al. 18 investigou catalisadores de NiMo suportados em MCM-41 modificados com alumina (Al₂O₃) usando o método de incorporação de sol-gel. Diferentes catalisadores foram sintetizados com variações das razões

molares de Si:Al. A modificação da superfícies do MCM-41 com alumina aumentou a acidez dos sólidos. Os catalisadores mostraram estabilidade hidrotérmica até 873 K. A atividade catalítica foi testada na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno (DBT), com maior seletividade para produção de bifenol (BP) e ciclo-hexil-benzeno (CHB) em altas razões de Si:Al, com melhor conversão e seletividade para a hidrogenação. Além disso, MARTÍNEZ-EDO et al. 19 destaca o interesse crescente nas peneiras de sílica mesoporosas, especialmente o MCM-41, devido à sua estrutura de poros estável e fácil preparação. A revisão se concentra na síntese e na funcionalização regiosseletiva do MCM-41 para preparar sistemas catalíticos. Os tópicos abordados incluem: MCM-41 mono e di-funcionalizado como catalisadores ácidos e básicos, catalisadores baseados em complexos metálicos e heteropoliácidos suportados em MCM-41, nanopartículas metálicas incorporadas em MCM-41 funcionalizado e MCM-41 magnético para fins catalíticos.

Na área de adsorção, a funcionalização com grupos amino aumenta a capacidade de adsorção do MCM-41-NH₂ para íons metálicos e compostos orgânicos. HAMID et al. 6 investigaram a adsorção de íons metálicos pesados em MCM-41-NH₂, enquanto LIU et al. 20 estudaram a adsorção de bisfenol A em materiais mesoporosos funcionalizados. Demonstrou ser eficiente para remoção do Bisfenol A da água, com máxima de 417 mg.g⁻¹.

Devido à sua estrutura porosa controlada, o MCM-41-NH₂ é adequado para aplicações de separação e filtração. MEHDINIA et al. 21 funcionalizaram sílica mesoporosas com grupos amina para remover íons chumbo, cobre e zinco de soluções aquosas. Sob condições otimizadas, as eficiências de remoção foram superiores a 98 %.

O MCM-41-NH₂ tem sido utilizado como suporte catalítico em processos de conversão de biomassa. XU et al 22 apresentou um catalisador

heterogêneo, com MCM-41 modificado, eficaz na conversão de glicose em 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), com rendimento de 70 %. O catalisador, segundo XU et al. 22 mostrou boa capacidade de recuperação e reutilização sem perda significativa de atividade.

SILVA et al 23 demonstraram que um novo catalisador foi desenvolvido para hidrólise de materiais lignocelulósicos, utilizando um método de dispersão física, os óxidos metálicos MoO_3 e NiO foram incorporados ao suporte MCM-41, permitindo a produção de catalisadores aplicáveis na hidrólise heterogênea da celulose microcristalina.

Mais recentemente, MUSAWI et al. 24 avaliou o desempenho de sílica mesoporosa MCM-41- NH_2 funcionalizadas com amina como adsorventes para remover o antibiótico ciprofloxacina (CIP) de soluções aquosas. Poluentes antibióticos provenientes de indústrias farmacêuticas frequentemente contaminam o ambiente aquático devido ao tratamento ineficaz de águas residuais farmacêuticas, esses poluentes são prejudiciais à vida humana e aquática.

O estudo demonstrou que o tratamento alcançou 99.25 % de remoção de CIP sob condições específicas. A capacidade máxima de adsorção de MCM-41- NH_2 para CIP foi de 164.3 mg.g^{-1} , sendo o material mesoporoso mais eficaz no processo de adsorção que outros adsorventes, por exemplo a casca de pistache revestida com nanopartículas de óxido de zinco (MOHAMMED et al. 25), para remoção de CIP.

Como mencionado anteriormente o MCM-41- NH_2 é um material versátil com uma variedade de aplicações em diversos campos científicos. Sua estrutura porosa e a presença de grupos amino o tornam um suporte catalítico eficaz, um adsorvente seletivo, um material de separação e filtração, um catalisador para reações de biomassa e um veículo para liberação controlada de

fármacos. Pesquisas contínuas nesse campo podem levar a novas descobertas e aplicações inovadoras.

1.3 - MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA DE PEI:MCM-41-NH₂

O principal objetivo de se produzir membranas com estrutura porosa, isotrópica ou não é obter uma barreira seletiva capaz de promover a separação com base na dimensão dos poros. A seguir será discutida a principal técnica de preparo de membranas porosas poliméricas, a técnica de inversão de fases (HABERT et al 26).

A grande maioria das membranas porosa, isotrópicas e anisotrópicas, disponíveis comercialmente, é preparada pela técnica da inversão de fase. Nesta técnica um polímero é dissolvido em um solvente adequado e a solução é espalhada formando um filme de espessura uniforme, entre 20 e 200 μm . O processo inicia pela desestabilização da solução polimérica, o que se consegue através da indução do estado de supersaturação, pela adição de outro componente, um não solvente para o polímero, ou pela mudança da temperatura da solução (HABERT et al 26). A solução, então, torna-se termodinamicamente instável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas: rica e pobre em polímero.

No processo de formação de uma membrana, a fase rica dará origem à estrutura, enquanto a fase pobre dará origem aos poros. A viscosidade aumenta com a concentração de polímero na fase rica, dificultando a transferência de massa no sistema. Durante este processo, caso a transição vítrea da fase concentrada em polímero ocorra, o equilíbrio termodinâmico entre as fases líquidas não é alcançado, o que leva à fixação da estrutura e a formação da membrana (HABERT et al 26).

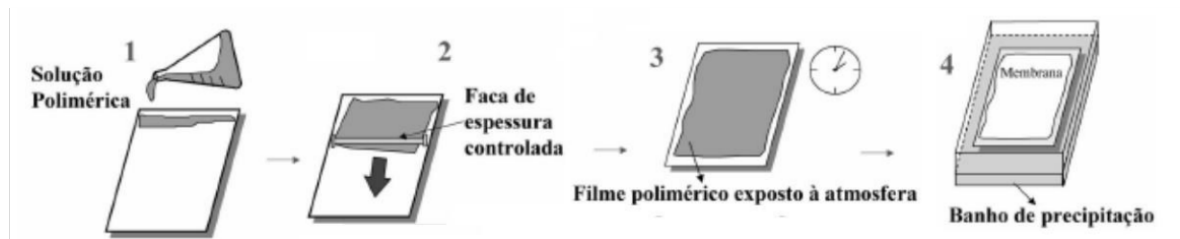
Dependendo da natureza do sistema, podem ocorrer interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas, podendo levar à gelificação, ou até mesmo à formação de regiões cristalinas, acelerando a precipitação (HABERT et al 26). A competição destes fenômenos durante a separação de fases dará origem a diferentes tipos de membrana. Um diagrama esquemático, que mostra os possíveis caminhos para a formação de membranas por inversão de fase, é apresentado na FIGURA 1.3.1.

FIGURA 1.3.1 - Processos envolvidos na formação de membranas por inversão de fase (HABERT et al. 26).



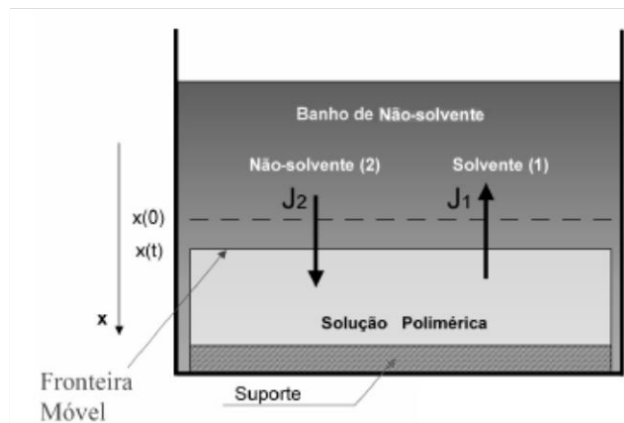
Existem vários meios de se induzir instabilidade a uma solução polimérica podendo levar a sua precipitação: *i*) precipitação térmica; *ii*) precipitação por evaporação de solvente; *iii*) precipitação pela presença de vapores de não solvente e precipitação por imersão (HABERT et al. 26). Neste trabalho escolheu-se a técnica de precipitação por imersão por esta permitir uma grande flexibilidade. Nesta técnica um filme da solução polimérica é imerso em um banho de precipitação contendo o não-solvente. A solução precipitará devido à difusão do solvente para o banho e do não-solvente para a solução. O preparo de membranas planas utilizando esta técnica é ilustrado na FIGURA 1.3.2

FIGURA 1.3.2 - Sequência de etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente (HABERT et al. 26).



Nesta técnica existe sempre uma troca de massa entre o banho de precipitação e a solução polimérica, tendo como força motriz a diferença de potencial químico dos componentes entre o banho e a solução (HABERT et al. 26). Na FIGURA 1.3.3 é apresentado um diagrama esquemático dos fluxos de transferência de massa de solvente e não solvente, quando se utiliza a técnica de precipitação por imersão em um banho de não-solvente.

FIGURA 1.3.3 - Transferência de massa durante a formação de membranas poliméricas (HABERT et al. 26).



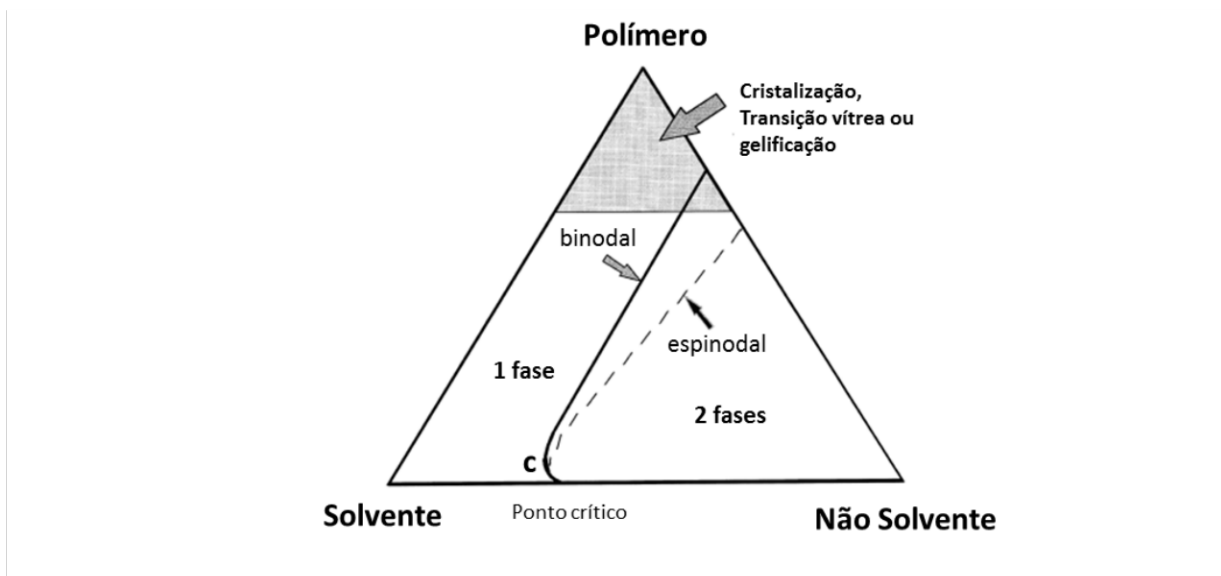
Em 1962 LOEB et al. 27 desenvolveram a primeira membrana polimérica anisotrópica por inversão de fase, uma membrana osmótica foi desenvolvida para desmineralização de salmouras salinas, como a água do mar. As principais atrações do processo do ponto de vista económico são a sua simplicidade e relativamente baixo consumo de energia. A membrana foi fabricada a partir de uma solução fundida de acetato de celulose e acetona, à

qual foi uma solução aquosa de perclorato de magnésio ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$), as principais operações no processo de fabricação da membrana podemos citar *i*) imersão da membrana em água gelada após a fundição e *ii*) subsequente aquecimento da membrana.

Segundo REVEURS et al. 28 o processo de formação de membranas pode ser dividido em três partes: *i*) mudanças na composição da solução polimérica antes da imersão no banho de coagulação; *ii*) mudanças na composição da solução polimérica depois da imersão no banho de coagulação; *iii*) processo de separação aonde a composição da solução polimérica se torna metaestável. A formação de membrana por inversão de fase pode ser representado esquematicamente por um diagrama de fases ternário como o da FIGURA 1.3.4.

Na FIGURA 1.3.4 a curva binodal representa a projeção das composições de equilíbrio e separa as regiões monofásica e bifásica. A curva espinodal separa as regiões de composição metaestável e instável. A área sombreada representa a região da composição onde as características de efeitos viscosos da solução polimérica podem ocorrer. Dependendo das taxas de transferência de massa do solvente e não-solvente, a solução polimérica atingirá a região de duas fases ou entrará na região de efeito viscoso (LUCCIO et al. 29).

FIGURA 1.3.4 - Representação esquemática do diagrama de fases ternário (LUCCIO et al. 29).



MA et al. 30 investigaram o efeito do aditivo PEG na morfologia e desempenho de membranas de ultra filtração de polissulfona. A morfologia das membranas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e o desempenho das membranas foi avaliado em termos de fluxo de água pura (PWF), porosidade, ângulo de contato, resistência à tração e alongamento na ruptura. Os resultados mostram que o aditivo de PEG é um formador de poros e a adição de aditivo de PEG pode melhorar a hidrofiliicidade das membranas. Altas dosagens de PEG enfraquecem as propriedades mecânicas da membrana; a resistência à tração na ruptura com o PEG 1500 é máxima e o valor é de 5,62 MPa.

Na formação de membranas, tanto os processos termodinâmicos quanto os processos cinéticos são muito importantes, pois a termodinâmica determina se uma solução de polímero é homogênea e estável ou não homogênea e se tem tendência de se separar em fases. A situação inicial é normalmente uma solução homogênea, que é forçada a se separar em fases, alterando sua composição quando imersa em um banho sem solvente (MA et al. 30). Já os processos cinéticos desempenham papel fundamental, pois o processo de troca entre o não-solvente no banho de coagulação e o solvente no polímero,

que é determinado pelas suas concentrações, regula a estrutura final da membrana (MA et al. 30).

Os aditivos desempenham um papel importante na formação da estrutura da membrana, ampliando ou prevenindo a formação de poros, melhorando a formação de poros, melhorando a interconectividade dos poros e/ou introduzindo hidrofiliidade (MA et al. 30). O aditivo pode ser um único componente ou uma mistura. Os frequentemente utilizados são macromoleculares tais como polivinilpirrolidona (PVP), polietilenoglicóis (PEG), óxido de polietileno (PEO), compostos orgânicos tais como glicerol, álcoois, dialcoóis, sais inorgânicos tais como LiCl e ZnCl₂ e água (MA et al., 27). O PEG como aditivo pode atuar como um supressor de macroporos, conferindo à membrana um caráter hidrofílico (MA et al. 30).

Existem na literatura diversos trabalhos explorando a utilização do PEG na produção de membranas. KIM et al. 31 investigaram o efeito do aditivo PEG como formador de poros na formação de estruturas de membranas de polissulfona e suas propriedades de permeação associadas às mudanças das propriedades termodinâmicas e cinéticas no processo de inversão de fases. As propriedades termodinâmicas e cinéticas do sistema de formação de membrana foram estudadas através do valor de coagulação, transmitância de luz e viscosidade. XU et al. 32 mostraram, por meio de uma redução da temperatura de transição vítrea das membranas de polieterimida (PEI)/PEG, que o PEG 600 permaneceu dentro da matriz PEI e, portanto, conferiu à membrana um caráter hidrofílico.

Devido a grande versatilidade utilizando a técnica de inversão de fase para produção de membranas porosas, tal projeto visa à produção de membranas poliméricas mistas constituídas de polieterimida (PEI) e MCM-41-NH₂ visando a remoção de íons metálicos de soluções aquosas, a PEI é uma poli-imida da classe dos heterociclos, as unidades imida propiciam as

propriedades de grande performance, enquanto que as ligações éter flexível permitem as características de fluxo e boa processabilidade.

A PEI foi lançada no mercado em 1982 pela General Electric Co. com o nome comercial de ULTEM®. Este termoplástico de engenharia amorfo é notável por sua alta resistência ao calor e rigidez, decorrentes da estabilidade da ligação imida. Suas propriedades mecânicas superiores, transparência e hidrofobicidade a torna ideal para as aplicações visadas neste trabalho. Sendo um excelente polímero utilizado para formação de filmes e pelo processamento eficiente em membranas.

1.3.1 - MECANISMO DE TRANSPORTE EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS.

As membranas são classificadas com base nos seus mecanismos de transporte, que necessitam de uma força motriz, como um gradiente de potencial químico expresso em termos de pressão, concentração ou gradiente de potencial elétrico, para mover o penetrante através da membrana. Dependendo da força motriz e da morfologia da membrana o transporte pode ser por difusão ou convectivo (HABERT et al. 26, VEDOVELLO 33, VALE 34).

Em membranas densas, o principal mecanismo é o modelo solução-difusão, onde a seletividade depende da difusão e afinidade das espécies pelo material da membrana, com uma etapa cinética e outra termodinâmica (HABERT et al. 26, VEDOVELLO 33, VALE 34). Já em membranas porosas o mecanismo de transporte de espécies ocorre através do processo convectivos e difusivos, a seletividade está ligada ao tamanho dos poros e das espécies presentes. O modelo predominante nestas membranas é o fluxo através dos poros (VEDOVELLO 33, VALE 34).

1.4 - INTRODUÇÃO A RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - RMN

Em 1946, dois artigos foram publicados, descrevendo a observação do fenômeno de ressonância magnética nuclear (RMN) em matéria condensada. Essas observações foram conduzidas por dois grupos de pesquisa distintos: um na Universidade de Harvard, liderado pelos físicos Purcell, Torrey e Pound; e o outro na Universidade de Stanford, sob a supervisão dos físicos Bloch, Hansen e Packard (NOBEL 35 e 36).

No ano de 1950, a RMN em onda contínua já estava sendo empregada na resolução de questões químicas. A primeira aplicação significativa da RMN em química ocorreu na elucidação da estrutura de moléculas orgânicas, beneficiando-se do fenômeno do deslocamento químico (δ), da constante de acoplamento spin-spin (J) e de outros parâmetros espectrais (BLOCH 37, BLOCH 38).

Na virada da década de 1960, a RMN alcançou um novo patamar com a introdução dos espectrômetros pulsados com transformada de Fourier (*Fourier transform-nuclear magnetic resonance – FT-NMR*) e a adoção de ímãs supercondutores. Essas inovações representaram uma drástica redução no tempo necessário para a determinação de estruturas, abrangendo diversas ordens de magnitude.

Devido ao impacto significativo que as técnicas de RMN exerceram tanto na ciência básica quanto em aplicações práticas, diversos cientistas foram laureados com o Prêmio Nobel. Em 1952, Felix Bloch e Edward Mills Purcell foram agraciados com o Nobel de Física pela descoberta do fenômeno de RMN;(NOBEL 35) em 1991, Richard Ernst recebeu o Nobel de Química pelo desenvolvimento da RMN pulsada com transformada de Fourier e RMN multidimensional; (NOBEL 36) em 2002, Kurt Wüthrich foi contemplado com o Nobel de Química pelo uso da RMN multidimensional na determinação de

estruturas tridimensionais de proteínas; (NOBEL 39) e, em 2003, Paul Lauterbur e Peter Mansfield foram agraciados com o Nobel de Medicina pela introdução da imagem por ressonância magnética (NOBEL 40).

A RMN pode ser subdividida em três grandes áreas: a tomografia por RMN ou Imagem por Ressonância Magnética, é atualmente um método consolidado no diagnóstico de lesões, amplamente utilizado na prática clínica e em contínuo desenvolvimento. Devido à sua notável capacidade de diferenciar tecidos, principalmente através da mobilidade da água nesses meios, esse método abrange uma variedade de aplicações que contemplam todas as regiões do corpo humano, explorando tanto aspectos anatômicos quanto funcionais. Já a espectroscopias de RMN em alta resolução é conduzida mediante a utilização de campos magnéticos elevados, geralmente baseados em ímãs supercondutores, e sua utilização se dá na caracterização molecular de micromoléculas e macromoléculas. Essa forma de espectroscopia destaca-se como uma ferramenta fundamental em diversas disciplinas, incluindo química orgânica, química dos produtos naturais, química inorgânica, físico-química, bioquímica, estudos de metabólica, análises químicas in vivo, análise de alimentos, petróleo, entre muitas outras áreas (CLARIDGE et al 41, KEELER et al 42).

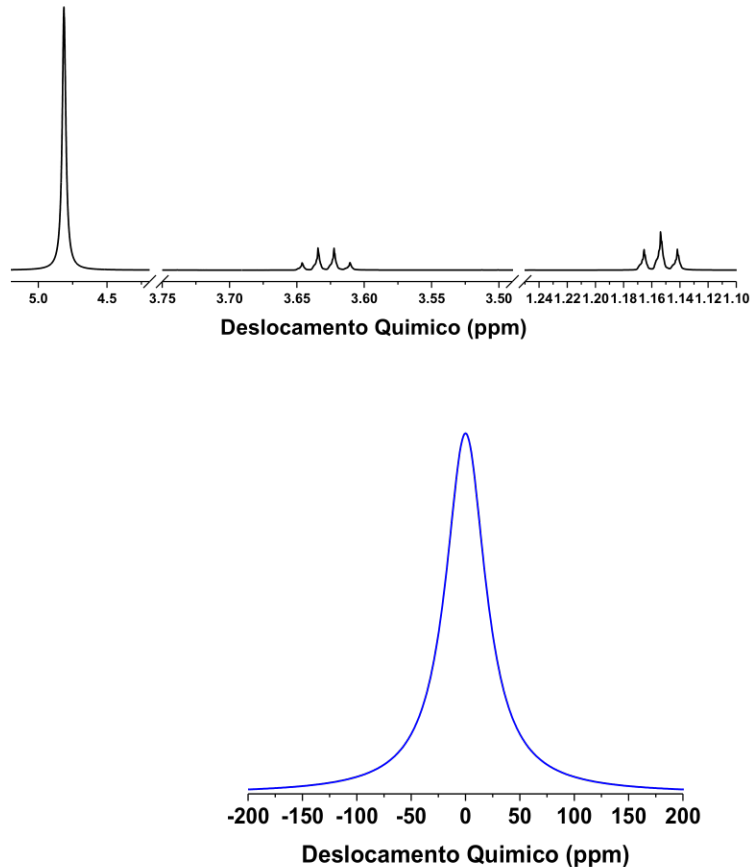
Por fim, a terceira área da RMN é de baixa resolução no domínio do tempo, RMN-DT, normalmente é utilizado ímã de baixo campo ($B_0 < 0.7 T$), com baixa resolução ($\Delta B_0 > 100 ppm$), baseada em ímãs permanentes e espectrômetros de bancada, tem sido empregada por mais de 50 anos, especialmente no controle e certificação da qualidade de produtos e processos industriais (CONWAY et al. 43, TODT et al. 44). A resolução espectral desses experimentos é significativamente limitada, e a análise do espectro após a Transformada de Fourier (TF) não proporciona benefícios substanciais. Portanto, as análises são comumente realizadas no domínio do tempo.

A RMN de alto campo e alta resolução é ensinada nos cursos de graduação e em alguns cursos de pós-graduação apenas como um método de determinação de estrutura de moléculas orgânicas, não levando em conta a grande potencialidade da técnica nas outras aplicações científicas e tecnológicas.

Uma diferença básica entre a RMN de alto campo e alta resolução ($B_0 = 14\text{ T}$ e $\nu_{1H} \sim 600\text{ MHz}$) e de RMN-DT ($B_0 = 0.5\text{ T}$ e $\nu_{1H} \sim 20\text{ MHz}$) é o espectro obtido, após a Transformada de Fourier, para uma amostra de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). É possível observar na FIGURA 1.4.1A no espectro obtido, em alta resolução, o picos referentes a cada ^1H quimicamente equivalente, com seus respectivos deslocamento químico e multiplicidade. Os grupos de sinais em δ 1,15; 3,63 e 4,8 ppm são atribuídos aos deslocamentos químicos dos hidrogênios nos grupos CH_3 , CH_2 e OH , respectivamente, presentes na molécula de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Além disso, é possível observar o desdobramento em um tripleto e um quarteto dos sinais em δ 1,15 e 3,63, respectivamente, decorrente do acoplamento *spin-spin*. Notavelmente, o sinal do hidrogênio da hidroxila (^1H) manifesta-se como um singlete, indicando ausência de acoplamento spin-spin, devido ao seu envolvimento em processos de troca rápida intermolecular (CLARIDGE et al 41, KEELER et al 42 e GARCIA 45).

Na FIGURA 1.4.1B, é apresentado o espectro obtido do etanol no equipamento de RMN-DT, diferentemente do espectro obtido no espectrômetro de alta resolução, observa-se apenas um único sinal, caracterizado por uma largura superior a 50 ppm, sem fornecer informações relevantes sobre deslocamento químico, acoplamento spin-spin ou outros parâmetros espectrais (KEELER et al 42). Este tipo de sinal é observado consistentemente em amostras em soluções, uma vez que a largura de linha no aparelho de RMN-DT é principalmente atribuída à não-homogeneidade de B_0 , conforme será detalhado a seguir:

FIGURA 1.4.1 - Espectro de RMN obtido para uma amostra de etanol no equipamento que apresenta $\nu = 600 \text{ MHz}$ (A) e $\nu = 20 \text{ MHz}$ (B) para o núcleo de ^1H .



1.4.1 - PRINCÍPIOS DE RMN

A espectroscopia de RMN fundamenta-se na absorção de energia na região de radiofrequência (RF) por núcleos com spin nuclear (l) diferente de zero ($l \neq 0$), quando sujeitos à presença de um campo magnético externo (B_0). A transição da RMN ocorre mediante a absorção de energia com uma frequência determinada pela equação de Bohr (COLNAGO et al 46) (Equação 1).

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (1)$$

onde, ΔE representa a diferença de energia entre dois estados quânticos permitidos, h é a constante de Planck, uma constante fundamental na física

quântica que relaciona a energia de um sistema quântico discreto com a frequência da radiação associada e ν representa a frequência da radiação eletromagnética, que para a RMN é na onda de rádio.

A RMN ocorre quando uma amostra, contendo núcleos com spin nuclear I , que apresenta momento angular ($\vec{L} = \hbar\vec{I}$) e momento magnético ($\vec{\mu} = \gamma\vec{L} = \gamma\hbar\vec{I}$), é submetida a um campo magnético externo (\vec{B}_0) e a um campo oscilante (\vec{B}_1). Cada momento magnético nuclear ($\vec{\mu}_i$) precessiona em torno desse campo magnético com uma frequência angular ω_0 , a qual depende da constante magnetogírica do núcleo γ e de B_0 (Equação 2).

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2)$$

onde, γ é a razão entre o momento magnético $\vec{\mu}$ e momento angular \vec{L} . Uma vez que γ é uma constante, cada isótopo tem uma frequência de precessão única, conhecida também como frequência de *Larmor* (ω_0). Por exemplo, para um $B_0 = 0.5T$ a frequência de Larmor é de ~ 20 MHz (1H), ~ 19 MHz (^{19}F), ~ 8 MHz (^{31}P), etc. Cabe mencionar que para medições de RMN, cada núcleo tem sua peculiaridade (abundância natural, estado físico, etc) e são necessárias algumas modificações no espectrômetro.

Para isótopos com $l = 1/2$, classicamente, os momentos magnéticos precessionam em torno de B_0 , podendo ser representado por vetores que se orientam paralelamente (estado α) e anti-paralelamente (β) ao campo magnético. Devido ao excedente populacional no estado α , surge uma magnetização total ou momento magnético resultante (M_0).

Com a magnetização resultante em equilíbrio, na RMN, é possível realizar a excitação da magnetização de diferentes maneiras (sequências pulsos) e adquirir sinais de RMN que pode conter diversos parâmetros físico-químicos

das amostras, isso torna a RMN uma ferramenta versátil devido a suas vastas metodologias.

De maneira geral, após a excitação, o sinal de RMN sofre decaimento devido a dois processos de relaxação amplamente reconhecidos, denominados relaxação *spin-rede* ou longitudinal (T1) e relaxação *spin-spin* ou transversal (T2) (CLARIDGE et al 41, COLNAGO et al 46).

Resumidamente, a relaxação *spin-rede* ocorre por meio da transferência de energia dos spins, visando restabelecer o equilíbrio térmico. Esse processo se traduz no retorno da magnetização em direção ao campo magnético externo (B_0). A constante de tempo associada a essa relaxação é representada por T1, cuja determinação pode ser realizada, utilizando a excitação com da sequência de pulso de Inversão Recuperação (IR) (TODT et al 44). Os sinais adquiridos podem ser ajustados conforme a Equação 3:

$$M_z = M_0[1 - 2e^{-(t/T_1)}] \quad (3)$$

O tempo de relaxação T1 exerce influência no intervalo que deve ser observado entre as medições de RMN, com o objetivo de promediar os sinais e otimizar a relação sinal/ruído. Dado que o processo de relaxação em direção ao equilíbrio térmico é exponencial, em medidas quantitativas é necessário aguardar um período de $5 \times T_1$ para que aproximadamente 99.3% da magnetização retorne ao equilíbrio térmico.

Outro processo de relaxação na RMN, que se manifesta após a excitação, é o desaparecimento da magnetização no plano transversal (xy), denominado relaxação *spin-spin*. Após a excitação, as componentes da magnetização no plano xy começam a perder coerência de fase e entram em precessão ao redor do campo magnético B_0 . A perda de coerência de fase é resultante das interações entre os momentos magnéticos individuais, desencadeando um processo de relaxação conhecido como *spin-spin* ou

relaxação transversal, com uma constante de tempo denominada T2. A relaxação *spin-spin* é identificada por um decaimento exponencial em solução (conforme expresso na Equação 4). A equação 4 descreve adequadamente esse decaimento em solução.

$$M_y(t) = M_{xy}[e^{-(t/T_2)}] \quad (4)$$

Os métodos de medição de T2 têm suas bases em sequências de eco. Em 1950, Hahn propôs uma sequência composta por dois pulsos de $\pi/2$, separados por um intervalo de tempo (τ), configurando-se como $\pi/2 - \tau - \pi/2$. Hahn observou que o sinal de eco era independente da não homogeneidade do campo magnético, permitindo estimar os valores de T2.

Com o avanço das técnicas de RMN, Carr-Purcell introduziu uma sequência baseada na de Hahn, com uma modificação no segundo pulso, tornando-o um pulso π ($\pi/2 - \tau - \pi$), conhecido como eco de spin (CARR et al 47). Assim como na sequência de Hahn, a aferição de T2 requer a medição de sinais de eco para diversos valores de τ . No entanto, entre cada aquisição, é necessário aguardar um tempo (Tr) de pelo menos cinco vezes T1 ($Tr \geq 5 * T1$) para o sistema retornar ao equilíbrio térmico, prolongando significativamente o tempo total de medição de T2.

Carr e Purcell também apresentaram uma sequência de pulsos chamada CP, visando minimizar ou eliminar o problema de difusão e acelerar a medição de T2. Ao aplicar um trem de pulsos de π , esse método permite a aquisição de vários ecos em um único experimento até o completo desaparecimento do sinal, devido ao T2 natural da amostra, sem a necessidade de esperar o sistema relaxar completamente ($5 * T1$) entre cada eco. Apesar das vantagens da técnica CP sobre as sequências de eco de spin e eco de Hahn, ela requer uma calibração precisa dos pulsos de π para evitar erros na medida de T2. Para superar essa limitação, MEIBOOM et al 48 modificaram a sequência

CP, aplicando os pulsos de π no eixo y ($\pi/2_x - \tau - \pi_y$), com uma diferença de fase de 90° em relação ao pulso $\pi/2$ inicial. Essa evolução resultou no método conhecido como sequência de pulso CPMG (Carr-Purcell-Meiboom e Gill), sendo uma das principais sequências utilizadas para estimar valores de T2.

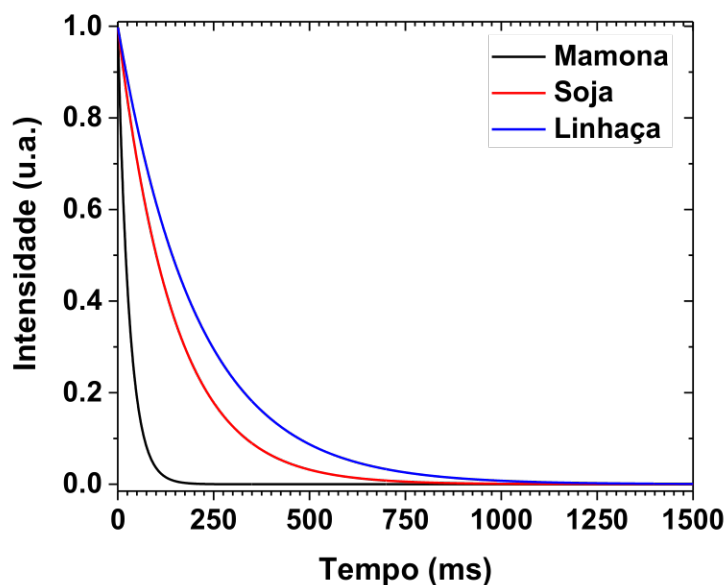
Cabe mencionar, que os processos de relaxação T1 e T2 ocorrem de maneira simultânea, sendo $T1 > T2$. Conforme discutido anteriormente, as taxas de relaxação dos sinais de RMN depende de diversos fatores, sendo possível descrever pela expressão (5) (CONGER et al 49).

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{12\pi\gamma_P^2\mu_{ef}^2N_{ion}\eta}{5KT} \quad (5)$$

Onde $T_{1,2}$ é o tempo de relaxação transversal e longitudinal, γ_P é a razão magnetogírica do núcleo analisado, μ_{ef} é o momento nuclear magnético efetivo da espécie paramagnética, N_{ion} é a concentração de íons paramagnéticos, η é a viscosidade do meio, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. Cabe mencionar que inicialmente esta expressão foi desenvolvida para relaxação T1, porem pode ser aplicado para T2 também.

Por exemplo, uma das grandes aplicações da RMN-DT é na determinação da origem de diferentes óleos vegetais, na FIGURA 1.4.1.1. É possível observar a diferença na relaxação T2 entres os óleos, o óleo de linhaça apresenta grande concentração de ácido linolênico (3 insaturações) e conseguinte maior η , quando comparamos com óleo de soja que é rico em ácido linoleico (2 insaturações) e óleo de linhaça, que por sua vez é rico em ácido oleico (1 insaturação).

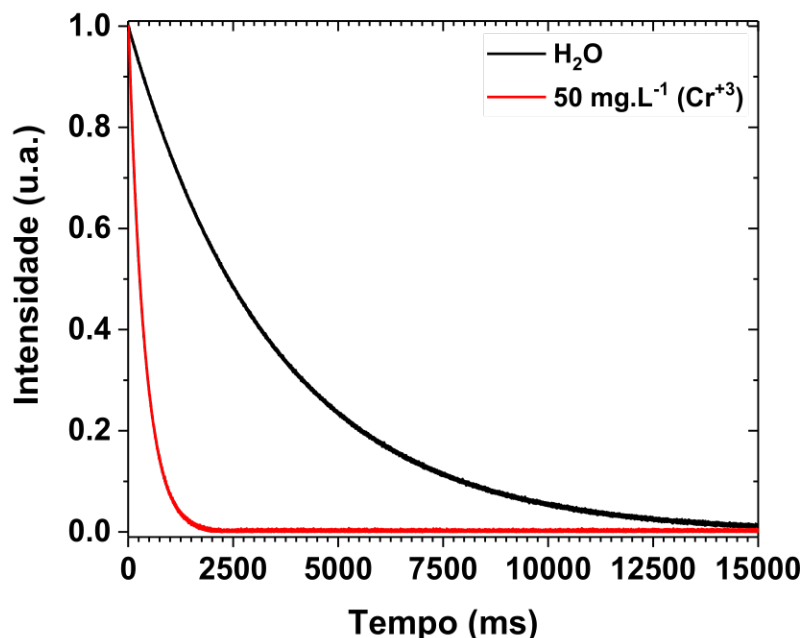
FIGURA 1.4.1.1 - Sinais de RMN adquiridos com a sequência de CPMG no espectrômetro de $\nu = 20$ MHz para o núcleo de ^1H .



Além da viscosidade do meio, outro fator que influencia nas taxas de relaxação é a presença de íons paramagnéticos N_{ion} . Resumidamente, esse fenômeno se deve a grande flutuação no campo magnético nas proximidades de cada sítio paramagnético pela presença de elétrons desemparelhados. Esta flutuação aumenta a interação dipolo-dipolo entre os núcleos que estão sendo analisados e estes sítios, acelerando o movimento Browniano difusional das moléculas de solvente e de outros solutos, e conseqüentemente diminui o tempo de relaxação.

Na FIGURA 1.4.1.2 é apresentado o sinal de RMN adquirido com a sequência de pulsos CPMG, para uma H_2O (em preto na FIGURA 1.4.1.2) e uma solução de Cr^{3+} de 50 mg.L^{-1} no equipamento de RMN-DT ($\nu = 20$ MHz para o núcleo de ^1H). É possível observar a modificação no tempo de relaxação devido a presença do íon paramagnético Cr^{3+} , que para H_2O o $T_2 = 3467.11 \pm 0.31 \text{ ms}$ e para a solução de Cr^{3+} o valor de é $T_2 = 377.14 \pm 0.10 \text{ ms}$.

FIGURA 1.4.1.2 -⁹Sinais de RMN adquiridos com a sequência de pulso CPMG no equipamento de $\nu = 20 \text{ MHz}$ para o núcleo de ^1H , para as amostra de H_2O (linha preta) e solução com concentração de $\text{Cr}^{3+} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ (linha vermelha).



Como mencionado anteriormente, o tempo de relaxação é influenciado devido a presença de íons paramagnéticos, GOMES et al 50 demonstraram que a técnica de RMN-DT é altamente eficaz na quantificação de íons paramagnéticos durante a realização da eletrólise *in situ*. O objetivo deste estudo foi validar a aplicação, utilizando T_2 , na determinação da concentração de íons presentes em soluções eletrolíticas, como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} e Mn^{2+} , comparando os resultados com outros métodos analíticos. Gomes utilizou dois espectrômetros de RMN: um espectrômetro comercial, e um espectrômetro construído pela Empresa Instrumentação com sensor unilateral, sendo o comercial com campo magnético mais homogêneo que o construído.

Outro trabalho que consta na literatura é de KOCK et al. 51 também demonstraram a viabilidade da RMN-DT para a quantificação de íons metálicos paramagnéticos em solução. O método foi empregado para avaliar a concentração de Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} , fundamentando-se na correlação linear entre as taxas de relaxamento transversal (T_2^{-1}) dos hidrogênios da água e

a concentração dos íons. A validação do método foi realizada utilizando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), considerado o padrão para análises elementares quantitativas.

2 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVOS GERAIS

Neste trabalho pretendem-se avaliar a capacidade dos materiais mesoporosos MCM-41-NH₂ e membranas poliméricas mistas PEI:MCM-41-NH no processo de adsorção de íons Cr³⁺ em solução utilizando RMN-DT.

2.2 -OBJETIVOS ESPECÍFICOS

➤ Sintetizar por rota hidrotérmica o material mesoporoso MCM-41 e pelo método de *post-grafting* fazer a funcionalização para a obtenção do MCM41-NH₂, bem como fazer as respectivas caracterizações desses materiais por diferentes técnicas e desenvolver a metodologia em RMN-DT para monitorar o estudo de cinética por RMN-DT.

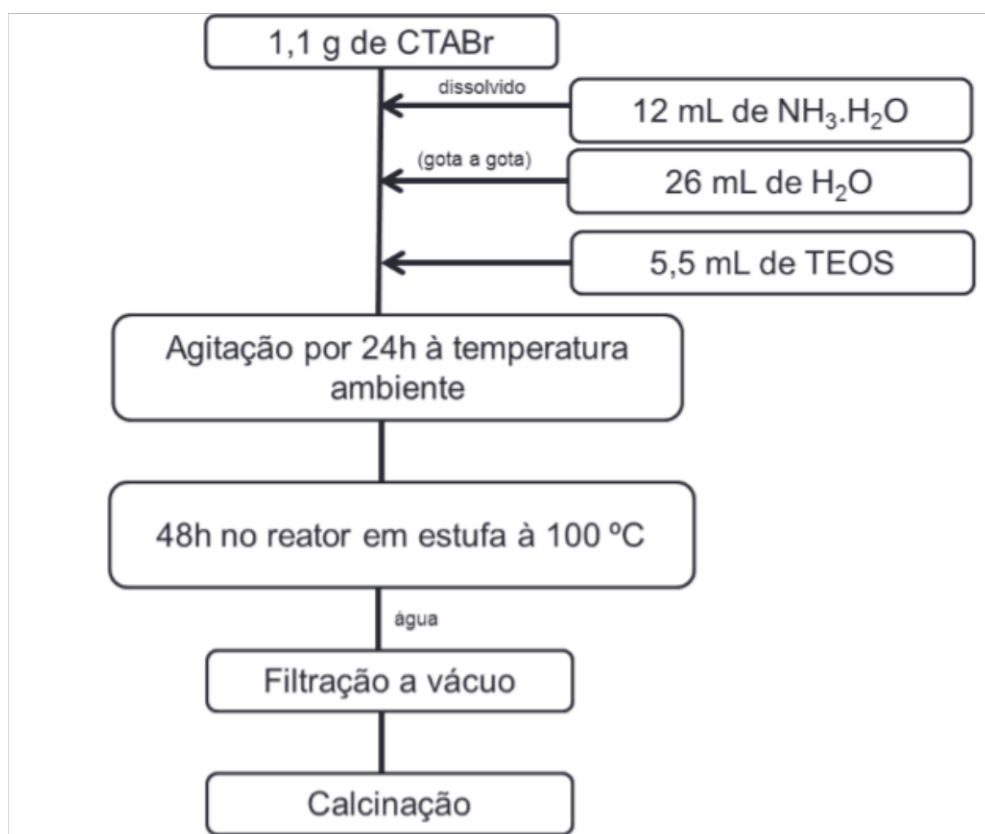
➤ Sintetizar e caracterizar membranas poliméricas mistas constituídas de Polieterimida (PEI) e MCM-41-NH₂ nas concentrações de 2.5, 5 e 10% obtidas por inversão de fase , bem como estudar a aplicação destas membranas no processo de adsorção de íons Cr³⁺.

3 - MATERIAIS E METODOS

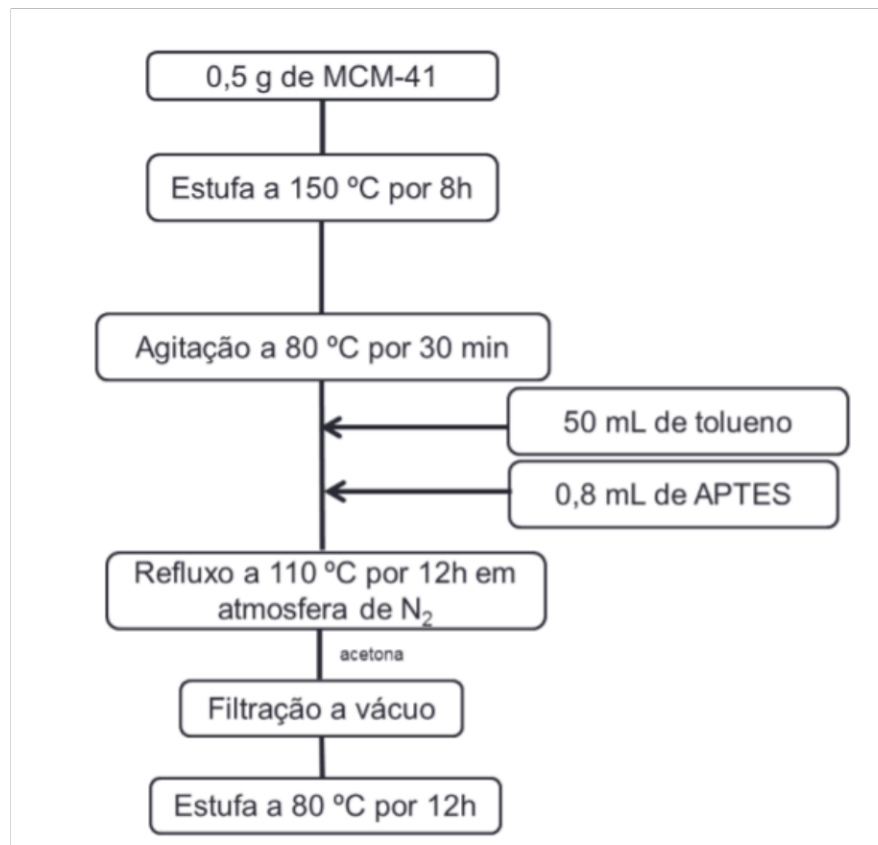
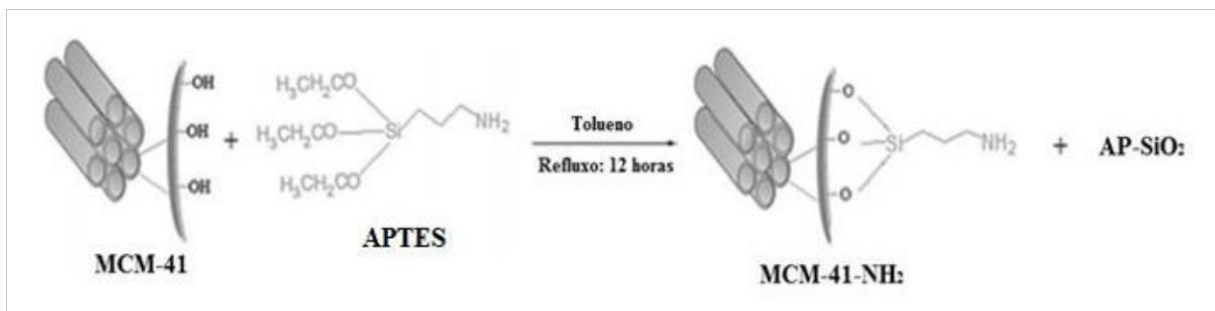
3.1 - PROCEDIMENTOS DE SINTESE

Os materiais mesoporosos MCM-41 e MCM-41-NH₂ foram sintetizados por meio de uma rota hidrotérmica, como ilustrado na FIGURA 3.1.1. O MCM-41 foi preparado de acordo com o método descrito por Costa et al. 13, com algumas modificações. Inicialmente, 1,1 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) foi dissolvido em 12 mL de catalisador NH₃ concentrado, seguido pela adição de 26 mL de água deionizada e Tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de sílica. A mistura foi então agitada à temperatura ambiente por 24 horas e transferida para um reator de teflon fechado, onde foi aquecida a 100 °C por 48 horas. O sólido resultante foi filtrado, lavado com água deionizada até que a formação de espuma diminuísse significativamente, e então seco ao ar em temperatura ambiente. A remoção do agente direcionador de estrutura (CTABr) foi realizada por calcinação em um forno mufla a uma temperatura de 500 °C.

FIGURA 3.1.1 - Fluxograma da síntese dos materiais mesoporosos baseados em MCM-41.



A síntese do MCM-41-NH₂ (conforme mostrado na FIGURA 3.1.2) envolveu a funcionalização do MCM-41, preparado na etapa anterior, com grupos amino derivados do 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) utilizando o método de *post-grafting*, seguindo a metodologia descrita por SANTOS et al. 52, com ajustes. Inicialmente, o MCM-41 foi submetido a secagem em estufa a 150 °C por 8 horas. Em seguida, 50 mL de tolueno foram adicionados a 0,5 g de MCM-41 e agitados a 80 °C por 30 minutos. Após esse período, 0,8 mL de APTES foi adicionado à mistura, que foi então submetida a refluxo a 110 °C por 12 horas sob atmosfera de N₂. O material mesoporoso funcionalizado resultante, MCM-41-NH₂, foi posteriormente filtrado a vácuo, lavado com acetona e seco em estufa a 80 °C por 12 horas. O esquema da reação de síntese do MCM-41-NH₂ pode ser encontrado na FIGURA 3.1.3.

FIGURA 3.1.2 - 11 Fluxograma da síntese do MCM-41-NH₂.FIGURA 3.1.3 - 12 Esquema da reação de síntese do MCM-41-NH₂ (CHERMAHINI et al 53).

As sínteses das membranas de PEI com material mesoporoso por inversão de fase foi realizada com os devidos reagentes, apresentados na TABELA 1 a seguir, cabe mencionar que a síntese foi realizada em ambiente com temperatura controlada.

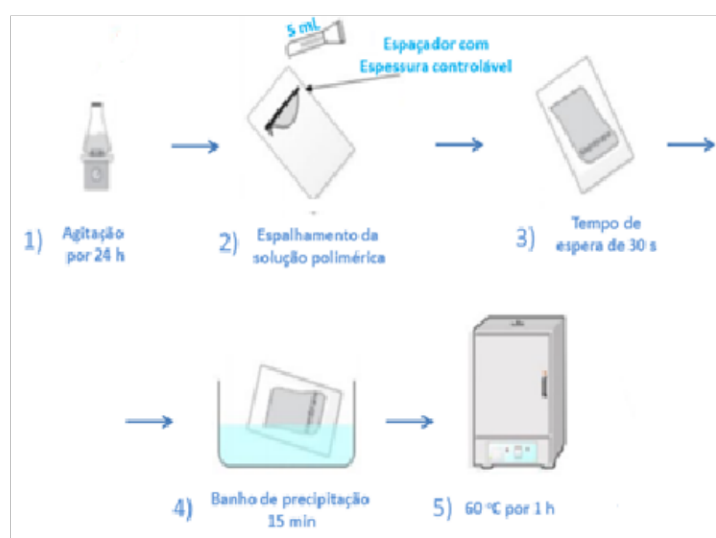
TABELA 3.1.1 - Reagentes utilizados para produção de PEI com material mesoporoso.

	M _{PEI}	M _{PEG}	V _{NMP}	M _{MCM-41-NH₂}
PEI (Puro)	5 g	1.75 g	15.75 mL	*
PEI:MCM-41-NH₂ (2.5%)	5 g	1.75 g	15.75 mL	125 mg
PEI:MCM-41-NH₂ (5.0%)	5 g	1.75g	15.75 mL	250 mg
PEI:MCM-41-NH₂ (10 %)	5 g	1.75 g	15.75 mL	500 mg

PEI: Polieterimida ; PEG: Polietilenoglicol 4000; NMP: N-Metil-2-Pirrolidona

Inicialmente foi adicionado os reagentes descritos na TABELA 3.1.1 e a solução sob agitação magnética por 24 h para total solubilização do PEI. Posteriormente a solução polimérica será espalhada em placa de vidro com auxílio do *doctor blade*, também na espessura úmida desejada (0,15 mm). Após espalhamento, foram aguardados 30 s e então a placa de vidro com a solução espalhada foi imersa em banho de coagulação, contendo apenas água destilada (como não solvente), onde será deixada por 15 min. A membrana será então retirada do banho de coagulação e levada à estufa a temperatura de 60 °C por 1 h. Posteriormente, serão armazenadas em ambiente de temperatura controlada de 23 °C, como mostrado na representação da FIGURA 3.1.4.

FIGURA 3.1.4: Representação do método de preparo dos filmes por inversão de fases.



3.2 - CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

3.2.1 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO DE ^{13}C E ^{29}Si .

Medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e de ^{29}Si no estado sólido foram realizadas em um espectrômetro Avance III da empresa Bruker com campo de 9.4T (400 MHz para o ^1H) localizado na Embrapa Instrumentação Agropecuária de São Carlos. Os espectros foram obtidos com a técnica de polarização cruzada, rotação da amostra no ângulo mágico e desacoplamento de alta potência, conhecida como CPMAS. Para os núcleos de carbono usou-se um pulso de 90° de 5,8 μs , tempo de contato de 1,0 ms, 1024 *scans*, tempo de aquisição de 40,0 ms, reciclagem de 5,0 s à uma temperatura de 25 $^\circ\text{C}$. Para os núcleos de silício usou-se um pulso de 90° de 4,8 μs , tempo de contato de 5,0 ms, 1024 *scans*, tempo de aquisição de 33,8 ms, reciclagem de 20,0 s a uma temperatura de 25 $^\circ\text{C}$.

3.2.2 - ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

O levantamento das isotermas de adsorção/dessorção dos materiais mesoporosos foi obtido em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, localizado na Embrapa Instrumentação Agropecuária em São Carlos. Cerca de 150 mg de cada amostra foram previamente secas a 180 $^\circ\text{C}$ numa taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 6 horas sob vácuo para em seguida serem submetidas à adsorção de nitrogênio. A área superficial foi obtida correlacionando os dados da pressão relativa pelo método de Brunauer-Emmett-Tellet (BET).

3.2.3 - ADSORÇÃO DE Cr^{3+} POR RMN-DT.

Preparou-se soluções de cloreto de cromo (III), CrCl_3 de 500, 400, 300, 200 e 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, coletou-se uma amostra de 4 mL de cada uma das

concentrações, adicionou-se 0,01 g de MCM-41-NH₂, sob temperatura constante de 27 °C; e agitação de 400 rpm na mesa agitadora orbital da marca Gehaka, modelo AO-330. Após o tempo o pré-determinado de 45 minutos, cada amostra foi centrifugada a 3000 rpm por 10 minutos em uma centrífuga SOLAB, modelo SL-700, posteriormente o sobrenadante foi cuidadosamente coletado para a quantificação da massa adsorvida do Cr (III).

A quantificação foi feita em equipamento ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) no espectrômetro Minispec Mq20 de campo B₀= 0.5 T fabricado pela Bruker®, que proporciona uma frequência de precessão de aproximadamente 20 MHz para o núcleo de ¹H. As medidas de RMN foram realizadas com uma alíquota de 250 µL das soluções em um tubo de 10 mm. O tempo de relaxação transversal (T₂) foi determinado utilizando a sequência de pulso desenvolvida por Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), com os seguintes parâmetros: $\tau = 0,5$ ms, 20.000 ecos, 16 scans, 10s de tempo de repetição, $t_{p90} = 3,62$ µs, $t_{p180} = 7,38$ µs e temperatura de 27 °C. As soluções análises foram feitas e em duplicata. Cabe mencionar que os mesmos parâmetros experimentais foram utilizados para o estudo de adsorção de íons Cr³⁺ *in-situ*, cuja temperatura de medida foi de 40°C e 27°C.

3.2.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PEI:MCM-41-NH₂ OBTIDAS POR INVERSÃO DE FASE

As membranas foram analisadas em termos da alteração na mobilidade global molecular na presença do MCM-41-NH₂ através da determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e da capacidade calorífica à pressão constante (ΔC_p). As medidas foram realizadas segundo o protocolo de aquecimento desde a temperatura ambiente até 260°C a 20°C min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹ em um DSC Netzsch Maia F3, a partir da adição das amostras em cadinhos de alumínio.

As medições reológicas das membranas foram realizadas em um reômetro MCR 302 (Anton-Paar®) com uma geometria de placa paralela (diâmetro de 25 mm) no ar. Uma varredura de amplitude foi realizada nas temperaturas candidatas para identificar a região viscoelástica linear. Experimentos de varredura de frequência de 0,01 a 500 rad/s foram então realizados com uma tensão aplicada de 1% (dentro da região viscoelástica linear) na temperatura de 260°C. A folga entre as placas foi mantida constante em 1,0 mm. A membrana porosa de PEI pura e as com diferentes concentrações de MCM-41-NH₂ foram previamente secas a 100°C por 4 horas em uma estufa a vácuo antes do teste.

A determinação do ângulo de contato (θ) permite estudar propriedades, como molhabilidade e caráter hidrofílico/hidrofóbico, que surgem da interação da superfície de um material sólido e um líquido. Os ensaios foram realizados em goniômetro (Ramé-Hart 260-F) utilizando-se água destilada e diiodometano (NEON, 99% P.A.) como líquidos-sonda pelo método de gota sésil. Foram realizadas três medições para cada gota, obtendo-se uma média. O processo é realizado em triplicata para cada amostra.

As medidas de transporte de vapor de água seguiram a norma ASTM E96. As membranas foram cortadas com diâmetro igual ao do copo de Payne (~ 30 mm), as espessuras das mesmas foram medidas em quintuplicata usando um micrômetro digital (Mitutoyo). Em seguida, as MMMs porosas foram colocadas em copos de Payne (FIGURA 3.2.4.1) contendo água deionizada até a metade de sua capacidade, evitando o contato direto entre as membranas. O conjunto final foi inicialmente pesado e colocado em um dessecador contendo pentóxido de fósforo (P₂O₅) como agente dessecante, visando garantir que o ambiente não saturasse com vapor de água ($a_w = 0$). Dentro do copo de Payne, a atividade do penetrante $a_w = 1$ é referente à água

deionizada. Pesaram-se os copos duas vezes por dia, mantendo-se a temperatura do sistema constante ($\sim 30^{\circ}\text{C}$).

FIGURA 3.2.4.1 -14 Copo de Payne utilizado no ensaio de permeação ao vapor de água. Os números indicam 1) Espaço interno a rosca para colocação do filme polimérico. 2) Anéis de vedação da borracha; 3) Anel de alumínio; 4) Tampa do Copo de Payne.



A partir da regressão linear dos pontos experimentais da variação temporal da massa corrigida pela área da membrana exposta, é determinado o valor de WVT . E, com o uso da primeira lei de Fick, a proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração, foi possível encontrar os valores de permeação (P), como mostrado nas Equações 6 respectivamente:

$$WVT = \frac{\Delta m}{\Delta t} \times \frac{1}{A_d}, \quad (6)$$

$$P = \frac{WVT}{\Delta P_v(T)} \times L, \quad (7)$$

Em que WVT é o transporte de vapor de água dado em $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, $\Delta m/\Delta t$ é a inclinação reta dada em $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$, A_d é a área da membrana polimérica dada em m^2 , P é a permeação dada em $\text{g}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, L é a espessura da membrana dada em m e $\Delta P_v(T)$ é a diferença de pressão e vapor de água na temperatura em que o experimento foi realizado.

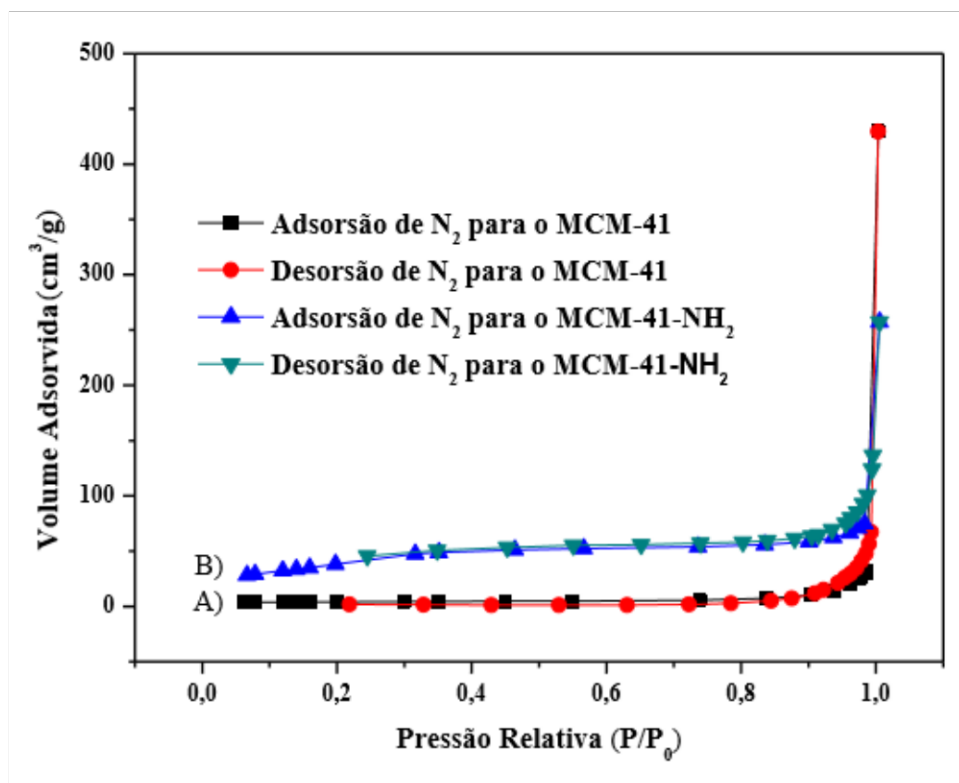
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - CARACTERIZAÇÃO DO MESOPORO DO MCM-41-NH₂ POR ADSORÇÃO DE N₂.

A análise das isotermas de adsorção/dessorção em materiais mesoporosos foi conduzida utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, localizado nas instalações da Embrapa Instrumentação Agropecuária em São Carlos-SP. Cada amostra, composta por cerca de 100 mg, foi previamente submetida a uma secagem a 180 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ ao longo de 6 horas, sob vácuo. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao processo de adsorção de nitrogênio para a determinação de área superficial, utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para correlacionar os dados obtidos com a pressão relativa.

Conforme os padrões estabelecidos pela IUPAC, a maioria dos sólidos segue uma das seis classes de isotermas de adsorção conhecidas, sendo a do tipo IV a característica dos materiais mesoporosos. Na FIGURA 4.1.1 é apresentado a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o MCM-41 e MCM-41-NH₂. Nesse tipo de isoterma, observa-se inicialmente a formação de uma monocamada de adsorção, seguida pelo segundo degrau que indica a adsorção na faixa dos mesoporos. Tipicamente, as isotermas do tipo IV exibem um "loop" de histerese, indicando discrepâncias entre os caminhos de adsorção e dessorção.

O passo de adsorção/dessorção entre 0,2 e 0,4 pressões parciais (P/P₀), na FIGURA 4.1.1, dão indícios que os mesoporos foram preenchidos. O diâmetro médio de poro BET foi reduzido de 13,07 nm para 4,06 nm, dando indícios que o grupo aminopropil foi inserido. Para confirmarmos, iremos apresentar os dados de RMN ¹³C e de ²⁹Si para confirmar que o material foi funcionalizado.

FIGURA 4.1.1 - 15 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do MCM-41 e do MCM-41-NH₂.

4.2 - CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL MCM-41-NH₂ POR RMN.

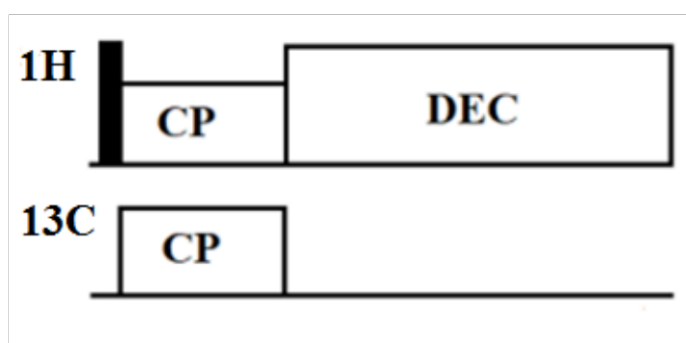
A partir dos espectros de RMN de ¹³C (FIGURA 4.2.1) e de ²⁹Si (FIGURA 4.2.2 e 4.2.3) no estado sólido podemos inferir que o suporte MCM-41 foi de fato impregnado com o organo-composto, APTS. Resumidamente o acoplamento dipolar é uma fonte primária de alargamento espectral em RMN de sólidos, impedindo que os valores de deslocamento químico sejam determinados com resolução no espectro. Para suprimir a interação dipolar entre os spins, o método utilizado é o desacoplamento heteronuclear (DEC). Para eliminar a parte anisotrópica de outras interações, incluindo o deslocamento químico Andrew e Lowe propuseram a rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS do termo em inglês *Magic Angle Spinning*).

O método MAS propõe minimizar essas interações girando a amostra em torno da orientação do ângulo mágico, com uma frequência de

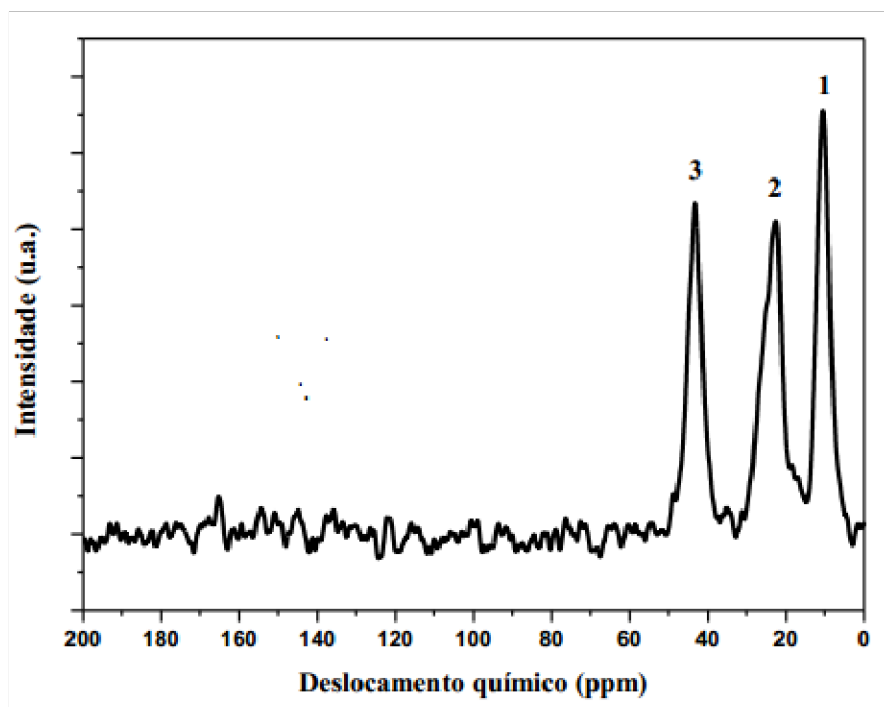
rotação maior que a frequência associada à interação dipolar. O mesmo procedimento também suprime a parte anisotrópica da interação de deslocamento químico.

Mesmo usando técnicas como MAS e DEC ainda é experimentalmente difícil obter espectros de amostras sólidas para núcleos com pequenas razões giromagnéticas, como ^{13}C . Para contornar esses problemas o método de polarização cruzada (CP) foi proposto, este método é baseado na transferência de magnetização entre os spins de ^1H , 99% abundante e com T_1 curto, dipolarmente acoplado aos núcleos de ^{13}C . Dando origem a sequência de pulso CP-DEC-MAS (FIGURA 4.2.1) ou como é popularmente conhecida no meio científico de CP-MAS.

FIGURA 4.2.1 - Esquema simplificado da metodologia de CP-DECMAS por RMN.

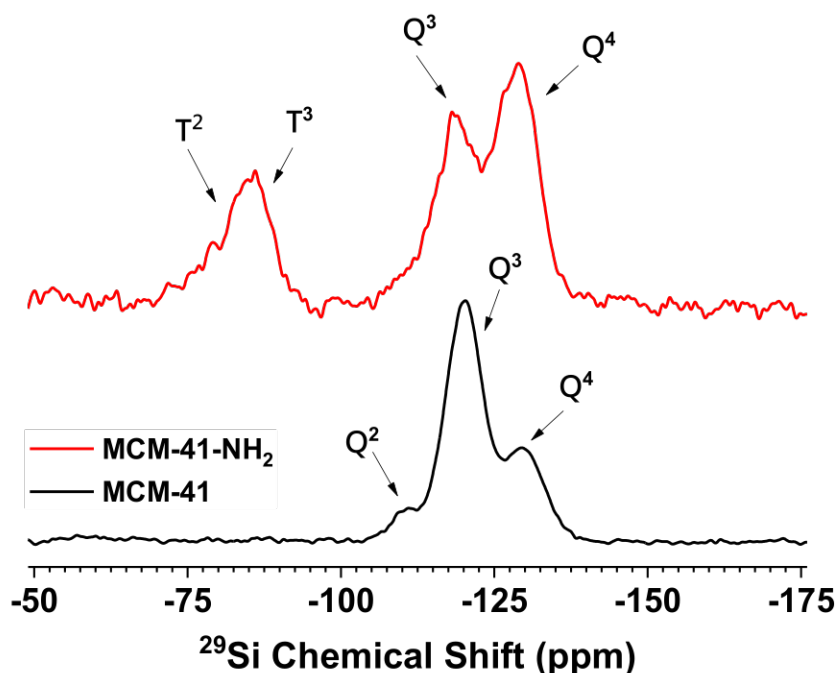


No espectro de RMN de ^{13}C para o MCM-41- NH_2 (FIGURA 4.2.2), é possível detectar o pico referente a presença de três átomos de carbono distintos: o C3 (δ 43), menos blindado devido à sua ligação direta com um átomo de nitrogênio; o C2 (δ 23); e o C1 (δ 10), o mais blindado devido à sua ligação direta com um átomo de silício.

FIGURA 4.2.2 - Espectro de RMN-CPMAS de ^{13}C para o MCM-41-NH₂.

Na identificação de silício geralmente adota-se a notação Q^n e T^n , em que Q representa os átomos centrais de silício tetracoordenado com átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação, T átomos centrais de silício ligados covalentemente com átomos de carbono e o n a conectividade de outras unidades de Q ou T na segunda esfera de coordenação, tem-se então na FIGURA 4.2.3 a) os picos de máximo, os sítios: Q^2 [$\text{SiO}_2(\text{OH})_2$] em δ 110 ppm, Q^3 [$\text{SiO}_3\text{-OH}$] em δ 120 ppm e Q^4 [SiO_4] em δ 130 ppm. Já no espectro de MCM-41-NH₂ na FIGURA 4.2.4 b) temos o desaparecimento do sítio Q^2 e o aparecimento de sítios T^n : em δ 87 ppm sítios T^2 [$\text{C-Si}(\text{OSi})_2\text{OH}$] e em δ 82 ppm sítios T^3 [$\text{C-Si}(\text{OSi})_3$], mais os sítios Q^3 e Q^4 em δ 120 e δ 130 ppm, respectivamente, comprovando a presença do grupo aminopropil covalentemente ligado. A presença de grupos silanóis livres (sítios Q^3), no espectro de MCM-41-NH₂ da FIGURA 4.2.3 b) indicam a não completa funcionalização do material mesoporoso com os grupos amino.

FIGURA 4.2.3 - Espectros de RMN de ^{29}Si para o a) MCM-41 e o b) MCM-41-NH₂.

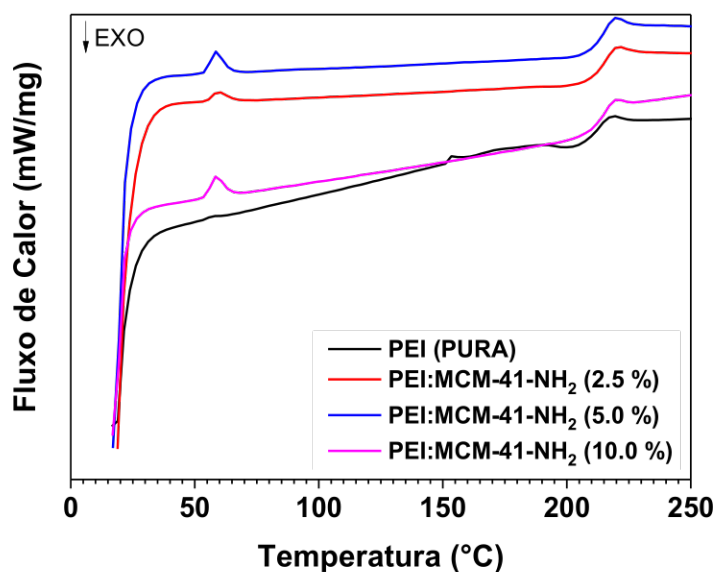


Após as devidas caracterizações do MCM-41-NH₂ por diferentes técnicas, iremos apresentar a caracterização das membranas de PEI com o material mesoporoso MCM-41-NH₂ obtidas por inversão de fase.

4.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PEI:MCM-41-NH₂ OBTIDAS POR INVERSÃO DE FASE.

As membranas foram sintetizadas conforme as concentrações dos reagentes apresentados no tópico 3.1 da presente tese, e sua caracterização foi determinada por diferentes técnicas. Na parte da análise de Calorimetria Varredura Exploratória (FIGURA 4.3.1) pode-se verificar a mobilidade das cadeias poliméricas do polímero PEI após a modificação com o material mesoporoso MCM-41-NH₂ em diferentes concentrações e detectar possíveis interações entre ambos.

FIGURA 4.3.1 -¹⁹ Resultados de obtidos por DSC para as membranas de PEI:MCM-41-NH₂ obtida por inversão de fase.



O valor da temperatura de transição vítrea, T_g e o valor da capacidade calorífica à pressão constante ΔC_p foram determinados a partir do valor médio de duas amostras. Na TABELA 4.3.1 encontram-se os valores de T_g e ΔC_p para a membrana pura e para as membranas modificadas.

TABELA 4.3.1 -² Valores das temperaturas de transição vítrea, T_g e valores das capacidades caloríficas à pressão constante ΔC_p para a membrana pura e para as membranas modificadas.

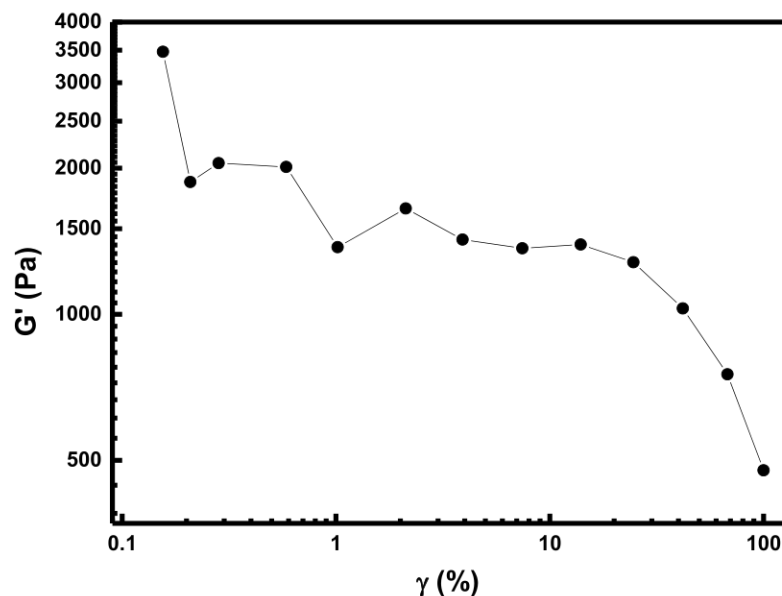
Amostra	T_g (°C)	ΔC_p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)
PEI puro	215,3	0,239
PEI:MCM-41-NH ₂ (2,5 %)	214,9	0,233
PEI:MCM-41-NH ₂ (5 %)	215,3	0,227
PEI:MCM-41-NH ₂ (10 %)	214,8	0,245

A membrana de PEI apresentou uma elevada T_g , em torno de 215,0°C. Este valor é justificado devido à unidade aromática que promove sua rigidez e alta resistência ao calor. Não existe uma variação significativa de ΔC_p entre as diferentes porcentagens de material mesoporoso nas Membranas Mesoporosas Mista (MMMs), pois embora o Si tenha uma alta capacidade de

transferência de calor, devido à natureza porosa desse material essa capacidade é comprometida.

Nas medições reológicas das membranas, uma varredura de amplitude foi realizada para identificar a região viscoelástica linear, como pode ser observado na FIGURA 4.3.2 a deformação aplicada correspondente a 1% pode ser selecionada para a condução dos ensaios reológicos, pois o módulo elástico (G') não varia.

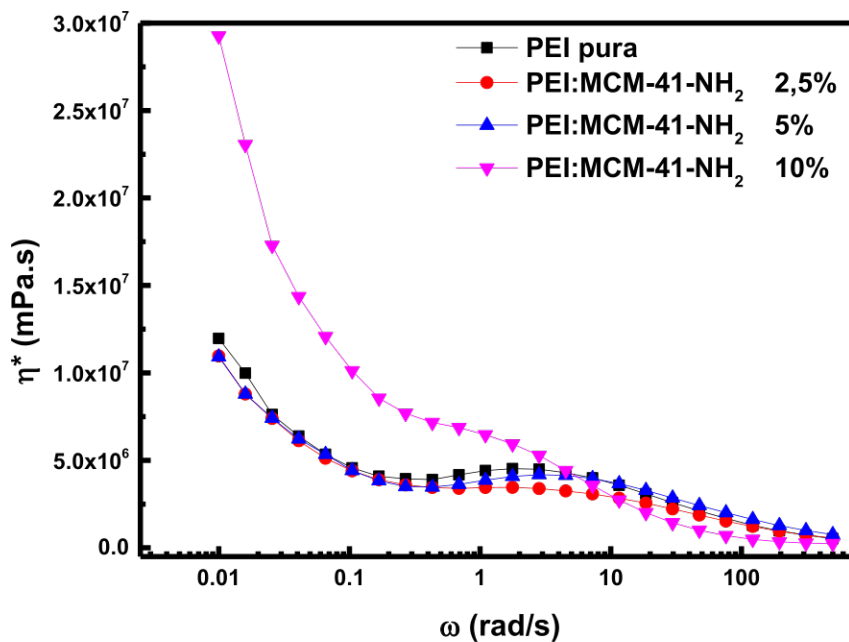
FIGURA 4.3.2: Região de viscoelasticidade linear da amostra de PEI puro.



A partir da análise de varredura de frequência angular é possível obter informações a respeito da viscosidade complexa de um material. Os valores de viscosidade complexa em função da frequência angular para materiais pode fornecer informações com relação a interação entre as suas componentes (polímero e partícula inorgânica). Por essa técnica, as cadeias poliméricas são submetidas a um estiramento imposto pela taxa de cisalhamento sob o aumento da frequência angular. As cadeias macromoleculares, ao serem estiradas pelas condições impostas, tendem a voltar para o seu estado termodinamicamente mais estável, o estado emaranhado. Quando a frequência angular imposta é

baixa, o estiramento dessas cadeias é mínimo e o que se observa nessas condições é a interação entre as componentes da amostra (como partícula e polímero no caso do material). Essa resposta reológica é visualizada pelas alterações nos valores de viscosidade complexa quando menores frequências angulares são aplicadas. A FIGURA 4.3.3 apresenta as curvas de viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) para as amostras de PEI puro e PEI com diferentes proporções de MCM-41-NH₂.

FIGURA 4.3.3 - η^* Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) à 260 °C e 1% de deformação.

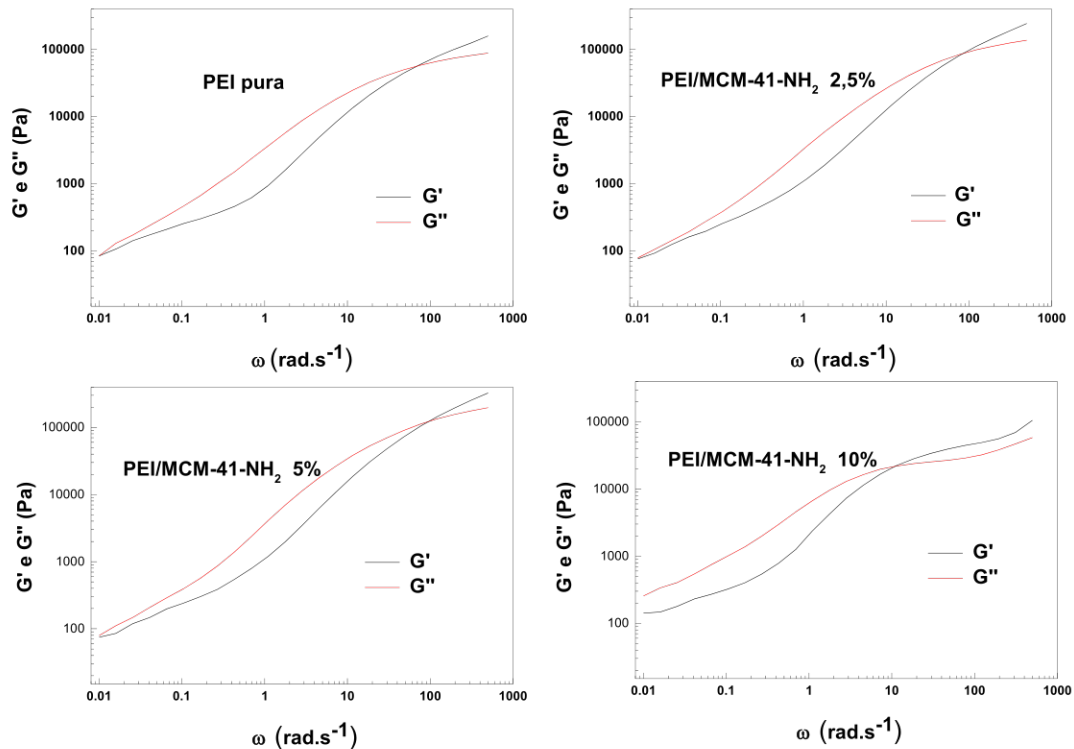


Como pode ser observado na FIGURA 4.3.3, na região de menores frequências, houve um aumento nos valores de viscosidade complexa da membrana PEI:MCM41-NH₂ 10% quando comparados ao polímero puro. Em sistemas binários (polímero-carga) o aumento na viscosidade está relacionado a boa dispersão e distribuição da carga e os valores mais altos de η^* inicial podem indicar maior interação entre as partículas e a matriz polimérica.

Na região de elevada frequência, as curvas de viscosidade complexa para todas as amostras tendem a convergir (FIGURA 4.3.3). Isso ocorre, pois, a influência das interações entre a partícula e o polímero é muito pequena em relação a influência da elevada frequência angular sobre o comportamento do material nessas condições. Logo, a resposta reológica observada nessa região é dada predominantemente pela estrutura molecular da matriz, ou seja, do polímero. Quando ocorre uma separação entre as curvas nessa região de maiores frequências, é um indicativo de que houve alteração na estrutura macromolecular em decorrência da degradação do material. Contudo, como pode ser observado na FIGURA 4.3.3, a convergência entre as curvas aponta que não houve degradação do polímero com a incorporação de diferentes concentrações de partículas de material mesoporoso, o que implica que a presença das partículas não induziu a degradação do PEI, corroborando com os resultados de DSC apresentados anteriormente de tal modo que, o menor valor de ΔT observados nas análises de termogravimetria não está relacionado a baixa adesão entre o polímero e a carga ou ao efeito direto da partícula no processo de degradação, mas sim com a diferença na capacidade calorífica de cada material.

A FIGURA 4.3.4 apresenta as curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência angular (ω).

FIGURA 4.3.4 - 22 Curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência angular (ω).



Na FIGURA 4.3.4 no início G' e G'' são muito parecidos devido a interação partícula e polímero, mas conforme aumenta-se a frequência, o efeito dessa interação é superado e G'' é predominante (comportamento viscoso). Isso ocorre pois o sistema tem um tempo de relaxação reduzido sob elevada frequência. Na região de maior frequência, G' passa a ser maior que G'' (comportamento de sólido). Se a dispersão das partículas fosse ainda maior, a curva G' passaria a ser predominantemente maior que G'' e um comportamento mais elástico seria observado, caracterizando a formação de uma rede percolada. No caso de maior incorporação de partículas, a amostra passou a apresentar um comportamento predominante de sólido ($G' > G''$) sob frequências muito baixas comparado as outras FIGURA 4.3.4.

Com a finalidade de observar a mobilidade das cadeias poliméricas das membranas de PEI pura e das PEI:MCM-41-NH₂, realizou-se ensaios de

transporte de vapor de água (WVT). Os valores do coeficiente angular, de WVT e de permeação (P) estão apresentados na TABELA 4.3.2.

TABELA 4.3.3 - Valores das medidas de transporte de vapor de água e permeação obtidos para a membrana polimérica de PEI pura e das MMMs porosas de PEI com MCM-41-NH₂.

Amostras	$\Delta m/\Delta t$ (g.h ⁻¹)		WVT (g.h ⁻¹ .m ⁻²)		Permeação (10 ⁻⁶ .g.Pa ⁻¹ .h ⁻¹ .m ⁻¹)	
	Média	Desvio	Média	Variância	Média	Variância
PEI (PURA)	0,0309	0,0007	43	2	1,59725376	7 x 10 ⁻¹⁰
PEI:MCM-41-NH ₂ 2,5%	0,0342	0,0007	48,38	0,04	2,059870257	6 x 10 ⁻¹⁰
PEI:MCM-41-NH ₂ 5%	0,0334	0,0009	47	5	1,90533155	7 x 10 ⁻⁸
PEI:MCM-41-NH ₂ 10%	0,0337	0,0008	49	3	1,90773117	7 x 10 ⁻⁸

É possível observar que os valores de coeficiente angular são bem similares, conseqüentemente, os resultados do WVT e da P se mostram parecidos, isso se deve ao fato de não ocorrerem mudanças muito significativas nos caminhos preferenciais para o transporte de vapor de água com a incorporação do material mesoporoso em diferentes concentrações. Possivelmente, o transporte de vapor de água ocorreu preferencialmente pelos poros das membranas do que através dos poros do material mesoporoso presente nas MMMs.

4.4 - CINETICA DE ADSORÇÃO DE Cr⁺³ POR MCM-41-NH₂ ACOMPANHADA POR RMN-DT DE ¹H.

Como mencionado anteriormente íons paramagnéticos afetam a relaxação, através dos momentos magnéticos efetivos (μ_{ef}) e espectroscópicos (μ_S), que são medidas do magnetismo desses íons, que dependem dos elétrons não pareados nos orbitais d do metal. O μ_{ef} é medido experimentalmente pela susceptibilidade magnética do material, e reflete o número de elétrons não pareados e a interação entre eles. O μ_S é calculado teoricamente a partir das configurações eletrônicas dos íons, e representa o valor esperado de momento magnético total (M) se não houvesse interação entre os elétrons.

Por exemplo, o momento magnético para o íon Cr^{3+} é calculado a partir da configuração eletrônica do íon, que é $[\text{Ar}]3d^3$. Isso significa que o íon Cr^{3+} tem três elétrons desemparelhados nos orbitais d, que contribuem para o momento angular de Spin (S). O momento angular orbital (L) é zero, pois os orbitais d são simétricos. Portanto, Conger et al. 37 apresenta valores de $\mu_{ef} = 4.8$ para o íon Cr^{3+} em solução $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Conger et al. 37 apresentam os valores de μ_{ef} para diferentes íons, por exemplo, os íons Cu^{2+} e Cr^{3+} são ambos íons paramagnéticos com número ímpar de elétrons desemparelhados. O termo fundamental do Cu^{2+} é $[\text{Ar}]3d^9$, o μ_{ef} obtido a partir experimental é 2.0. Ou seja, considerando a expressão 8:

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{12\pi\gamma_P^2\mu_{ef}^2N_{ion}\eta}{5KT} \quad (8)$$

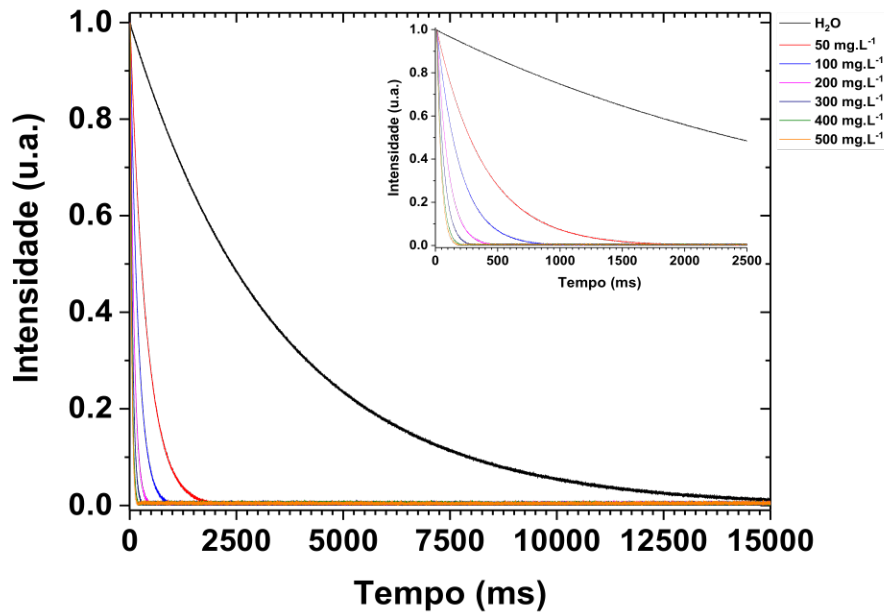
Onde $T_{1,2}$ é o tempo de relaxação transversal e longitudinal, γ_P é a razão magnetogírica do núcleo analisado, μ_{ef} é o momento nuclear magnético efetivo da espécie paramagnética, N_{ion} é a concentração de íons paramagnéticos, η é a viscosidade do meio, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. Espera-se que os íons Cr^{3+} influenciem de maneira mais significativa na relação dos núcleos de ^1H do que os íons Cu^{2+} .

Na Figura 1, são apresentados os sinais de RMN obtidos com a sequência de pulso CPMG, utilizando os parâmetros previamente descritos anteriormente, para soluções de Cr^{3+} nas concentrações de 50, 100, 200, 300, 400 e 600 mg.L^{-1} . Cabe mencionar que o sinal de RMN apresentado na FIGURA 1 que estamos observando é referente aos prótons presente na molécula de H_2O , estamos mantendo os parâmetros experimentais fixos, fazendo que a única mudança no decaimento do sinal de RMN é devido à diferença da concentração dos íons Cr^{3+} na solução.

É possível observar na FIGURA 4.3.1 que à medida que aumenta a concentração de Cr^{3+} na solução o sinal de RMN decai mais rapidamente, por

exemplo, para a solução com concentração de 60 mg.L^{-1} o sinal atinge o mínimo em aproximadamente 2000 ms (linha vermelha) e para amostra com concentração de 100 mg.L^{-1} o mínimo é atingido em aproximadamente 1000 ms (linha azul).

FIGURA 4.4.1 - Sinais de RMN adquiridos com a sequência CPMG para amostras com diferentes concentrações de íons Cr^{3+} .



Através dos sinais apresentados na FIGURA 4.4.1 é possível ajustá-los através da expressão a seguir:

$$M_y(t) = M_{xy}[e^{-(t/T_2)}] \quad (9)$$

onde, $M_y(t)$ é a intensidade do sinal de RMN no tempo t , M_{xy} é a intensidade do sinal de RMN inicial e T_2 é o tempo de relaxação transversal.

Os valores de T_2 são apresentados na TABELA 4.4.1 a seguir, é possível observar a mudança significativa nos tempos de relação à medida que aumenta a concentração de íons Cr^{3+} na solução. Por exemplo, o T_2 da H_2O é de $3582.50 \pm 259.47 \text{ ms}$ e para a solução de 50 mg.L^{-1} e 500 mg.L^{-1} foram determinados como aproximadamente $374.84 \pm 2.70 \text{ ms}$ e $33.32 \pm 0.07 \text{ ms}$,

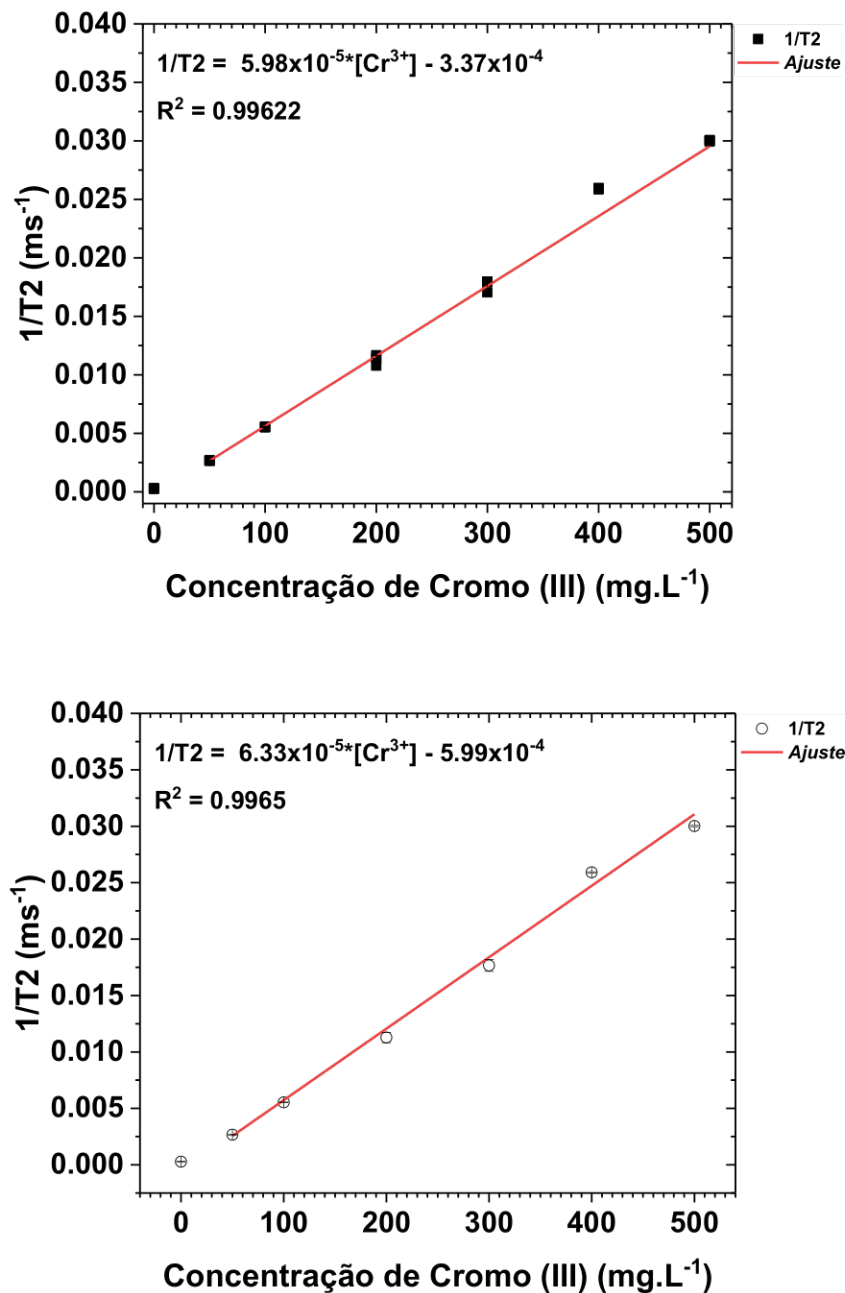
respectivamente. Cabe mencionar que o desvio padrão entre as triplicatas ficaram dentro do esperado pela metodologia.

TABELA 4.4.1 - Valores de T2 obtidos para amostras com diferentes concentrações de Cr^{3+} .

	T2^{1ª}Medida (ms)	T2^{2ª}Medida (ms)	T2^{3ª}Medida (ms)	T2^{Média} (ms)
H₂O	3879.7 ± 0.4	3466.8 ± 0.4	3401.0 ± 0.4	3582 ± 259
50 mg.L⁻¹	377.27 ± 0.07	371.93 ± 0.08	375.31 ± 0.08	375 ± 3
100 mg.L⁻¹	181.31 ± 0.05	179.90 ± 0.05	180.47 ± 0.05	180.6 ± 0.7
200 mg.L⁻¹	87.78 ± 0.04	92.73 ± 0.04	85.72 ± 0.03	89 ± 4
300 mg.L⁻¹	55.64 ± 0.03	58.64 ± 0.03	55.64 ± 0.03	57 ± 2
400 mg.L⁻¹	38.56 ± 0.02	38.52 ± 0.02	38.67 ± 0.02	38.58 ± 0.08
500 mg.L⁻¹	33.39 ± 0.02	33.28 ± 0.02	33.28 ± 0.02	33.32 ± 0.07

Através dos resultados obtidos de T2 em diferentes concentrações de Cr^{3+} é possível obter parâmetros de equação da reta entre a correlação da taxa de T2 pela concentração de Cr^{3+} na solução utilizando metodologia de RMN no domínio do tempo em baixo campo. É possível observar na FIGURA 4.3.2 a correlação linear entre a taxa de T2 e a concentração de Cr^{3+} , cabe mencionar que a FIGURA 4.4.2 a) foi utilizado os valores de cada medida da triplicata e para FIGURA 4.4.2 b) é o valor médio entre a triplicata.

FIGURA 4.4.2 - 2^o Correlação entre a taxa de relaxação T2 e as diferentes concentrações de íons Cr³⁺ para medidas em triplicata (A) e média das medidas (B).



O limite de detecção (LD) e o limite de Quantificação (LQ) são parâmetros fundamentais em análises químicas que descrevem a sensibilidade e a capacidade de detecção e quantificação de uma técnica analítica. O LD é definido como a menor concentração de um analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, com uma probabilidade estatisticamente

significativa. Em outras palavras, o LD representa a concentração na qual o sinal analítico é distinto do ruído de fundo, mas não é suficiente para uma determinação quantitativa precisa. Já o LQ é definido como a menor concentração de um analito que pode ser quantificada com uma precisão e exatidão aceitável. Em contraste com o LD, o LQ é capaz de produzir resultados quantitativos confiáveis. Esses limites podem ser determinados através da seguinte expressão:

$$LD = \frac{3.3 \sigma}{a} \quad \text{e} \quad LQ = \frac{10 \sigma}{a}$$

onde, σ é o desvio padrão do branco e a o coeficiente angular da curva analítica.

Na TABELA 4.4.2 são apresentados os valores de LD e LQ determinados a partir dos resultados apresentados na FIGURA 4.4.2A e 4.4.2B, é possível observar que a média entre as triplicatas resultam em valores menores de LD e LQ, sendo assim utilizaremos os parâmetros da equação da reta para prever as concentrações de íons Cr^{3+} livre na solução.

TABELA 4.4.2 - 5 Valores de LD e LQ determinados experimentalmente através dos dados da triplicata e os valores médios.

	LD (mg.L ⁻¹)	LQ (mg.L ⁻¹)
Triplicata	1.08	3.26
Média	1.02	3.08

Cabe mencionar que o mesmo procedimento foi realizado para a temperatura de 27 °C, sendo a equação da reta $1/T_2 = 6.33 \times 10^{-5} [Cr^{3+}] + 2.83 \times 10^{-4}$ com $r^2 = 0.9996$. E os dados apresentados a seguir foram adquiridos seguindo o procedimento apresentado no item 3.2.3 deste trabalho.

Com a respectiva curva de calibração implementada no equipamento, na temperatura de 27°C, buscamos realizar as isotermas de adsorção para estimar os parâmetros de cinética de adsorção. Adicionou-se

0,01 g de MCM-41-NH₂ em 4 mL de solução contendo as concentrações iniciais apresentada na TABELA 4.4.3, sob temperatura constante de 27 °C; e agitação de 400 rpm. Após o tempo de 45 minutos, cada amostra foi centrifugada a 3000 rpm por 10 minutos, posteriormente o sobrenadante foi cuidadosamente coletado para a análise por RMN-DT para determinação das isothermas de adsorção.

As isothermas de adsorção representam o equilíbrio entre o cobre no adsorvente e no adsorvato e são de grande importância no estudo de sistema de adsorção. Através da metodologia em RMN-DT foi possível determinar a concentração de íon Cr³⁺ em diferentes condições experimentais, como é possível observar na TABELA 4.3.3 a seguir:

TABELA 4.4.3 - Parâmetros determinados experimentalmente através da metodologia em RMN-DT.

Concentração inicial C ₀ (mg.L ⁻¹)	Concentração equilíbrio C _e (mg.L ⁻¹)	Porcentagem adsorção (%)	Quantidade adsorvida q _e (mg.L ⁻¹)
0	0.0	0.0	0.0
100	39 ± 3	39.44 ± 0.03	24.2229 ± 0.0001
200	108 ± 4	54.29 ± 0.02	36.5674 ± 0.0002
300	199 ± 5	66.25 ± 0.02	40.4948 ± 0.0002
400	296 ± 6	73.88 ± 0.01	41.7985 ± 0.0002
500	379 ± 7	75.76 ± 0.01	48.4858 ± 0.0003

O fenômeno de adsorção de Cr³⁺ em MCM-41-NH₂ foi ajustado em dois modelos de Freundlich e Langmuir (FIGURA 4.4.3). Os modelos de Freundlich e Langmuir são duas abordagens fundamentais em adsorção, amplamente utilizadas para descrever a adsorção de moléculas em superfícies sólidas. Ambos os modelos são aplicáveis em sistemas nos quais um adsorvato é adsorvido em uma superfície sólida, como em processos de purificação de água. O modelo de Freundlich descreve a relação entre a concentração de adsorbato

em equilíbrio na fase líquida e a concentração adsorvida na fase sólida. Sendo a expressão (10) dada por:

$$qe = K_f \cdot Ce^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

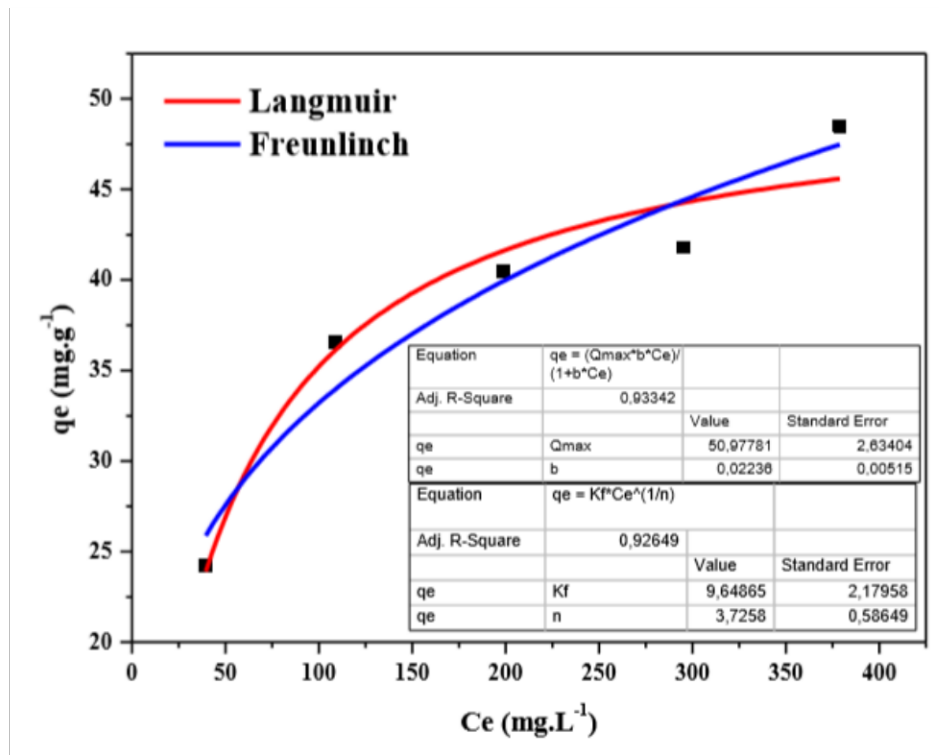
onde, qe é a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente; Ce é a concentração do adsorbato na fase líquida em equilíbrio e K_f e n são parâmetros de ajuste, onde K_f é a capacidade máxima de adsorção e n é o expoente de adsorção que indica a intensidade da adsorção.

Já o modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre em sítios específicos na superfícies de adsorvente e supõe que já uma camada monomolecular de adsorbato na superfície. Sendo a expressão (11) dada por:

$$qe = \frac{(Q_{max} \cdot b \cdot Ce)}{1 + b \cdot Ce} \quad (11)$$

onde, qe é a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente; Ce é a concentração do adsorbato na fase líquida em equilíbrio, Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção, ou seja, a quantidade máxima de adsorbato que pode ser adsorvido por unidade de massa de adsorvente e b é a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção.

FIGURA 4.4.3 - 25 Isoterma de adsorção para o íon Cr^{3+} pelo MCM-41-NH₂ pelos modelos de Langmuir (linha vermelha) e Freundlich (linha azul).

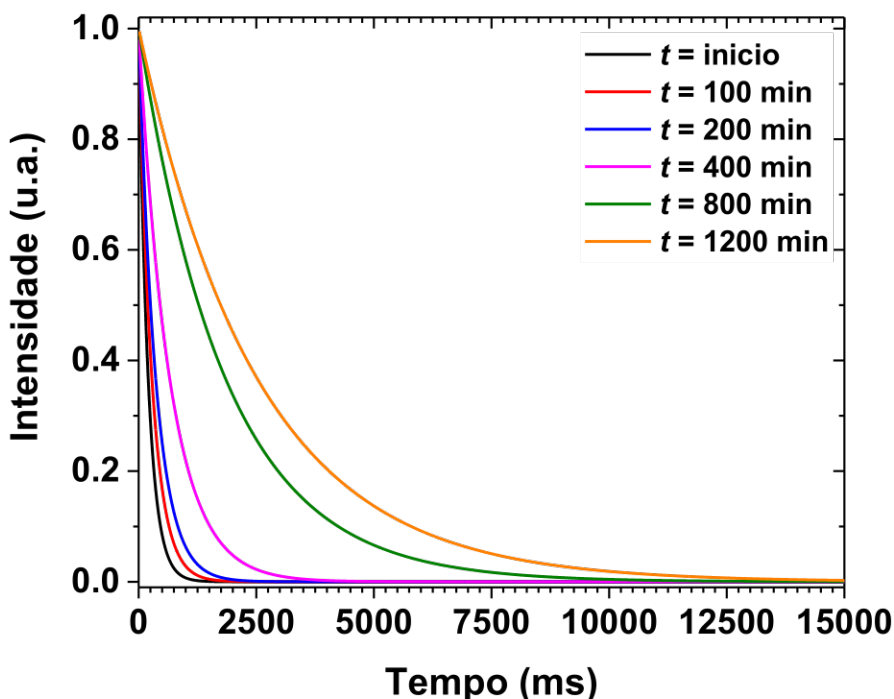


Tais resultados (FIGURA 4.4.3) comprovam a excelente capacidade de adsorção do MCM-41-NH₂ para íons de Cr^{3+} , por exemplo, dos SANTOS et al. 54, descreve a preparação do bagaço de cana-de-açúcar quimicamente modificado com ácido cítrico e avalia a adsorção por diferentes íons, dentre eles a adsorção do Cr^{3+} , os dados experimentais de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, e a capacidade máxima de adsorção foi estimada para íons de cobre em função da modificação no material, proporcionando $Q_{max} = 22.08 \text{ mg.g}^{-1}$ (modelo de Langmuir) e $K_f = 3.650 \text{ mg.g}^{-1}$ (modelo de Freundlich). Ambos valores abaixo dos determinados para o MCM-41-NH₂ no presente trabalho, corroborando que o MCM-41-NH₂ tem alta eficiência na remoção de íons Cr^{3+} da solução quando comparado ao bagaço de cana-de-açúcar quimicamente modificado.

4.5 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE Cr^{3+} POR MCM-41-NH₂ ACOMPANHADA POR RMN-DT DE ^1H *IN-SITU*.

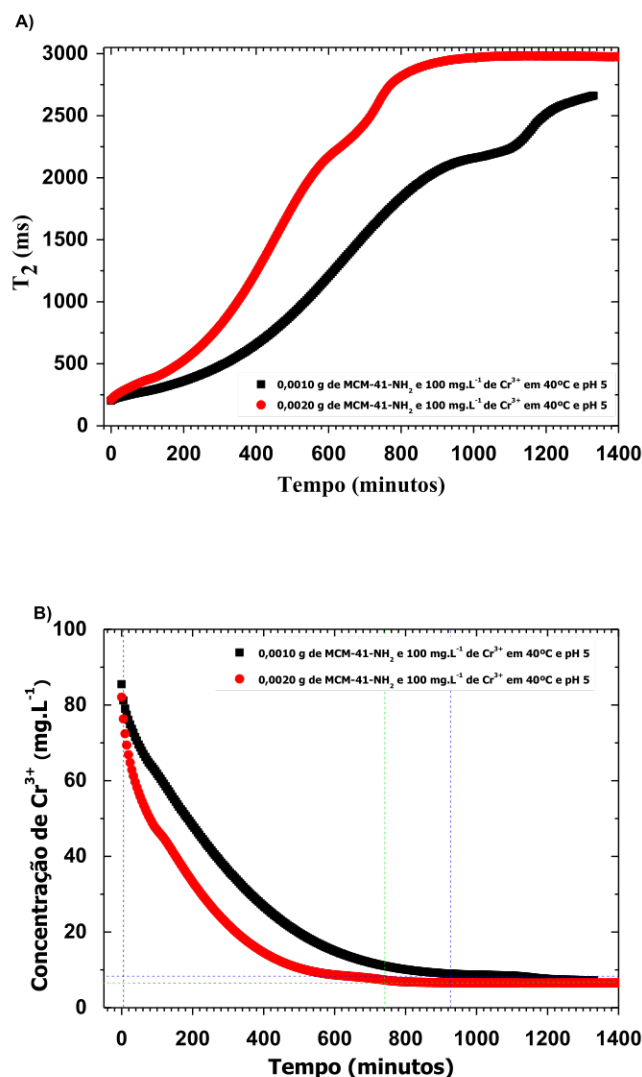
Uma das diversas vantagens de se utilizar a RMN-DT é a possibilidade de acompanhar o processo de adsorção de íons, de maneira *on-line* e *in-situ*, sem que o material mesoporoso interfira no sinal de RMN. Desta forma foram obtidos os sinais de RMN durante o processo de adsorção, para isso foi adicionado o MCM-41-NH₂ no tubo de RMN que continha previamente uma solução de Cr^{3+} com concentração inicial conhecida, na temperatura de 40°C. Sendo o sinal adquirido em diferentes tempos de adsorção, FIGURA 4.5.1 é possível observar a influência da remoção de íons Cr^{3+} da solução pelo, no decaimento do sinal de RMN adquirido com a sequência CPMG. Por exemplo, no início da adsorção (linha preta) o sinal apresenta intensidade próxima a zero em 2500 ms, e após 400 min do início da adsorção o sinal leva aproximadamente 5000 ms para apresentar intensidade próxima a zero.

FIGURA 4.5.1 - ^{25}Si Sinais de RMN adquiridos com a sequência de CPMG em diferentes tempos de adsorção de íons Cr^{3+} pelo material mesoporoso MCM-41- NH_2 .



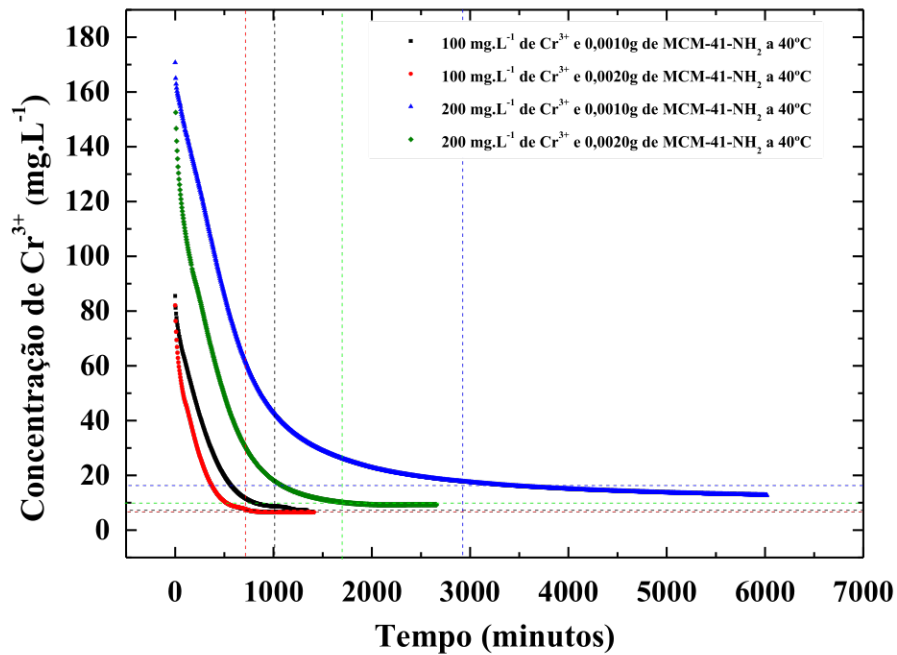
Realizando o ajuste nos sinais da FIGURA 4.5.1 obtém-se os respectivos valores de T2 é possível observar os valores de T2 vai aumentado a medida que ocorre a adsorção dos íons pelo material mesoporoso, pois, devido à forte interação do material mesoporoso com os íons, o mesmo não afeta mais no processo de relaxação da H_2O . E através dos valores de T2 é possível determinar a concentração de Cr^{3+} na solução, cabe mencionar que com o aumento da concentração do material mesoporoso na solução, a velocidade de remoção dos íons foi mais rápida, como podemos observar através das linhas pontilhadas verde e roxa na FIGURA 4.5.2.

FIGURA 4.5.2 - 27 Valores de tempo de relaxação T_2 (A) e concentração de íons Cr^{3+} (B) em função do tempo de adsorção do íon pelo material mesoporoso MCM-41- NH_2 .



Cabe mencionar, que embora a concentração de Cr^{3+} na solução é de 100 mg.L^{-1} e o valor medido no início da cinética é de $\sim 85 \text{ mg.L}^{-1}$, esta diferença é devido ao parâmetro experimental, onde ao introduzir a amostra no espectrômetro, é necessário aguardar ~ 5 minutos para sua termalização, sendo assim esta diferença é devido a este tempo inicial onde não é possível adquirir o sinal de RMN de maneira precisa. Buscando determinar as respectivas ordens de reação realizamos as aquisições da cinética de adsorção em diferentes condições, ilustradas na FIGURA 4.5.3 a seguir:

FIGURA 4.5.3 - 28 Valores de concentração de íons Cr^{3+} em função do tempo de adsorção do íon pelo material mesoporoso MCM-41-NH₂ em diferentes condições experimentais.



Através dos dados experimentais apresentados na TABELA 4.5.1 é possível determinar os parâmetros de velocidade de reação, sendo expressa na seguinte maneira:

$$V = k. [MCM - 41 - NH_2]^{0.3}. [Cr^{3+}]^{0.7} \quad (12)$$

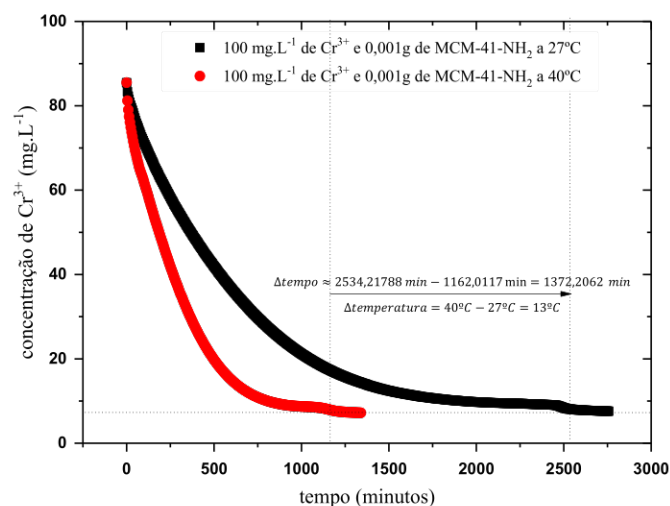
Isto indica que o processo de adsorção tem ordem total de aproximadamente 1, e que a velocidade de reação é mais sensível a concentração de Cr^{3+} do que a concentração do MCM-41-NH₂.

TABELA 4.5.1 - Valores determinados experimentalmente em diferentes condições para estimar a ordem de reação global da adsorção de íons Cr^{3+} .

Amostra	MCM-41-NH ₂ (mg.L ⁻¹)	Cr ³⁺ (mg.L ⁻¹) início	Cr ³⁺ (mg.L ⁻¹) final	Δ tempo (min)	Velocidade = $\Delta\text{Cr}^{3+}/\Delta t$ (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)
1	2000	100	8,62	932,57	-0,098
2	4000	100	7,02	782,16	-0,119
3	2000	200	14,65	2947,86	-0,063
4	4000	200	10,67	1688,74	-0,112

Na FIGURA 4.5.4 são apresentadas as concentrações de Cr^{3+} em diferentes tempos de adsorção, sendo a única diferença a temperatura a qual foi realizada a cinética, temperatura de 27°C e 40 °C, linhas pretas e vermelhas, respectivamente. É possível observar que em temperaturas maiores a velocidade da adsorção é mais rápida, por exemplo, para atingir aproximadamente a concentração de 8 mg.L⁻¹ de Cr^{3+} o MCM-41-NH₂ leva 2523,33 min em 27 °C e apenas 1163,88 min na temperatura de 40 °C. Cabe mencionar que tais estudos cinéticos foram utilizados para determinar a EA do processo pela equação de Arrhenius, sendo esse valor de EA = 588,0 J.mol⁻¹.

FIGURA 4.5.4 - Concentração de Cr^{3+} em diferentes temperaturas.

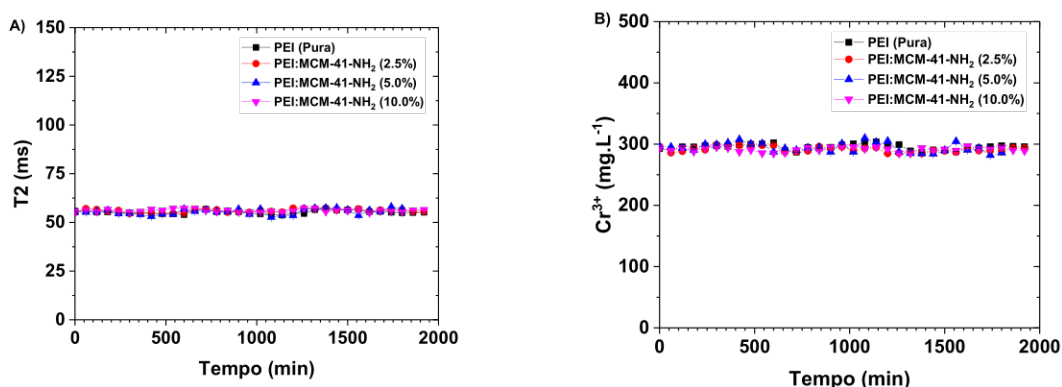


4.6 - ADSORÇÃO DE Cr^{3+} POR MEMBRANA POLIMERICAS DE PEI:MCM-41-NH₂ ACOMPANHADA POR RMN-DT DE ¹H.

Foi produzida e caracterizada (item 4.3, desta tese) a membrana polimérica de matriz mista, utilizando o PEI e diferentes concentrações do material mesoporoso MCM-41-NH₂. Buscando determinar a eficiência na remoção de íons Cr^{3+} de solução aquosa, foi cortada esfera de aproximadamente 0.5 cm de diâmetro, para tal foi utilizado um furador de papel.

Preparou-se uma solução com concentração de $291.1 \pm 0.7 \text{ mg.L}^{-1}$ e adquiriu o sinal de RMN com a sequência de pulso CPMG e após a aquisição foi introduzido a membrana na solução, e adquirindo sinal de RMN de tempos em tempos, conforme apresentado na FIGURA 4.6.1. É possível observar que em todos os casos não observou mudança significativa de T₂, e conseqüentemente as membranas não adsorverão íons Cr^{3+} da solução.

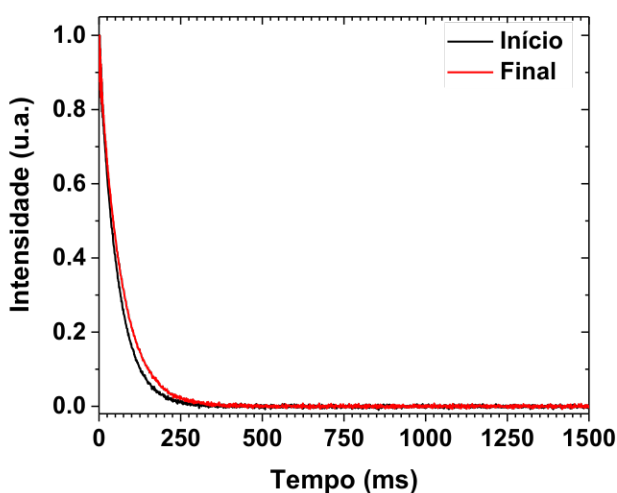
FIGURA 4.6.1 - (A) Valores de T₂ obtidos através da aquisição do sinal de RMN adquiridos com a sequência CPMG para a solução de B) [Cr^{3+}] em diferentes tempos da cinética de adsorção diferentes membranas.



Devido a não adsorções do íons da solução apenas adicionando a membrana polimérica mista PEI:MCM-41-NH₂, buscou realizar o estudo agora com agitação da solução. Para tal, preparou-se uma solução com concentração de $291.1 \pm 0.7 \text{ mg.L}^{-1}$ e adquiriu o sinal de RMN com a sequência de pulso

CPMG (linha pretra, FIGURA 4.6.1) e após a aquisição foi introduzido a membrana (PEI:MCM-41-NH₂ – 10%) na solução, sob agitação de 400 rpm na mesa agitadora. Após aproximadamente 12 horas de agitação, a solução foi levada ao equipamento de RMN para adquirir o sinal de RMN com a sequência de pulso CPMG (linha vermelhar, FIGURA 4.6.1). Porém mesmo com agitação a adsorção de íons da solução é mais lenta quando comparada com o material MCM-41-NH₂ sem que esteja agrupado na membrana.

FIGURA 4.6.2 - 31 Sinais de RMN adquiridos com a sequência CPMG para a solução de [Cr³⁺] no início (linha preta) e no final (linha vermelha) da cinética de adsorção pela membrana.



Com os sinais adquiridos foi possível obter os valores de tempo de relaxação e as respectivas concentrações de Cr³⁺ na solução (TABELA 4.6.1) no início a solução continha $291.1 \pm 0.7 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr³⁺, e com adição da membrana contendo o MCM-41-NH₂ ocorreu a redução para $246.3 \pm 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$, uma redução de aproximadamente 15 % na remoção de íons Cr³⁺ de soluções aquosa, porém bem inferior a remoção utilizando apenas o MCM-41-NH₂.

TABELA 4.6.1 - Valores de tempo de relaxação e as respectivas concentrações de Cr^{3+} na solução no início e no final da cinética de adsorção pela membrana.

	T_2 (ms)	$1/T_2$ (ms^{-1})	$[\text{Cr}^{3+}]$ (mg.L^{-1})
Início	56.1 ± 0.1	$0.018 \pm 5 \times 10^{-5}$	291.1 ± 0.7
Final	66.8 ± 0.1	$0.015 \pm 4 \times 10^{-5}$	246.3 ± 0.5

5 - CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste estudo, é possível concluir que o material mesoporoso MCM-41-NH₂ demonstra características relevantes para a adsorção de íons Cr³⁺ em soluções aquosas. A síntese e funcionalização desses materiais foram cuidadosamente caracterizadas, revelando uma estrutura mesoporosa bem definida, com a presença confirmada dos grupos aminopropil covalentemente ligados. A utilização da metodologia de RMN-DT para determinação dos parâmetros cinéticos de adsorção de íons Cr³⁺ demonstrou-se altamente promissora, proporcionando resultados precisos e confiáveis.

Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich confirmaram a excepcional capacidade de adsorção do MCM-41-NH₂, com valores significativamente superiores aos obtidos para um material de referência, o bagaço de cana-de-açúcar quimicamente modificado. Além disso, a ordem da adsorção determinada experimentalmente sugere que a velocidade de reação é mais sensível à concentração de Cr³⁺ do que à concentração de MCM-41-NH₂, ressaltando a eficiência deste material na remoção de íons Cr³⁺ de soluções aquosas.

As membranas poliméricas mistas constituídas de PEI:MCM-41-NH₂ foram sintetizadas pelo método de inversão de fase e caracterizadas pelos métodos de análise térmica, reologia, e transporte de vapor de água. Foram analisada a cinética de adsorção de íons Cr³⁺ das membranas sem agitação e durante o tempo de 2000 min, não foi observado alteração da concentração do íon na solução, sendo assim, submeteu a membrana PEI:MCM-41-NH₂ de 10 % agora sob agitação, e observou a redução na concentração de aproximadamente 15 % após 12 horas, no início a concentração de $291.1 \pm 0.7 \text{ mg.L}^{-1}$ e após 3 horas de agitação a concentração na solução foi $246.3 \pm 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$, porém resultados de adsorção bem inferiores ao MCM-41-NH₂.

Os resultados apresentados neste estudo destacam o potencial do MCM-41-NH₂ com um material altamente eficiente na remoção de íons Cr³⁺ de soluções aquosas. Além disso, a metodologia de RMN-DT demonstrou ser uma alternativa promissora para a determinação de parâmetros cinéticos de adsorção, proporcionando resultados confiáveis e de fácil implementação. Portanto, este trabalho até o momento contribui significativamente para o avanço no desenvolvimento de materiais adsorventes eficientes e para a compreensão dos mecanismos de adsorção de íons Cr³⁺ em soluções aquosas. Como perspectivas futuras tal trabalho está buscando utilizar uma metodologia de RMN-DT para determinar a porosidade dos materiais e também métodos de difusão em RMN-DT para estimar os possíveis sítios de adsorção do íon Cr³⁺ no material mesoporoso MCM-41-NH₂ e também explorar a utilização das membranas poliméricas mistas em células sob fluxo de solução contendo íons, com pressão controlada.

6 - REFERENCIAS

- 1 Prasad, Shiv, et al. "Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches." *Journal of Environmental Management* 285 (2021): 112174.
- 2 Freitas, Tânia Christina Marchesi de, and Petr Melnikov. "O uso e os impactos da reciclagem de cromo em indústrias de curtume em Mato Grosso do Sul, Brasil." *Engenharia Sanitária e Ambiental* 11 (2006): 305-310.
3. <https://g1.globo.com/mg/sul-de-minas/noticia/2023/02/10/curtume-e-investigado-por-crime-de-poluicao-ambiental-em-sao-sebastiao-do-paraiso-mg.ghtml> - - Acessado em 23/01/2024
4. <https://www.campograndenews.com.br/cidades/capital/curtume-e-interditado-e-dono-presor-despejo-de-residuo-em-corrego> - Acessado em 23/01/2024
- 5 Dinh Du, Pham, et al. "Aminopropyl functionalised MCM-41: synthesis and application for adsorption of Pb (II) and Cd (II)." *Advances in Materials Science and Engineering* 2019 (2019).
- 6 Hamid, Sepehrian, Waqif-Husain SYED, and Ghannadi-Maragheh MOHAMMAD. "Synthesis and Characterization of Amino-functionalized Meso-porous Silicate MCM-41 for Removal of Toxic Metal Ions." *Chinese Journal of Chemistry* 27.5 (2009): 915-919.
- 7 Taguchi, Akira, and Ferdi Schüth. "Ordered mesoporous materials in catalysis." *Microporous and mesoporous materials* 77.1 (2005): 1-45.
- 8 Santos, Danilo Oliveira. "Avaliação da versatilidade do MCM-41 funcionalizado." (2012).
- 9 Linares, Noemi, et al. "Mesoporous materials for clean energy technologies." *Chemical Society Reviews* 43.22 (2014): 7681-7717.
- 10 Kresge, Charles T., and Wieslaw J. Roth. "The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective." *Chemical Society Reviews* 42.9 (2013): 3663-3670.
- 11 Corma A., et al. "Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst." *Journal of Catalysis* 153.1 (1995): 25-31.
- 12 Marcilla, A., et al. "Template removal in MCM-41 type materials by solvent extraction: Influence of the treatment on the textural properties of the material and the effect on its behaviour as catalyst for reducing tobacco smoking toxicity." *Chemical Engineering Research and Design* 89.11 (2011): 2330-2343.
- 13 Beck, J. Scott, et al. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates." *Journal of the American Chemical Society* 114.27 (1992): 10834-10843.

14 Melo, Rogério AA, et al. "MCM-41 ordered mesoporous molecular sieves synthesis and characterization." *Materials Research* 2 (1999): 173-179.

15 Hoffmann, Frank, et al. "Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials." *Angewandte Chemie International Edition* 45.20 (2006): 3216-3251.

16 Costa, José AS, et al. "A new functionalized MCM-41 mesoporous material for use in environmental applications." *Journal of the Brazilian Chemical Society* 25 (2014): 197-207.

17 Costa, José AS, et al. "Applications of inorganic–organic mesoporous materials constructed by self-assembly processes for removal of benzo [k] fluoranthene and benzo [b] fluoranthene." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 75 (2015): 495-507.

18 Silva-Rodrigo, R., et al. "Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMo/Al₂O₃–MCM-41 catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization." *Catalysis today* 130.2-4 (2008): 309-319.

19 Martínez-Edo, Gabriel, et al. "Functionalized ordered mesoporous silicas (MCM-41): Synthesis and applications in catalysis." *Catalysts* 8.12 (2018): 617.

20 Liu, Xingchen, et al. "Detailed characteristics of adsorption of bisphenol A by highly hydrophobic MCM-41 mesoporous molecular sieves." *Research on Chemical Intermediates* 42 (2016): 7169-7183.

21 Mehdinia, Ali, Sahar Shegefti, and Farzaneh Shemirani. "Removal of lead (II), copper (II) and zinc (II) ions from aqueous solutions using magnetic amine-functionalized mesoporous silica nanocomposites." *Journal of the Brazilian Chemical Society* 26 (2015): 2249-2257.

22 Xu Qing, Xu Qing, et al. "Sn-MCM-41 as efficient catalyst for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids." (2014): 303-315.

23 Silva, Adriano Sant'Ana, et al. "Hidrólise de celulose por catalisadores mesoestruturados NiO-MCM-41 e MoO₃-MCM-41." *Química Nova* 35 (2012): 683-688.

24 Rumman, Ghaida Abu, et al. "Adsorption performance of an amine-functionalized MCM-41 mesoporous silica nanoparticle system for ciprofloxacin removal." *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 16 (2021): 100536.

25 Mohammed, Ahmed A., et al. "Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles." *Arabian Journal of Chemistry* 13.3 (2020): 4629-4643.

26 HABERT, C. A.; BORGES, C. P. & NOBREGA, R. "Processo de separação por membranas" Rio de Janeiro: E-papers, 31-36, 2006.

27 LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. "Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane" *Adv Chem Ser*, 28, 117-132, 1962.

28 REVEURS, A. J.; BERG, J. W. A.; SMOLDERS, C. A. "Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part 1. *Journal of Membrane Science*, 34, 45-65, 1987a.

- 29 LUCCIO, M.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. "Microporous anisotropic phase inversion membranes from bisphenol-A polycarbonate: study of a ternary system" *Polymer*, 41, 4309–4315, 2000.
- 30 MA, Yuxin et al. Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes. *Desalination*, v. 272, n. 1-3, p. 51-58, 2011.
- 31 KIM, M.-S.; LEE, S.-J. "Characteristics of porous polycarbonate membrane with polyethylene glycol in supercritical CO₂ and effect of its porosity on tearing stress" *J. of Supercritical Fluids*, 31, 217-225, 2014.
- 32 XU, Z. -L.; CHUNG, T. -S.; LOH, K. -C.; LEE, B. C. "Polymeric asymmetric membranes made from polyetherimide/polybenzimidazole/poly(ethylene glycol) (PEI/PBI/PEG) for oil–surfactant–water separation" *J. Membr. Sci.* 158, 41-53, 1999.
- 33 VEDOVELLO, Priscila. Desenvolvimento de membranas poliméricas enantiosseletivas utilizando partículas tipo-Pirkle para resolução de compostos quirais. 2023.
- 34 VALE, Rayane da Silva. Estudo do método de obtenção de membranas assimétricas de polietersulfona contendo complexos de polieletrólitos. 2020.
- 35 THE NOBEL PRIZE. The nobel prize in physics 1952. Stockholm, 2019. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1952/summary/>. Acesso em: 06 ago. 2023.
- 36 THE NOBEL PRIZE. The nobel prize in chemistry 1991. Stockholm, 2019. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1991/ernst/facts/>. Acesso em: 06 ago. 2023.
- 37 Bloch, Felix. "Nuclear induction." *Physical review* 70.7-8 (1946): 460.
- 38 Bloch, Felix. "The principle of nuclear induction." *Science* 118.3068 (1953): 425-430.
- 39 THE NOBEL PRIZE. The nobel prize in chemistry 2002. Stockholm, 2019. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/summary/>. Acesso em: 06 ago. 2023.
- 40 THE NOBEL PRIZE. The nobel prize in physiology or medicine 2003. Stockholm, 2019. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/2003/7453-the-nobel-prize-in-physiology-or-medicine-2003-2003/>. Acesso em: 06 ago. 2023.
- 41 CLARIDGE, T. D. W. *High-resolution NMR techniques in organic chemistry*. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2016. 552 p.
- 42 KEELER, J. *Understanding NMR spectroscopy*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.
- 43 Conway, T. F., and F. R. Earle. "Nuclear magnetic resonance for determining oil content of seeds." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 40.7 (1963): 265-268.
- 44 Todt, Harald, et al. "Time-domain NMR in quality control: standard applications in food." *Modern magnetic resonance*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2008. 1739-1743.
- 45 dos Santos Garcia, Rodrigo Henrique. "Desenvolvimento da sequência de pulso RK-ROSE e aplicações em RMN-DT para análise de componentes sólidos." (2019).

46 Colnago, Luiz Alberto, and Fabiana Diuk de ANDRADE. "RMN no domínio do tempo: fundamentos e aplicações offline e online." *Embrapa Instrumentação-Capítulo em livro científico (ALICE)* (2017).

47 Carr, Herman Y., and Edward M. Purcell. "Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments." *Physical review* 94.3 (1954): 630.

48 Meiboom, Saul, and David Gill. "Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times." *Review of scientific instruments* 29.8 (1958): 688-691.

49 Conger, Robert L., and P. W. Selwood. "Proton relaxation in paramagnetic solutions." *The Journal of Chemical Physics* 20.3 (1952): 383-387.

50 Gomes, Bruna Ferreira, et al. "Use of the relaxometry technique for quantification of paramagnetic ions in aqueous solutions and a comparison with other analytical methods." *International Journal of Analytical Chemistry* 2016 (2016).

51 Kock, Flavio VC, et al. "Quantification of paramagnetic ions in solution using time domain NMR. PROS and CONS to optical emission spectrometry method." *Microchemical Journal* 137 (2018): 204-207.

52 Fontes, M. S. B., et al. "Effect of different silica sources on textural parameters of molecular sieve MCM-41." *Ceramica* 62 (2016): 85-90.

53 Najafi Chermahini, Alireza, et al. "Amino-functionalized mesoporous silica as solid base catalyst for regioselective aza-Michael reaction of aryl tetrazoles." *Journal of Porous Materials* 23 (2016): 441-451.

54 dos Santos, VC Gonçalves, et al. "Removal of metals ions from aqueous solution using modified sugarcane bagasse." *Revista Virtual de Química* 11.4 (2019): 1289-1301.