

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

**“DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS MESOPOROSOS
BASEADOS EM SÍLICA ORIUNDA DE BIOMASSA PARA
UTILIZAÇÃO COMO SISTEMA REMEDIADOR DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS”**

José Arnaldo Santana Costa*

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

Orientador: Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

*** bolsista CAPES (309342/2010-4) e FAPESP (2014/05679-4)**

São Carlos - SP

2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

JOSÉ ARNALDO SANTANA COSTA

**“DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS MESOPOROSOS BASEADOS
EM SÍLICA ORIUNDA DE BIOMASSA PARA UTILIZAÇÃO COMO
SISTEMA REMEDIADOR DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA.

Folha de Aprovação

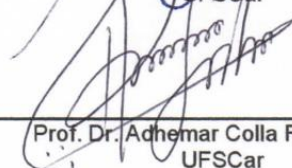
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Jose Arnaldo Santana Costa, realizada em 04/08/2017:



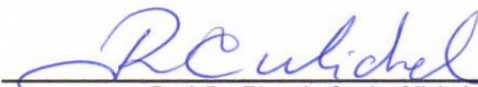
Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva
UFSCar



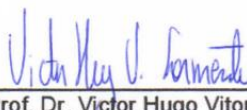
Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz
UFSCar



Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho
UFSCar



Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel
UFRJ



Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento
UFS

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, José Ireno e Maria Costa, pelo apoio incondicional, e a minha mulher Lucilene Costa, que participou de toda essa caminhada, apoiando e compreendendo as ausências.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me permitiu tudo isso, ao longo de toda a minha vida, e não somente neste momento, é a Ele que dirijo minha maior gratidão.

Aos meus familiares e amigos pelo incentivo, por acreditarem e torcerem por mim.

Ao meu orientador e amigo Prof. Caio Paranhos, por acreditar em meu potencial desde o início, pela confiança, paciência, serenidade, ensinamentos e oportunidade para o desenvolvimento deste trabalho. Muitíssimo obrigado!

Agradecimento especial à minha amiga e eterna orientadora Profa. Luciane Romão, pela amizade e ajuda no desenvolvimento deste trabalho, bem como, a todos os alunos do LEMON.

Agradecimento especial ao meu amigo Prof. Victor Hugo Sarmiento, pela amizade desde a graduação, bem como, pela ajuda nas análises de SAXS.

À EMBRAPA – São Carlos pelo fornecimento das cascas de arroz, principalmente ao Prof. José Manoel Marconcini.

A todos os professores do Departamento de Química do campus Itabaiana pela formação inicial na graduação em Química e pelo incentivo a seguir nesta caminhada, principalmente, Iramaia Bellin, Juvenal Carolino, Victor Hugo, Ana Paula, Eliana Midori, Geraldo Humberto, Ricardo Galdino, Edson Wartha e aos demais professores.

A todos que fazem ou fizeram parte do LabPol, em especial: Lucas, Priscila, Nayara, Diane, Maysa, Vanessa, Rayane, à Profa. Sandra Cruz pelas conversas, risos e pelos momentos de trabalho.

Agradecimento à Dra. Ana Catarina pela ajuda nas análises realizadas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pela oportunidade em desenvolver este projeto e por contribuir pelo meu crescimento profissional.

Aos funcionários do Departamento de Química e da secretaria de Pós-Graduação em Química da UFSCar, pelo excelente atendimento e andamento dos processos, especialmente, a todas as meninas da Pós, ao Ricardo e as meninas da limpeza.

À FAPESP (Processo 2014/05679-4) e à CAPES (Processo 309342/2010-4) pelas bolsas concedidas e ao CDMF/CEPID/FAPESP (Processo 2013/07296-2).

“No Nordeste imenso, quando o sol calcina a terra,
Não se vê uma folha verde na baixa ou na serra.
Juriti não suspira, inhambú seu canto encerra.
Não se vê uma folha verde na baixa ou na serra.

Acauã, bem no alto do pau-ferro, canta forte,
Como que reclamando sua falta de sorte.
Asa branca, sedenta, vai chegando na bebida.
Não tem água a lagoa, já está ressequida.

E o sol vai queimando o brejo, o sertão, cariri e agreste.
Ai, ai, meu Deus, tenha pena do Nordeste.”

Aquarela Nordestina (Rosil Cavalcante)

“...Eu sou filho do Nordeste, não nego meu naturá...”

Vaca Estrela e Boi Fubá (Patativa do Assaré)

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Fator de frequência de Arrhenius
ACN	Acetonitrila
A_d	Área da membrana polimérica
APTES	3-aminopropiltriétoxissilano
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ASSISTAT	Software assistência estatística
ATR	Reflectância total atenuada
a_0	Parâmetro de cela unitária
A1-500	Agulhinha, 1 hora, 500 °C
A-1-1	Agulhinha, 1 mol L ⁻¹ de NaOH, 1 hora
BET	Brunauer-Emmentt-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
B[a]P	Benzo[a]pireno
B[b]F	Benzo[b]fluoranteno
B[k]F	Benzo[k]fluoranteno
CA	Casca de arroz
$C_{A,0h}$	Concentração inicial dos HPAs do lado de alimentação
CCA	Cinza casca de arroz
C_e	Concentração no equilíbrio dos HPAs
CLAE	Cromatografia líquido de alta eficiência
CMC	Concentração micelar crítica
C_o	Concentração inicial dos HPAs
$C_{P,48h}$	Concentração dos HPAs do lado permeado após 48 h
CTABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
C1-500	Cateto, 1 hora, 500 °C
C-1-1	Cateto, 1 mol L ⁻¹ de NaOH, 1 hora
D_{BJH}	Diâmetro de poros calculado pelo método de BJH
DMAc	Dimetilacetamida
d_{100}	Distância interplanar do plano 1 0 0

E_a	Energia de ativação
F	Estatística do teste F
GL	Graus de liberdade
GS	Grau de sulfonação
h_i	Velocidade inicial de adsorção
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
I_{am}	Intensidade dispersa pela parte amorfa da amostra
ICr	Índice de cristalinidade
IFM	Imagem fotográfica digital
I_{002}	Intensidade máxima do plano de difração (0 0 2)
k_{ads}	Constante de velocidade de adsorção
K_F	Capacidade de adsorção
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
k_1	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem
L	Espessura da membrana
LCT	<i>Liquid Crystal Templating</i>
M	Massa do material mesoporoso adsorvente
MCM-41	<i>Mobil Composition Matter of number 41</i>
MCM-48	<i>Mobil Composition Matter of number 48</i>
MCM-50	<i>Mobil Composition Matter of number 50</i>
m_{ext}	Massa extraída
m_f	Massa final da membrana
m_i	Massa inicial da membrana
MMM	Membrana de matriz mistra
m_{SiO_2}	Massa de cinza da casca de arroz
M41S	<i>Mobil 41 Synthesis</i>
N	Intensidade de adsorção
Naf	Naftaleno

NH₃.H₂O	Hidróxido de amônio concentrado
P	Permeação
PABA	Ácido 4-aminobenzóico
PABA-Si	Ácido 4-aminobenzóico modificado com TEPIC
PEEK	Poli(éter éter cetona)
PES	Poli(éter sulfona)
PSf	Poli(sulfona)
PSf-Ac	Poli(sulfona) acrilato
P-450	Enzima Citocromo P-450
q_e	Quantidade adsorvida dos HPAs
q_{e(cal.)}	Quantidade adsorvidas dos HPAs calculada
q_{e(exp.)}	Quantidade adsorvidas dos HPAs experimentalmente
QM	Quadrado médio
Q_{max}	Quantidade máxima de adsorção
q_{1 0 0}	Pico relacionado ao plano de difração 1 0 0
R_L	Fator de separação adimensional
r²	Coefficientes de correlação linear
SAXS	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo
S_{BET}	Área superficial calculada pelo método de BET
S-PEEK	Poli(éter éter cetona) sulfonado
SQ	Soma de quadrado
T_c	Temperatura de cristalização
TEOS	Tetraetilortossilicato
TEPIC	Isocianato de 3-(trietoxisilil) propila
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão cristalina
T_{máx}	Temperatura máxima de degradação
T_{onset}	Temperatura limite para o processo térmico reversível
TP	Taxa de permeação
t_R	Tempo de retenção

<i>TR</i>	Taxa de retenção
<i>V</i>	Volume de poros
<i>V_T</i>	Volume de poros total
<i>W_T</i>	Espessura da parede
<i>WVT</i>	<i>Water vapor transport</i>
<i>XAD</i>	Resina de troca iônica
<i>η (%)</i>	Rendimento

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Potencial de genotoxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade de alguns dos HPAs estudados	4
TABELA 1.2 – Padrões de qualidade de água: Classe 1 – águas doces.....	5
TABELA 1.3 – Propriedades físico-químicas dos HPAs, adaptado de LATIMER e ZHENG (2003)	8
TABELA 1.4 – Principais produtores mundiais de arroz, extraído de PEDROZO (2008)	10
TABELA 1.5 – Principais regiões brasileiras produtoras de arroz entre 2016–2017, extraído de FAO (2016)	12
TABELA 3.1 – Reagentes utilizados nos ensaios experimentais.....	29
TABELA 3.2 – Planejamento experimental para tratamento térmico das cascas de arroz em forno mufla	31
TABELA 3.3 – Planejamento experimental para escolha dos melhores parâmetros de extração da sílica amorfa	33
TABELA 4.1 – Composição química das amostras de cascas e de cinzas das cascas de arroz obtidas a 700 °C por 2 h de calcinação determinadas por fluorescência de raios-X (FRX)	81
TABELA 4.2 – Fotografias digitais das cinzas da casca de arroz obtidas em diferentes tempos e temperaturas de calcinação da casca de arroz variedade agulhinha	83
TABELA 4.3 – Fotografias digitais das cinzas da casca de arroz obtidas em diferentes tempos e temperaturas de calcinação da casca de arroz variedade cateto.....	84
TABELA 4.4 – Índice de cristalinidade (ICr) para as cascas de arroz variedades agulhinha <i>in natura</i> , agulhinha tratada com ácido clorídrico, cateto <i>in natura</i> e cateto tratada com ácido clorídrico	86
TABELA 4.5 – Propriedades texturais e estruturais das cinzas das cascas de arroz obtidas por calcinação a 700 °C por 2 h a partir das cascas de arroz variedades agulhinha (A2-700) e cateto (C2-700).....	91

TABELA 4.6 – Parâmetros de análise de variância para extração da sílica precipitada das CCA obtidas da casca de arroz variedade agulhinha.....	101
TABELA 4.7 – Parâmetros de análise de variância para extração da sílica precipitada das CCA obtidas da casca de arroz variedade cateto	102
TABELA 4.8 – Teste de Tukey para as médias de rendimento de extração da sílica precipitada das CCA obtidas da casca de arroz variedade agulhinha, referentes às duas repetições, em diferentes concentrações de NaOH e tempos de reação.....	103
TABELA 4.9 – Teste de Tukey para as médias de rendimento de extração da sílica precipitada das CCA obtidas da casca de arroz variedade cateto, referentes às duas repetições, em diferentes concentrações de NaOH e tempos de reação	103
TABELA 4.10 – Propriedades texturais e estruturais dos materiais mesoporosos sintetizados	116
TABELA 4.11 – Fotografias digitais das membranas poliméricas preparadas de PSf e PSf–Ac 20% (m/v) e das membranas poliméricas de matriz mista de PSf–Ac 20% (m/v) com MCM–41–NH ₂ (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% (m/m) de incorporação.....	137
TABELA 4.12 – Fotografias digitais da mistura de PEEK/DMAc, da membrana polimérica preparada de S–PEEK 20% (m/v) e das MMMs de S–PEEK 20% (m/v) com PABA–MCM–41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% (m/m) de incorporação	139
TABELA 4.13 – Fotografias digitais do teste de solubilidade da membrana polimérica preparada de S–PEEK 20% (m/v) e das MMMs de S–PEEK 20% (m/v) com PABA–MCM–41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% (m/m) de incorporação antes e após 24 h de contato com água.....	140
TABELA 4.14 – Fotografias digitais da membrana polimérica preparada de PES 20% (m/v) e das MMMs de PES 20% (m/v) com PABA–MCM–41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% (m/m) de incorporação.....	141
TABELA 4.15 – Resultados obtidas a partir das curvas TGA e DTGA das membranas poliméricas de PSf pura, PSf–Ac e das MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH ₂ (CCA).....	153

TABELA 4.16 – Valores da temperatura de transição vítrea (T_g) das membrnas poliméricas de PSf pura, PSf–Ac e das MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH ₂ (CCA).....	156
TABELA 4.17 – Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão cristalina (T_m) do polímero PEEK, das membranas poliméricas de S–PEEK e das MMMs de S–PEEK com o PABA–MCM–41 (CCA).....	160
TABELA 4.18 – Valores da temperatura de transição vítrea (T_g) da membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA)...	162
TABELA 4.19 – Composição química das membranas poliméricas de PSf pura, PSf–Ac e das MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH ₂ (CCA) determinada por MEV-EDS.....	165
TABELA 4.20 – Composição química da membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA) determinada por MEV-EDS.....	169
TABELA 4.21 – Comparação dos dados cinéticos obtidos pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção da mistura dos HPAs pelo MCM–41 (TEOS)	211
TABELA 4.22 – Comparação dos dados cinéticos obtidos pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção da mistura dos HPAs pelo MCM–41 (CCA)	212
TABELA 4.23 – Comparação dos dados cinéticos obtidos pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção da mistura dos HPAs pelo PABA–MCM–41 (CCA).....	214
TABELA 4.24 – Comparação dos dados cinéticos obtidos pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção da mistura dos HPAs pelo MCM–41–NH ₂ (CCA).....	215
TABELA 4.25 – Energia de ativação e fator de frequência de Arrhenius calculados na adsorção da mistura dos HPAs pelos materiais mesoporosos em diferentes temperaturas.....	218
TABELA 4.26 – Comparação dos dados de equilíbrio obtidos pelos modelos de isoterma de adsorção de Freundlich e Langmuir na adsorção da solução individual dos HPAs pelos materiais mesoporosos	224

TABELA 4.27 – Comparação dos dados de equilíbrio obtidos pelos modelos de isoterma de adsorção de Freundlich e Langmuir na adsorção da mistura dos HPAs pelos materiais mesoporosos	227
TABELA 4.28 – Valores do fator de separação adimensional (<i>RL</i>) obtidos dos dados de equilíbrio na adsorção dos HPAs pelos materiais mesoporosos.....	228
TABELA 4.29 – Valores das medidas de transporte de vapor de água e permeação obtidos para as membranas poliméricas de PSf pura, PSf-Ac e das MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH ₂ (CCA).....	236
TABELA 4.30 – Valores das medidas de transporte de vapor de água e permeação obtidos para a membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA)	238
TABELA 4.31 – Valores de sorção estática de água obtidos para as membranas poliméricas de PSf pura, PSf-Ac e das MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH ₂ (CCA).....	240
TABELA 4.32 – Valores de sorção estática de água obtidos para a membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA)...	242
TABELA 4.33 – Valores das taxas de permeação e retenção e percentagem de remoção da mistura dos HPAs pelas membranas poliméricas de PSf pura, PSf-Ac e das MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH ₂ (CCA).....	251
TABELA 4.34 – Valores das taxas de permeação e retenção e percentagem de remoção da mistura dos HPAs pela membrana polimérica de poli(éter sulfona) pura (PES) e pelas MMMs de poli(éter sulfona) com PABA-MCM-41 (CCA).....	262
TABELA A.1 – Resultados da quantidade e do rendimento de sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz variedade agulhinha obtida em diferentes concentrações da solução extratora de NaOH e tempos de reação	295
TABELA A.2 – Resultados da quantidade e do rendimento de sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz variedade cateto obtida em diferentes concentrações da solução extratora de NaOH e tempos de reação	296

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), os 16 HPAs prioritários em estudos ambientais de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA, 1993).....	2
FIGURA 1.2 – Esquema de mecanismo provável para a formação de HPAs através da pirólise (neste caso, mostrando a formação do benzo[a]pireno), extraído de COSTA (2013)	3
FIGURA 1.3 – Esquema simplificado da ativação enzimática do benzo[a]pireno em diol epóxidos, na formação de adutos de DNA, extraído de COSTA (2013)... ..	6
FIGURA 1.4 – Provável mecanismo de interação dos HPAs em uma das bases do DNA no organismo humano, extraído de COSTA (2013)	7
FIGURA 1.5 – Produção e área cultivada de arroz no mundo, extraído de FAO (2016)	11
FIGURA 1.6 – Produção de arroz na América Latina e no Caribe, extraído de FAO (2015)	12
FIGURA 1.7 – Exemplos de materiais micro, meso e macroporosos, mostrando domínios de tamanho de poros e distribuição de tamanho de poros, adaptado de SOLER-ILLIA et al. (2002).....	15
FIGURA 1.8 – Esquema representativo das estruturas dos materiais mesoporosos da família M41S: MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c), extraído de HOFFMANN et al. (2006).....	16
FIGURA 1.9 – Representação esquemática da estrutura do MCM-41 antes (a) e após a remoção do surfactante (b).....	17
FIGURA 1.10 – Representação geral dos tipos de surfactantes	18
FIGURA 1.11 – Representação esquemática dos mecanismos: rota LCT (a) e rota cooperativa (b), extraído de COSTA (2013).....	19
FIGURA 1.12 – Principais tipos de membranas poliméricas, adaptado de BAKER (2004).....	21
FIGURA 1.13 – Unidade repetitiva do grupo difenilsulfona	22
FIGURA 1.14 – Estrutura química da poli(sulfona) (PSf)	23
FIGURA 1.15 – Estrutura química da poli(éter sulfona) (PES)	23

FIGURA 1.16 – Estrutura química da poli(éter éter cetona) (PEEK)	24
FIGURA 3.1 – Cascas de arroz variedades agulhinha (a) e cateto (b).....	30
FIGURA 3.2 – CCA das cascas de arroz variedades agulhinha (a) e cateto (b) obtidas por 2 h de calcinação a 700 °C e tratada com HCl	32
FIGURA 3.3 – Esquema montado para extração da sílica amorfa das CCA (a) e solução de silicato de sódio extraída (b)	34
FIGURA 3.4 – Sílica gel extraídas das CCA a partir das cascas de arroz variedades agulhinha (a) e cateto (b).....	35
FIGURA 3.5 – Reator utilizado nas sínteses dos materiais mesoporosos.....	38
FIGURA 3.6 – Preparação do gel de síntese do material mesoporoso MCM-41 (TEOS)	39
FIGURA 3.7 – Esquema experimental montado na modificação do PABA.....	41
FIGURA 3.8 – Obtenção do PABA modificado com TEPIC (PABA–Si)	41
FIGURA 3.9 – Material mesoporoso sintetizado MCM–41 (CCA)	42
FIGURA 3.10 – Procedimento de síntese e estrutura proposta para o MCM–41 (TEOS) ou MCM–41 (CCA)	43
FIGURA 3.11 – Procedimento de síntese e estrutura proposta para o PABA–MCM–41 (CCA)	43
FIGURA 3.12 – Procedimento de síntese e estrutura proposta para o MCM–41–NH ₂ (CCA).....	44
FIGURA 3.13 – Solução preparado do poli(sulfona) em clorofórmio após 12 h de agitação	46
FIGURA 3.14 – Separação das fases aquosa e orgânica formadas na modificação do poli(sulfona) com cloreto de acrilóila	47
FIGURA 3.15 – Esquema simplificado da modificação do poli(sulfona) (PSf) com cloreto de acrilóila	47
FIGURA 3.16 – Membranas poliméricas preparadas de PSf 20% (m/v) (a), PSf–Ac 20% (m/v) (b) e PSf–Ac 20% (m/v)/MCM–41–NH ₂ (CCA) 10% (m/m) (c).....	49
FIGURA 3.17 – Esquema do procedimento realizado para obtenção das membranas poliméricas de matriz mista de PSf–Ac/MCM–41–NH ₂ (CCA)....	49

FIGURA 3.18 – Poli(éter éter cetona) (PEEK) utilizado para a preparação das membranas polimérica de PEEK, S-PEEK e S-PEEK/PABA-MCM-41 (CCA)	51
FIGURA 3.19 – Procedimento realizado para a sulfonação do poli(éter éter cetona) (PEEK) (a) e poli(éter éter cetona) sulfonado (S-PEEK) obtido (b).....	51
FIGURA 3.20 – Esquema simplificado da sulfonação do poli(éter éter cetona)	52
FIGURA 3.21 – Membranas poliméricas preparadas de S-PEEK 20% (m/v) (a) e S-PEEK 20% (m/v)/PABA-MCM-41 10% (m/m) (b)	52
FIGURA 3.22 – Esquema do possível processo de reação entre o S-PEEK e o PABA-MCM-41 (CCA) para obtenção das membranas poliméricas de matriz mista de S-PEEK/PABA-MCM-41 (CCA).....	53
FIGURA 3.23 – Membranas poliméricas preparadas de PES 20% (m/v) (a) e PES 20% (m/v)/PABA-MCM-41 (CCA) 10% (m/m) (b).....	54
FIGURA 3.24 – Esquema do procedimento realizado para obtenção das membranas poliméricas de matriz mista de PES/PABA-MCM-41 (CCA).....	55
FIGURA 3.25 – Copo de Payne: Espaço interno para colocação do líquido (1), anéis de vedação de borracha (2), membrana polimérica (3), anel de alumínio (4) e tampa do copo de Payne (5)	60
FIGURA 3.26 – Copo de Payne contendo a membrana polimérica selada	61
FIGURA 3.27 – Configuração experimental da cela de permeação utilizada: Membrana polimérica (1), solução da mistura dos HPAs do lado de alimentação (2), solução da mistura dos HPAs do lado permeado (3) e barras de agitação magnética (4).....	63
FIGURA 4.1 – Espectros FTIR das cascas de arroz variedades agulhinha <i>in natura</i> (a), agulhinha tratada com ácido clorídrico (b), cateto <i>in natura</i> (c) e cateto tratada com ácido clorídrico (d).....	70
FIGURA 4.2 – Espectros FTIR das cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da casca de arroz variedade agulhinha por 1 h em diferentes temperaturas de queima: A1-500 (a), A1-600 (b), A1-700 (c) e A1-800 (d)	72

FIGURA 4.3 – Espectros FTIR das cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da casca de arroz variedade agulhinha por 2 h em diferentes temperaturas de queima: A2-500 (a), A2-600 (b), A2-700 (c) e A2-800 (d)	73
FIGURA 4.4 – Espectros FTIR das cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da casca de arroz variedade agulhinha por 4 h em diferentes temperaturas de queima: A4-500 (a), A4-600 (b), A4-700 (c) e A4-800 (d)	74
FIGURA 4.5 – Espectros FTIR das cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da casca de arroz variedade cateto por 1 h em diferentes temperaturas de queima: C1-500 (a), C1-600 (b), C1-700 (c) e C1-800 (d).....	75
FIGURA 4.6 – Espectros FTIR das cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da casca de arroz variedade cateto por 2 h em diferentes temperaturas de queima: C2-500 (a), C2-600 (b), C2-700 (c) e C2-800 (d).....	76
FIGURA 4.7 – Espectros FTIR das cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da casca de arroz variedade cateto por 4 h em diferentes temperaturas de queima: C4-500 (a), C4-600 (b), C4-700 (c) e C4-800 (d).....	77
FIGURA 4.8 – Espectro FTIR da sílica comercial com pureza de 99,8%	78
FIGURA 4.9 – Difratoformas de raios-X das cascas de arroz variedades agulhinha <i>in natura</i> (a), agulhinha tratada com ácido clorídrico (b), cateto <i>in natura</i> (c) e cateto tratada com ácido clorídrico (d).....	85
FIGURA 4.10 – Difratoformas de raios-X das cinzas das cascas de arroz obtidas das cascas de arroz variedade agulhinha em diferentes tempos e temperaturas de calcinação: A1-500 (a), A2-500 (b), A4-500 (c), A1-600 (d), A2-600 (e), A4-600 (f), A1-700 (g), A2-700 (h), A4-700 (i), A1-800 (j), A2-800 (k) e A4-800 (l)	87
FIGURA 4.11 – Difratoformas de raios-X das cinzas das cascas de arroz obtidas das cascas de arroz variedade cateto em diferentes tempos e temperaturas de calcinação: C1-500 (a), C2-500 (b), C4-500 (c), C1-600 (d), C2-600 (e), C4-600 (f), C1-700 (g), C2-700 (h), C4-700 (i), C1-800 (j), C2-800 (k) e C4-800 (l)	88
FIGURA 4.12 – Difratoforma de raios-X da sílica comercial com pureza de 99,8%	89

FIGURA 4.13 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para a cinza de casca de arroz obtida por calcinação a 700 °C por 2 h a partir das cascas de arroz variedades agulhinha (A2-700) (a) e cateto (C2-700) (b).....	90
FIGURA 4.14 – Curvas TGA e DTGA obtidas para a casca de arroz variedade agulhinha <i>in natura</i> e tratado	92
FIGURA 4.15 – Curvas TGA e DTGA obtidas para a casca de arroz variedade cateto <i>in natura</i> e tratado.....	94
FIGURA 4.16 – Microscopia eletrônica de varredura obtidas das cascas de arroz variedades agulhinha <i>in natura</i> (a), agulhinha tratada com ácido clorídrico (b), cateto <i>in natura</i> (c) e cateto tratada com ácido clorídrico (d).....	96
FIGURA 4.17 – Microscopia eletrônica de varredura obtidas das cinzas das cascas de arroz (CCA) variedades agulhinha (epiderme externa) (a), agulhinha (epiderme interna) (b), cateto (epiderme externa) (c) e cateto (epiderme interna) (d)	97
FIGURA 4.18 – Quantidade e rendimento de sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz (CCA) variedade agulhinha obtida em diferentes concentrações da solução extratora e tempos de reação	99
FIGURA 4.19 – Quantidade e rendimento de sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz variedade cateto obtida em diferentes concentrações da solução extratora e tempos de reação.....	100
FIGURA 4.20 – Espectros FTIR dos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS) com o surfactante CTABr (a), MCM-41 (TEOS) (b) e MCM-41 (CCA) após a remoção do surfactante CTABr (c).....	105
FIGURA 4.21 – Espectros FTIR do PABA (a), PABA-Si e do material mesoporoso PABA-MCM-41 (CCA) (c)	107
FIGURA 4.22 – Espectros FTIR dos materiais mesoporosos MCM-41 (CCA) (a) e MCM-41-NH ₂ (CCA) (b).....	110
FIGURA 4.23 – Difratoograma de raios-X dos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS) (a), MCM-41 (CCA) (b), MCM-41-NH ₂ (CCA) (c) e PABA-MCM-41 (CCA) (d)	111
FIGURA 4.24 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição do tamanho de poros para o material mesoporoso MCM-41 (TEOS).....	112

FIGURA 4.25 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição do tamanho de poros para o material mesoporoso MCM-41 (CCA).....	113
FIGURA 4.26 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição do tamanho de poros para o material mesoporoso PABA-MCM-41 (CCA).....	113
FIGURA 4.27 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição do tamanho de poros para o material mesoporoso MCM-41-NH ₂ (CCA)	114
FIGURA 4.28 – Curvas de SAXS dos materiais mesoporosos sintetizados MCM-41 (TEOS) (a), MCM-41 (CCA) (b), PABA-MCM-41 (CCA) (c) e MCM-41-NH ₂ (CCA) (d)	117
FIGURA 4.29 – Curvas TGA (a) e DTGA (b) obtidas para o material mesoporoso MCM-41 (TEOS) após a remoção do surfactante CTABr	119
FIGURA 4.30 – Curvas TGA (a) e DTGA (b) obtidas para o material mesoporoso MCM-41 (CCA) após a remoção do surfactante CTABr.....	120
FIGURA 4.31 – Curvas TGA (a) e DTGA (b) obtidas para o material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) após a remoção do surfactante CTABr	121
FIGURA 4.32 – Curvas TGA (a) e DTGA (b) obtidas para o material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH ₂ (CCA)	122
FIGURA 4.33 – Microscopia eletrônica de varredura obtidas dos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS) (a), MCM-41 (CCA) (b), PABA-MCM-41 (CCA) (c) e MCM-41-NH ₂ (CCA) (d) sintetizados.....	124
FIGURA 4.34 – Espectros FTIR ATR das membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a) e de PSf-Ac 20% (m/v) (b).....	126
FIGURA 4.35 – Espectros FTIR ATR das MMMs de PSf-Ac 20% (m/v) com 1,0% (a), 2,5% (b), 5,0% (c), 7,5% (d) e 10% (m/m) (e) de MCM-41-NH ₂ (CCA)	128
FIGURA 4.36 – Espectros FTIR ATR do polímero PEEK (a) e da membrana polimérica de S-PEEK 20% (m/v) (b).....	129
FIGURA 4.37 – Espectros FTIR ATR das membranas poliméricas de S-PEEK 20% (m/v) (a) e das MMMs de S-PEEK 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA-MCM-41 (CCA)	131

FIGURA 4.38 – Espectros FTIR ATR das membranas poliméricas de PES pura 20% (m/v) (a) e das MMMs de PES 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA–MCM–41 (CCA)	134
FIGURA 4.39 – Difratoograma de raios-X das membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf–Ac 20% (m/v) (b), do material mesoporoso MCM–41–NH ₂ (CCA) (c), das MMMs de PSf–Ac 20% (m/v) com 1,0% (d), 2,5% (e), 5,0% (f), 7,5% (g) e 10,0% (m/m) (h) de MCM–41–NH ₂ (CCA)....	143
FIGURA 4.40 – Difratoograma de raios-X do polímero PEEK (a) e da membrana S–PEEK 20% (m/v) (b).....	144
FIGURA 4.41 – Difratoograma de raios-X da membrana polimérica de S–PEEK 20% (m/v) (a) e das MMMs de S–PEEK 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA–MCM–41 (CCA).....	145
FIGURA 4.42 – Difratoograma de raios-X da membrana polimérica de PES pura 20% (m/v) (a) e das MMMs de PES 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA–MCM–41 (CCA).....	146
FIGURA 4.43 – Curvas de SAXS das membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf–Ac 20% (m/v) (b) e das MMMs de PSf–Ac 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de MCM–41–NH ₂ (CCA)	147
FIGURA 4.44 – Curvas de SAXS da membrana polimérica de PES pura 20% (m/v) (a) e das MMMs de PES 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA–MCM–41 (CCA)	149
FIGURA 4.45 – Curvas TGA obtidas para as membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf–Ac 20% (m/v) (b) e das MMMs de PSf–Ac 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de MCM–41–NH ₂ (CCA).....	151
FIGURA 4.46 – Curvas DTGA obtidas para as membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf–Ac 20% (m/v) (b) e das MMMs de PSf–Ac 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de MCM–41–NH ₂ (CCA).....	152
FIGURA 4.47 – Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento das membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf–Ac 20% (m/v) (b) e das MMMs de PSf–Ac 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de MCM–41–NH ₂ (CCA).....	155

FIGURA 4.48 – Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento do polímero PEEK (a) e das membranas poliméricas de S-PEEK 20% (m/v) (b) e das MMMs de S-PEEK 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de PABA-MCM-41 (CCA).....	158
FIGURA 4.49 – Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento do polímero PEEK (a) e das membranas poliméricas de S-PEEK 20% (m/v) (b) e das MMMs de S-PEEK 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de PABA-MCM-41 (CCA).....	159
FIGURA 4.50 – Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento da membrana polimérica de PES pura 20% (m/v) (a) e das MMMs de PES 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA-MCM-41 (CCA).....	161
FIGURA 4.51 – Microscopia eletrônica de varredura obtidas das seções transversais das membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf-Ac 20% (m/v) (b) e das MMMs de PSf-Ac 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de MCM-41-NH ₂ (CCA).....	163
FIGURA 4.52 – Imagens de EDS das análises de MEV-EDS obtidas das seções transversais das membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf-Ac 20% (m/v) (b) e das MMMs de PSf-Ac 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de MCM-41-NH ₂ (CCA).....	166
FIGURA 4.53 – Microscopia eletrônica de varredura obtidas das seções transversais da membrana polimérica de PES pura 20% (m/v) (a) e das MMMs de PES 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de MCM-41-NH ₂ (CCA).....	168
FIGURA 4.54 – Imagens de EDS das análises de MEV-EDS obtidas das seções transversais da membrana polimérica de PES pura 20% (m/v) (a) e das MMMs de PES 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA-MCM-41 (CCA).....	170
FIGURA 4.55 – Cromatogramas da solução individual dos HPAs naftaleno (Naf) (a), benzo[b]fluoranteno (B[b]F) (b), benzo[k]fluoranteno (B[k]F) (c) e benzo[a]pireno (B[a]P) (d).....	172
FIGURA 4.56 – Cromatogramas da mistura dos HPAs naftaleno (Naf) (a), benzo[b]fluoranteno (B[b]F) (b), benzo[k]fluoranteno (B[k]F) (c) e benzo[a]pireno (B[a]P) (d).....	173

FIGURA 4.57 – Curvas de calibração obtidas para os HPAs naftaleno (Naf) (a), benzo[a]pireno (B[a]P) (b), benzo[b]fluoranteno (B[b]F) (c) e benzo[k]fluoranteno (B[k]F) (d)	174
FIGURA 4.58 – Efeito da concentração inicial da solução individual na adsorção dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (TEOS). Condições: 50 mg do MCM-41 (TEOS), 5 mL de solução de cada HPA (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm ...	175
FIGURA 4.59 – Efeito da concentração inicial da solução individual na adsorção dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41 (CCA), 5 mL de solução de cada HPA (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm	176
FIGURA 4.60 – Efeito da concentração inicial da solução individual na adsorção dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo PABA-MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do PABA-MCM-41 (CCA), 5 mL de solução de cada HPA (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.....	177
FIGURA 4.61 – Efeito da concentração inicial da solução individual na adsorção dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41-NH ₂ (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41-NH ₂ (CCA), 5 mL de solução de cada HPA (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm	178
FIGURA 4.62 – Efeito da concentração inicial na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (TEOS). Condições: 50 mg do MCM-41 (TEOS), 5 mL de solução dos HPAs (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm	179
FIGURA 4.63 – Efeito da concentração inicial na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm	180
FIGURA 4.64 – Efeito da concentração inicial na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo PABA-MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do PABA-MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.....	181

FIGURA 4.65 – Efeito da concentração inicial na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41-NH ₂ (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41-NH ₂ (CCA), 5 mL de solução dos HPAs (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm	182
FIGURA 4.66 – Efeito do pH na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (TEOS). Condições: 50 mg do MCM-41 (TEOS), 5 mL de solução dos HPAs (200 µg L ⁻¹), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm	184
FIGURA 4.67 – Efeito do pH na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs (200 µg L ⁻¹), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm	186
FIGURA 4.68 – Efeito do pH na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo PABA-MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do PABA-MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs (200 µg L ⁻¹), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm	187
FIGURA 4.69 – Efeito do pH na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41-NH ₂ (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41-NH ₂ (CCA), 5 mL de solução dos HPAs (200 µg L ⁻¹), tempo de contato de 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.....	188
FIGURA 4.70 – Efeito da quantidade do MCM-41 (TEOS) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 5 mL de solução dos HPAs (200 µg L ⁻¹ , pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.....	190
FIGURA 4.71 – Efeito da quantidade do MCM-41 (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 5 mL de solução dos HPAs (200 µg L ⁻¹ , pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.....	191
FIGURA 4.72 – Efeito da quantidade do PABA-MCM-41 (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 5 mL de solução dos HPAs (200 µg L ⁻¹ , pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm	192
FIGURA 4.73 – Efeito da quantidade do MCM-41-NH ₂ (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 5 mL de	

solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm 193

FIGURA 4.74 – Efeito do tempo de contato na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (TEOS). Condições: 50 mg do MCM-41 (TEOS), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm 194

FIGURA 4.75 – Efeito do tempo de contato na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm 195

FIGURA 4.76 – Efeito do tempo de contato na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo PABA-MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do PABA-MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm 197

FIGURA 4.77 – Efeito do tempo de contato na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41-NH₂ (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41-NH₂ (CCA), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm 199

FIGURA 4.78 – Efeito da temperatura na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (TEOS). Condições: 50 mg do MCM-41 (TEOS), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm 202

FIGURA 4.79 – Efeito da temperatura na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm 204

FIGURA 4.80 – Efeito da temperatura na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo PABA-MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do PABA-MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm 205

FIGURA 4.81 – Efeito da temperatura na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41-NH₂ (CCA). Condições: 50

mg do MCM-41-NH ₂ (CCA), 5 mL de solução dos HPAs (200 µg L ⁻¹ , pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm.....	207
FIGURA 4.82 – Correlação dos dados cinéticos obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção da mistura dos HPAs pelo MCM-41 (TEOS) (a), MCM-41 (CCA) (b), PABA-MCM-41 (CCA) (c) e MCM-41-NH ₂ (CCA) (d).....	209
FIGURA 4.83 – Gráfico de Arrhenius para adsorção da mistura dos HPAs pelos materiais mesoporosos em diferentes temperaturas de adsorção.....	217
FIGURA 4.84 – Correlação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir na adsorção da solução individual dos HPAs Naftaleno (a), Benzo[b]fluoranteno (b), Benzo[k]fluoranteno (c) e Benzo[a]pireno (d) pelos materiais mesoporosos..	222
.....	
FIGURA 4.85 – Correlação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir na adsorção da mistura dos HPAs Naftaleno (a), Benzo[b]fluoranteno (b), Benzo[k]fluoranteno (c) e Benzo[a]pireno (d) pelos materiais mesoporosos	226
.....	
FIGURA 4.86 – Ciclos de adsorção do MCM-41 (TEOS) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 50 mg do material adsorvente, 5 mL de solução dos HPAs (200 µg L ⁻¹ , pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm	229
FIGURA 4.87 – Ciclos de adsorção do MCM-41 (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 50 mg do material adsorvente, 5 mL de solução dos HPAs (200 µg L ⁻¹ , pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm	230
FIGURA 4.88 – Ciclos de adsorção do PABA-MCM-41 (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 50 mg do material adsorvente, 5 mL de solução dos HPAs (200 µg L ⁻¹ , pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm	232
FIGURA 4.89 – Ciclos de adsorção do MCM-41-NH ₂ (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 50 mg do material adsorvente, 5 mL de solução dos HPAs (200 µg L ⁻¹ , pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm	233

FIGURA 4.90 – Variação temporal da massa obtida para as membranas de PSf pura, PSf–Ac e das MMMs de PSf–Ac com MCM–41–NH ₂ (CCA).....	235
FIGURA 4.91 – Correlação entre as medidas de permeação e transição vítrea (T _g) obtidas para a membrana polimérica de PSf–Ac e das MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH ₂ (CCA).....	236
FIGURA 4.92 – Variação temporal da massa obtida para a membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA).....	237
FIGURA 4.93 – Correlação entre as medidas de permeação e transição vítrea (T _g) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA).....	239
FIGURA 4.94 – Correlação entre as medidas de sorção estática de água e transição vítrea (T _g) obtidas para a membrana polimérica de PSf–Ac pura e das MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH ₂ (CCA).....	241
FIGURA 4.95 – Correlação entre as medidas de sorção estática de água e transição vítrea (T _g) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA).....	242
FIGURA 4.96 – Concentração da solução dos HPAs B[b]F (a), B[k]F(b) e B[a]P(c) do lado da solução de alimentação para MMMs de PSf com o MCM–41–NH ₂ (CCA). Condições: Concentração inicial = 200 µg L ⁻¹ ; pH =5,6; temperatura = 25 °C; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm.....	244
FIGURA 4.97 – Concentração da solução dos HPAs B[b]F (a), B[k]F(b) e B[a]P(c) do lado permeado para as membranas poliméricas puras de PSf e PSf–Ac. Condições: Concentração inicial = 200 µg L ⁻¹ ; pH =5,6; temperatura = 25 °C; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm.....	245
FIGURA 4.98 – Concentração da solução dos HPAs B[b]F (a), B[k]F(b) e B[a]P(c) do lado permeado para as MMMs de PSf com o MCM–41–NH ₂ (CCA). Condições: Concentração inicial = 200 µg L ⁻¹ ; pH =5,6; temperatura = 25 °C; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm.....	246
FIGURA 4.99 – Concentração adsorvida dos HPAs B[b]F (a), B[k]F(b) e B[a]P(c) pelas membranas polimérica puras de PSf e PSf–Ac e pelas as MMMs de PSf com o MCM–41–NH ₂ (CCA). Condições: Concentração inicial = 200 µg L ⁻¹ ; pH =5,6; temperatura = 25 °C; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm.....	248

FIGURA 4.100 – Correlação entre a taxa de permeação (<i>TP</i>) da mistura dos HPAs e a transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PSf–Ac e das MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH ₂ (CCA)	253
FIGURA 4.101 – Correlação entre a taxa de retenção (<i>TP</i>) da mistura dos HPAs e a transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PSf–Ac e das MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH ₂ (CCA).....	254
FIGURA 4.102 – Correlação entre a percentagem de remoção da mistura dos HPAs e a transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PSf–Ac e das MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH ₂ (CCA)	255
FIGURA 4.103 – Concentração da solução dos HPAs B[b]F (a), B[k]F (b) e B[a]P (c) do lado da solução de alimentação para as MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA). Condições: Concentração inicial = 200 µg L ⁻¹ ; pH = 5,6; temperatura = 25 °C; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm	257
FIGURA 4.104 – Concentração da solução dos HPAs B[b]F (a), B[k]F (b) e B[a]P (c) do lado permeado para as MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA). Condições: Concentração inicial = 200 µg L ⁻¹ ; pH = 5,6; temperatura = 25 °C; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm	258
FIGURA 4.105 – Concentração adsorvida dos HPAs B[b]F (a), B[k]F (b) e B[a]P (c) pelas MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA). Condições: Concentração inicial = 200 µg L ⁻¹ ; pH = 5,6; temperatura = 25 °C; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm	259
FIGURA 4.106 – Correlação entre a taxa de permeação (<i>TP</i>) da mistura dos HPAs e a transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e para as MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA).....	263
FIGURA 4.107 – Correlação entre a taxa de permeação (<i>TP</i>) da mistura dos HPAs e o transporte de vapor de água (WVT) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e para as MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA)	264
FIGURA 4.108 – Correlação entre a taxa de retenção (<i>TR</i>) da mistura dos HPAs e a transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e para as MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA).....	235
FIGURA 4.109 – Correlação entre a taxa de retenção (<i>TR</i>) da mistura dos HPAs e o transporte de vapor de água (WVT) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e para as MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA).....	266

FIGURA 4.110 – Correlação entre a percentagem de remoção da mistura dos HPAs e a transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e para as MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA)..... 267

FIGURA 4.111 – Correlação entre a percentagem de remoção da mistura dos HPAs e o transporte de vapor de água (WVT) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e para as MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA) 269

DIAGRAMAS

DIAGRAMA 3.1 – Obtenção da solução de silicato de sódio a partir das cinzas de cascas de arroz (CCA)	34
DIAGRAMA 3.2 – Precipitação de sílica gel a partir da solução de silicato de sódio obtida das cinzas de cascas de arroz (CCA)	36

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS MESOPOROSOS BASEADOS EM SÍLICA ORIUNDA DE BIOMASSA PARA UTILIZAÇÃO COMO SISTEMA REMEDIADOR DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de materiais mesoporosos a partir da utilização da sílica amorfa extraída das cinzas das cascas de arroz (CCA), bem como a preparação de membranas de matriz mista (MMM) utilizando os materiais mesoporosos como materiais de preenchimento para serem utilizados na remediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os materiais mesoporosos foram sintetizados pelo método hidrotérmico e as MMMs por *casting*. Foi possível observar que o tratamento ácido não alterou estrutura molecular das CA, bem como houve um aumento da percentagem de SiO₂ e da estabilidade térmica. As CCA apresentaram uma natureza de sílica amorfa, com características de um pó fino e de cor branca, com isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1 e valores altos de área superficial. O método hidrotérmico foi eficiente na síntese dos materiais mesoporosos, os quais apresentaram curvas de TGA e bandas características da formação do quadro de sílica amorfa condensada, típicas de materiais mesoporosos da família *M41S*, com alta área superficial. O método *casting* foi eficiente para a preparação das MMMs, as quais apresentaram uma boa dispersão das mesopartículas incorporadas, ordenamento a baixo ângulo e um pequeno aumento nos valores da T_g das MMMs com a incorporação do MCM-41-NH₂ (CCA). Os ensaios de adsorção mostraram que houve um aumento da quantidade adsorvida (q_e) com o aumento da concentração inicial dos HPAs, da quantidade do adsorvente, do tempo de contato e da temperatura, porém, a variação pH não foi significativa. A cinética de adsorção foi relativamente rápida e seguiu o modelo não-linear de pseudo-segunda ordem e as isotermas obtidos foram mais adequadas ao modelo teórico de Langmuir. Os valores de q_e encontrados para a mistura dos HPAs Naf, B[b]F, B[k]F e B[a]P obedeceram a mesma ordem crescente, para todos os materiais adsorventes testados: Naf < B[a]P < B[k]F < B[b]F, devido efeito hidrofóbico. As propriedades de transporte foram mais influenciadas a partir da incorporação do MCM-41-NH₂ (CCA) no PSf-Ac do que a adição do PABA-MCM-41 (CCA) no PES, pois os melhores resultados de taxa de permeação, taxa de retenção e percentagem de remoção foram obtidos para as MMMs à base de PSf, no entanto as membranas puras de PSf e PES apresentaram resultados parecidos.

Palavras-chave: Biomassa, materiais mesoporosos, membranas poliméricas, remediação ambiental, propriedades de transporte, HPAs.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF SILICA-BASED MESOPOROUS MATERIALS FROM BIOMASS FOR USE AS REMEDIATION SYSTEM OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

This work describes the synthesis and characterization of mesoporous materials from the use of amorphous silica extracted from rice husk ashes (RHAs), as well as the preparation of mixed matrix membranes (MMMs) using the mesoporous materials as filler materials to be used in the remediation of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The mesoporous materials were synthesized by the hydrothermal method and the MMMs by casting. It was possible to observe that the acid treatment did not alter the molecular structure of the RHAs, as well as there was an increase in the percentage of SiO₂ in the thermal stability. The RHAs presented an amorphous silica nature, with the characteristics of a fine powder of white color, with type IV isotherms and H1 type hysteresis, and high surface area values. The hydrothermal method was efficient in the synthesis of the mesoporous materials, which presented TGA curves and characteristic bands of the formation of the amorphous condensed silica framework, typical of mesoporous materials of the M41S family, with high surface area. The casting method was efficient for the preparation of the MMMs, which showed a good dispersion of the mesoparticles incorporated, small-angle ordering and a small increase in the T_g values of the MMMs with the incorporation of the MCM-41-NH₂ (CCA). The adsorption tests showed that there was an increase in the adsorbed amount (q_e) with the increase of the initial concentration of the HPAs, adsorbent amount, contact time, and temperature, however pH variation was not significant. The adsorption kinetics was relatively fast and followed the non-linear pseudo-second order model, and the isotherms obtained were more adequate to the theoretical Langmuir model. The values of q_e found for the mixture of HPAs Naf, B[b]F, B[k]F, and B[a]P were in the same order of magnitude for all adsorbent materials tested: Naf < B[a]P < B[k]F < B[b]F due to the hydrophobic effect. The transport properties were more influenced by the incorporation of the MCM-41-NH₂ (RHA) into PSf-Ac than the addition of the PABA-MCM-41 (RHA) in PES, as the best results of the rate of permeation, rate of retention, and percentage of removal were obtained for the MMMs based on PSf, however the pure PSf and PES membranes presented similar results.

Keywords: Biomass, mesoporous materials, polymer membranes, environmental remediation, transport properties, PAHs.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
1.1 – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPAs.....	1
1.1.1 – Características gerais.....	1
1.1.2 – Aspectos Toxicológicos dos HPAs.....	3
1.1.3 – Processos de remediação dos HPAs	7
1.2 – Resíduos agroindustriais	9
1.2.1 – Produção de arroz no Brasil	9
1.3 – Materiais porosos	14
1.3.1 – Mecanismos de formação dos materiais mesoporosos	16
1.4 – Membranas poliméricas	19
1.4.1 – Poli(sulfonas)	21
1.4.2 – Poli(éter éter cetona) (PEEK)	23
1.4.3 – Membrana de matriz mista (MMM)	24
2 – OBJETIVOS	27
2.1 – Gerais	27
2.2 – Específicos	27
3 – METODOLOGIA	29
3.1 – Reagentes	29
3.2 – Coleta e pré-tratamento das cascas de arroz (CA).....	30
3.3 – Tratamento térmico realizado para obtenção da cinza de casca de arroz (CCA).....	31
3.4 – Tratamento ácido da cinza de casca de arroz (CCA).....	31

3.5 – Extração de sílica amorfa a partir das cinzas de cascas de arroz (CCA)	32
3.6 – Quantificação do conteúdo de sílica amorfa extraída das cinzas de cascas de arroz (CCA).....	35
3.7 – Planejamento fatorial e análises estatísticas	36
3.8 – Síntese dos materiais mesoporosos	37
3.8.1 – Síntese do material mesoporoso MCM-41 (TEOS) a partir da utilização do tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de sílica	38
3.8.2 – Síntese do material mesoporoso MCM-41 (CCA) a partir da utilização da sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz (CCA) da variedade agulhinha como fonte alternativa de sílica	39
3.8.3 – Síntese do material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) a partir da utilização da sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz (CCA) da variedade agulhinha como fonte alternativa de sílica .	40
3.8.3.1 – Modificação do ácido 4-aminobenzóico (PABA)	40
3.8.3.2 – Síntese do material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA)	41
3.8.4 – Remoção do surfactante (CTABr) dos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS), MCM-41 (CCA) e PABA-MCM-41 (CCA).....	42
3.8.5 – Síntese do material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH ₂ (CCA).....	44
3.9 – Preparação das membranas poliméricas	45
3.9.1 – Membranas poliméricas preparadas de PSf, PSf-Ac e de matriz mista de PSf-Ac/MCM-41-NH ₂ (CCA).....	45
3.9.1.1 – Síntese do polímero PSf-Acrilato.....	45

3.9.1.2 – Preparação das membranas poliméricas de PSf, PSf–Ac e de PSf–Ac/MCM–41–NH ₂	47
3.9.2 – Preparação das membranas poliméricas de PEEK, S–PEEK e de matriz mista S–PEEK/PABA–MCM–41 (CCA).....	50
3.9.2.1 – Sulfonação do PEEK.....	50
3.9.2.2 – Preparação das membranas poliméricas de S–PEEK e de S–PEEK/PABA–MCM–41 (CCA).....	52
3.9.3 – Preparação das membranas poliméricas de PES e de matriz mista PES/PABA–MCM–41 (CCA).....	54
3.10 – Experimentos de Adsorção em Batelada	55
3.10.1 – Preparação das soluções estoque dos HPAs Naf, B[a]P, B[b]F e B[k]F	56
3.10.2 – Efeito da concentração inicial dos HPAs.....	57
3.10.3 – Efeito da adsorção individual em comparação com a mistura dos HPAs	57
3.10.4 – Efeito do pH da solução.....	57
3.10.5 – Efeito da quantidade do adsorvente	57
3.10.6 – Efeito do tempo de contato	58
3.10.7 – Efeito da temperatura de adsorção	58
3.10.8 – Estudo cinético e isotermas de adsorção.....	58
3.10.9 – Reutilização dos materiais mesoporosos adsorventes	58
3.10.10 – Determinação e Quantificação dos HPAs.....	59
3.11 – Ensaio de transporte das membranas poliméricas.....	59
3.11.1 – Transporte de vapor de água (<i>WVT</i>)	59

3.11.2 – Sorção estática de água	62
3.11.3 – Permeação dos HPAs	62
3.12 – Caracterizações das cascas de arroz (CA), das cinzas de cascas de arroz (CCA), dos materiais mesoporosos e das membranas poliméricas	64
3.12.1 – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	64
3.12.2 – Difratometria de raios-X.....	65
3.12.3 – Imagem fotográfica digital.....	65
3.12.4 – Adsorção/dessorção física de nitrogênio	66
3.12.5 – Análise termogravimétrica (TGA).....	66
3.12.6 – Fluorescência de raios-X (FRX)	66
3.12.7 – Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	67
3.12.8 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	67
3.12.9 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1 – Cascas de arroz (CA) e cinzas das cascas de arroz (CCA).....	69
4.2 – Quantificação do conteúdo de sílica amorfa extraída das cinzas das cascas de arroz (CCA).....	97
4.3 – Análise estatística.....	101
4.3.1 – Análise de variância e teste de Tukey para comparação das médias	101
4.4 – Materiais mesoporosos sintetizados.....	104
4.5 – Membranas poliméricas preparadas.....	124
4.6 – Experimentos de Adsorção em Batelada	171

4.6.1 – Determinação e Quantificação dos HPAs.....	171
4.6.1.1 – Curva de calibração	171
4.6.2 – Efeito da concentração	174
4.6.2.1 – Efeito da adsorção individual em comparação com a mistura dos HPAs	174
4.6.3 – Efeito do pH da solução	183
4.6.4 – Efeito da quantidade do adsorvente	190
4.6.5 – Efeito do tempo de contato	193
4.6.6 – Efeito da temperatura de adsorção	201
4.6.7 – Cinética de adsorção	208
4.6.8 – Isotermas de adsorção	220
4.6.9 – Reutilização dos materiais mesoporosos	229
4.7 – Ensaio de transporte através membranas poliméricas.....	234
4.7.1 – Transporte de vapor de água (WVT)	234
4.7.2 – Sorção estática de água	239
4.7.3 – Permeação dos HPAs	243
5 – CONCLUSÕES.....	271
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	275
APÊNDICES	295

1 – INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As atividades industriais produzem uma determinada quantidade de resíduos não inerentes aos objetivos da produção em si. Tendo em vista que a redução da geração de resíduos, apesar de prioritária é tecnicamente limitada, o melhor caminho a ser seguido é o da reciclagem. Uma das maiores dificuldades para se empreender uma ação concreta de beneficiamento e destinação de resíduos, está na ausência de técnicas de processamento e beneficiamento compatíveis com as dimensões e características das localidades interessadas na solução destes problemas (DELLA et al., 2005). Assim, pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de lançar novos materiais de alto impacto tecnológico e para que isso aconteça deve-se procurar avançar em técnicas de reaproveitamento de materiais alternativos, como forma de atenuar os impactos ambientais causados pelos mesmos. Logo, a reciclagem de resíduos agrícolas e agroindustriais contribui para a preservação ambiental e para novos ganhos econômicos na cadeia produtiva (BEZERRA et al., 2011).

1.1 – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPAs

1.1.1 – Características gerais

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), ou poliarenos, são considerados poluentes orgânicos prioritários em estudos ambientais, sendo alguns desses contaminantes descritos como precursores de ações mutagênicas e tumorais em sistemas biológicos (IARC, 2010). HPAs são compostos aromáticos fusionados entre si, formados por dois ou mais anéis polinucleados constituídos por átomos de carbono e hidrogênio (FIGURA 1.1), organizados sob forma linear, angular ou agrupada (NETTO et al., 2000).

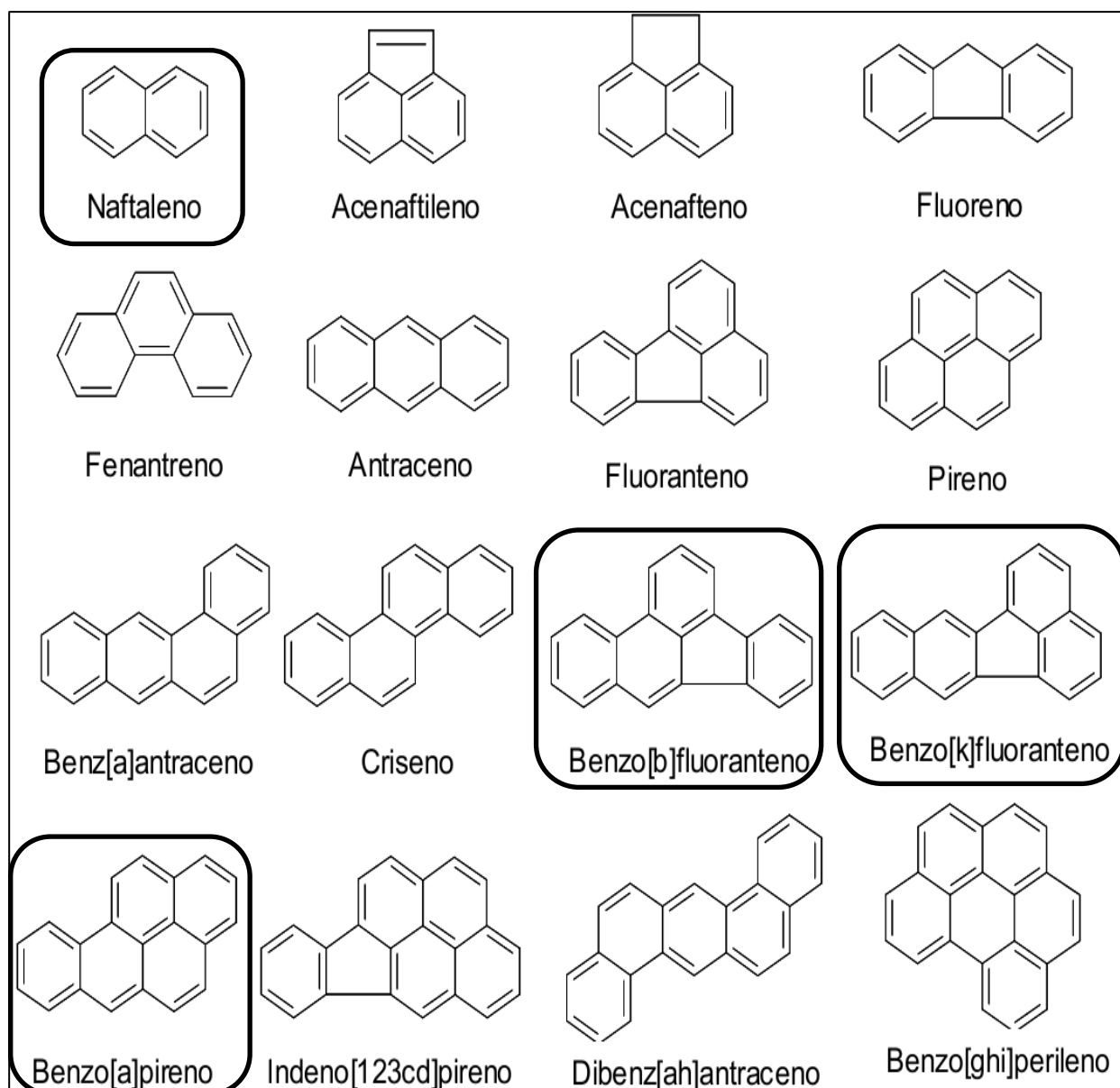


FIGURA 1.1 – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), os 16 HPAs prioritários em estudos ambientais de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA, 1993).

Os HPAs são oriundos de diversas fontes: biológicas, a partir da síntese por algumas espécies de organismos vivos; petrogênicas, que são aqueles que ocorrem naturalmente no petróleo e derivados; e pirogênicas, onde os compostos são formados a partir da combustão incompleta da matéria orgânica, origem essa influenciada principalmente por fatores como temperatura e pressão que direcionam o perfil constituinte de HPAs (PAGE et al., 1999). No entanto, as maiores emissões de HPAs provem de processos industriais ligados à

produção de aço e alumínio, da exaustão de incineradores de rejeitos e por resíduos sólidos industriais. Atividades petroquímicas como o processo e refino na produção de óleo diesel e petróleo também elevam os níveis de HPAs no ambiente (SISINNO et al., 2003; YUNKER et al., 2002).

A formação de HPAs a partir de fontes pirogênicas é muito complexa e variável. O mecanismo aceito para esta reação (FIGURA 1.2) consiste da re-polymerização de fragmentos de hidrocarbonetos resultantes da decomposição térmica das moléculas de combustível de cadeias carbônicas de maior extensão. Logo, após a ocorrência da combustão parcial e do craqueamento, fragmentos menores, os quais são predominantes no meio, podem se combinar para formar um radical livre de cadeia maior, o qual por sua vez pode adicionar outro fragmento menor para formar um anel de seis membros. Tais reações acontecem rapidamente quando um dos fragmentos originais é um radical livre.

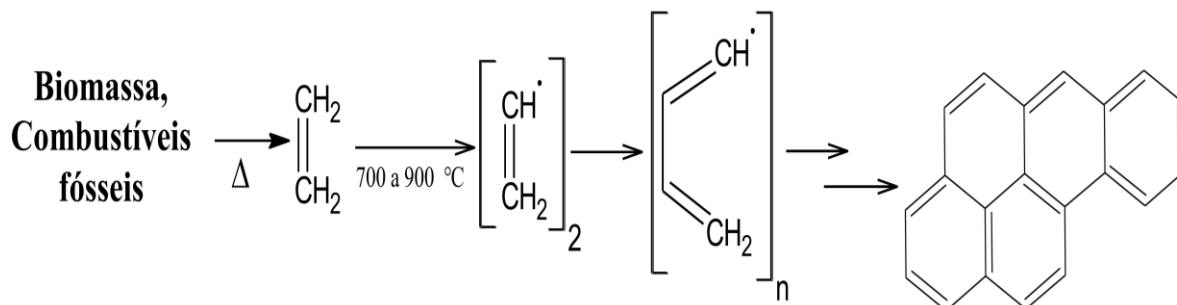


FIGURA 1.2 – Esquema de mecanismo provável para a formação de HPAs através da pirólise (neste caso, mostrando a formação do benzo[a]pireno), extraído de COSTA (2013).

1.1.2 – Aspectos Toxicológicos dos HPAs

A Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) mantêm uma lista de poluentes de interesse prioritário, elaborada a partir de critérios de frequência da ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana (DHHS,

1995), os quais são considerados particularmente importantes no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos persistentes.

O potencial mutagênico e carcinogênico dos HPAs está reportado na TABELA 1.1, os valores apresentados são baseados nos dados publicados pela Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC, 2010) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA, 1993). Assim, de acordo com a TABELA 1.1, é possível observar que as potencialidades mutagênicas e cancerígenas aparecem para os HPAs a partir de quatro ciclos aromáticos. Logo, a presença destes compostos no meio ambiente implica na exposição dos indivíduos, surgindo problemas nas dificuldades de avaliação dos riscos provindos da assimilação desses compostos no organismo humano.

TABELA 1.1 – Potencial de genotoxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade de alguns dos HPAs estudados

HPAs	Genotoxicidade	Carcinogenicidade	Mutagenicidade
Acenaftileno	N	N	-
Fluoreno	L	I	-
Fenantreno	L	I	+
Pireno	L	N	+
Benzo[a]antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Benzo[k]fluoranteno	I	S	+
Benzo[a]pireno	S	S	+
Indeno[1,2,3-cd]pireno	I	S	+
Dibenzo[a,]antraceno	S	S	+

Dados disponíveis para a comprovação do efeito: **S** = suficientes; **I** = insuficientes; **L** = limitados; **N** = não apresenta atividade; Mutagenicidade (teste de Ames): positivo (+); negativo (-).

No Brasil, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são legislados pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de N° 357 (CONAMA, 2005) e pela Portaria do Ministério da Saúde de N° 518 (BRASIL, 2011), assim, os valores máximos permitidos para as águas doces de

classe 1, as quais são destinadas ao abastecimento para o consumo humano, após tratamento simplificado, bem como à proteção das comunidades aquáticas estão apresentados na TABELA 1.2.

TABELA 1.2 – Padrões de qualidade de água: Classe 1 – águas doces.

Parâmetros orgânicos	Resolução CONAMA	Portaria MS
	Valor máximo permitido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
Benzo(a)antraceno	0,05	–
Benzo(a)pireno	0,05	0,7
Benzo(b)fluoranteno	0,05	–
Benzo(k)fluoranteno	0,05	–
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05	–

Os HPAs não são compostos químicos propriamente mutagênicos, o problema ocorre quando eles são absorvidos pelo organismo, assim eles sofrem transformações de oxidação enzimática (uma monooxigenase), ocasionadas pelo citocromo P-450, presente nos tecidos animais. Fisiologicamente o citocromo P-450 atua com a desintoxicação dos agentes tóxicos orgânicos (xenobióticos) ingeridos, convertendo-os em derivados hidrossolúveis, suscetíveis a serem eliminados pelo organismo (COSTA, 2013; VOLLHARDT e SCHORE, 2004). Logo, a enzima citocromo P-450 executa as reações de epoxidação nos HPAs, no caso específico do benzo[a]pireno, levando a formação de uma molécula de benzo[a]pireno-diol epóxido (oxa-ciclopropano), os quais são moléculas reativas, tanto quanto os epóxidos. Assim, essas moléculas se adsorvem, por mecanismos complexos, sobre o DNA, e produzem transformações no material genético que estão na base do processo de carcinogênese (AKCHA et al., 2000; COSTA, 2013; LOPES e ANDRADE, 1996), de acordo com a FIGURA 1.3.

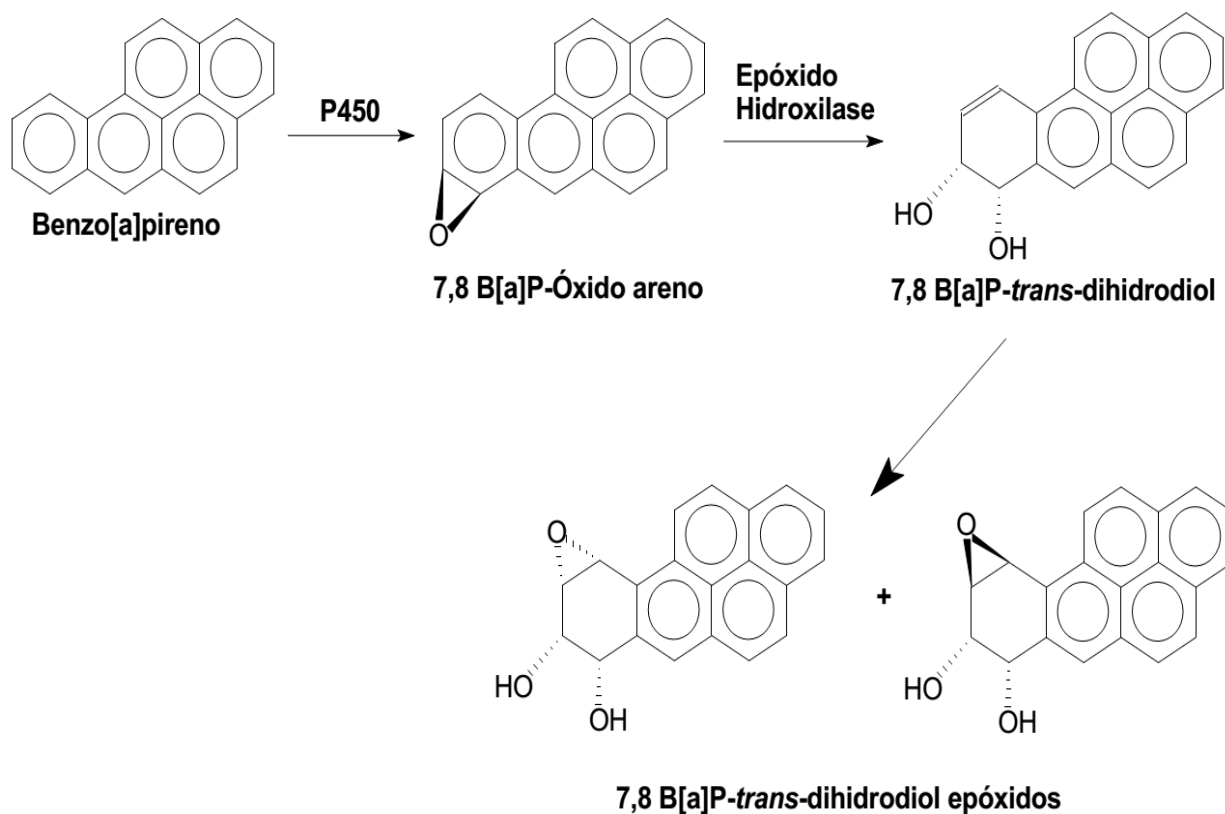


FIGURA 1.3 – Esquema simplificado da ativação enzimática do benzo[a]pireno em diol epóxidos, na formação de adutos de DNA, extraído de COSTA (2013).

Assim, alguns estudos levam a crer que a atuação efetiva do carcinogênico seja derivada do ataque nucleofílico do nitrogênio do grupo amina da guanina, uma das bases do DNA, ao oxaciclo-propano, assim, a guanina alterada afeta a dupla hélice do DNA, levando à replicação defeituosa da molécula (COSTA, 2013; VOLLHARDT e SCHORE, 2004), como mostrado na FIGURA 1.4.

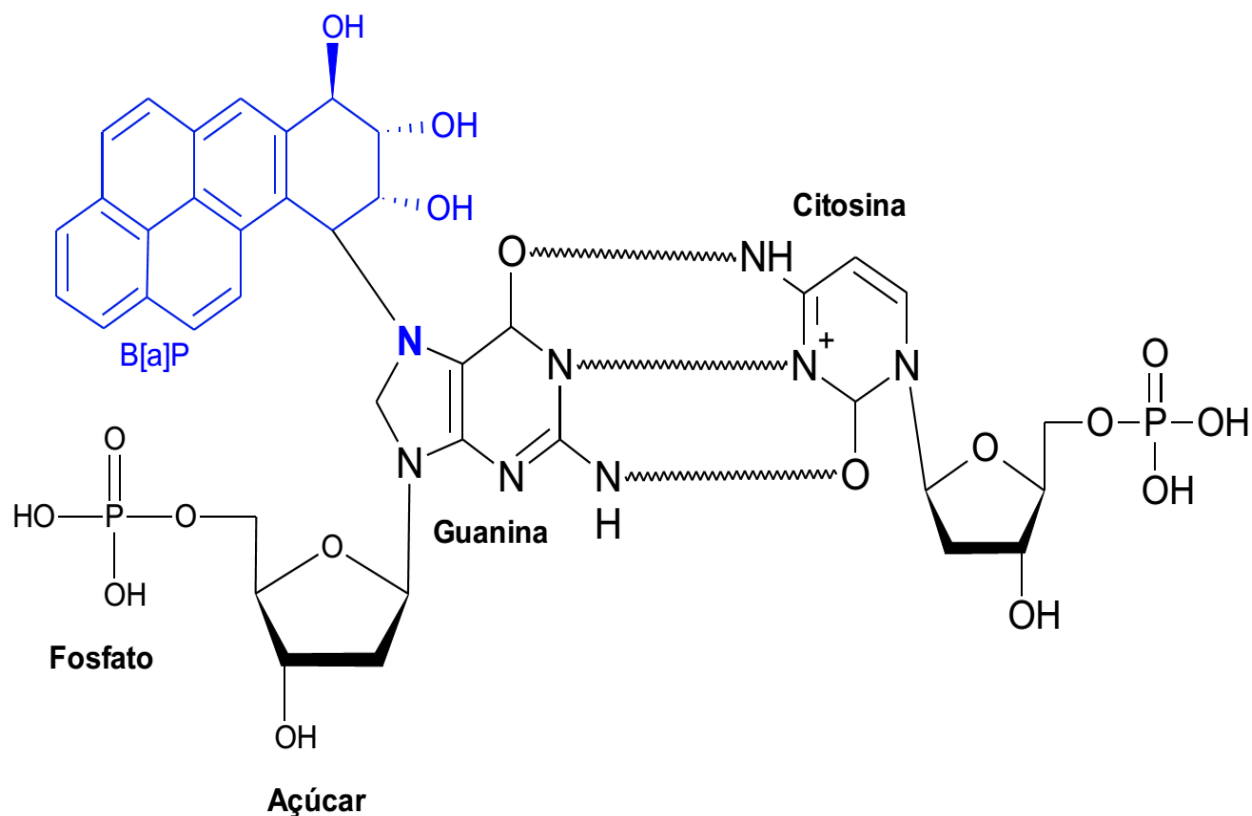


FIGURA 1.4 – Provável mecanismo de interação dos HPAs em uma das bases do DNA no organismo humano, extraído de COSTA (2013).

1.1.3 – Processos de remediação dos HPAs

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos apresentam de 2 a 6 anéis aromáticos fundidos e massa molecular (MM) variando entre 128 e 278 g mol⁻¹, cujas as características físico-químicas dos HPAs, como solubilidade (S) em água e pressão de vapor (PV), são fatores importantes no direcionamento e distribuição desses poluentes entre as fases solúvel e particulada, em meio atmosférico, aquoso e biótico (TABELA 1.3). Assim, a solubilidade dos HPAs varia entre os altamente insolúveis (ex.: benzo[g,h,i]perileno: 0,00026 mg L⁻¹) a pouco solúveis (ex.: naftaleno, 31 mg L⁻¹), enquanto a pressão de vapor transita entre compostos altamente voláteis (ex.: naftaleno) e relativamente pouco voláteis (ex.: dibenzo[a,h]antraceno) (COSTA, 2013; LATIMER e ZHENG, 2003).

TABELA 1.3 – Propriedades físico-químicas dos HPAs, adaptado de LATIMER e ZHENG (2003).

HPA	Nº de anéis	MM (g mol ⁻¹)	S (mg L ⁻¹)	PV (Pa)	Log K _{oa}
Naftaleno	2	128	31	10,4	3,37
Acenaftileno	3	150	16,1	0,9	4,00
Acenafteno	3	154	3,8	0,3	3,92
Fluoreno	3	166	1,9	0,09	4,18
Fenantreno	3	178	1,1	0,02	4,57
Antraceno	3	178	0,045	0,001	4,54
Pireno	4	202	0,132	0,0006	5,18
Fluoranteno	4	202	0,26	0,00123	5,22
Benzo[a]antraceno	4	228	0,011	2,8 10 ⁻⁵	5,91
Criseno	4	228	–	–	5,86
Benzo[g,h,i]perileno	6	277	0,00026	–	6,50
Benzo[a]pireno	5	252	0,0038	7,0 10 ⁻⁷	6,04
Benzo[b]fluoranteno	5	252	0,0015	–	5,80
Benzo[k]fluoranteno	5	252	0,0008	5,2 10 ⁻⁸	6,00
Dibenzo[a,h]antraceno	5	278	0,0006	3,7 10 ⁻¹⁰	6,75
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	278	–	–	–

Devido às características supracitadas dos HPAs, mecanismos de remoção desses compostos orgânicos do meio ambiente devem ser propostos. Geralmente, os HPAs apresentam dificuldades de remoção a partir dos métodos tradicionais de remediação, como por exemplo, a coagulação (LÓPEZ-VIZCAÍNO et al., 2012), floculação (POERSCHMANN et al., 2008), filtração (OLCAY et al., 2016) e ozonização (RIVAS et al., 2009; SAKULTHAEW et al., 2015). Recentemente, os métodos biológicos têm sido bastante aplicados para bioremediação e/ou biodegradação de HPAs (CHIAVOLA et al., 2010; SAKULTHAEW et al., 2014; UMAR et al., 2017; XIONG et al., 2017). No entanto, a aplicação de métodos biológicos é bastante limitada, uma vez que

esses HPAs têm certos efeitos tóxicos sobre os microorganismos e o período de tratamento é relativamente longo (HU et al., 2014), logo, na biodegradação, o composto intermediário gerado pode ser mais tóxico do que o composto de partida. Logo, a adsorção é uma das abordagens mais eficazes e simples, rápida, barata e limpa para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em ambientes aquáticos (BALATI et al., 2015; COSTA et al., 2012). Diante disso, surge a motivação para o desenvolvimento de novos materiais adsorventes a partir da reutilização de resíduos provenientes da agroindústria.

Alguns trabalhos reportam a remoção de HPAs do meio ambiente a partir da utilização de diversos materiais adsorventes. NKANSAH et al. (2012) utilizaram agregados leves de argila expandida (LECA) como adsorvente para remoção de fenantreno, fluoranteno e pireno em meio aquoso. LEE et al. (2004) utilizaram diferentes resinas XAD para remoção de vapores de HPAs. Também é relatada a adsorção de HPAs por materiais mesoporosos MCM-41 e Al-MCM-41 em solução de isooctano (ARAÚJO et al., 2008), por carbono ativado (GONG et al., 2007), por um carvão mineral *immature* (leonardite) (ZELEDÓN-TORUÑO et al., 2007), por organo-sílica mesoporosa modificada (VIDAL et al., 2011) e por material mesoporoso do tipo MCM-41 (MARCILLA et al., 2010), PABA-MCM-41 (COSTA et al., 2014 e 2015) e Si-MCM-41 (COSTA et al., 2017).

1.2 – Resíduos agroindustriais

1.2.1 – Produção de arroz no Brasil

No Brasil, bem como em muitos outros países, o arroz é um dos alimentos mais consumido pela população, sendo que o plantio deste cereal é uma das principais culturas agrícolas. Já em 2005, a elevação da produção de arroz no país era destaque mundial, tornando-o um dos maiores produtores

mundiais do grão, sendo ultrapassado somente pelos tradicionais produtores países asiático, conforme é possível observar na TABELA 1.4 (PEDROZO, 2008).

TABELA 1.4 – Principais produtores mundiais de arroz, extraído de PEDROZO (2008).

Colocação	País	Produção (ton ano⁻¹)
1º	China	182.055.140
2ª	Índia	137.620.000
3º	Indonésia	53.984.590
4º	Bangladesh	39.795.620
5º	Vietnã	35.790.800
6º	Tailândia	29.427.540
7º	União de Mianmar	25.364.000
8º	Filipinas	14.603.010
9º	Brasil	13.192.860
10º	Japão	11.342.000

Diante deste cenário, segundo a FIGURA 1.5, é possível observar que a produção mundial de arroz, bem como o número de áreas plantadas vem crescendo desde 2007 até o último levantamento, no ano de 2016, sendo que em 2016, a produção mundial de arroz foi superior a 724 milhões de toneladas, e a área plantada foi superior a 158 milhões de hectares, isto segundo a Organização de Agricultura e Alimentação das Nações Unidas (FAO, 2016). No entanto, a produção brasileira de arroz entre 2011–2015 foi bem parecida com a safra de 2005, conforme FIGURA 1.6, a qual mostra a produção de arroz na América Latina e no Caribe entre aqueles anos (FAO, 2015). A partir da análise da TABELA 1.5, que a região sul se destaca na produção do grão no Brasil, também é possível observar que as demais regiões apresentam uma produção significativa.

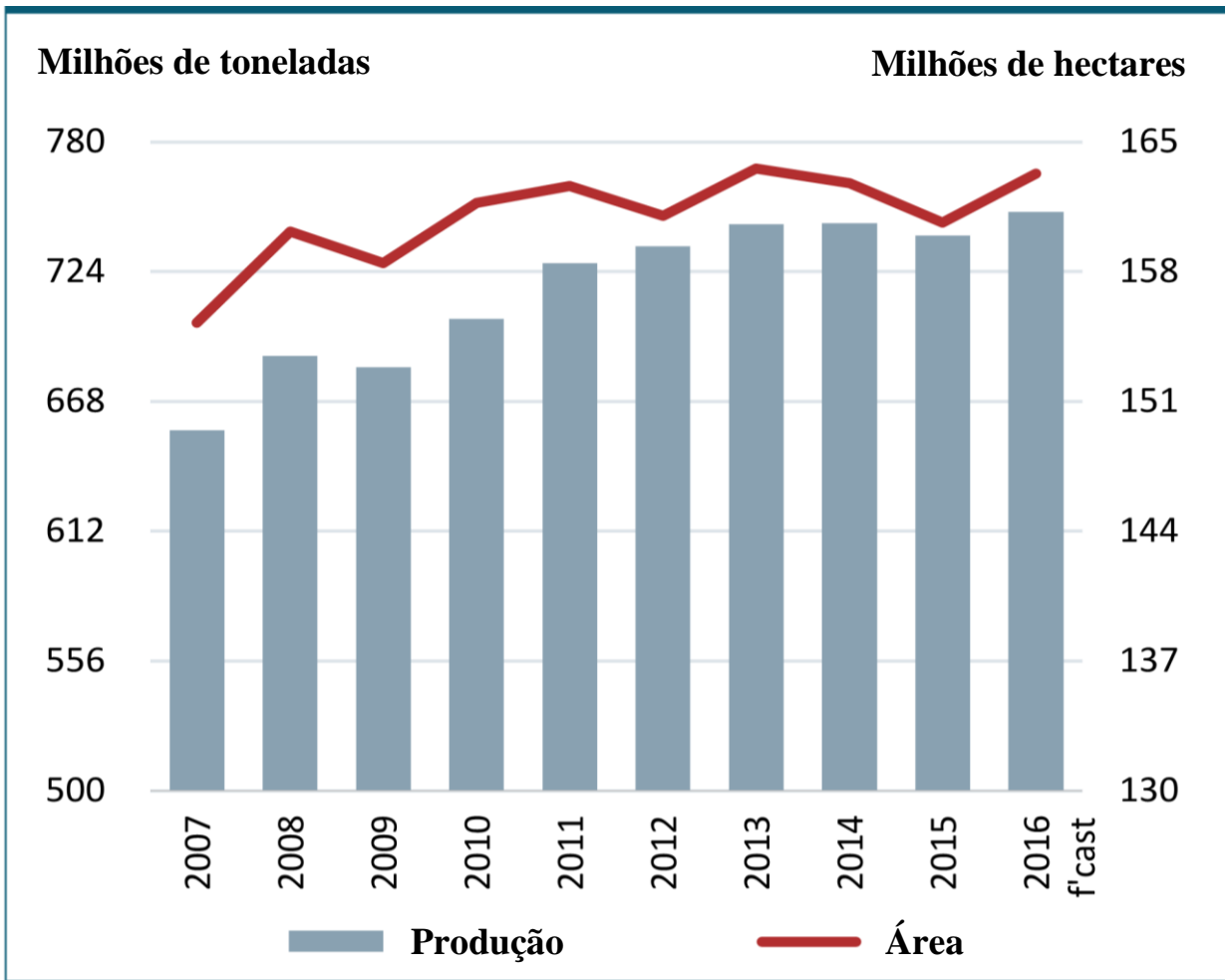


FIGURA 1.5 – Produção e área cultivada de arroz no mundo, extraído de FAO (2016).

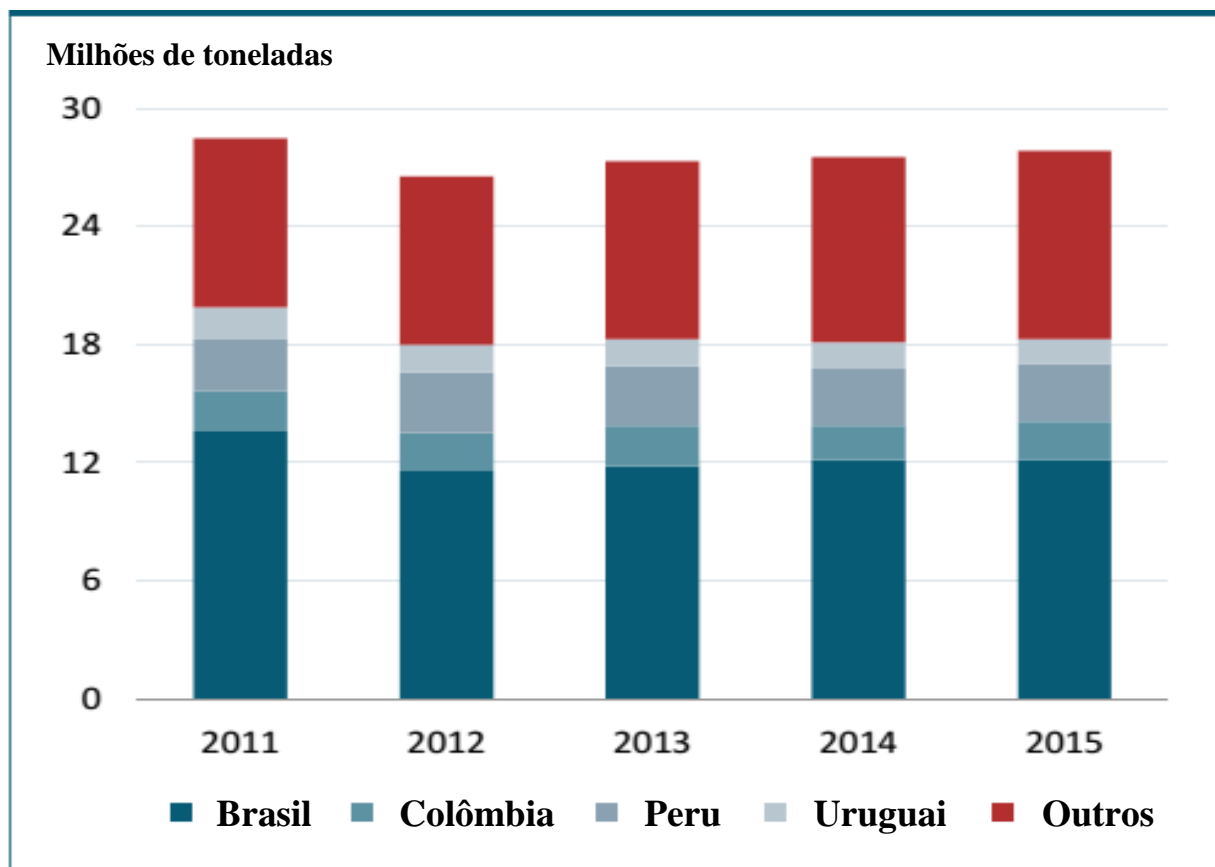


FIGURA 1.6 – Produção de arroz na América Latina e no Caribe, extraído de FAO (2015).

TABELA 1.5 – Principais regiões brasileiras produtoras de arroz entre 2016–2017, extraído de FAO (2016).

Region	Area (000 ha)			Yields (Mt/ha)		Production (000 Mt)		
	2016	2017		2016	2017	2016	2017	
		Low. Lim	Up. Lim				Low. Lim	Up. Lim
BRAZIL	2,008	2,007	2,089	5.3	5.8	10,603	11,558	12,038
North	265	256	264	3.8	3.9	1,018	990	1,022
Northeast	283	279	285	1.4	1.5	394	430	439
Centre-West	193	180	196	3.2	3.5	608	635	689
South East	17	16	17	3.2	3.2	55	50	53
South	1,250	1,276	1,327	6.8	7.4	8,529	9,453	9,836

1/ For Brazil: 2015/16 and 2016/17 paddy seasons

Source: CONAB – Crop 2016/2017 - First Assessment – October 2016

Diante deste apanhado geral da produção de arroz pelo Brasil, e sabendo que a casca de arroz (CA) é o principal subproduto agrícola desta produção, a qual é abundantemente disponível nas regiões produtoras deste grão, e que representa, na média, 20% em massa do arroz produzido, pode ser estimado que só em 2017, até junho, já foram produzidas mais de 2 milhões de toneladas de cascas. Haja vista, que em algumas áreas, essa CA é tratada como resíduo e disposta em aterros sanitários, o que pode levar à poluição do ar e da água. A partir desta problemática, um dos maiores desafios da sociedade moderna é o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis a partir do reaproveitamento de resíduos agroindustriais.

As partículas em suspensão das cascas de arroz têm sido associadas a doenças respiratórias nos seres humanos, bem como, a impactos causados ao meio ambiente como um todo (AN et al., 2010). Assim, segundo a Resolução CONAMA N° 357, a conservação dos corpos hídricos se dá a partir da premissa de que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas (CONAMA, 2005). Segundo FOLETTTO et al. (2005), a utilização de fontes dispersas de energia, em particular a biomassa, aparece como uma oportunidade de singular importância, principalmente na conversão da biomassa em energia, o que na maioria das vezes acontece para o aproveitamento da casca de arroz, a partir da combustão direta, levando a geração da cinza da casca de arroz. Assim, a sílica presente na casca de arroz é amorfa e transforma-se em sílica cristalina quando queimada em temperaturas elevadas. Logo, a temperatura de transformação pode afetar sua pureza química e o tamanho das partículas formadas (ALI et al., 2011). A cinza da casca de arroz (CCA) não lavada pode conter cerca de 96% em massa de sílica e uma certa quantidade de compostos orgânicos, óxidos alcalinos e outras impurezas. No entanto, com uma lavagem apropriada da casca, a CCA pode conter cerca de 99% em massa de sílica

(PANPA e JINAWATH, 2009). Assim, a CCA pode ser usada como uma fonte alternativa barata de sílica amorfa para a produção de materiais à base de silício com interesses tecnológicos (COUTINHO, 2003; NAIR et al., 2008).

1.3 – Materiais porosos

Dentre estes materiais é possível destacar os materiais porosos, os quais são sólidos porosos de interesse particular, não apenas pela sua importância nas aplicações industriais, mas também pela sua grande potencialidade tecnológica em materiais avançados (semicondutores, fibras de carbono, materiais com propriedades ópticas, entre outros) (COSTA, 2013). De acordo com a *IUPAC*, os materiais porosos (FIGURA 1.7) são classificados em três classes, dependendo do diâmetro de seus poros (COSTA, 2013):

- ❖ **Microporosos** – apresentam diâmetro de poros inferior a 2 nm.
- ❖ **Mesoporosos** – apresentam diâmetro de poros entre 2–50 nm.
- ❖ **Macroporosos** – apresentam diâmetro de poros maiores que 50 nm.

Os materiais zeolíticos são membros bem conhecidos da classe dos materiais microporosos que apresentam excelentes propriedades catalíticas para o refino de óleo, petroquímica e síntese orgânica, em virtude da rede cristalina de aluminossilicatos. No entanto, suas aplicações estão limitadas pelos poros relativamente pequenos (COSTA, 2013). Como uma solução à limitação imposta pelos microporos das zeólitas, em 1992, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* introduziram conjuntos supramoleculares (agregados micelares) como surfactantes (*moldes*), permitindo o desenvolvimento de uma nova família de materiais mesoporosos de sílica e/ou aluminossilicatos (COSTA, 2013; COSTA et al., 2014, 2015 e 2017; SANTOS et al., 2013).

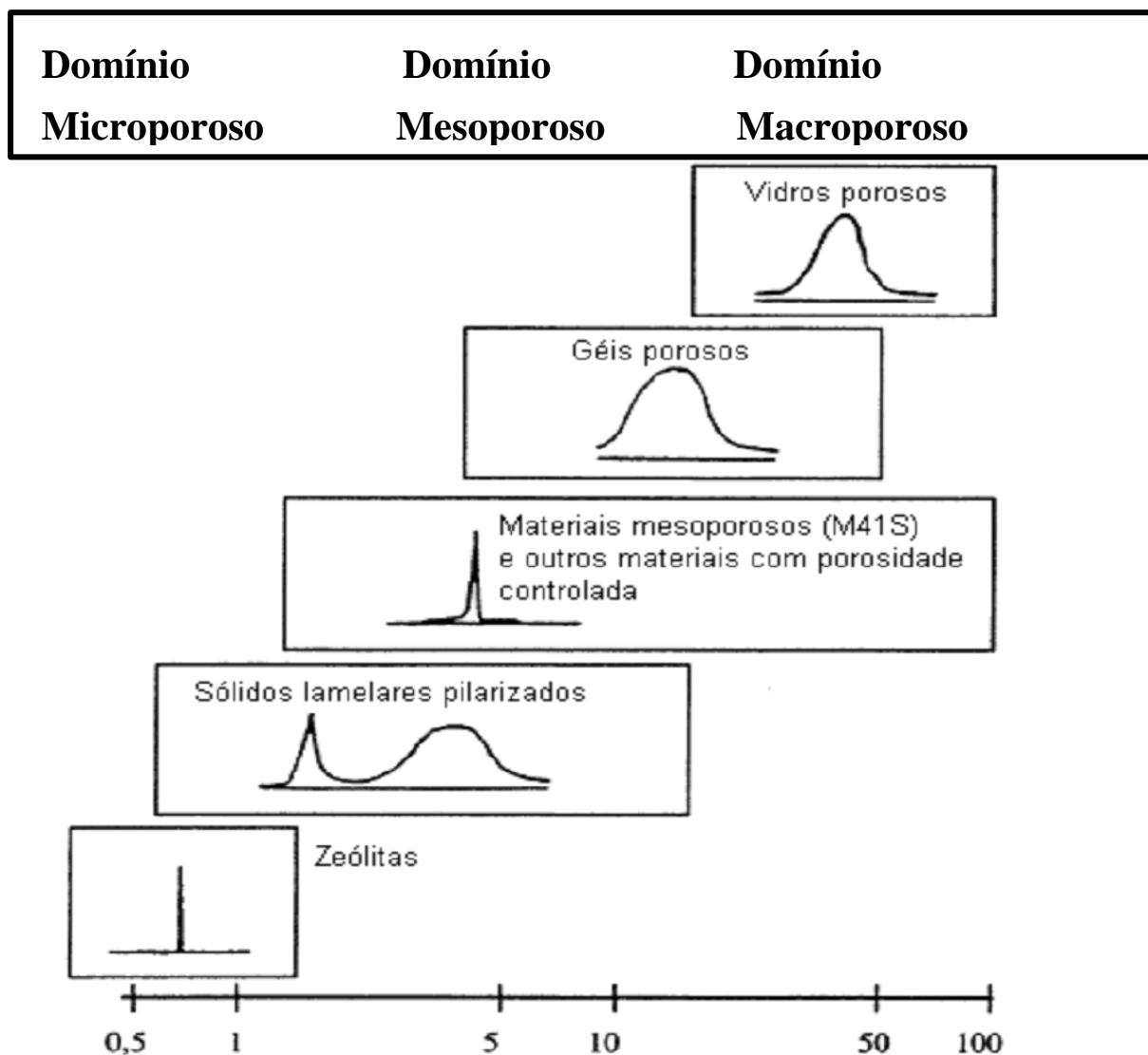


FIGURA 1.7 – Exemplos de materiais micro, meso e macroporosos, mostrando domínios de tamanho de poros e distribuição de tamanho de poros, adaptado de SOLER-ILLIA et al. (2002).

Os materiais mesoporosos da família *M41S*, os quais são sintetizados a partir da utilização de uma fonte de sílica, são representados pelo MCM-41, o qual apresenta um arranjo hexagonal de poros unidimensionais; pelo MCM-48 com arranjo tridimensional de poros cúbico; e pelo MCM-50 de estrutura lamelar (FIGURA 1.8) (FASOLO et al., 2006; NAIR et al., 2008). Estes materiais apresentam distribuição uniforme de tamanho de poros, na faixa de mesoporos, variando de 2 a 10 nm (COSTA et al., 2015 e 2017; KRESGE et

al., 1992; SANTOS et al., 2013). O membro mais estudado da família *M41S* é o MCM-41. Esse material é constituído de sílica amorfa com poros na forma de canais cilíndricos de diâmetro uniforme (COSTA et al., 2017; MARCILLA et al., 2011).

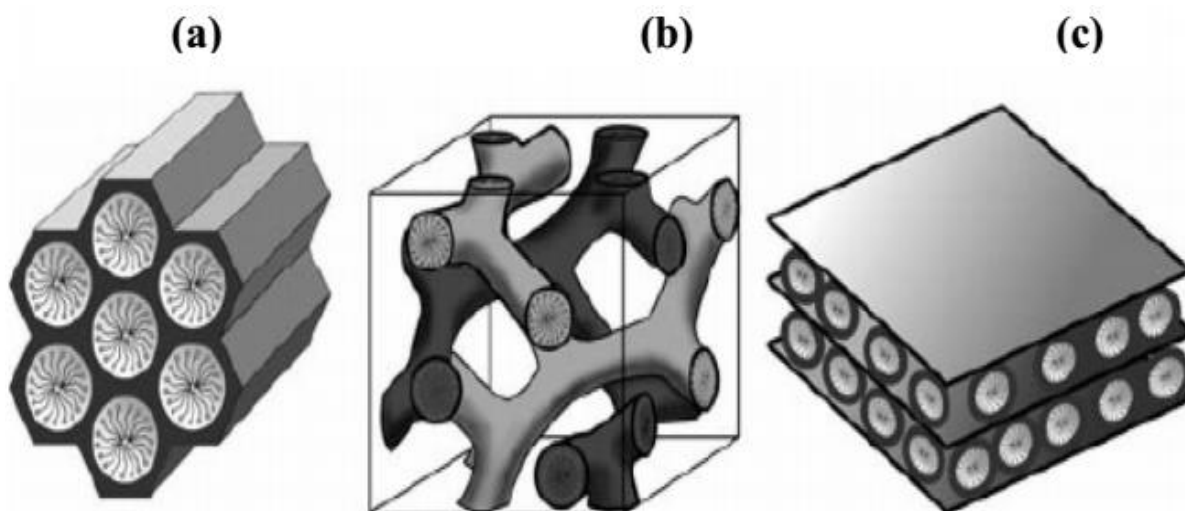


FIGURA 1.8 – Esquema representativo das estruturas dos materiais mesoporosos da família *M41S*: MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c), extraído de HOFFMANN et al. (2006).

Devido às suas características peculiares, tais como ampla superfície interna uniforme, facilidade do controle do diâmetro de poros (variando entre 1 e 10 nm), alta área superficial ($> 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alto volume de poros, estabilidade térmica e mecânica, o MCM-41 é apresentado como mais viável para a aplicação na área da catálise, de materiais adsorventes, de sensores, liberação controlada de fármacos e adsorção de gases poluentes do que o MCM-48 e o MCM-50 (CORMA et al., 1995; COSTA et al., 2017; MARCILLA et al., 2011; SANTOS et al., 2013).

1.3.1 – Mecanismos de formação dos materiais mesoporosos

O MCM-41 é sintetizado a partir da utilização de uma fonte de sílica (geralmente a fonte de sílica comercial mais utilizada é o tetraetilortossilicato), um surfactante (ex.: brometo de cetiltrimetilamônio), 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 (FIGURA 1.9) (COSTA, 2013; KRESGE et al., 1992).

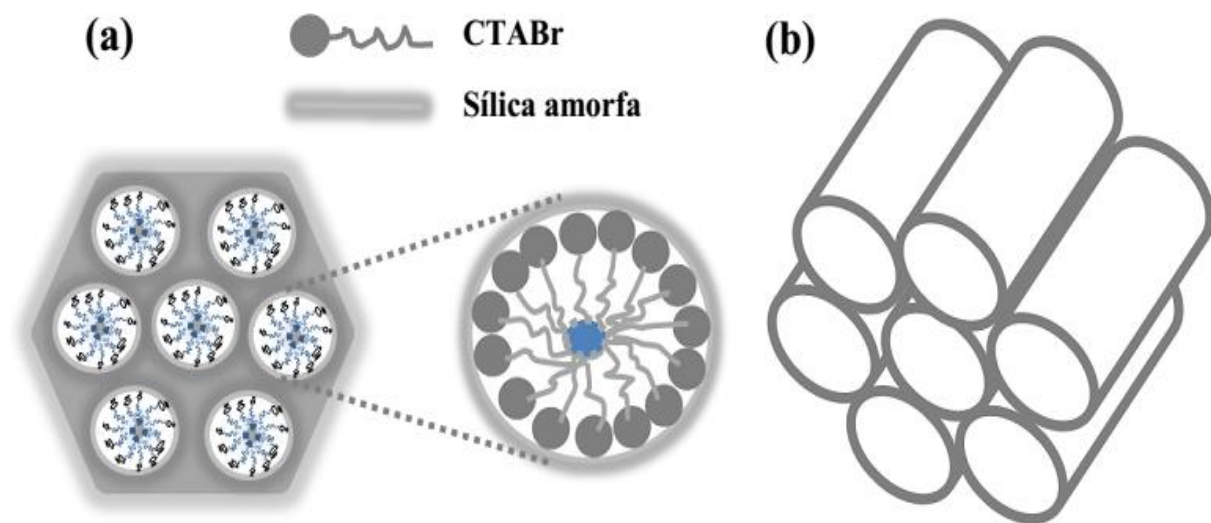


FIGURA 1.9 – Representação esquemática da estrutura do MCM-41 antes (a) e após a remoção do surfactante (b).

Os surfactantes possuem estruturas moleculares que consistem em um grupo funcional hidrofóbico (cauda apolar) junto a um grupo hidrofílico (cabeça polar). Essa estrutura é conhecida como anfifílica (FIGURA 1.10) (COSTA, 2013), as quais se auto-organizam em uma grande variedade de estruturas. A forma mais simples dessas estruturas é a micela. Micelas são agregados moleculares possuindo ambas as regiões estruturais, hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração micelar crítica (CMC).

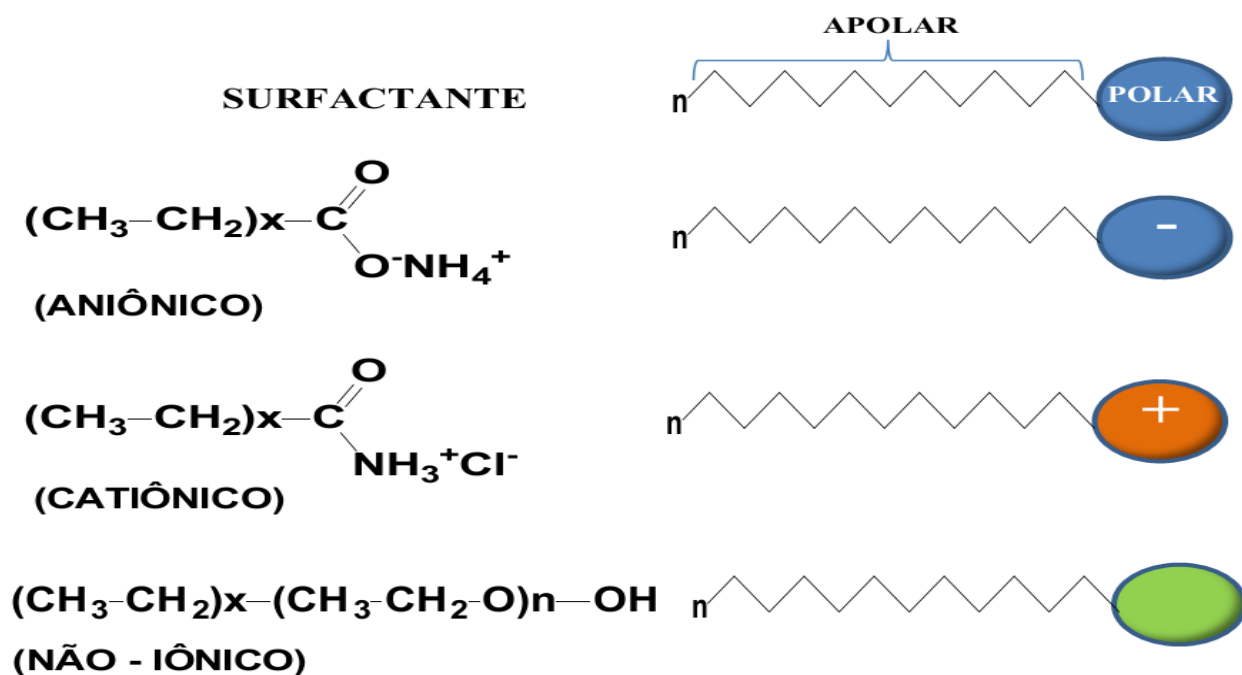


FIGURA 1.10 – Representação geral dos tipos de surfactantes.

O mecanismo de direcionamento por cristal líquido (*LCT – Liquid Crystal Templating*) é intuitivo e aborda vários aspectos de outros mecanismos propostos. Ele é dividido em dois principais caminhos ou rotas, nas quais ou a fase líquido-cristalina está intacta antes da adição das espécies de sílica, ou a adição das espécies de sílica produz o ordenamento das micelas de surfactantes diluídas. A FIGURA 1.11a apresenta de forma esquemática a formação de um material mesoporoso por um mecanismo *LCT* de acordo com a primeira rota (COSTA, 2013). Este mecanismo consiste na formação de agregados micelares cilíndricos de surfactante catiônico (S^+) que acompanhados pelos contra-íons Cl^-/OH^- na fase aquosa, se organizam periodicamente (hexagonal-2D) formando cristal líquido. Em um segundo caminho proposto (FIGURA 1.11b), a interação dos ânions silicato com a micela do surfactante induz à formação dos cilindros e ao arranjo silicato/micela para formar a fase hexagonal. É denominada rota cooperativa. Antes da adição dos precursores inorgânicos, moléculas do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando ocorre a adição da fonte de sílica,

os ânions silicato deslocam os contra-íons originais do surfactante, como uma consequência direta da diminuição da área ocupada pelas cabeças polares catiônicas do surfactante, devido à diminuição da repulsão entre as mesmas. Dessa forma, estruturas orgânico-inorgânicas são geradas e se organizam numa mesofase, a qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa (COSTA, 2013).

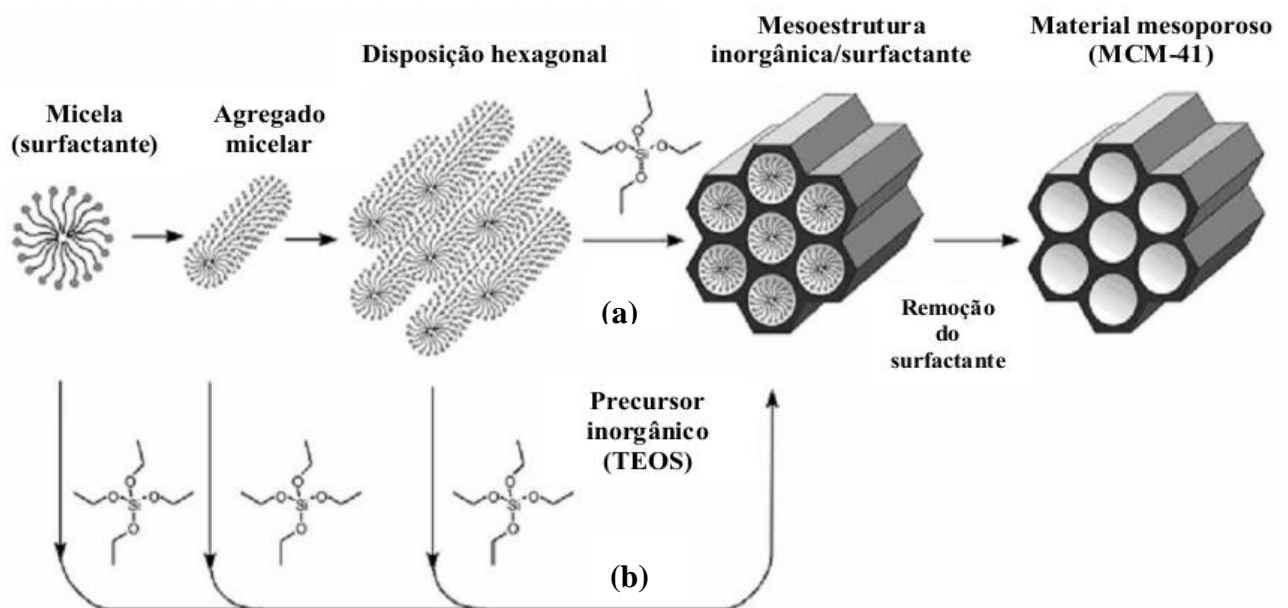


FIGURA 1.11 – Representação esquemática dos mecanismos: rota *LCT* (a) e rota cooperativa (b), extraído de COSTA (2013).

1.4 – Membranas poliméricas

A utilização de membranas poliméricas em processo de separação e/ou adsorção tem sido bastante relatada na literatura (CHOI et al., 2007; DAI et al., 2013; XU et al., 2003; YIN et al., 2012; YUSÀ et al., 2005). A eficiência energética e a simplicidade de preparação das membranas as tornam extremamente atraente para aplicações de separação. Membranas apresentam a capacidade de passar seletivamente um componente de uma mistura, enquanto rejeita os outros e possui uma série de vantagens em relação aos processos convencionais, uma vez que é mais compacta e eficiente, com baixo gasto de

energia e, além disso, apresenta tecnologia verde e econômica (BERTELLE et al., 2006; BRUNETTI et al., 2010; SCHOLES et al., 2008).

Diante destas vantagens apresentadas para as membranas poliméricas, os polímeros se tornaram os materiais mais importantes para produção de embalagens e, principalmente, de membranas para separação, isto porque estes polímeros apresentam diversas características atraentes nesse contexto, a saber, alta leveza, facilidade de processamento, alta resistência mecânica, baixo custo e reciclabilidade (OLIVEIRA, 2014). Assim, a tecnologia de membranas poliméricas tem sido utilizada nas mais diferentes aplicações, como separação de gases (ARJMANDI e PAKIZEH, 2014; BASU et al., 2011; BERTELLE et al., 2006; KIM et al., 2006), sorção de CO₂ (MOHSHIM et al., 2017; NEYERTZ e BROWN, 2016), remoção de metais (BAO et al., 2015; BERNARDO et al., 2017; GAO et al., 2017) e compostos orgânicos (CHUNG et al., 2003; TORRESI et al., 2017; XU et al., 2015), catálise (KERAANI et al., 2017; QING et al., 2017), célula a combustível (ALBERTI et al., 2001; BAI et al., 2017; OMASTA et al., 2017; WANG e COSTA, 2017), em processos de destilação (LUO e LIOR, 2017; MACEDONIO et al., 2017; ZHONG et al., 2017), liberação de drogas (LUK e ZHANG, 2015; SEVELSTED et al., 2016; SUN et al., 2016), dentre outras aplicações.

Assim, a morfologia da membrana, bem como a natureza do polímero utilizado para preparar essa membrana são algumas das características que irão definir a aplicabilidade dessa membrana de acordo com a sua necessidade. Sendo assim, basicamente, qualquer polímero pode ser utilizado como barreiras ou como material em membranas, porém, suas propriedades físicas e químicas podem ser determinantes em uma aplicação tecnológica (OLIVEIRA, 2014). De modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: porosas e densas. Porém, suas características de superfície que entrarão em contato com uma determinada solução é que vão

determinar a sua aplicabilidade. Para as membranas porosas, a distribuição de tamanho de poros, a porosidade superficial e a espessura são as características de maior importância, porém, para as densas as propriedades físico-químicas dos polímeros, as substâncias a serem separadas, bem como, a espessura do filme são as características que podem ser determinantes (OLIVEIRA, 2014). A FIGURA 1.12 apresenta os principais tipos de membranas porosas e densas.

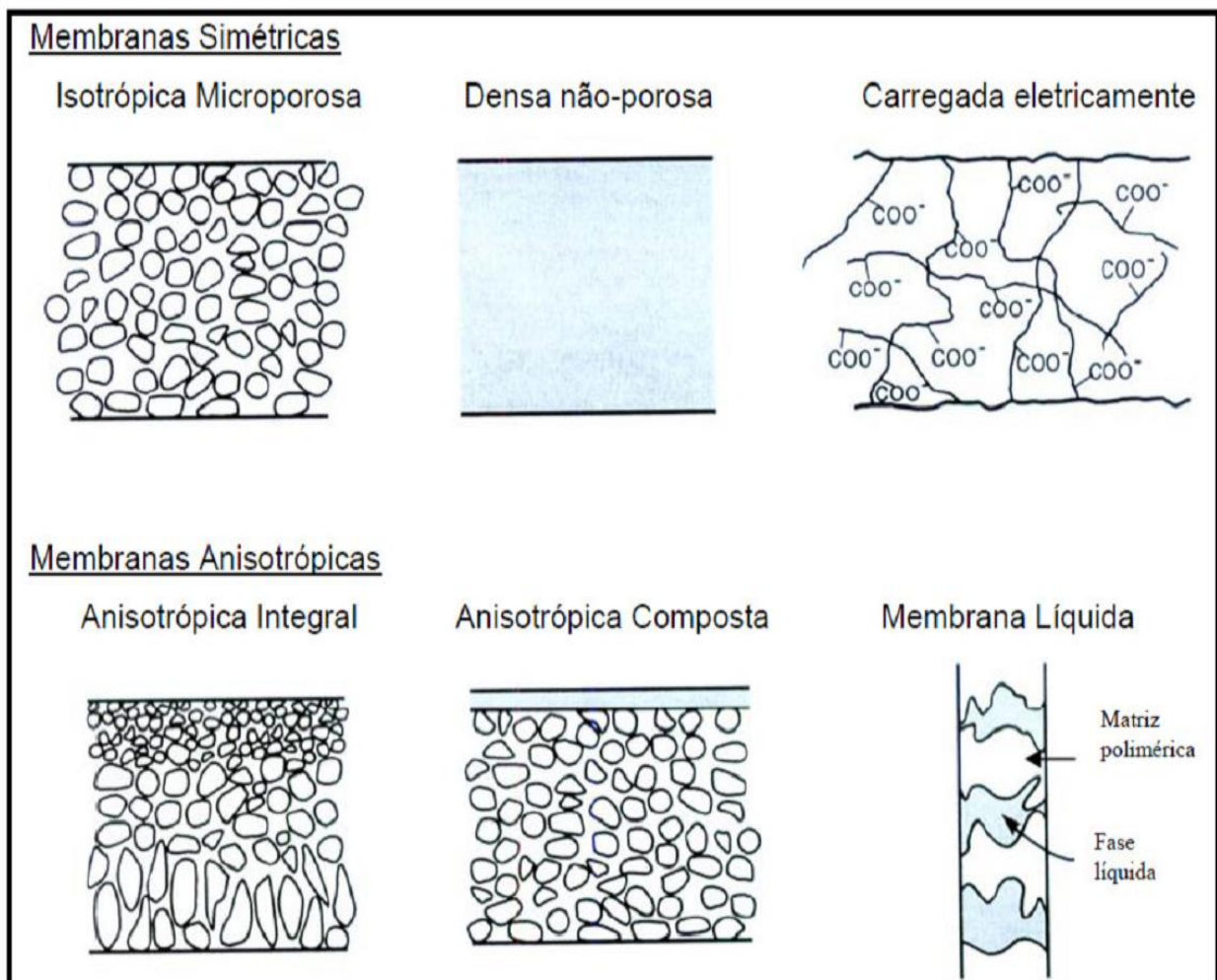


FIGURA 1.12 – Principais tipos de membranas poliméricas, adaptado de BAKER (2004).

1.4.1 – Poli(sulfonas)

Polímeros amorfos no estado vítreo, como por exemplo, as poli(sulfonas), são amplamente utilizados como materiais de barreira e membranas de separação (OURIQUES, 2004), e sua vasta utilização se deve às

suas características físico-químicas, os quais são polímeros termoplásticos de alta temperatura de transição vítrea, alta estabilidade térmica e mecânica, resistentes à corrosão, quimicamente inertes a ataques ácidos ou básicos, bem como, a soluções salinas e alcalinas, detergentes e óleos, altos valores de resistência à tração e alta quantidade de alongamento ao intervalo de suas cadeias (ANDRADE, 2013; CHEN et al., 2016; DIZMAN et al., 2011; JALALI et al., 2016; STRUZYŃSKA-PIRON et al., 2014). Assim, as poli(sulfonas) são polímeros que têm os grupos $-SO_2-$ ordenados de forma repetitivas, e o termo poli(sulfona) é utilizado genericamente para descrever qualquer polímero que contém unidades repetitivas de um ou mais grupos, por exemplo, o grupo diarilsulfona, de fórmula geral $-(Ar-SO_2-Ar)-$, em que Ar pode ser um fenil, bifenil, bisfenol, ou qualquer outro arila (SOLVAY ADVANCED POLYMERS, 2011).

Assim, um grupo difenilsulfona simples apresenta uma continuação apresentada na FIGURA 1.13:

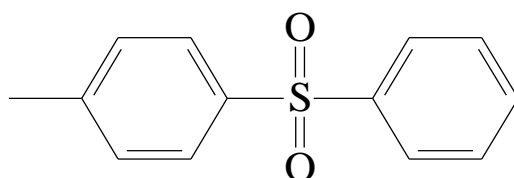


FIGURA 1.13 – Unidade repetitiva do grupo difenilsulfona.

Logo, da família das poli(sulfonas), os polímeros mais conhecidos e comercializados são a poli(sulfona) (PSf) e a poli(éter sulfona) (PES), FIGURAS 1.14 e 1.15, respectivamente.

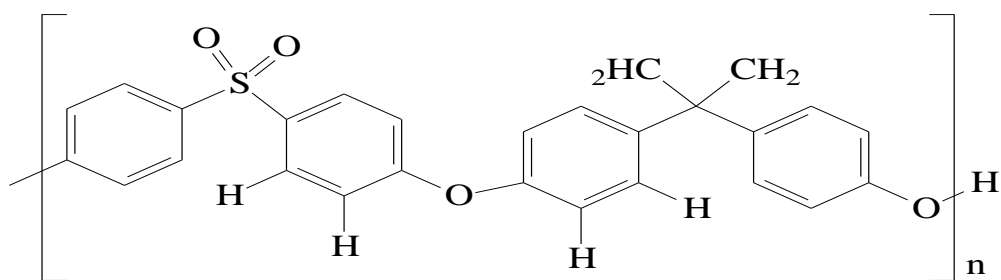


FIGURA 1.14 – Estrutura química da poli(sulfona) (PSf).

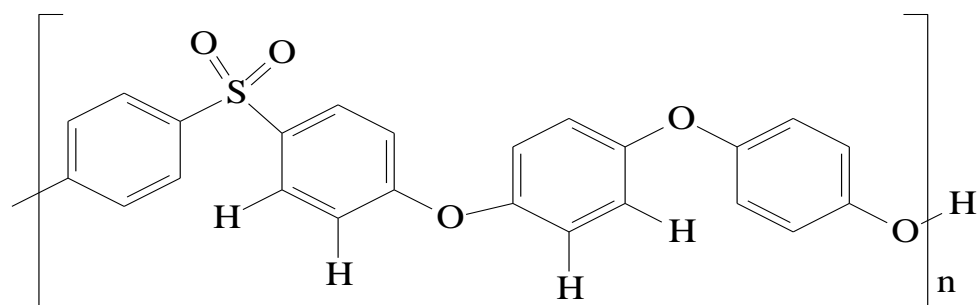


FIGURA 1.15 – Estrutura química da poli(éter sulfona) (PES).

Dessa forma, a influência do grupo difenilsulfona nas propriedades das membranas preparadas à base dos polímeros de poli(sulfonas) é devida à natureza eletrônica deste grupo, a qual contribui na resistência oxidativa e na estabilidade térmica da cadeia polimérica. Por fim, as propriedades de processamento das poli(sulfona) são melhoradas a partir da incorporação do grupo éter ($-O-$) (OURIQUES, 2004), justificando assim, as diversas utilizações das membranas à base de poli(sulfonas) encontradas na literatura (ANDRADE et al., 2015; HINK et al., 2015; HUA et al., 2008; HWANG et al., 2016; ISMAIL et al., 2008; JYOTHI et al., 2016; KHAN et al., 2010; LI et al., 2006; NECHIFOR et al., 2009; SAMAL et al., 2016; ULBRICHT et al., 1996; VINODH et al., 2011).

1.4.2 – Poli(éter éter cetona) (PEEK)

O PEEK é um polímero pertencente à família das policetonas, o mesmo apresenta alta estabilidade térmica, resistência oxidativa, química e

mecânica, fácil funcionalização e fácil processamento, bem como tem uma estrutura semicristalina com uma temperatura de transição vítrea de aproximadamente 146 °C (SGRECCIA et al., 2011; XUE e YIN, 2006; ZAIDI, 2003; ZHANG et al., 2006); a estrutura química do PEEK está representada na FIGURA 1.16.

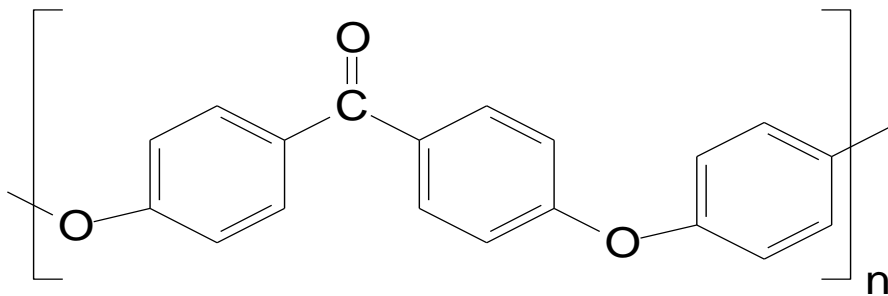


FIGURA 1.16 – Estrutura química da poli(éter éter cetona) (PEEK).

A presença de anéis aromáticos na estrutura do PEEK é uma característica muito relevante para a sua modificação química, sendo que o PEEK pode ser funcionalizado a partir de uma sulfonação, pois o grau de sulfonação (GS) pode ser controlado pela temperatura e tempo de reação (SGRECCIA et al., 2011; ZAIDI, 2003). Diante das características citadas para o PEEK, as membranas à base deste polímero têm sido aplicadas amplamente na literatura, principalmente em: permeação de metanol (XUE e YIN, 2006), troca iônica (ROBERTSON et al., 2003; XU et al., 2016), célula à combustível (ISMAIL et al., 2009; SGRECCIA et al., 2011), nanofiltração (HENDRIX et al., 2014), transporte de água e gás (CLARIZIA et al., 2008; YAN et al., 2013), ortopedia (BROCKETT et al., 2016), implante dentário (SCHWITALLA et al., 2017), dentre outras aplicações.

1.4.3 – Membrana de matriz mista (MMM)

Um dos métodos utilizados para melhorar as propriedades de separação de membranas poliméricas tem sido a modificação dessas membranas

com a incorporação de agentes de preenchimento. As chamadas membranas de matriz mista (MMMs) combinam as propriedades dos materiais de preenchimento com as propriedades mecânicas e de processamento dos polímeros (CHUNG et al., 2007; KIM et al., 2006).

A tendência atual em membranas poliméricas é a incorporação de material de preenchimento como nanopartículas (JOMEKIAN et al., 2011). Diferentes tipos de materiais têm sido utilizados como preenchimento para esse fim, incluindo zeólitas (LI et al., 2006; MAHAJAN e KOROS, 2000; PECHAR et al., 2006) peneiras moleculares de carbono (VU et al., 2003; VU et al., 2003), nanotubos de carbono (CHUNG et al., 2003; HUSAIN e KOROS, 2007) e estruturas metalorgânicas (BASU et al., 2011; PEREZ et al., 2009). No entanto, o desempenho das MMMs é influenciado por vários fatores, tais como: **(1)** propriedades intrínsecas da matriz polimérica e dos agentes de preenchimento, **(2)** compatibilidade entre a matriz polimérica e as partículas de preenchimento e **(3)** do processo/método de formação da membrana (KHAN et al., 2010).

Assim, a utilização dos materiais mesoporosos da família *M41S* como materiais de preenchimento em membranas poliméricas se apresentou com uma proposta promissora para utilização das MMMs em processos de remediação ambiental, isto devido às propriedades estruturais já citadas dos materiais mesoporosos. Neste trabalho, a sílica da cinza da casca de arroz foi extraída para utilização como fonte alternativa de sílica para a síntese e caracterização de materiais mesoporosos da família *M41S*, bem como na preparação de MMMs utilizando esses materiais mesoporosos como material de enchimento para serem aplicados na remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

2 – OBJETIVOS

2.1 – Gerais

- Extrair e caracterizar a sílica da cinza da casca de arroz (CCA) e sintetizar e caracterizar o material mesoporoso MCM-41 e os materiais mesoporosos funcionalizados PABA-MCM-41 e MCM-41-NH₂ utilizando a CCA como fonte alternativa de sílica;
- Preparar membranas poliméricas de matriz mista (MMMs) baseadas em poli(sulfona) e poli(éter éter cetona) e os materiais mesoporosos baseados em MCM-41;
- Avaliar a capacidade de adsorção/dessorção dos materiais mesoporosos e das membranas poliméricas de matriz mista na remoção dos HPAs e correlacionar com as características estruturais finais destes materiais.

2.2 – Específicos

- Extração e caracterização da sílica das CCA obtidas a partir das CA variedades agulhinha e cateto;
- Obtenção de materiais mesoporosos a partir da biomassa e correlacionar os métodos de obtenção com as características estruturais finais (porosidade, tamanho médio e distribuição de poros, etc.);
- Avaliação da estrutura interna e de propriedades de transporte em função da forma de preparo e das modificações químicas superficiais nos materiais mesoporosos;
- Correlacionar as propriedades físico-químicas de membranas MMMs em função da natureza do material mesoporoso incorporado;

– Divulgação dos resultados científicos obtidos por via de quatro artigos científicos, sendo dois no desenvolvimento dos materiais mesoporosos a partir da utilização da biomassa e dois dedicados à análise das propriedades de transporte e de remoção de HPAs a partir das membranas MMMs.

3 – METODOLOGIA

3.1 – Reagentes

Todos os reagentes químicos empregados no presente estudo foram utilizados sem purificações prévias, sendo que todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada.

TABELA 3.1 – Reagentes utilizados nos ensaios experimentais.

Reagente	Fórmula química	MM (g mol ⁻¹)	Procedência
Acetona	CH ₃ COCH ₃	58,08	Vetec
Acetonitrila (ACN)	C ₂ H ₃ N	41,05	Tedia
Ácido clorídrico	HCl	36,46	Synth
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,06	Qhemis
Ácido 4-aminobenzóico (PABA)	H ₂ NC ₆ H ₄ CO ₂ H	137,14	Aldrich
Álcool etílico	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	Synth
Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364,45	Neon
Benzo[a]pireno (B[a]P)	C ₂₀ H ₁₂	252	Aldrich
Benzo[b]fluoranteno (B[b]F)	C ₂₀ H ₁₂	252	Aldrich
Benzo[k]fluoranteno (B[k]F)	C ₂₀ H ₁₂	252	Aldrich
Hidróxido de amônio	NH ₃ .H ₂ O	35,05	Vetec
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	Synth
Cloreto de acrilóila	C ₃ H ₃ ClO	90,5	Merck
Clorofórmio	CHCl ₃	119,38	Synth
Dimetilacetamida (DMAc)	C ₄ H ₉ NO	87,11	Vetec
Isocianato de 3-(trietoxisilil) propila (TEPIC)	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NCO	247,36	Aldrich
Naftaleno (Naf)	C ₁₀ H ₈	128,17	Aldrich
Pentóxido de fósforo	P ₂ O ₅	283,89	Aldrich
Poli(éter éter cetona) (PEEK)	–	–	Victrex
Poli(éter sulfona) (PES)	–	–	RADEL
Poli(sulfona) (PSF)	–	–	UDEL
Sulfato de sódio anidro	Na ₂ O ₄ S	142,04	Synth
Tetraetilortossilicato (TEOS)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	208,33	Aldrich
3-aminopropiltriétoxisilano (APTES)	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	221,37	Aldrich

3.2 – Coleta e pré-tratamento das cascas de arroz (CA)

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de cascas de arroz (*Oryza sativa*), a variedade agulhinha (origem indiana) (FIGURA 3.1.a) e a variedade cateto (origem nipônica) (FIGURA 3.1.b), sendo que as mesmas foram fornecidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), São Carlos, São Paulo, Brasil.

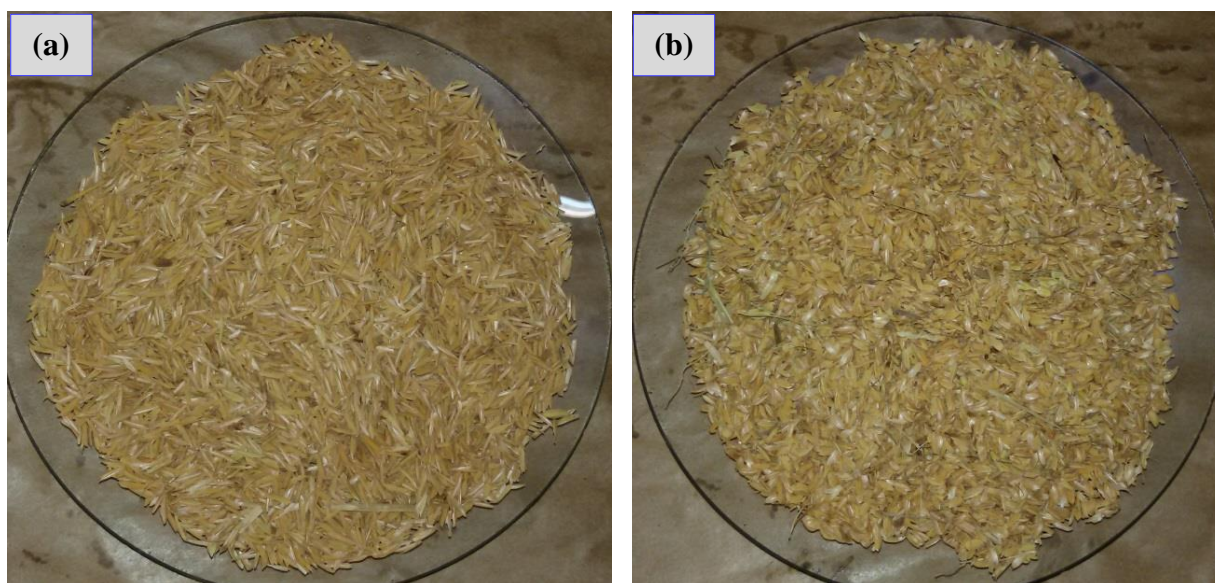


FIGURA 3.1 – Cascas de arroz variedades agulhinha (a) e cateto (b).

Após a coleta, as cascas de arroz foram, separadamente, peneiradas em malha de 300 mesh, lavadas e enxaguadas três vezes com água deionizada para remoção de materiais indesejados. Em seguida, as mesmas foram secas a 60 °C em estufa a vácuo TE-395 (Tecnal) por 24 h e moídas em moinho de facas. Por fim, cerca de 50 g de cada tipo de CA moída foram colocadas, separadamente, sob agitação magnética em 500 mL de uma solução 3 mol L⁻¹ de HCl em temperatura ambiente durante 24 h para remoção de impurezas. Posteriormente, as mesmas foram filtradas a vácuo com água deionizada, até pH de lavagem constante, e secas a 60 °C em estufa por 24 h.

3.3 – Tratamento térmico realizado para obtenção da cinza de casca de arroz (CCA)

O tratamento térmico foi realizado com o intuito de otimizar o tempo e a temperatura de calcinação ideais para obtenção das CCA, visto que a calcinação foi realizada em forno mufla com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de acordo com o planejamento experimental mostrado na TABELA 3.2 abaixo.

TABELA 3.2 – Planejamento experimental para tratamento térmico das cascas de arroz em forno mufla.

Tempo (h)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Casca de arroz	
		Agulhinha	Cateto
Identificação da amostra			
1	500	A1-500	C1-500
2		A2-500	C2-500
4		A4-500	C4-500
1	600	A1-600	C1-600
2		A2-600	C2-600
4		A4-600	C4-600
1	700	A1-700	C1-700
2		A2-700	C2-700
4		A4-700	C4-700
1	800	A1-800	C1-800
2		A2-800	C2-800
4		A4-800	C4-800

3.4 – Tratamento ácido da cinza de casca de arroz (CCA)

Esse tratamento foi realizado apenas para as CCA obtidas nos planejamentos experimentais A2-700 (variedade agulhinha) e C2-700 (variedade cateto) escolhidos do **item 3.3**, sendo que estes foram escolhidos a partir da análise dos espectros FTIR e dos difratogramas de raios-X obtidos, bem como do padrão de cores obtidas das CCA após calcinação. Assim, as CCA foram colocadas, separadamente, em refluxo com uma solução 1 mol L^{-1} de HCl, na

proporção 5 g de CCA para cada 50 mL de solução, por 2 h de agitação magnética. Após esse período, as suspensões foram filtradas e os resíduos sólidos foram lavados com água deionizada, até pH constante, e secos a 120 °C durante 12 h em estufa (FIGURA 3.2).

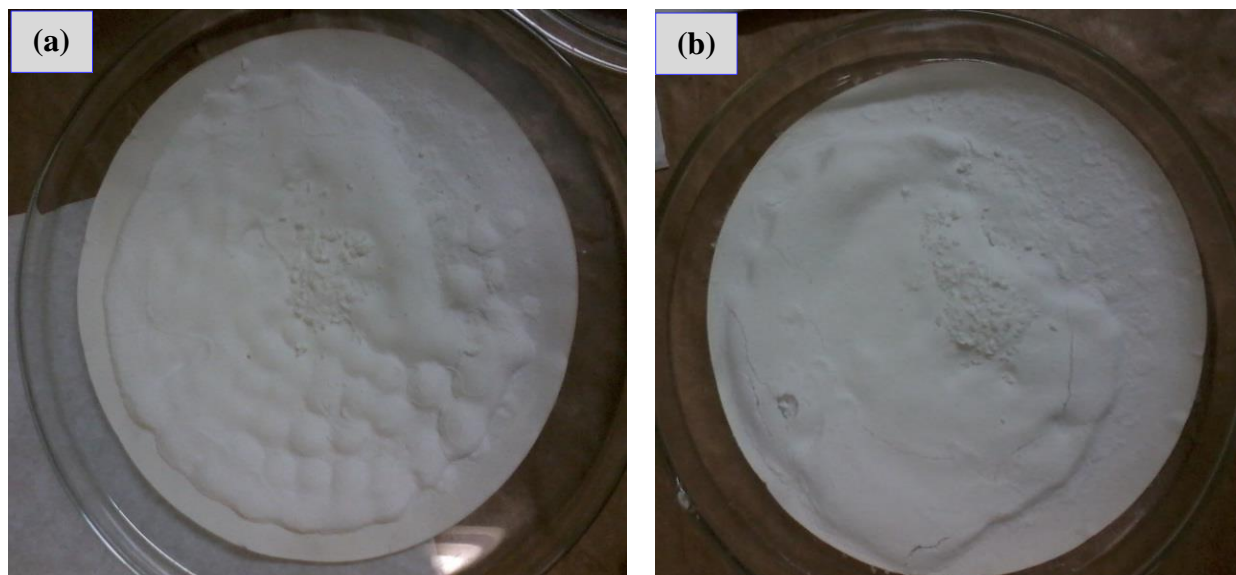


FIGURA 3.2 – CCA das cascas de arroz variedades agulhinha (a) e cateto (b) obtidas por 2 h de calcinação a 700 °C e tratada com HCl.

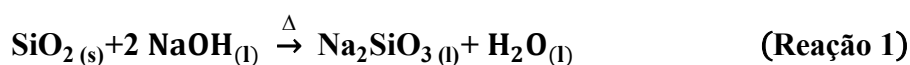
3.5 – Extração de sílica amorfa a partir das cinzas de cascas de arroz (CCA)

A sílica amorfa foi extraída das CCA por reação com solução de hidróxido de sódio (NaOH), segundo a metodologia realizada por KALAPATHY et al. (2002), com algumas modificações. As extrações foram realizadas a partir das CCA, para as duas variedades estudadas, obtidas nos planejamentos experimentais A2-700 e C2-700 escolhidos anteriormente no **item 3.3**. Assim, a sílica amorfa foi extraída por lixiviação com a solução extratora de hidróxido de sódio, em diferentes concentrações, sob intensa agitação a 80 °C, em diferentes tempos, visando avaliar os parâmetros mais eficientes de extração a partir do planejamento experimental abaixo (TABELA 3.3).

TABELA 3.3 – Planejamento experimental para escolha dos melhores parâmetros de extração da sílica amorfa.

NaOH (mol L ⁻¹)	Tempo (h)	Casca de arroz	
		Agulhinha	Cateto
		Identificação da amostra	
1	1	A-1-1	C-1-1
	2	A-1-2	C-1-2
	4	A-1-4	C-1-4
4	1	A-4-1	C-4-1
	2	A-4-2	C-4-2
	4	A-4-4	C-4-4
8	1	A-8-1	C-8-1
	2	A-8-2	C-8-2
	4	A-8-4	C-8-4

Assim, a sílica amorfa foi extraída adicionando-se a solução de NaOH à CCA em um béquer, na proporção de 10,0 mL de solução para cada 1,0 g de CCA, com aquecimento e agitação intensa (FIGURA 3.3.a). Após o período de reação e resfriamento a temperatura ambiente (Reação 1), a solução de silicato de sódio formada (FIGURA 3.3.b) foi filtrada duas vezes, primeiramente em papel filtro quantitativo com a maioria de poros de 12 µm, seguida de filtração em papel filtro quantitativo faixa azul com maioria de poros de 8 µm, para filtração lenta, e armazenada em frasco vedado de polipropileno em temperatura ambiente.



Após a filtração, o resíduo retido no papel de filtro sofreu sucessivas lavagens com água deionizada, até pH constante, e foi seco a 110 °C por 24 horas, e por fim, armazenado em frasco fechado a temperatura ambiente, conforme o DIAGRAMA 3.1.

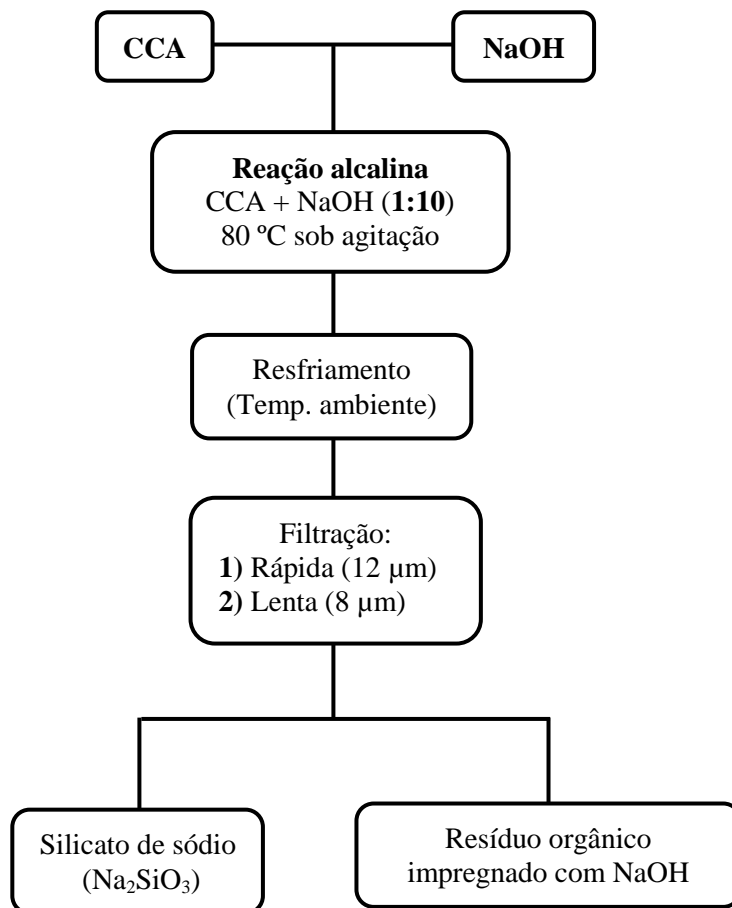


DIAGRAMA 3.1 – Obtenção da solução de silicato de sódio a partir das cinzas de cascas de arroz (CCA).

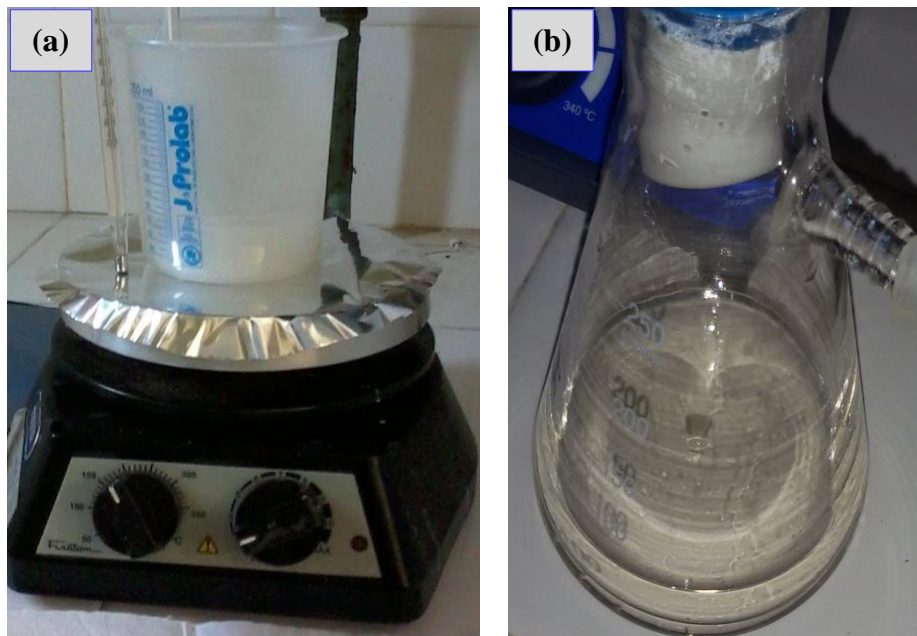
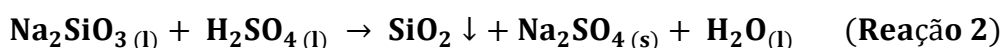


FIGURA 3.3 – Esquema montado para extração da sílica amorfa das CCA (a) e solução de silicato de sódio extraída (b).

3.6 – Quantificação do conteúdo de sílica amorfa extraída das cinzas de cascas de arroz (CCA)

A sílica presente na solução de silicato de sódio foi precipitada por tratamento com uma solução de ácido sulfúrico e quantificada por meio de pesagem em balança analítica na forma de sílica amorfa, conforme a Reação 2.



Assim, em temperatura ambiente, a solução de silicato de sódio foi mantida sob agitação constante em agitador magnético, na qual uma solução a 5 mol L^{-1} de H_2SO_4 foi adicionada gota a gota, com o intuito de baixar o pH da solução de aproximadamente 14 para 9. A sílica gel começou a precipitar quando o pH começou a baixar para valores menores que 10. Após atingir o valor de pH desejado (pH ~ 9,0), os géis formados ficaram em descanso para reagir por 30 min, em seguida foram esmagados (FIGURA 3.4), dispersos em água deionizada e filtrados a vácuo até pH constante de lavagem, depois foram secos em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e posteriormente pesados em balança analítica, conforme o DIAGRAMA 3.2 abaixo.

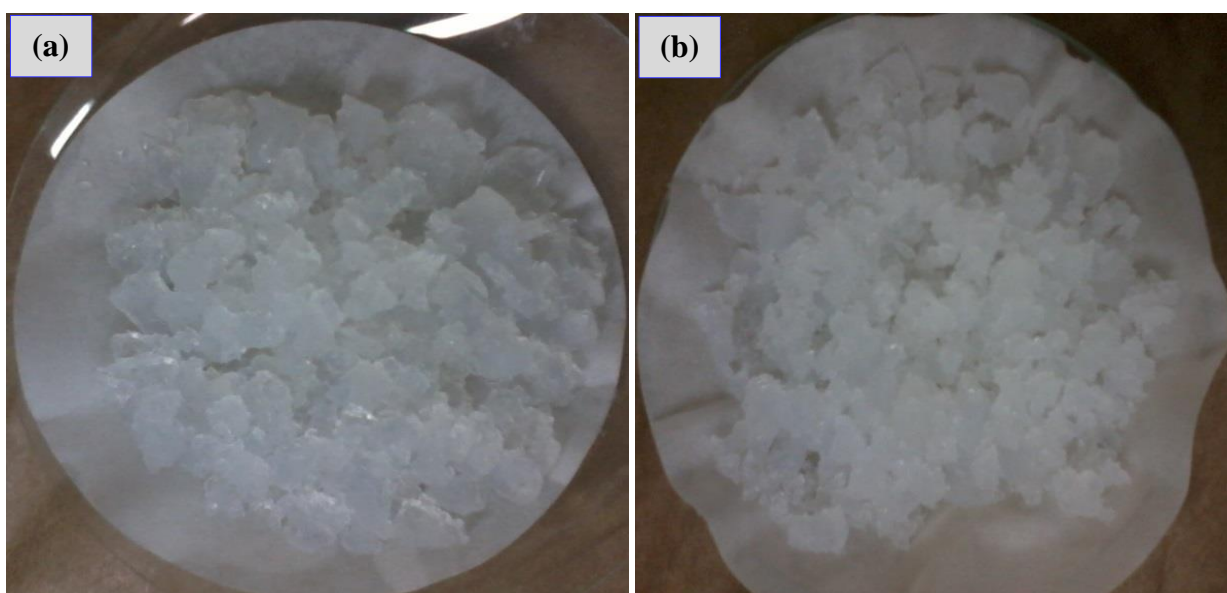


FIGURA 3.4 – Sílica gel extraídas das CCA a partir das cascas de arroz variedades agulhinha (a) e cateto (b).

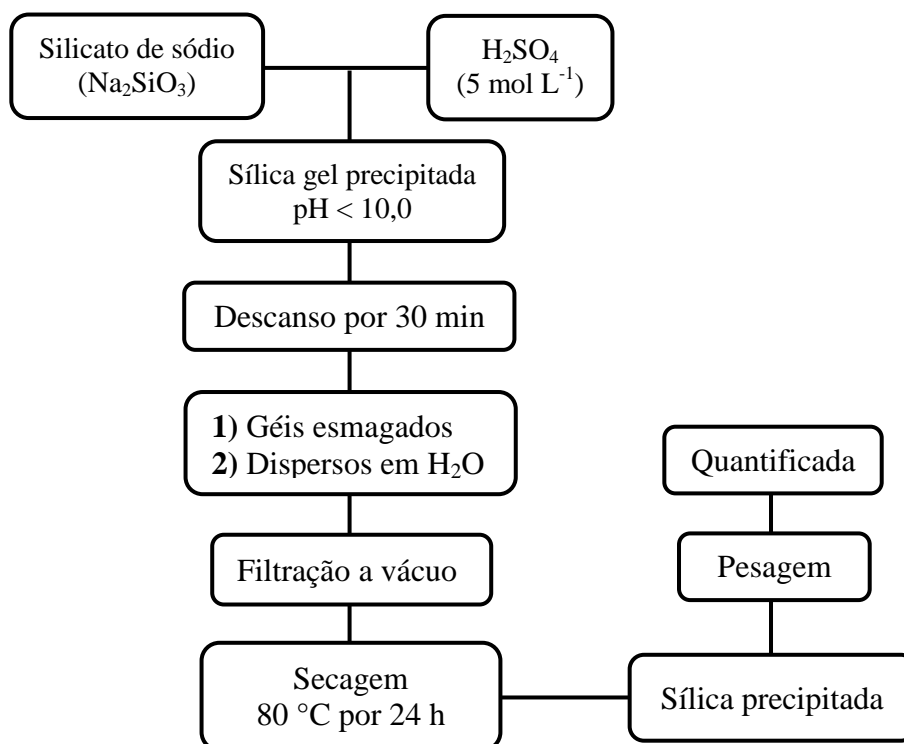


DIAGRAMA 3.2 – Precipitação de sílica gel a partir da solução de silicato de sódio obtida das cinzas de cascas de arroz (CCA).

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias das repetições por tratamento realizado foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, para determinação dos melhores parâmetros de extração da sílica.

3.7 – Planejamento fatorial e análises estatísticas

O planejamento fatorial foi realizado com o intuito de determinar a influência de duas variáveis quantitativas controláveis: a concentração da solução extratora de NaOH e o tempo utilizado na extração da sílica a partir das CCA, como descrito nos **itens 3.5 e 3.6**, assim o rendimento de SiO₂ obtido por precipitação é dado pela Equação 1 abaixo:

$$\eta(\%) = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{CCA}}} \times 100, \quad (\text{Equação 1})$$

em que η (%) é o rendimento da obtenção de sílica amorfa (SiO_2), m_{SiO_2} (g) é a massa obtida de SiO_2 amorfa e m_{CCA} (g) é a massa de CCA utilizada.

Conforme descrito anteriormente, foi estudado o efeito do fator concentração em 3 níveis: 1, 4 e 8 mol L⁻¹, e o efeito do tempo de extração em 3 níveis: 1, 2 e 4 h. Havendo assim, 3 níveis num fator e 3 níveis no outro, sendo necessários 9 ensaios diferentes, com um planejamento fatorial classificado como 3 x 3, sendo que todos os ensaios foram realizados em duplicata, o que resultou em um número de 18 ensaios.

A análise de variância (ANOVA) foi empregada para o conjunto de médias dos rendimentos das repetições de precipitação de SiO_2 em massa, que variaram devido as condições de reação: concentração da solução extratora e tempo de reação, e as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, utilizando o software assistência estatística ASSISTAT versão 7.7 beta (SILVA e AZEVEDO, 2002).

3.8 – Síntese dos materiais mesoporosos

Os materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS), MCM-41 (CCA), PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA) foram sintetizados por meio de uma síntese hidrotérmica em um reator de aço inox, o qual é composto por um frasco de politetrafluoretileno (PTFE) acoplado a uma autoclave (FIGURA 3.5), sendo que o MCM-41 (TEOS) foi sintetizado a partir da utilização do tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de sílica e o MCM-41 (CCA), o PABA-MCM-41 (CCA) e o MCM-41-NH₂ (CCA) foram sintetizados a partir da utilização da sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz (CCA) da variedade agulhinha como fonte alternativa de sílica, visto que esta variedade apresentou melhores resultados, ou seja, foi usado o ensaio térmico A2-700 para calcinação da casca de arroz agulhinha e o A-1-1 para extração da sílica amorfa.



FIGURA 3.5 – Reator utilizado nas sínteses dos materiais mesoporosos.

3.8.1 – Síntese do material mesoporoso MCM-41 (TEOS) a partir da utilização do tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de sílica

O MCM-41 (TEOS) foi sintetizado a partir da utilização do TEOS como fonte de sílica segundo a metodologia utilizada anteriormente por COSTA et al. (2014 e 2015), com modificações, da seguinte maneira: 1,1 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) foi dissolvido em 12 mL do catalisador hidróxido de amônio concentrado ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), em seguida foram adicionados 26 mL de água deionizada e 5,5 mL de TEOS como fonte de sílica (FIGURA 3.6). Assim, essa mistura foi agitada à temperatura ambiente por 24 h e posteriormente transferida para o reator de aço inox mostrado na FIGURA 3.5, o qual foi colocado em estufa a vácuo e aquecido a 100 °C por 48 h. Após esse período, o produto sólido obtido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa a vácuo a 60 °C por 12 h.



FIGURA 3.6 – Preparação do gel de síntese do material mesoporoso MCM-41 (TEOS).

3.8.2 – Síntese do material mesoporoso MCM-41 (CCA) a partir da utilização da sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz (CCA) da variedade agulhinha como fonte alternativa de sílica

A síntese do MCM-41 (CCA) foi realizada segundo a metodologia descrita por APPATURI et al. (2012), com algumas modificações, da seguinte maneira: 50 mL de uma solução 1 mol L^{-1} de NaOH foram adicionados a 5 g de CCA em um béquer, sob agitação intensa, a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h. Após o período de reação e resfriamento, até temperatura ambiente, a solução de silicato de sódio formada foi filtrada duas vezes, primeiramente em papel filtro quantitativo com a maioria de poros de $12 \text{ }\mu\text{m}$, seguida de filtração em papel filtro quantitativo faixa azul com maioria de poros de $8 \text{ }\mu\text{m}$, para filtração lenta, e armazenada em frasco vedado de polipropileno em temperatura ambiente para posterior utilização. Em seguida, 3 g de CTABr foram dissolvidos em 24 mL de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentrado, depois foram adicionados 54 mL de H_2O e 50 mL da solução de silicato de sódio obtida das CCA anteriormente. Assim, foram repetidos os

mesmos procedimentos de síntese realizados na síntese do MCM-41 (TEOS) do item 3.8.1.

3.8.3 – Síntese do material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) a partir da utilização da sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz (CCA) da variedade agulhinha como fonte alternativa de sílica

A modificação do ácido 4-aminobenzóico e síntese do material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) foram realizadas segundo as metodologias descritas por COSTA et al. (2014 e 2015) e APPATURI et al. (2012), respectivamente, com algumas modificações.

3.8.3.1 – Modificação do ácido 4-aminobenzóico (PABA)

A modificação do PABA foi realizada da seguinte maneira: 2 mmol do PABA foram dissolvidos em 40 mL de clorofórmio, sob agitação. Em seguida, 4 mmol (~1 mL) de TEPIC (isocianato de 3-(triétoxissilil) propila) foi adicionado gota a gota, na solução de refluxo. A mistura foi aquecida a aproximadamente 65 °C por 12 h em atmosfera de nitrogênio (FIGURA 3.7). Após o término da reação, foi possível observar a formação de uma amostra de óleo amarela denominada de PABA-Si (FIGURA 3.8).



FIGURA 3.7 – Esquema experimental montado na modificação do PABA.

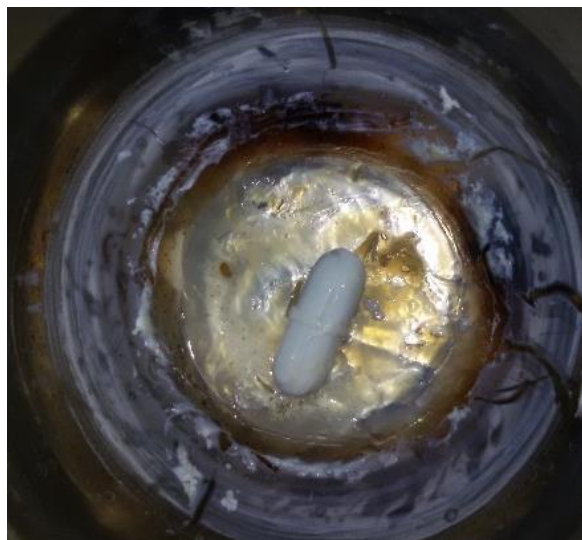


FIGURA 3.8 – Obtenção do PABA modificado com TEPIC (PABA-Si).

3.8.3.2 – Síntese do material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA)

O PABA-MCM-41 (CCA) foi sintetizado pela mesma rota da síntese do MCM-41 (CCA) do **item 3.8.2**, no entanto, utilizando-se do método

da co-condensação, em que o PABA-Si, obtido na **etapa 3.8.3.1**, foi adicionado como grupo funcionalizador no meio reacional.

3.8.4 – Remoção do surfactante (CTABr) dos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS), MCM-41 (CCA) e PABA-MCM-41 (CCA)

O procedimento realizado para a remoção do agente direcionador de estrutura (surfactante) dos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS), MCM-41 (CCA) e PABA-MCM-41 (CCA) sintetizados consistiu de uma extração por refluxo em solução de HCl/CH₃CH₂OH 1 mol L⁻¹ por 48 h (COSTA et al., 2014 e 2015; DOYLE e HODNETT, 2003). Após esse período, os sólidos foram filtrados, lavados com água deionizada e secos em estufa a 60 °C por 12 h (FIGURA 3.9). Assim, os esquemas simplificados para obtenção dos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS) e MCM-41 (CCA) e do PABA-MCM-41 (CCA) podem ser representados nos esquemas de síntese das FIGURAS 3.10 e 3.11, respectivamente.



FIGURA 3.9 – Material mesoporoso sintetizado MCM-41 (CCA).

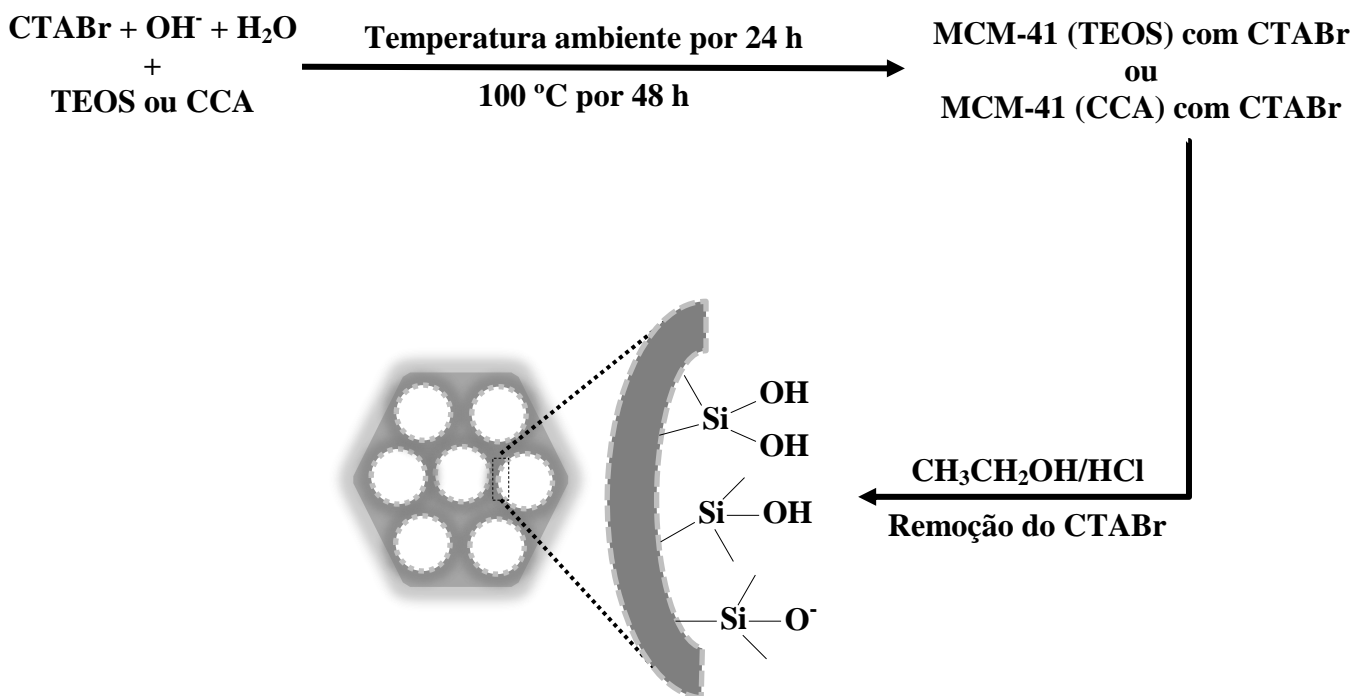


FIGURA 3.10 – Procedimento de síntese e estrutura proposta para o MCM-41 (TEOS) ou MCM-41 (CCA).

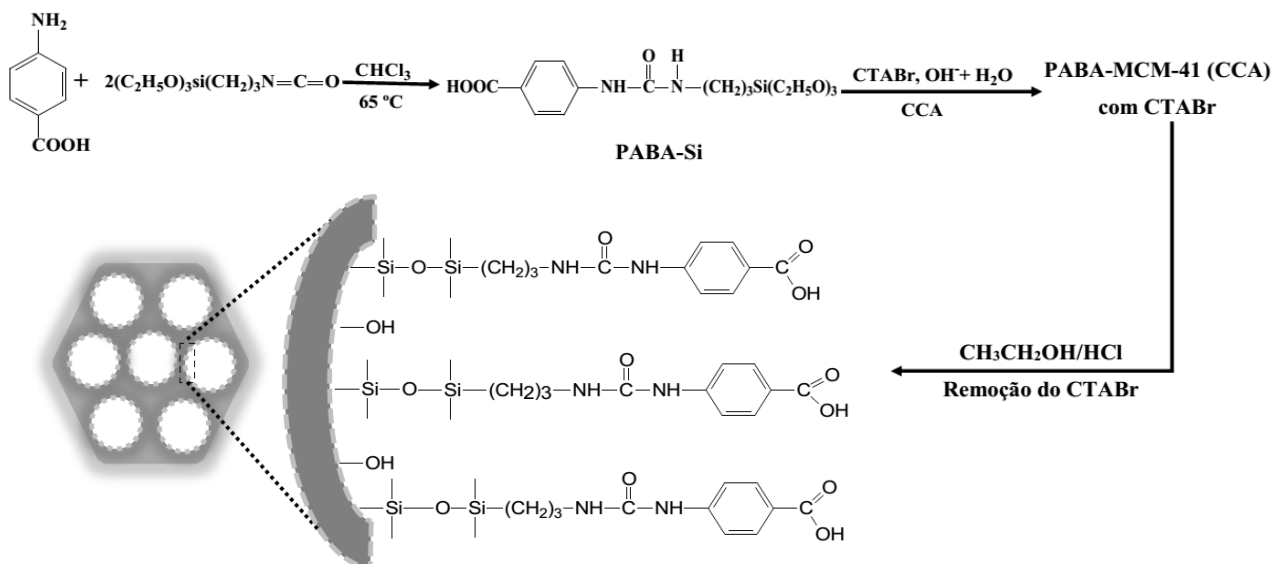


FIGURA 3.11 – Procedimento de síntese e estrutura proposta para o PABA-MCM-41 (CCA).

3.8.5 – Síntese do material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂ (CCA)

A síntese do MCM-41-NH₂ (CCA) foi realizada a partir da funcionalização do MCM-41 (CCA), sintetizado na **etapa 3.8.2**, com os grupos funcionais amino do 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) a partir do método da enxertia segundo a metodologia descrita por KHAN et al. (2013), com algumas modificações, da seguinte maneira: Inicialmente, o MCM-41 (CCA) foi seco em estufa a 150 °C por 8 h, em seguida 50 mL de tolueno foram adicionados a 0,5 g do MCM-41 (CCA), os quais foram colocados em agitação a 80 °C por 30 min. Após esse período, 0,8 mL de APTES foi adicionado a mistura e colocada em refluxo a 110 °C por 12 h em atmosfera de N₂.

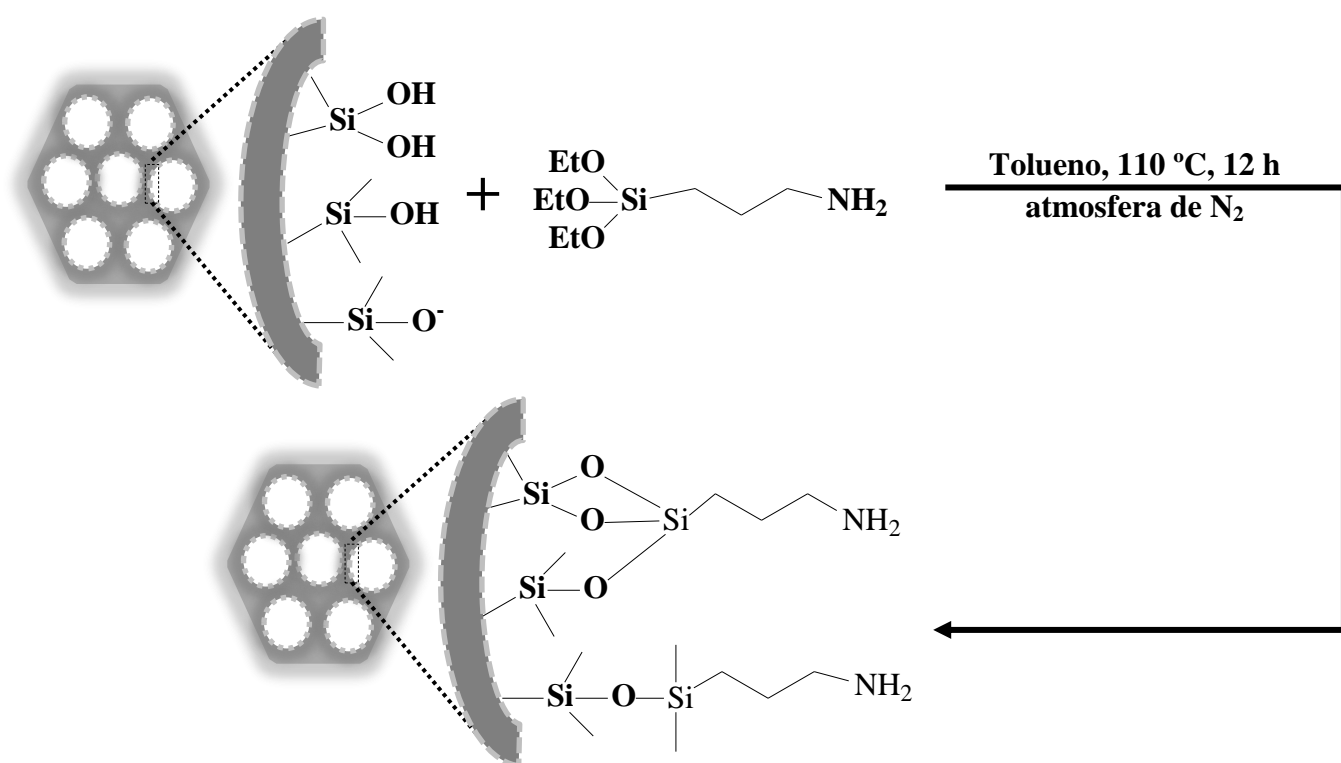


FIGURA 3.12 – Procedimento de síntese e estrutura proposta para o MCM-41-NH₂ (CCA).

Logo depois, o material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂ (CCA) formado foi filtrado a vácuo, lavado com acetona e seco em estufa a 80 °C por 12 h. Assim, o esquema simplificado para obtenção do MCM-41-NH₂ (CCA) pode ser representado no esquema de síntese da FIGURA 3.12.

3.9 – Preparação das membranas poliméricas

3.9.1 – Membranas poliméricas preparadas de PSf, PSf-Ac e de matriz mista de PSf-Ac/MCM-41-NH₂ (CCA)

3.9.1.1 – Síntese do polímero PSf-Acrilato

O poli(sulfona) acrilato (PSf-Ac) foi preparado por uma reação do poli(sulfona) (PSf) com o cloreto de acrilóila segundo a metodologia descrita por KHAN et al. (2013), com algumas modificações. Inicialmente, o PSf foi seco em estufa a vácuo a 100 °C por 2 h, após esse período, 5,6 g de PSf foram dissolvidos em 200 mL de clorofórmio e a solução resultante foi deixada em agitação durante a noite (FIGURA 3.13). Depois de completa dissolução, 70 mL de uma solução 2 mol L⁻¹ de NaOH foram adicionados à solução, após 10 min de agitação, 10 mL de cloreto de acrilóila foram adicionados gota a gota à solução, utilizando uma seringa de vidro em capela de exaustão. Assim, a solução resultante foi deixada em agitação durante 4 h. Em seguida, 100 mL de água deionizada foram adicionados e a solução final foi adicionada em um funil de separação para a separação das fases aquosa e orgânica, conforme FIGURA 3.14. Posteriormente, a fase aquosa foi extraída com 75 mL de clorofórmio, sendo que este procedimento foi repetido por 3 vezes para garantir uma completa extração. Em seguida, o extrato de clorofórmio e a fase orgânica inicial foram lavados 3 vezes com 74 mL de uma solução 1 mol L⁻¹ de HCl, e depois com água deionizada até atingir um pH neutro. O excesso de água foi removido por uma secagem sobre sulfato de sódio anidro e a maior parte do

solvente (clorofórmio) foi removida diretamente via evaporação rotativa. Por fim, o produto final transparente incolor foi seco em uma estufa a vácuo a 85°C por 24 h. O procedimento de obtenção do PSf–Ac está representado no esquema simplificado apresentado na FIGURA 3.15.

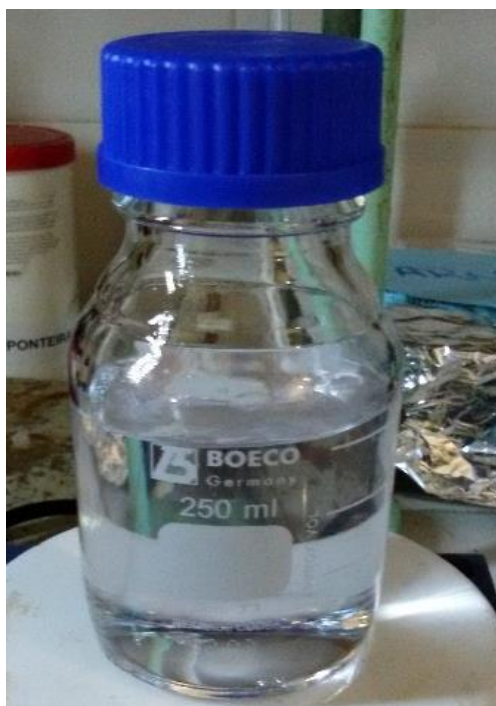


FIGURA 3.13 – Solução preparada do poli(sulfona) em clorofórmio após 12 h de agitação.



FIGURA 3.14 – Separação das fases aquosa e orgânica formadas na modificação do poli(sulfona) com cloreto de acrilóila.

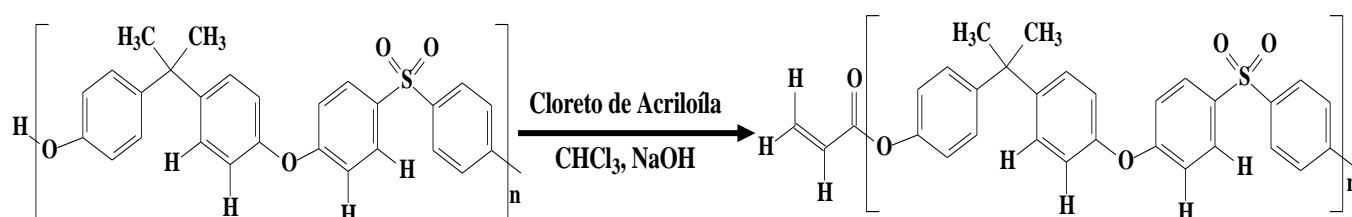


FIGURA 3.15 – Esquema simplificado da modificação do poli(sulfona) (PSf) com cloreto de acrilóila.

3.9.1.2 – Preparação das membranas poliméricas de PSf, PSf–Ac e de PSf–Ac/MCM–41–NH₂

A técnica de vazamento de solução e posterior evaporação de solvente (*casting*) foram utilizadas para a preparação das membranas poliméricas (Jomekian et al., 2011; Khan et al., 2010, 2013), Assim, para a preparação das membranas, foi utilizada a metodologia utilizada por KHAN et al. (2013), com algumas modificações, da seguinte maneira: inicialmente, os polímeros (PSf e PSf–Ac) e o MCM–41–NH₂ (CCA) foram secos em estufa a

85 e a 150 °C, respectivamente, por 2 h. Para a preparação das membranas de PSf e PSf–Ac, soluções dos dois polímeros a 20% (m/v) foram preparadas em clorofórmio, separadamente, sob agitação constante durante 24 h. As soluções resultantes foram vertidas em placa de petri e cobertas por um funil invertido. Após 24 h, o funil foi removido para evaporação do solvente residual sob condições ambiente por mais 24 h. Por fim, as membranas foram secas a 85 °C por 12 h em estufa a vácuo para remover o solvente residual.

Para a preparação das membranas poliméricas de matriz mista de PSf–Ac/MCM–41–NH₂ (CCA) foi adotado o seguinte procedimento: uma solução do PSf–Ac a 20% (m/v) foi preparada em clorofórmio e deixada em agitação por 12 h, assim, uma quantidade de MCM–41–NH₂ (CCA), variando entre 1–10% (m/m), mais precisamente 1; 2,5; 5; 7,5 e 10%, em pó foram dispersas em clorofórmio com algumas gotas (4–5 gotas) da solução de PSf–Ac e sonicada num banho de ultra-som durante cerca de 20 min. Depois disso, esta mistura foi adicionada à solução do polímero, a qual foi misturada durante 24 h à temperatura ambiente, em seguida, essa mistura foi sonicada durante 10 minutos, sendo que este procedimento foi repetido por três vezes para assegurar uma dispersão perfeita. Por fim, foi realizado o mesmo procedimento que foi feito para a preparação das membranas de PSf e PSf–Ac (FIGURA 3.16a, 3.16b e 3.16c), logo, o procedimento de obtenção das MMMs de PSf–Ac/MCM–41–NH₂ (CCA) está representado no esquema simplificado da FIGURA 3.17.

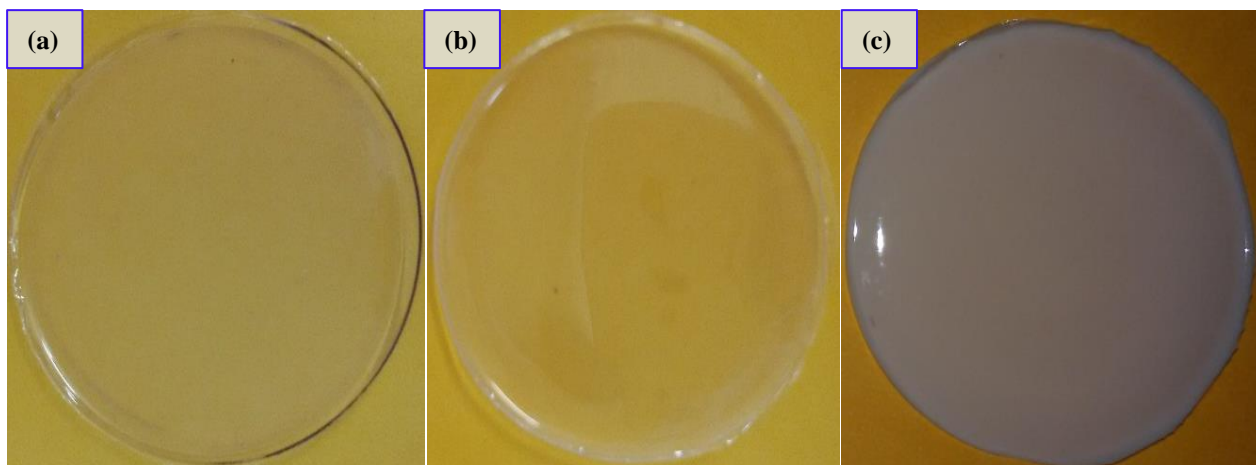


FIGURA 3.16 – Membranas poliméricas preparadas de PSf 20% (m/v) (a), PSf-Ac 20% (m/v) (b) e PSf-Ac 20% (m/v)/MCM-41-NH₂ (CCA) 10% (m/m) (c).

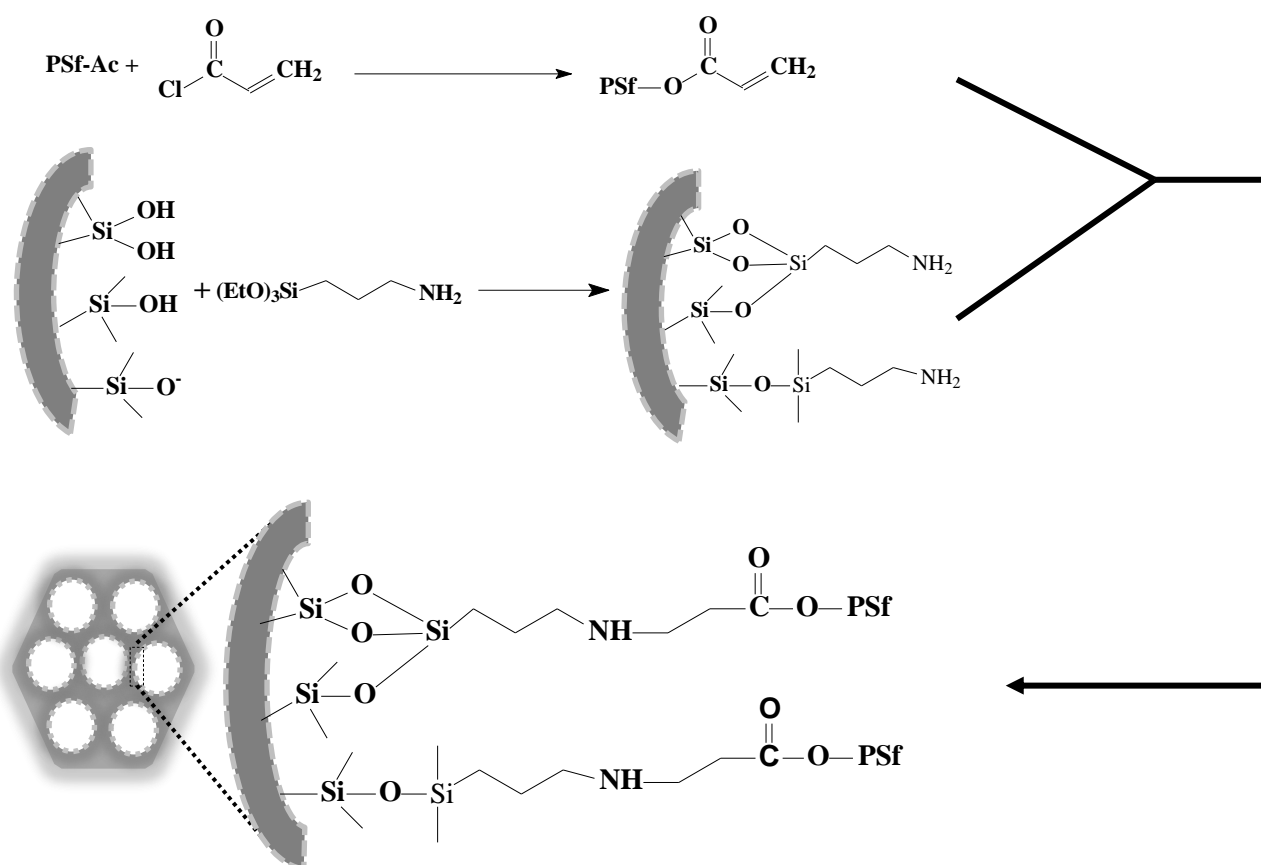


FIGURA 3.17 – Esquema do possível processo de reação entre o PSf-Ac e o MCM-41-NH₂ (CCA) para obtenção das membranas poliméricas de matriz mista de PSf-Ac/MCM-41-NH₂ (CCA).

3.9.2 – Preparação das membranas poliméricas de PEEK, S-PEEK e de matriz mista S-PEEK/PABA-MCM-41 (CCA)

3.9.2.1 – Sulfonação do PEEK

A sulfonação do poli(éter éter cetona) (PEEK) foi realizada segundo a metodologia descrita por ISMAIL et al. (2009), em que 5 g de PEEK (FIGURA 3.18) foram secos em estufa a vácuo a 100 °C por 2 h, em seguida, o mesmo foi adicionado, pouco a pouco, em 95 mL de H₂SO₄ concentrado e dissolvido sob temperatura ambiente por 24 h. Depois de completa dissolução do PEEK, em atmosfera de N₂, a solução polimérica foi aquecida, variando a temperatura de 40–70 °C por 24 h. Mudanças de cor da reação de sulfonação de incolor para castanho claro e, finalmente para castanho escuro, indicou o processo de sulfonação (FIGURA 3.19a). Para o término da reação de sulfonação, a solução polimérica foi decantada em grande excesso de água deionizada gelada, sob agitação contínua e deixada durante a noite. Assim, o polímero precipitado foi lavado com água deionizada até ser atingido o pH neutro da água de lavagem e, por fim, o S-PEEK formado foi seco a 100 °C em estufa a vácuo durante a noite (FIGURA 3.19b); Na FIGURA 3.20 está apresentado o esquema simplificado da sulfonação do PEEK.



FIGURA 3.18 – Poli(éter éter cetona) (PEEK) utilizado para a preparação das membranas polimérica de PEEK, S-PEEK e S-PEEK/PABA-MCM-41 (CCA).

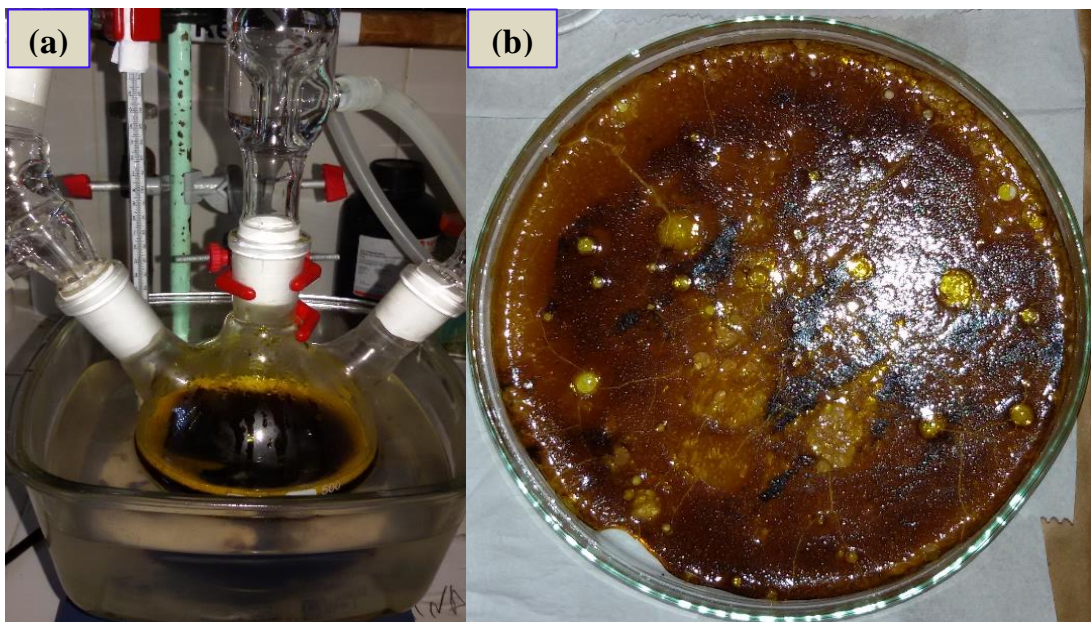


FIGURA 3.19 – Procedimento realizado para a sulfonação do poli(éter éter cetona) (PEEK) (a) e poli(éter éter cetona) sulfonado (S-PEEK) obtido (b).

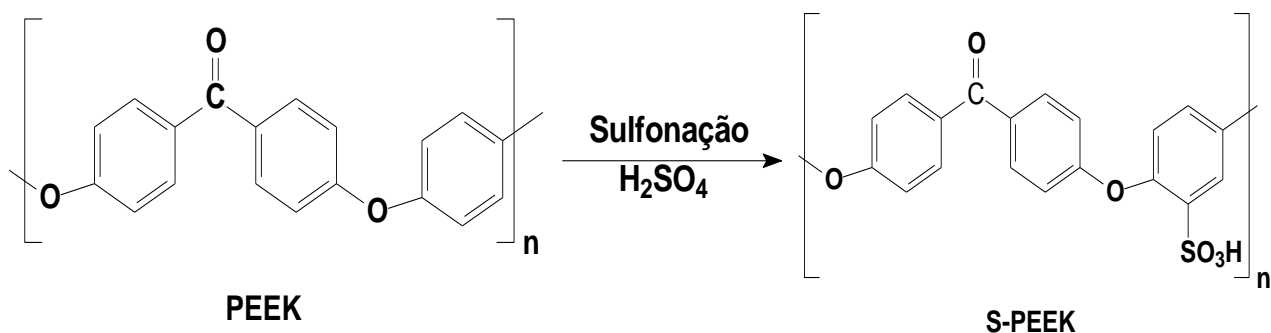


FIGURA 3.20 – Esquema simplificado da sulfonação do poli(éter éter cetona).

3.9.2.2 – Preparação das membranas poliméricas de S-PEEK e de S-PEEK/PABA-MCM-41 (CCA)

A membrana de S-PEEK pura foi preparada por evaporação de solvente segundo a metodologia descrita por MIKHAILENKO et al. (2001), com algumas alterações, em que o S-PEEK e o PABA-MCM-41 (CCA) foram secos a 100 °C por 2 h em estufa a vácuo. Em seguida, o S-PEEK foi dissolvido em dimetilacetamida (DMAC), para formar uma solução de 20% (m/v), a qual foi agitada durante 24 h e a solução resultante foi vertida em placa de petri (diâmetro plano variado) e deixada para a evaporação do solvente à temperatura ambiente durante a noite, após esse período, foi seca por 6 h a 60 °C e durante 12 h, entre 80–120 °C (FIGURA 3.21a).

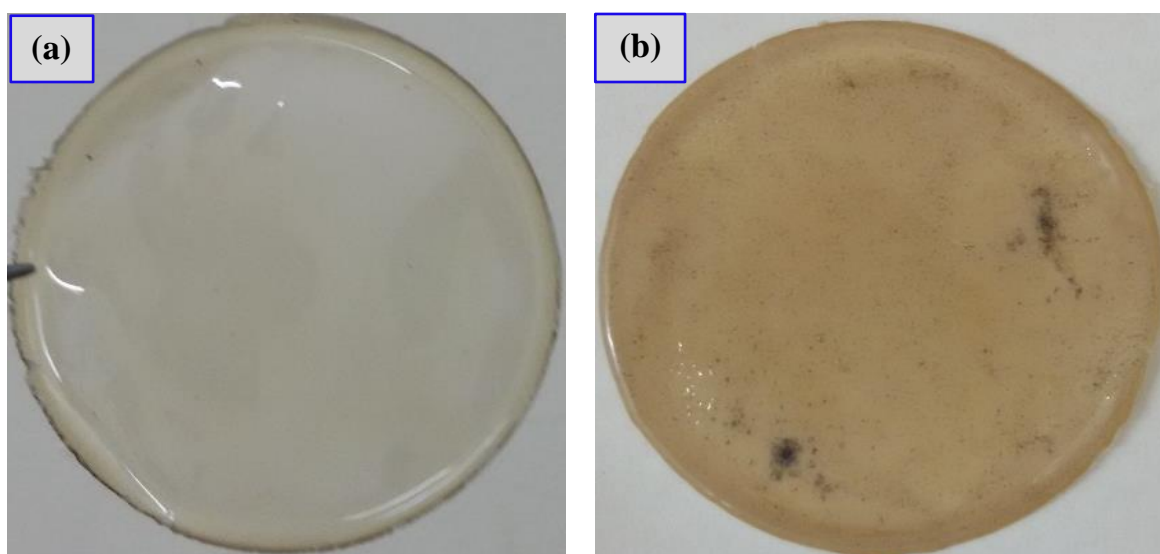


FIGURA 3.21 – Membranas poliméricas preparadas de S-PEEK 20% (m/v) (a) e S-PEEK 20% (m/v)/PABA-MCM-41 10% (m/m) (b).

Para a preparação das membranas poliméricas de matriz mista de S-PEEK/PABA-MCM-41 (CCA), foram utilizadas massas apropriadas do material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA), variando 1,0–10,0% (m/m), mais precisamente 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0%, foram adicionados à solução e dispersos por 24 h. Posteriormente, as suspensões formadas foram sonicadas em um banho de ultrassom por 20 min, para garantir a dispersão das partículas.

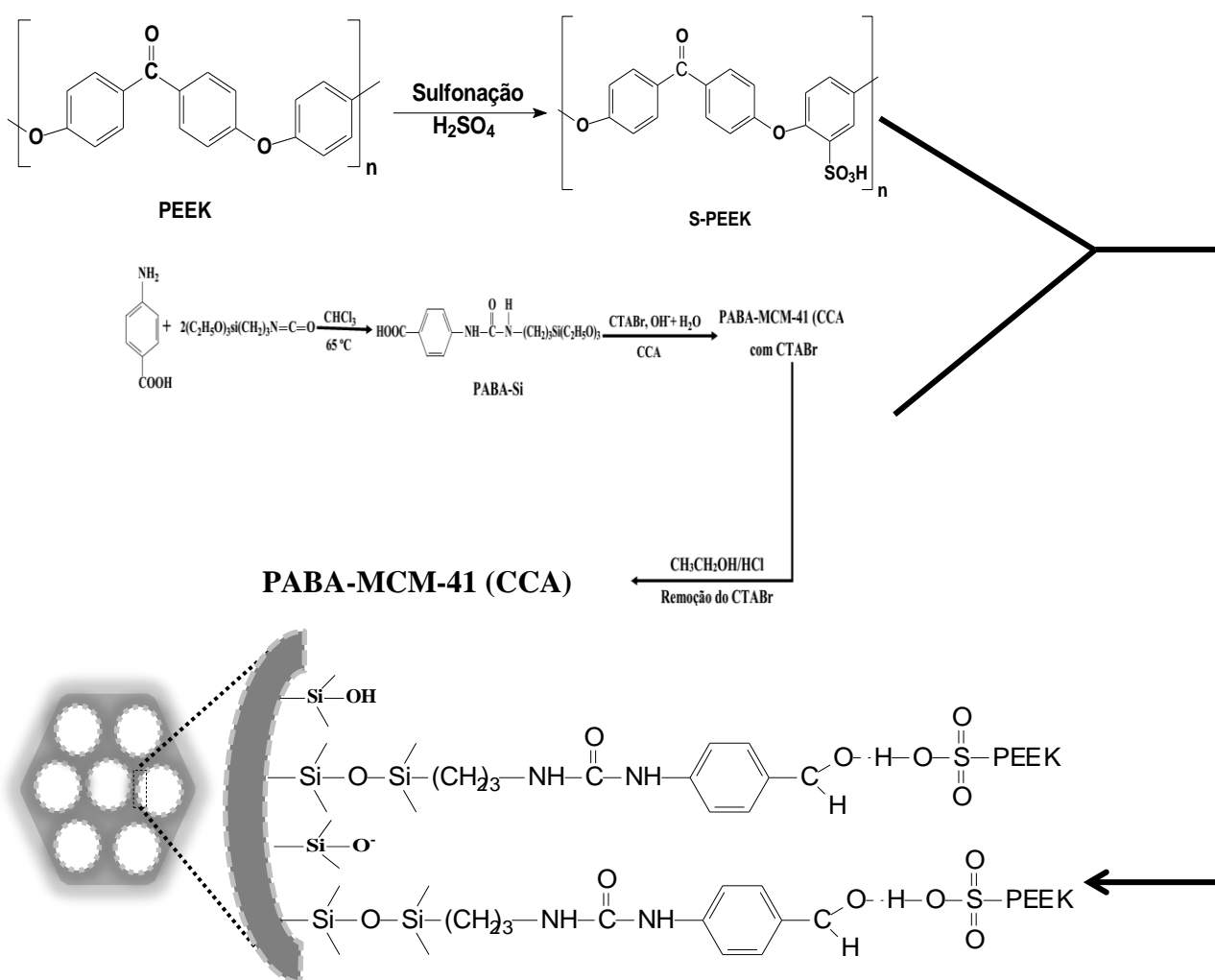


FIGURA 3.22 – Esquema do possível processo de reação entre o S-PEEK e o PABA-MCM-41 (CCA) para obtenção das membranas poliméricas de matriz mista de S-PEEK/PABA-MCM-41 (CCA).

Por fim, foi realizado o mesmo procedimento que foi feito para a preparação da membrana de S-PEEK (FIGURA 3.21a e 3.21b). O procedimento de obtenção das MMMs de S-PEEK/PABA-MCM-41 (CCA) está representado no esquema simplificado da FIGURA 3.22.

3.9.3 – Preparação das membranas poliméricas de PES e de matriz mista PES/PABA-MCM-41 (CCA)

A preparação das membranas poliméricas de PES e de matriz mista PES/PABA-MCM-41 (CCA) seguiu a mesma metodologia realizada no **item 3.9.1.2**, no entanto, agora foi utilizado o poli(éter sulfona) como polímero e o material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) como material de preenchimento. A FIGURA 3.23 apresenta as membranas poliméricas de PES e PES/PABA-MCM-41 (CCA) obtidas, assim como a FIGURA 3.24 apresenta o esquema simplificado de obtenção das MMMs de PES/PABA-MCM-41 (CCA).

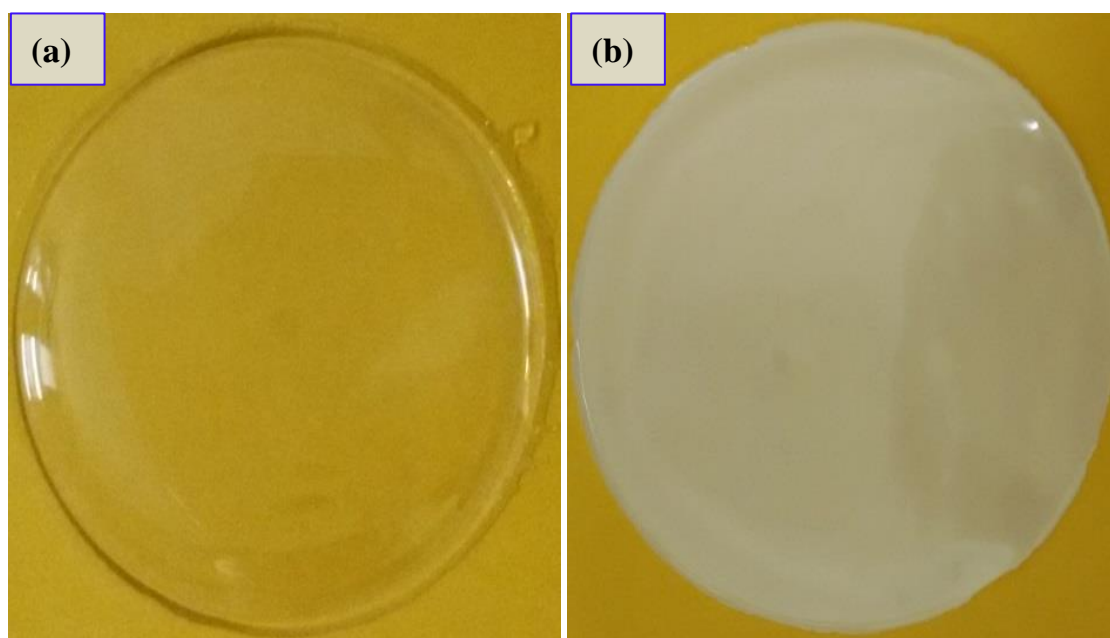


FIGURA 3.23 – Membranas poliméricas preparadas de PES 20% (m/v) (a) e PES 20% (m/v)/PABA-MCM-41 (CCA) 10% (m/m) (b).

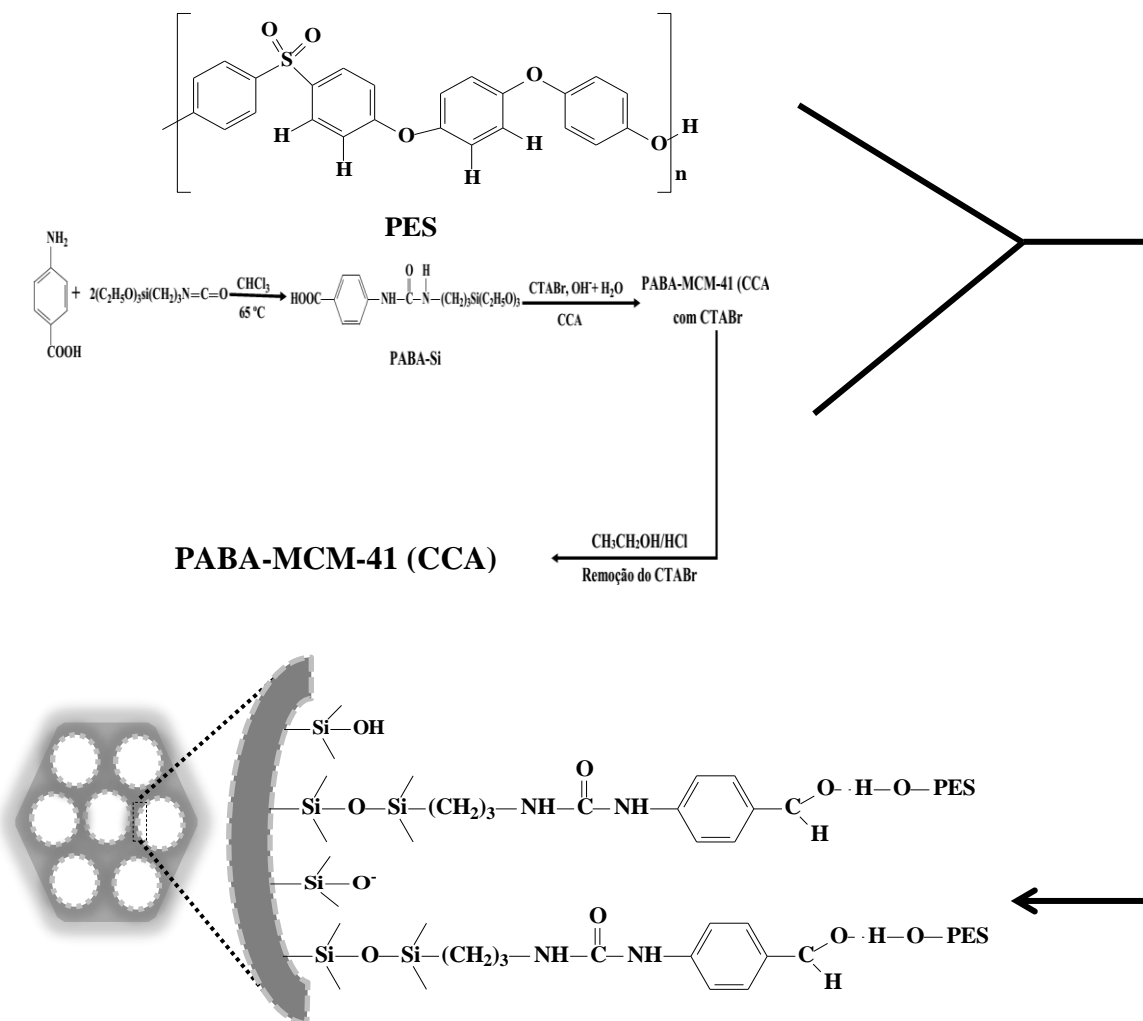


FIGURA 3.24 – Esquema do procedimento realizado para obtenção das membranas poliméricas de matriz mista de PES/PABA–MCM–41 (CCA).

3.10 – Experimentos de Adsorção em Batelada

Os testes de adsorção foram realizados com o intuito de investigar os efeitos da concentração inicial dos HPAs, da adsorção individual em comparação com a mistura dos HPAs, da quantidade do adsorvente, do pH da solução, do tempo e da temperatura foram conduzidos separadamente em frasco tipo âmbar, com agitação de 150 rpm em agitador Marconi (modelo MA 832/1) a $25^\circ C$. Todos os testes foram realizados em duplicata, utilizando-se 5 mL da solução dos HPAs e 0,05 g (50 mg) de cada material mesoporoso adsorvente, separadamente. Após o tempo predeterminado, as amostras foram deixadas em

repouso por 5 min, para decantação do material mesoporoso adsorvente, em seguida centrifugada a 3500 rpm por 5 min em uma centrífuga SOLAB (Modelo SL-700). As concentrações dos HPAs foram quantificadas usando um *HPLC* (Shimadzu, Japão) com detector de fluorescência. Em cada análise uma solução-branco dos reagentes, de cada material mesoporoso, foi preparada em ACN/água (2:98%) e uma solução controle foi preparada apenas com a solução dos HPAs estudados.

Os resultados obtidos foram expressos em termos de quantidade adsorvida, calculados a partir da expressão abaixo:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}, \quad \text{(Equação 2)}$$

em que q_e é a quantidade adsorvida dos HPAs ($\mu\text{g g}^{-1}$), C_o e C_e são as concentrações inicial e no equilíbrio dos HPAs ($\mu\text{g L}^{-1}$), respectivamente; V é o volume da solução (L) e m é a massa do material mesoporoso adsorvente (g).

3.10.1 – Preparação das soluções estoque dos HPAs Naf, B[a]P, B[b]F e B[k]F

A solução padrão estoque de cada HPA foi preparada em balão volumétrico a partir da dissolução de uma massa do padrão certificado de cada HPA suficiente para preparar uma solução de concentração final igual a 500 mg L^{-1} em acetonitrila (ACN). A partir desta solução padrão estoque foram preparadas as soluções de trabalho em acetonitrila a uma concentração de 10 mg L^{-1} . Assim, as soluções resultantes foram transferidas para frascos de borossilicato e agitadas a 300 rpm durante 10 min para assegurar uma distribuição homogênea dos HPAs. Logo, os estudos de adsorção com os materiais mesoporosos e de permeação com as membranas poliméricas de matriz mista foram realizados a partir da diluição desta solução estoque de 10 mg L^{-1} em meio aquoso.

3.10.2 – Efeito da concentração inicial dos HPAs

O efeito da concentração inicial dos HPAs em solução foi investigado nas concentrações 50, 200, 500, 700, 800, 1000, 1200, 1500 e 1700 $\mu\text{g L}^{-1}$, por um período de tempo de 24 h nas condições experimentais do **item 3.10**.

3.10.3 – Efeito da adsorção individual em comparação com a mistura dos HPAs

Este ensaio foi realizado para investigar a capacidade de adsorção dos HPAs em solução individual e em uma mistura contendo os quatro HPAs, por um período de tempo de 24 h nas condições experimentais do **item 3.10**.

3.10.4 – Efeito do pH da solução

O efeito do pH da solução foi investigado nos valores de pH inicial da solução, 3, 5, 9 e 11, por um período de tempo de 24 h nas condições experimentais do **item 3.10**. No entanto, foi utilizada uma solução contendo uma mistura dos HPAs Naf, B[a]P, B[b]F e B[k]F na concentração inicial de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.10.5 – Efeito da quantidade do adsorvente

O efeito da quantidade do adsorvente foi investigado nos valores de 10, 50 e 100 mg, por um período de tempo de 24 h em uma solução contendo uma mistura dos HPAs de concentração inicial de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em pH igual ao valor inicial da solução.

3.10.6 – Efeito do tempo de contato

O efeito do tempo de adsorção foi investigado por um período entre 0–600 min, utilizado uma concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ da mistura dos HPAs em seu pH inicial, com 50 mg de cada material adsorvente.

3.10.7 – Efeito da temperatura de adsorção

O efeito da temperatura de adsorção dos HPAs pelos materiais mesoporosos foi investigado nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C, com tempo de contato variando entre 0–600 min, utilizado uma concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ da mistura dos HPAs em seu pH inicial, com 50 mg de cada material adsorvente.

3.10.8 – Estudo cinético e isotermas de adsorção

Os dados experimentais cinéticos foram testados usando os modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C. Também, após os respectivos tempos de equilíbrio alcançados, para cada concentração estudada, os resultados encontrados foram explorados usando os modelos não lineares de isotermas de Freundlich e Langmuir para as temperaturas estudadas.

3.10.9 – Reutilização dos materiais mesoporosos adsorventes

A reutilização dos materiais mesoporosos adsorventes foi realizada após o primeiro ciclo de adsorção da mistura dos HPAs, após esse período, os materiais mesoporosos foram secos a 70 °C por 24 h em estufa. Em seguida, os mesmos foram novamente caracterizados e aplicados novamente nos testes de adsorção da mistura dos HPAs.

3.10.10 – Determinação e Quantificação dos HPAs

A determinação dos HPAs foi realizada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) da Shimadzu (LC-20A Prominence, Japan), equipado com os seguintes módulos: degaseificador (DGU-20A3), sistema binário de bombeamento (LC-20AT), injetor automático (SIL-20AT HT), forno para coluna (modelo CTO-20A), módulo de comunicação (CBM-20A) e detector de fluorescência (RF-20A). A coluna C-18 (Vydac 201 TP 54) com dimensões (250 x 4.6 mm, 5 μ m) e volume de injeção de 20 μ L. A temperatura da coluna foi de 30 °C e os comprimentos de onda de excitação e emissão usados para a detecção do Naf, B[a]P, B[b]F e B[k]F foram: $\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} = 275/326, 290/430, 290/430$ e $290/430$ nm, respectivamente. A fase móvel consistiu de acetonitrila (A) e água (B) (ACN/água, 80:20 v/v) com fluxo isocrático de 1 mL min⁻¹ e tempo total de corrida para cada análise de 8 min para o naftaleno e de 30 min para o benzo[a]pireno, o benzo[b]fluoranteno, o benzo[k]fluoranteno e para a mistura contendo os quatro HPAs.

O método da padronização externa foi utilizado para a determinação da concentração dos HPAs nas amostras. A linearidade do método foi encontrada por injeção dupla das soluções padrões dos HPAs para concentrações de 50, 100, 200, 500, 800, 1000, 1500, 2000 e 3000 μ g L⁻¹. Uma regressão linear foi aplicada para a construção da curva de calibração dada pela área do pico em função das concentrações dos HPAs.

3.11 – Ensaio de transporte das membranas poliméricas

3.11.1 – Transporte de vapor de água (WVT)

As medidas de transporte de vapor de água foram realizadas nas MMMs segundo a norma ASTM E96 (ASTM, 1995). Assim, as MMMs foram cortadas em forma de círculos com diâmetro de 30 mm e a espessura das

mesmas foram medidas em três pontos usando um micrômetro digital (Mitutoyo) e calculou-se a média aritmética dessas medidas. Em seguida, as MMMs foram colocadas em copos de Payne contendo água deionizada até a metade de sua capacidade, conforme FIGURA 3.25, os quais foram vedados (FIGURA 3.26), porém evitou-se o contato direto entre as MMMs e água do recipiente. Por fim, o conjunto final foi inicialmente pesado e colocado em um dessecador contendo pentóxido de fósforo (P_2O_5) como agente dessecante, visando garantir que o ambiente não saturasse com vapor de água ($a_w = 0$).

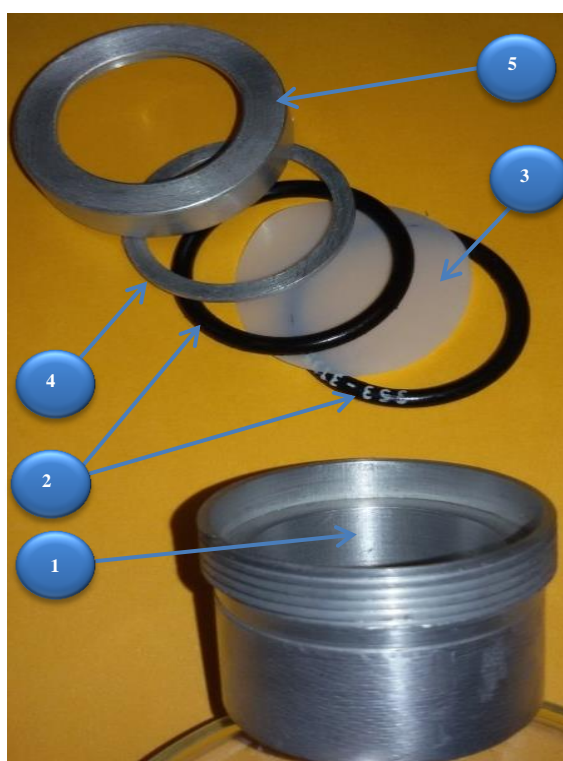


FIGURA 3.25 – Copo de Payne: Espaço interno para colocação do líquido (1), anéis de vedação de borracha (2), membrana polimérica (3), anel de alumínio (4) e tampa do copo de Payne (5).



FIGURA 3.26 – Copo de Payne contendo a membrana polimérica selada.

Assim, os ensaios foram conduzidos em um banho termostático SL 152 (Solab) para manter a temperatura do sistema constante ($\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$), visando permitir a permeação de vapor de água através das membranas poliméricas, logo, os copos foram pesados 6 vezes no primeiro dia e por 3 vezes nos demais, totalizando um período de 10 dias. O valor de WVT é encontrado a partir da regressão linear da variação temporal da massa corrigida pela área da membrana polimérica utilizada, bem como, com o uso da Primeira Lei de Fick, a qual é a proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração, foi possível calcular o coeficiente de permeação (P):

$$WVT = \frac{\Delta m}{\Delta t} \times \frac{1}{A_d}, \quad (\text{Equação 3})$$

em que WVT é o transporte de vapor de água ($\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$), $\Delta m/\Delta t$ é a inclinação da reta (g h^{-1}) e A_d é a área da membrana polimérica (m^2). Assim, o valor do coeficiente de permeação (P , $\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$) foi calculado a partir da Equação 4:

$$P = \frac{WVT}{\Delta P_v(T)} \times L, \quad (\text{Equação 4})$$

em que L é a espessura da membrana (m) e $\Delta P_v(T)$ é a diferença de pressão de vapor da água de realização dos ensaios.

3.11.2 – Sorção estática de água

Os ensaios de sorção foram realizados em água deionizada, em que as MMMs foram previamente pesadas e depois imersas em água por 15 dias, após esse período as mesmas foram pesadas novamente, obtendo-se assim a percentagem de inchamento resultante, conforme Equação 5:

$$\% \text{ Inchamento} = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100, \quad (\text{Equação 5})$$

em que m_i e m_f são as massas inicial e final (g), respectivamente.

3.11.3 – Permeação dos HPAs

Os ensaios de permeação foram conduzidos a 25 ± 3 °C usando uma cela de difusão de vidro composta por dois compartimentos independentes separados pela membrana polimérica. As MMMs preparadas foram colocadas, separadamente, entre os dois compartimentos da cela; a vedação foi obtida com anéis de borracha para evitar o deslizamento das celas de vidro, bem como o vazamento da solução dos HPAs dos lados de alimentação e do permeado, sendo que a área de contato entre as celas de vidro e a membrana polimérica foi de $2,31 \text{ cm}^2$, conforme mostrado na FIGURA 3.27.

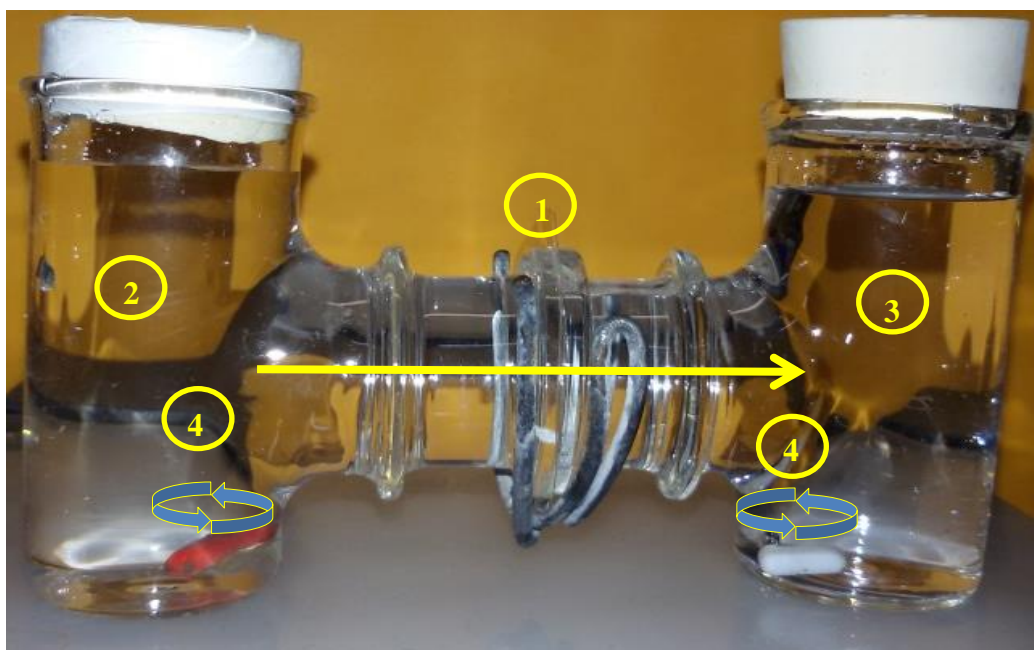


FIGURA 3.27 – Configuração experimental da cela de permeação utilizada: Membrana polimérica (1), solução da mistura dos HPAs do lado de alimentação (2), solução da mistura dos HPAs do lado permeado (3) e barras de agitação magnética (4).

Todos os experimentos de permeação foram conduzidos utilizando um volume de 35 mL de cada lado da cela em agitação magnética, sendo que o lado de alimentação foi preenchido com uma solução contendo uma mistura dos 4 HPAs. Assim, esses ensaios foram conduzidos com os melhores parâmetros encontrados nos ensaios de adsorção dos HPAs pelos materiais mesoporosos, ou seja, utilizando uma concentração inicial dos HPAs de $200 \mu\text{g L}^{-1}$, em pH igual ao inicial da solução ($\text{pH} = 5,6$), agitação magnética de 150 rpm e as concentrações dos HPAs dos dois lados foram obtidas por amostragens de 0,5 mL de cada compartimento em determinados intervalos na faixa entre 0–24 h e as concentrações dos HPAs foram quantificadas usando um *HPLC* (Shimadzu, Japão) com detector de fluorescência conforme condições de operação do **item 3.10.10**. Por fim, os resultados foram expressos em termo de taxa de permeação (*TP*), conforme Equação 6:

$$TP = \frac{C_{P,48h}}{C_{A,0h}} \times 100, \quad (\text{Equação 6})$$

em que TP é a taxa de permeação (%), $C_{A,0h}$ é a concentração inicial dos HPAs do lado de alimentação ($\mu\text{g L}^{-1}$) e $C_{P,48h}$ é a concentração dos HPAs do lado permeado após 48 h ($\mu\text{g L}^{-1}$).

3.12 – Caracterizações das cascas de arroz (CA), das cinzas de cascas de arroz (CCA), dos materiais mesoporosos e das membranas poliméricas

As CA e as CCA foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), fluorescência de raios-X (FRX), difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), imagem fotográfica digital e adsorção/dessorção física de nitrogênio. Sendo que o espectro de FTIR e o difratograma de Raios-X, para a sílica comercial com pureza de 99,8%, foram realizados para uma comparação direta com as CCA obtidas. Os materiais mesoporosos foram caracterizados por FTIR, TGA, DRX, espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), MEV e adsorção/dessorção física de nitrogênio, já as membranas poliméricas preparadas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier com acessório de reflectância total atenuada (FTIR ATR), DRX, SAXS, TGA, MEV, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Imagem fotográfica digital.

3.12.1 – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR para as amostras em pó foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro Varian 3100, a temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} e número de varreduras igual a 32, utilizando-se pastilhas de KBr. Já os espectros de FTIR com acessório de reflectância total atenuada para as membranas poliméricas foram obtidos na

região de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e número de varreduras igual a 20.

3.12.2 – Difratomia de raios-X

As análises de difratometria de raios-X foram realizadas em um equipamento XDR-6000 (Shimadzu) usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), obtida em uma tensão de 30 kV em corrente de filamento de 30 mA. Os dados foram coletados com ângulo de difração (2θ) de 5–80° para as CA e CCA e de 5–50° para os materiais mesoporosos e para as membranas poliméricas, com uma taxa de varredura de 2° min^{-1} .

A cristalinidade das cascas de arroz, a partir do índice de cristalinidade (ICr), foi determinada com base nos dados de intensidade de difração obtidas das amostras seguindo o método adotado por JOHAR et al. (2012):

$$\text{ICr (\%)} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100, \quad (\text{Equação 7})$$

em que I_{002} é intensidade máxima do plano de difração (0 0 2) e I_{am} é intensidade dispersa pela parte amorfa da amostra. O pico de difração para o plano (0 0 2) é localizado num ângulo de difração ao redor de $2\theta = 22^\circ$ e a intensidade dispersa pela parte amorfa é medida como a menor intensidade em um ângulo de difração ao redor de $2\theta = 18^\circ$.

3.12.3 – Imagem fotográfica digital

As imagens fotográficas foram obtidas em uma Câmera Canon G12, com uma abertura 4,5 e velocidade 1/100 s, ISO 800, com correção de brancos para luz fluorescente.

3.12.4 – Adsorção/dessorção física de nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas a $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando um aparelho NOVA 1200. Antes das análises as amostras passaram por um processo de desgaseificação a uma temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (as CCA) e de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (os materiais mesoporosos) por 1 h. A área superficial foi calculada pelo método de Brunauer–Emmentt–Teller (BET) na faixa de variação de pressão relativa entre 0,01–0,95. Os volumes dos poros das amostras foram determinados a partir do volume de N_2 adsorvido a uma pressão relativa de cerca de 0,95. As curvas da distribuição dos tamanhos dos poros foram calculadas a partir das isotermas de adsorção pelo método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

3.12.5 – Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento da NETZSCH TG 209 *F3* sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 20 ml min^{-1} , na faixa de temperatura entre $35\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as CA, as CCA e os materiais mesoporosos e entre $35\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as membranas poliméricas, em uma razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e uma massa de aproximadamente 5 mg em um porta amostra de platina.

3.12.6 – Fluorescência de raios-X (FRX)

As análises quantitativas de fluorescência de raios-X foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, modelo EDX-720 (Shimadzu), nas seguintes condições: atmosfera a vácuo, colimador 10 mm, faixa de trabalho entre os átomos de $15\text{--}50\text{ kV}$ e tempo total de análise de 100 s.

3.12.7 – Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram realizados utilizando-se a linha de feixe de luz D2A do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil), em um comprimento de onda de 1,488 nm e resolução de energia (dE/E) de 0,1. O feixe dos raios-X foi condicionado por um monocromador de silício e detectado por um detector Pilatus 300 k (Dectris) em uma área colocada a 1300 mm de distância a partir da amostra. O detector foi deslocado do centro principal do feixe de raios-X para o vetor de espalhamento q entre 0,5–4,6 nm⁻¹:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}, \quad \text{(Equação 8)}$$

em que 2θ é o ângulo de espalhamento.

3.12.8 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises foram realizadas em um equipamento da NETZSCH DSC 200 F3 sob fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹. Foram utilizados ciclos de aquecimento e resfriamento entre 20–240, 20–250 e 20–380 °C para as membranas poliméricas com PSf, PES e PEEK, respectivamente, a uma taxa de 20 °C min⁻¹, sendo que a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada na segunda varredura de aquecimento pelo método do ponto de inflexão.

3.12.9 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um aparelho FEG–XL30 (Philips) com acessório de análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), operando a 3 KV usando elétrons secundários (SE) atingindo uma resolução de 3 nm.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as técnicas discutidas a seguir foram realizadas com o intuito de caracterizar as cascas de arroz (CA) e as cinzas (CCA) obtidas das cascas de arroz, bem como os materiais mesoporosos sintetizados a partir da sílica amorfa extraídas das CCA e as membranas poliméricas preparadas.

4.1 – Cascas de arroz (CA) e cinzas das cascas de arroz (CCA)

Os espectros FTIR obtidos para as cascas de arroz variedades agulhinha *in natura*, agulhinha tratada com ácido clorídrico, cateto *in natura* e cateto tratada com ácido clorídrico estão mostrados na FIGURA 4.1. A partir da análise da FIGURA 4.1, é possível observar uma banda de absorção larga perto de 3420 cm^{-1} , a qual foi observada para todos os espectros, que é representativa de grupos C–H e O–H correspondente de absorção de água. Estas bandas são atribuídas ao estiramento das ligações hidrogênio e das flexões intermoleculares dos grupos hidroxila (OH) ligadas à estrutura da celulose presente nas cascas de arroz (GU et al., 2013; JOHAR et al., 2012; NDAZI et al., 2007; YEH et al., 2015). Estes resultados indicam que o componente da celulose não foi removido das cascas de arroz durante o tratamento ácido realizado sobre as fibras das cascas de arroz (JOHAR et al., 2012). Uma tendência semelhante ocorreu com outra banda de absorção em torno de 1651 cm^{-1} pertencente aos grupos O–H de moléculas de água adsorvida (DAS et al., 2014; JOHAR et al., 2012; NDAZI et al., 2007; TRAN et al., 2014).

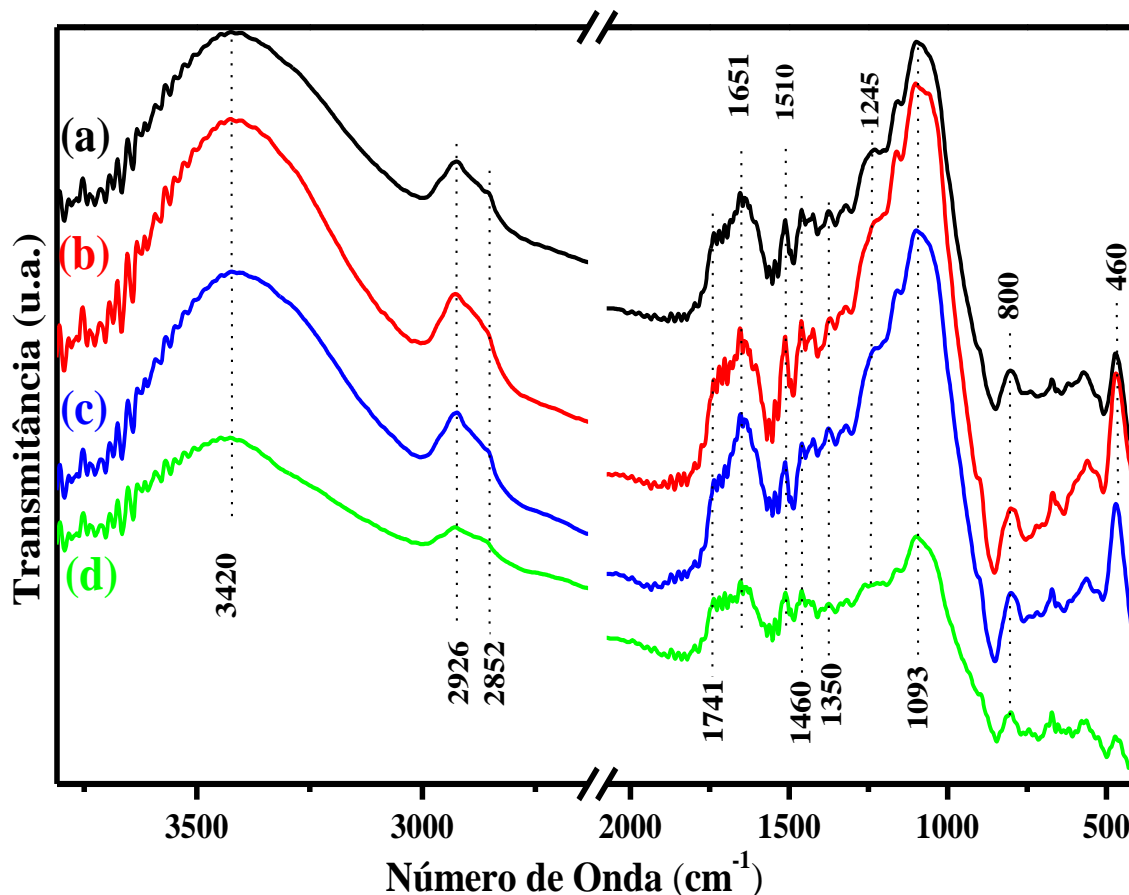


FIGURA 4.1 – Espectros FTIR das cascas de arroz variedades agulhinha *in natura* (a), agulhinha tratada com ácido clorídrico (b), cateto *in natura* (c) e cateto tratada com ácido clorídrico (d).

A banda em torno de 2926 cm^{-1} e o ombro por volta de 2852 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento e/ou vibração de C–H proveniente de compostos alifáticos saturados, ou seja, radicais alifáticos em celulose e hemicelulose (GU et al., 2013; NDAZI et al., 2007; TRAN et al., 2014). Um ombro foi observado ao redor de 1741 cm^{-1} nos espectros das cascas *in natura*, bem como das cascas de arroz após o tratamento ácido, este é atribuído aos alongamentos vibracionais da ligação C=O dos grupos acetil e éster na hemicelulose ou aos grupos de ácido carboxílico nos componentes ferúlico e *p*-cumárico da lignina (DAS et al., 2014; JOHAR et al., 2012; NDAZI et al., 2007; TRAN et al., 2014). Pois este ombro também pode estar relacionado à cera ou gordura natural presentes nas cascas de arroz (NDAZI et al., 2007; TRAN et al., 2014; YEH et al., 2015).

As bandas mais características de lignina são encontradas em cerca de 1510 cm^{-1} representando as vibrações C=C dos esqueletos aromáticos. As bandas na faixa de $1426\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à deformação C-H (assimétrica) e à vibração do esqueleto aromático e as bandas em torno de $1350\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às deformações simétricas e assimétricas da ligação C-H em álcool metílico e fenólico ou no balanço C-H em alcanos (BLEDZKI et al., 2010; TRAN et al., 2014). A banda ao redor de 1245 cm^{-1} é descrita como uma deformação C-O em álcool secundário e éter alifático. Já a banda larga presente em 1093 cm^{-1} é atribuída para as bandas de alongamento assimétrica e simétrica das ligações Si-O-C e Si-O-Si correspondentes para a sílica e à celulose presentes nas cascas de arroz utilizadas. Por fim, as bandas presentes em 800 e 460 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento das ligações Si-C e Si-O (COSTA et al., 2014; JOHAR et al., 2012; TRAN et al., 2014; YEH et al., 2015).

A partir das análises feitas dos espectros de FTIR para as amostras de cascas de arroz variedade agulhinha e cateto *in natura* e após o tratamento ácido, não foram observadas diferenças significativas entre os seus espectros correspondentes, indicando que a estrutura molecular das cascas de arroz permaneceu inalterada quanto aos seus componentes orgânicos (celulose, hemicelulose e lignina).

As FIGURAS 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os espectros FTIR obtidos para as cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da variedade agulhinha em diferentes tempos (1, 2 e 4 h) e temperaturas de queima (500 , 600 , 700 e 800 °C). A partir da análise da FIGURA 4.2, é possível observar uma banda larga em torno de 3446 cm^{-1} que é atribuída à vibração de alongamento da ligação O-H em Si-OH e da vibração HO-H das moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica (ADAM et al., 2013; AN et al., 2011; CARMONA et al., 2013; OLADOJA et al., 2013). A banda estreita em torno de

1633 cm^{-1} é atribuída à vibração de flexão de moléculas de H_2O aprisionadas na matriz da sílica (ADAM et al., 2013; AHMED e ADAM, 2007).

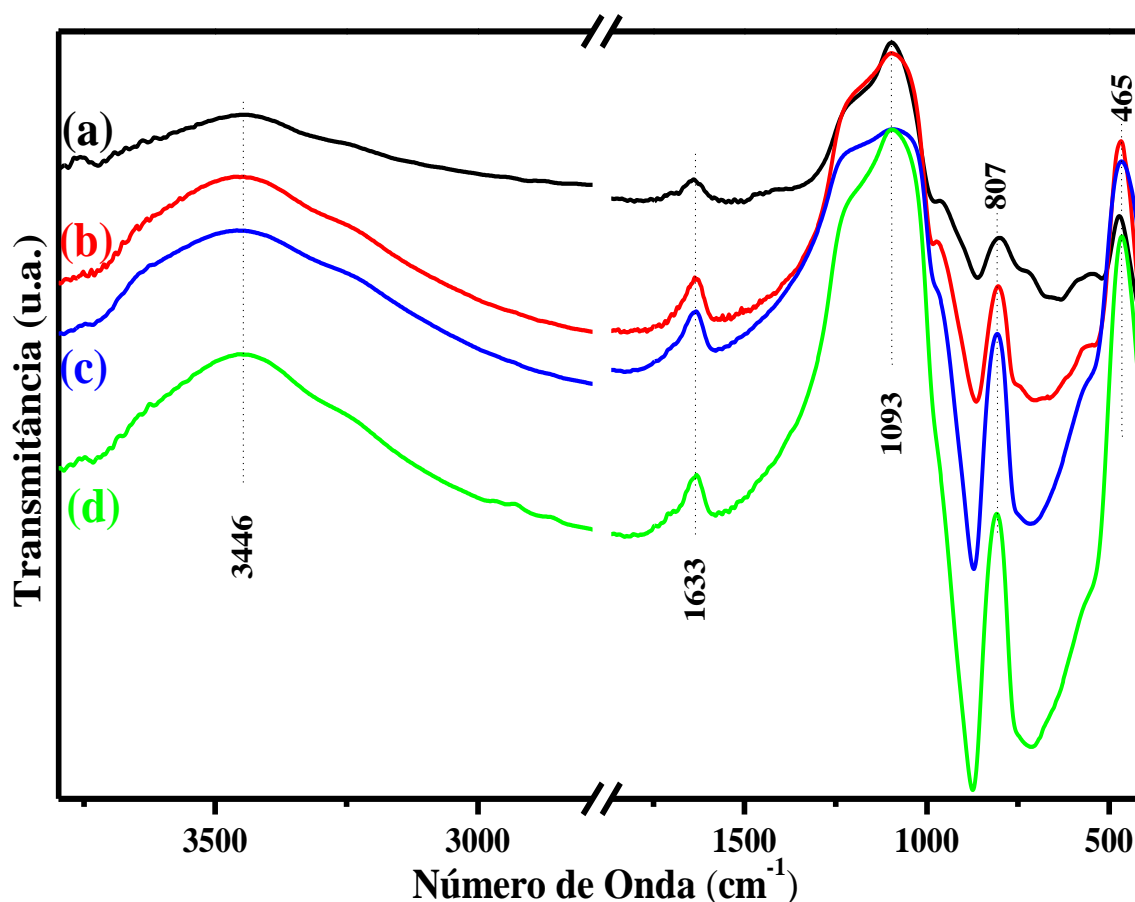


FIGURA 4.2 – Espectros FTIR das cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da casca de arroz variedade agulhinha por 1 h em diferentes temperaturas de queima: A1-500 (a), A1-600 (b), A1-700 (c) e A1-800 (d).

A banda em torno de 1093 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento assimétrico da ligação Si-O-Si dos grupos siloxanos estruturais (ADAM et al., 2013; COSTA et al., 2014; OLADOJA et al., 2013). A banda em volta de 807 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento simétrico da ligação Si-O e a banda em 465 cm^{-1} é atribuída à vibração e modos de flexão da ligação Si-O-Si (AHMED e ADAM, 2007; AN et al., 2011; COSTA et al., 2014).

Assim, comparando-se os espectros FTIR das CCA obtidas em 1 h de calcinação nas diferentes temperaturas (FIGURA 4.2), é possível observar uma estreita correlação das bandas, em que os números de onda dos espectros

estão correspondentes em toda faixa espectral analisada. No entanto, é possível observar um aumento da intensidade das bandas em 1093, 807 e 465 cm^{-1} à medida que foi elevada a temperatura de calcinação das cascas de arroz, isto pode estar relacionado a resquícios da matéria orgânica proveniente da celulose nas CCA obtidas, principalmente, nos ensaios A1-500 e A1-600. Haja vista que nos espectros das cascas de arroz foram obtidas bandas de alongamento proveniente da ligação Si–O–C (em 1093 cm^{-1}) e de vibrações de alongamento da ligação Si–C (em 800 e 460 cm^{-1}) advindas da celulose.

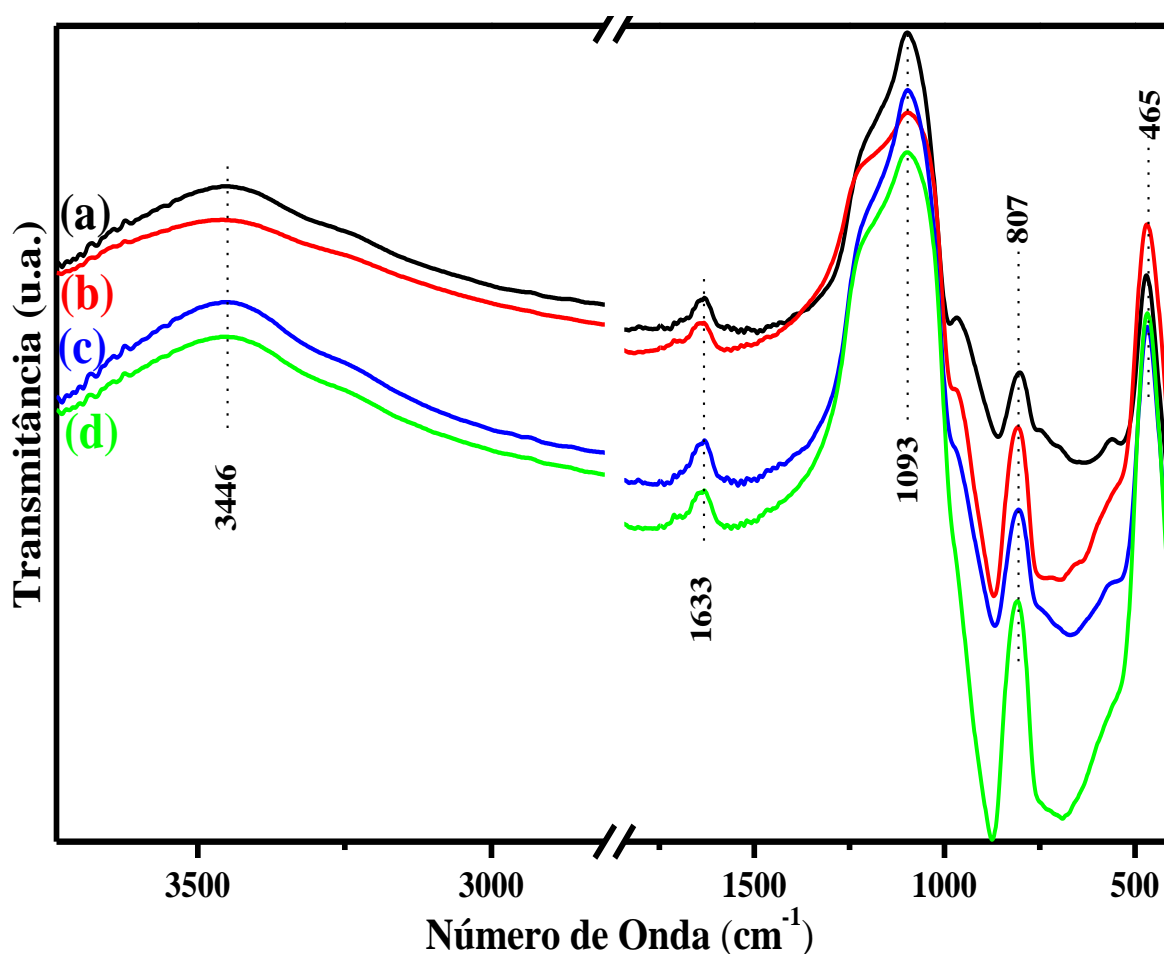


FIGURA 4.3 – Espectros FTIR das cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da casca de arroz variedade agulhinha por 2 h em diferentes temperaturas de queima: A2-500 (a), A2-600 (b), A2-700 (c) e A2-800 (d).

A partir da análise das FIGURAS 4.3 e 4.4, onde foram obtidas as CCA nos tempos de 2 e 4 h, respectivamente, para as mesmas temperaturas estudadas da FIGURA 4.2, é possível observar uma estreita correlação das

bandas da sílica que foram observadas para as CCA obtidas em 1 h de calcinação, sendo que os números de onda dos espectros das FIGURAS 4.3 e 4.4 estão correspondentes em toda faixa espectral analisada para os espectros da FIGURA 4.2. Assim, para as CCA obtidas em 2 h (FIGURA 4.3), é possível observar o mesmo comportamento visto para as CCA obtidas em 1 h de calcinação, ou seja, um aumento da intensidade das bandas em 1093, 807 e 465 cm^{-1} à medida que a temperatura de calcinação das cascas de arroz foi elevada de 500 até 800 $^{\circ}\text{C}$, isto, podendo estar relacionado pelos mesmos motivos supracitados. No entanto, para os espectros das CCA obtidas em 4 h (FIGURA 4.4), é possível observar que praticamente não houve diferença nas intensidades das bandas obtidas nas temperaturas de 500, 600 e 700 $^{\circ}\text{C}$, porém, pode-se observar uma diminuição da intensidade e um ligeiro alargamento da banda em 1093 cm^{-1} no espectro da CCA obtido em 800 $^{\circ}\text{C}$ (A4-800).

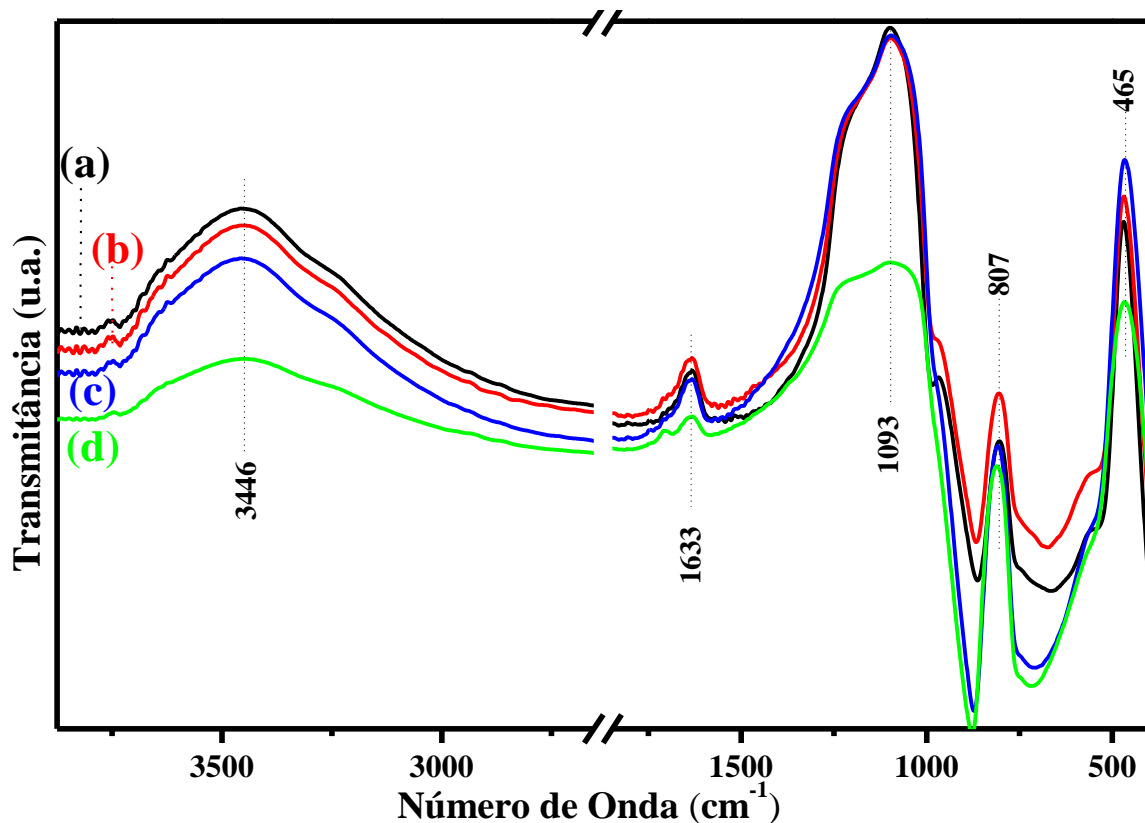


FIGURA 4.4 – Espectros FTIR das cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da casca de arroz variedade agulhinha por 4 h em diferentes temperaturas de queima: A4-500 (a), A4-600 (b), A4-700 (c) e A4-800 (d).

As FIGURAS 4.5, 4.6 e 4.7 abaixo apresentam os espectros FTIR obtidos para as cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da variedade cateto em diferentes tempos (1, 2 e 4 h) e temperaturas de queima (500, 600, 700 e 800 °C). A partir da análise das FIGURAS 4.5, 4.6 e 4.7, é possível observar que os espectros obtidos para as CCA obtidas da casca de arroz variedade cateto, para os diferentes tempos e temperaturas de calcinação, apresentaram as mesmas bandas características de sílica que foram observadas para as CCA obtidas a partir das cascas de arroz variedade agulhinha, visto que estas bandas foram encontradas nos mesmos intervalos de número de onda (3446, 1633, 1093, 807 e 465 cm^{-1}).

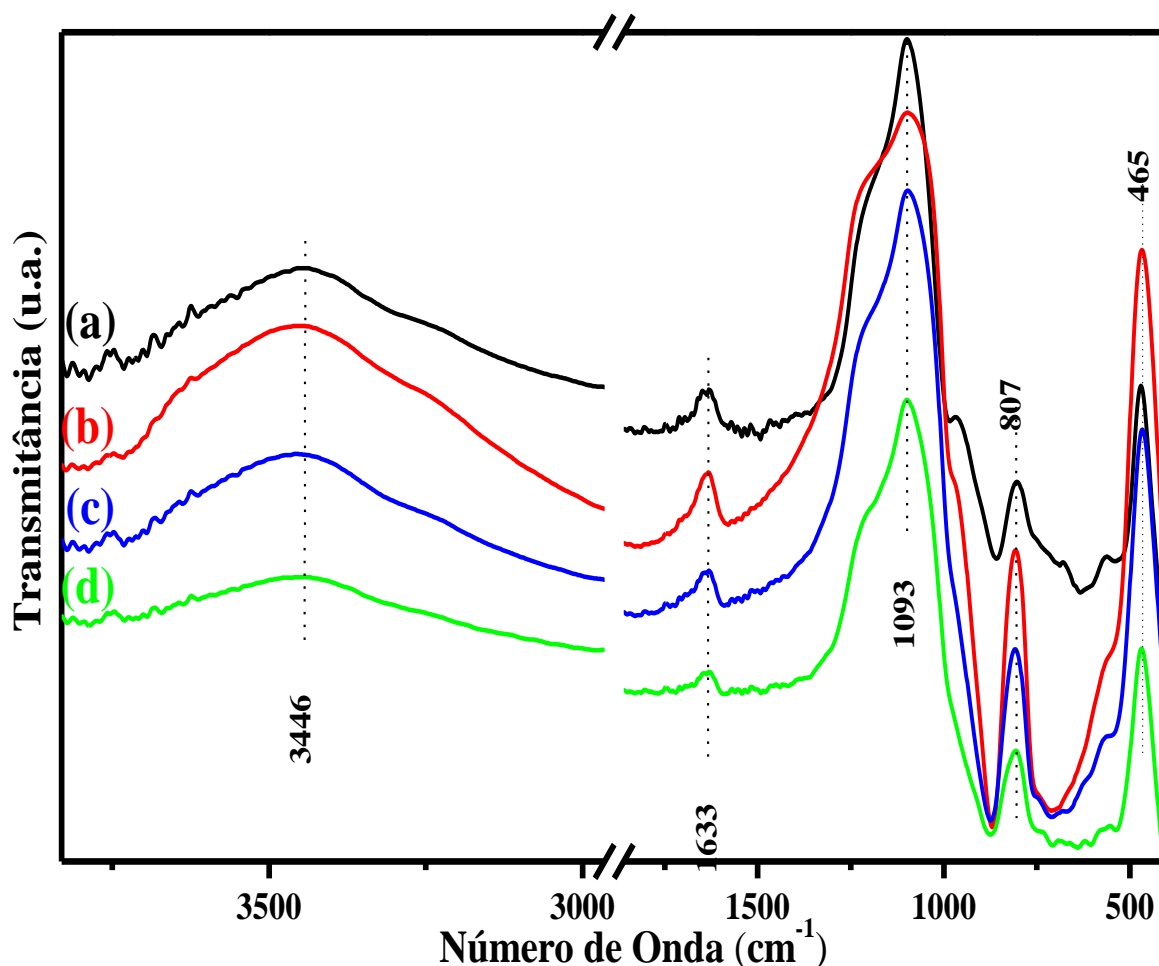


FIGURA 4.5 – Espectros FTIR das cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da casca de arroz variedade cateto por 1 h em diferentes temperaturas de queima: C1-500 (a), C1-600 (b), C1-700 (c) e C1-800 (d).

Nos espectros da FIGURA 4.5 é possível observar um pequeno alargamento da banda em 1093 cm^{-1} e um aumento da intensidade das bandas em 807 e 465 cm^{-1} dos ensaios C1-600 e C1-700 quando comparados ao ensaio C1-500, também é possível observar uma diminuição da intensidade das bandas em 1093 , 807 e 465 cm^{-1} para o ensaio C1-800 quando comparado aos anteriores. No entanto, analisando a FIGURA 4.6, é possível observar um comportamento diferente, onde ocorre um aumento da intensidade apenas das bandas localizadas em 807 e 465 cm^{-1} à medida que a temperatura de calcinação foi elevada, porém, ocorreu um ligeiro alargamento da banda em 1093 cm^{-1} para os ensaios C2-600 e C2-800 quando comparados com o ensaio C2-500, visto que para o ensaio C2-800 ocorreu uma perda de intensidade da banda citada.

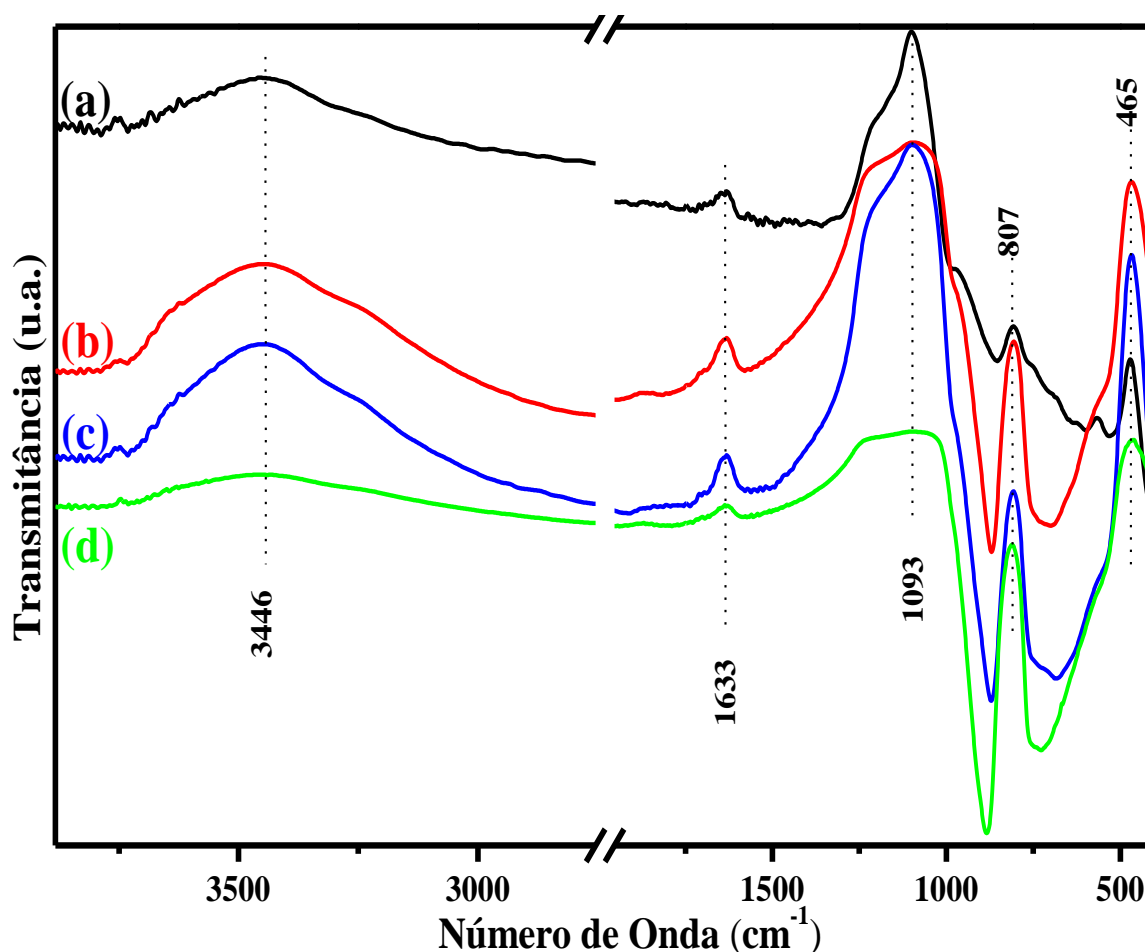


FIGURA 4.6 – Espectros FTIR das cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da casca de arroz variedade cateto por 2 h em diferentes temperaturas de queima: C2-500 (a), C2-600 (b), C2-700 (c) e C2-800 (d).

Por fim, analisando a FIGURA 4.7, é possível observar um pequeno aumento da intensidade das bandas em 1093, 807 e 465 cm^{-1} se comparados os ensaios C4-600 e C4-800 com o C4-500, porém não foram observadas diferenças significativas nos espectros dos ensaios C4-600 e C4-800. Já no espectro do ensaio C4-700, foi observada uma diminuição da intensidade, seguido de um alargamento da banda em 1093 cm^{-1} quando comparado com os demais ensaios, já para as bandas em 807 e 465 cm^{-1} ocorreu um pequeno aumento da intensidade.

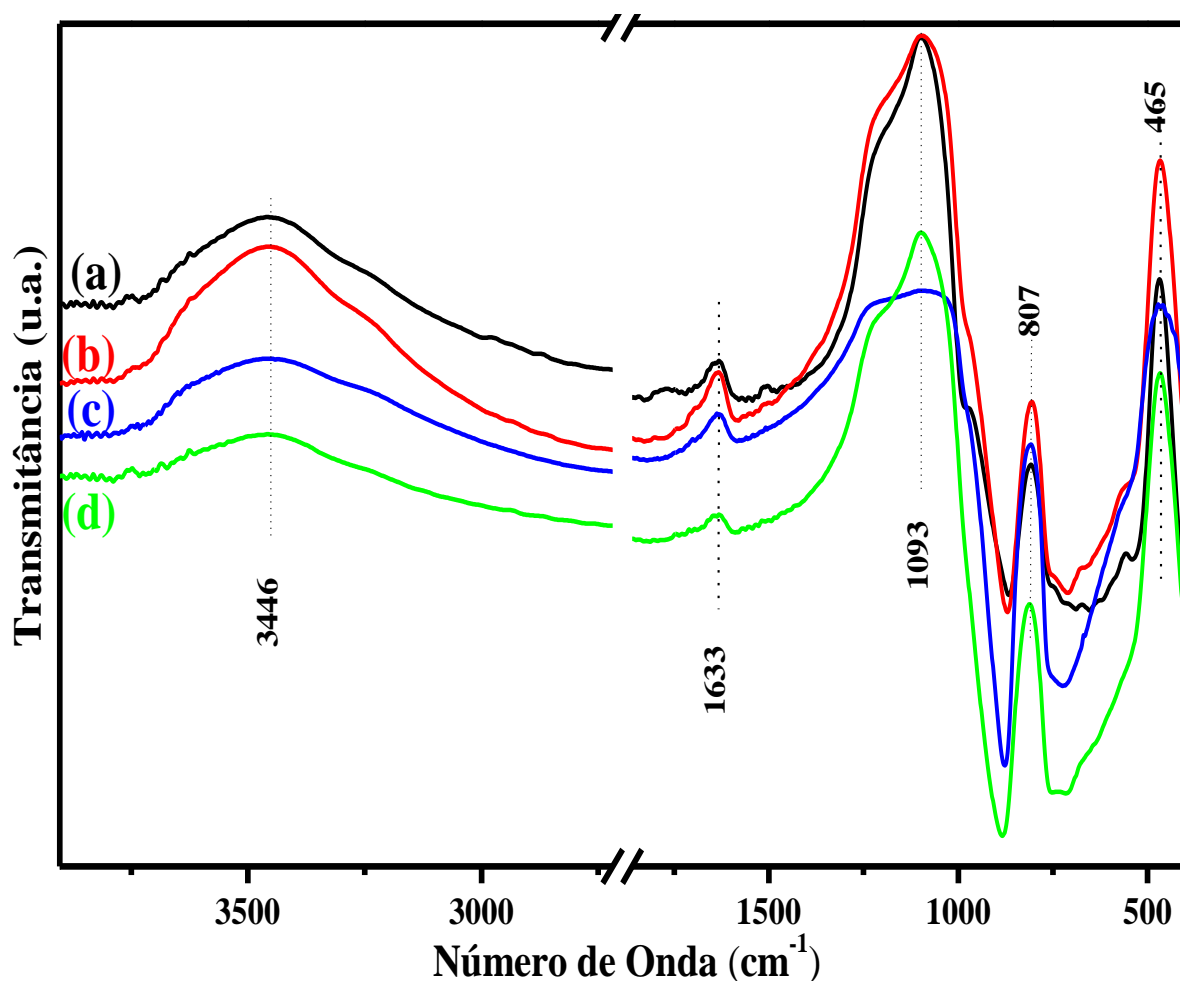


FIGURA 4.7 – Espectros FTIR das cinzas das cascas de arroz obtidas a partir da calcinação da casca de arroz variedade cateto por 4 h em diferentes temperaturas de queima: C4-500 (a), C4-600 (b), C4-700 (c) e C4-800 (d).

A FIGURA 4.8 apresenta o espectro FTIR obtido da sílica comercial 99,8% de pureza, fazendo-se sua comparação com os espectros das

CCA obtidas das cascas de arroz variedades agulhinha e cateto é possível observar que os números de onda dos espectros estão correspondentes em toda faixa espectral analisada, porém é possível observar que as principais bandas características da sílica, para as CCA obtidas, apareceram em números de onda um pouco menores (1093, 807 e 465 cm^{-1}) quando comparadas às mesmas bandas da sílica comercial. Estes resultados confirmam a presença de sílica nas cascas de arroz.

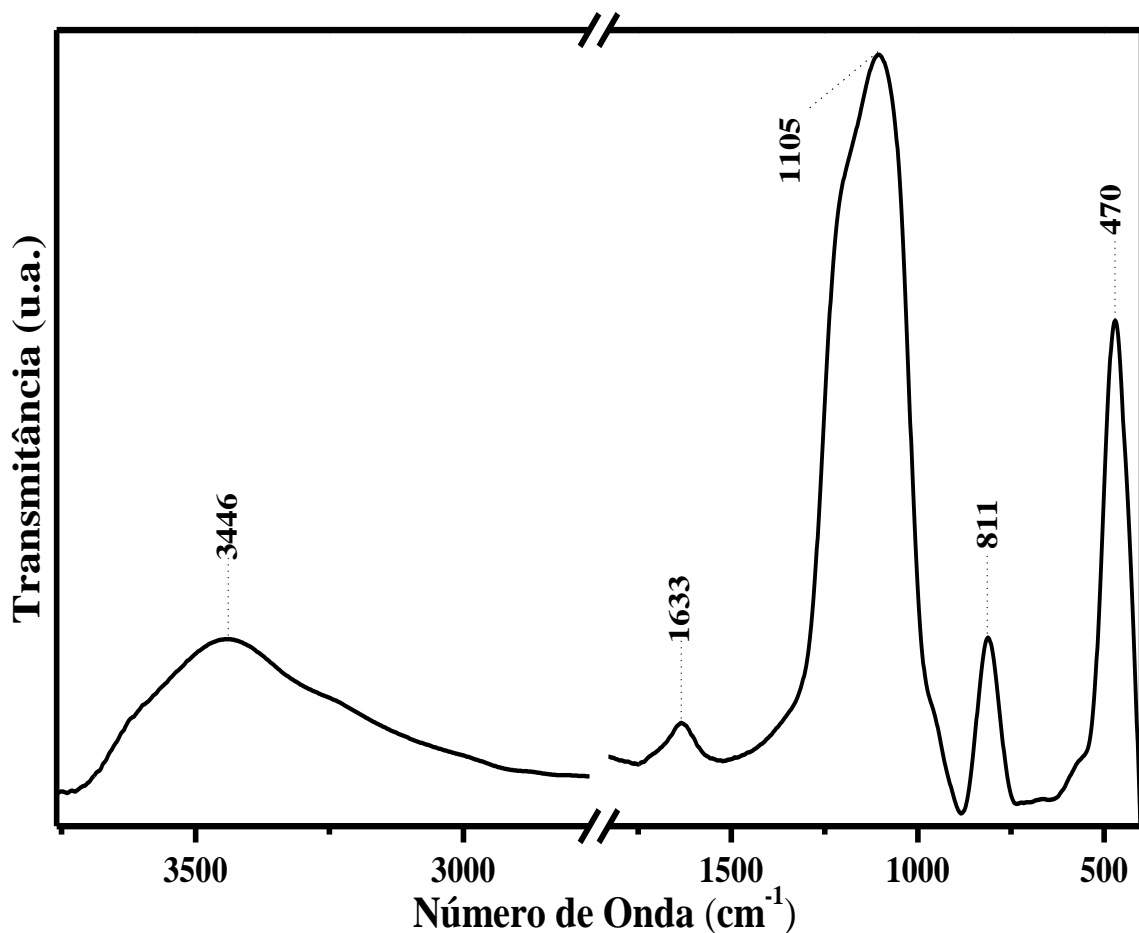


FIGURA 4.8 – Espectro FTIR da sílica comercial com pureza de 99,8%.

A TABELA 4.1 apresenta os resultados obtidos das composições química das amostras de cascas de arroz *in natura* e tratadas com HCl, bem como das cinzas obtidas das cascas de arroz tratadas das variedades agulhinha e cateto calcinadas a 700 °C por 2 h. A partir da análise da TABELA 4.1, é possível observar um aumento da percentagem de SiO_2 nas CA tratadas com

HCl, tendo em vista que o percentual de SiO_2 aumentou em torno de 11,10 e 12,66%, respectivamente, para as variedades agulhinha e cateto quando comparadas com as CA *in natura*, porém, a variedade agulhinha apresenta maior percentagem de SiO_2 do que a variedade cateto. Também é possível observar, para as duas variedades, que a composição química dos demais óxidos, os quais podem ser considerados como impurezas (REAL et al., 1996), diminuíram com o tratamento ácido realizado nas CA, exceto o Na_2O , para as duas variedades, e o Al_2O_3 para a variedade cateto.

Analisando os resultados obtidos, para as CCA, é possível observar que o teor de SiO_2 aumentou em torno de 1,70 e 1,89%, respectivamente, para as variedades agulhinha e cateto, quando comparadas com as suas respectivas CA tratadas. Haja vista que as percentagens das impurezas diminuíram significativamente com o tratamento térmico e com o posterior tratamento ácido realizado nas CCA, a única exceção foi para o Al_2O_3 .

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que os óxidos metálicos, ou impurezas, mais comum em CA e CCA são os óxidos formados pelos metais sódio, potássio, cálcio, magnésio, cobre, alumínio, ferro, manganês e zinco, no entanto, a composição química pode variar em função do solo em que o arroz é plantado, do tipo e teor de fertilizante utilizado, bem como, do tipo de arroz plantado (DELLA et al., 2001 e 2005). Assim, os óxidos K_2O e P_2O_5 presentes nas CA e nas CCA são, geralmente, oriundos dos fertilizantes utilizados nas plantações do arroz, assim como, os demais óxidos, principalmente, o CaO , o MgO e o Na_2O são provenientes do reservatório do solo (DELLA et al., 2001 e 2005). Em suma, é possível concluir que o tratamento prévio realizado com o HCl nas CA, bem como, nas CCA após a calcinação, mostrou-se eficiente na remoção da maior parte das impurezas presentes e, também, ajudou na produção de uma CCA de cor branca. Sendo que os teores de SiO_2 obtidos, para as duas variedades de CA estudados, foram

maiores do que alguns valores encontrados na literatura, pois RAMBO et al. (2011), DELLA et al. (2002), AN et al. (2010) e CHAUHAN e KUMAR, (2013) encontraram, respectivamente, 91,40; 94,95; 78,44 e 84,10% de SiO₂.

TABELA 4.1 – Composição química das amostras de cascas e de cinzas das cascas de arroz obtidas a 700 °C por 2 h de calcinação determinadas por fluorescência de raios-X (FRX).

		Casca de arroz				Cinza da casca de arroz	
		Aguilhina		Cateto		Aguilhina	Cateto
		<i>In natura</i>	Tratada	<i>In natura</i>	Tratada	A2-700	C2-700
ANALÍTI O (%)	SiO₂	85,526	96,628	83,685	96,348	98,335	98,239
	Na₂O	1,466	1,950	0,263	2,259	0,317	0,142
	MgO	0,130	0,107	0,063	0,000	0,017	0,026
	Al₂O₃	0,585	0,642	0,536	0,470	1,151	1,314
	P₂O₅	1,596	0,258	1,082	0,498	0,048	0,111
	K₂O	6,815	0,033	9,986	0,125	0,002	0,024
	CaO	2,020	0,038	2,781	0,016	0,018	0,009
	Cr₂O₃	0,133	0,021	0,138	0,028	0,017	0,015
	MnO	0,643	0,029	0,421	0,037	0,020	0,024
	Fe₂O₃	0,946	0,192	0,904	0,095	0,054	0,072
	CuO	0,087	0,061	0,068	0,060	0,015	0,018
	As₂O₃	0,054	0,041	0,073	0,061	0,005	0,007
CO₂	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	

As TABELAS 4.2 e 4.3 apresentam as imagens fotográficas digitais das CCA obtidas por calcinação em diferentes tempos e temperaturas a partir das CA variedades agulhinha e cateto, respectivamente. Analisando as TABELAS 4.2 e 4.3, é possível observar que as amostras dos tratamentos térmicos A1-500 e C1-500, apresentaram características de um pó grosseiro, de cor ligeiramente escura com pequena quantidade de partículas de cinza proveniente de uma combustão incompleta da matéria orgânica; as amostras A2-500, A4-500, C2-500 e C4-500, apresentaram características de um pó grosseiro, de cor marrom com pequena quantidade de partículas de cinza, também proveniente de uma combustão incompleta; a amostra C1-700 apresentou características de um pó fino, de cor branca levemente rosada com pouca quantidade de pequenas partículas de cinza; Já as demais amostras, apresentaram características de um pó fino, de cor branca ligeiramente rosada.

Durante o processo de calcinação, foi observado que para a obtenção de uma CCA de boa qualidade é necessário a realização de uma distribuição homogênea da casca de arroz moída no cadinho, bem como é essencial assegurar uma circulação de ar no interior do forno mufla para garantir o fornecimento de oxigênio necessário para uma combustão completa da matéria orgânica. Pois, quando é colocado uma grande quantidade da CA para calcinar, pode-se obter uma CCA de cor escura e de textura não uniforme, devido a presença de carbono residual (LEE et al., 2013); também é importante frisar que o tamanho e a forma do cadinho pode influenciar na qualidade das CCA, assim, cadinho com uma grande superfície plana e borda baixa pode apresentar melhores resultados.

TABELA 4.2 – Fotografias digitais das cinzas da casca de arroz obtidas em diferentes tempos e temperaturas de calcinação da casca de arroz variedade agulhinha.

Cinzas da casca de arroz obtidas da casca de arroz variedade agulhinha				
	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
1 h				
2 h				
4 h				

A partir da análise dos resultados de FTIR para as CCA obtidas das cascas de arroz variedades agulhinha e cateto em diferentes tempos e temperaturas de calcinação, os quais mostraram a presença da sílica, como comprovado na comparação com a sílica comercial, bem como, ao analisar as imagens fotográficas, onde foi possível observar que a maioria dos ensaios, para as duas variedades de cascas de arroz, apresentou uma CCA de características de um pó fino e de cor branca, optamos por escolher os ensaios A2-700 e C2-700 (2 h de calcinação a 700 °C) como base para a realização dos testes de extração da sílica gel a partir das CCA. Essa escolha foi tomada levando-se o critério de não escolher uma temperatura abaixo de 700 °C, para evitar a presença de carbono residual, nem uma temperatura acima desta, evitando a obtenção da

sílica de natureza cristalina não reativa. Bem como visando um menor tempo de calcinação para evitar gastos energéticos.

TABELA 4.3 – Fotografias digitais das cinzas da casca de arroz obtidas em diferentes tempos e temperaturas de calcinação da casca de arroz variedade cateto.

Cinzas da casca de arroz obtidas da casca de arroz variedade cateto				
	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
1 h				
2 h				
4 h				

Os perfis de difração obtidos para as cascas de arroz variedades agulhinha *in natura*, agulhinha tratada com ácido clorídrico, cateto *in natura* e cateto tratada com ácido clorídrico estão mostrados na FIGURA 4.9. É possível observar três picos cristalinos bem definidos em cerca de $2\theta = 16, 22$ e 35° , típicos de perfis de celulose I, no entanto, ao contrário da celulose, a hemicelulose e a lignina têm natureza amorfa (JOHAR et al., 2012; KLEMM et al., 2005). De acordo com JOHAR et al. (2012), a celulose tem uma estrutura cristalina devido às interações de ligação hidrogênio e forças de Van der Waals entre as moléculas adjacentes, e que o tratamento ácido realizado em fibras naturais não tem efeito sobre os domínios cristalinos, mas podem diluir a região amorfa da fibra. De fato, é possível observar que os picos em $2\theta = 22^\circ$, para as

amostras agulhinha e cateto tratadas, apresentaram um ligeiro aumento da intensidade quando comparadas com as suas respectivas amostras não tratadas. Assim, a presença da sílica nas cascas de arroz tratadas e não tratadas foram confirmadas pelo aparecimento de um pico intenso posicionado em $2\theta = 22^\circ$, corroborando com os resultados obtidos dessas mesmas amostras nos espectros de FTIR.

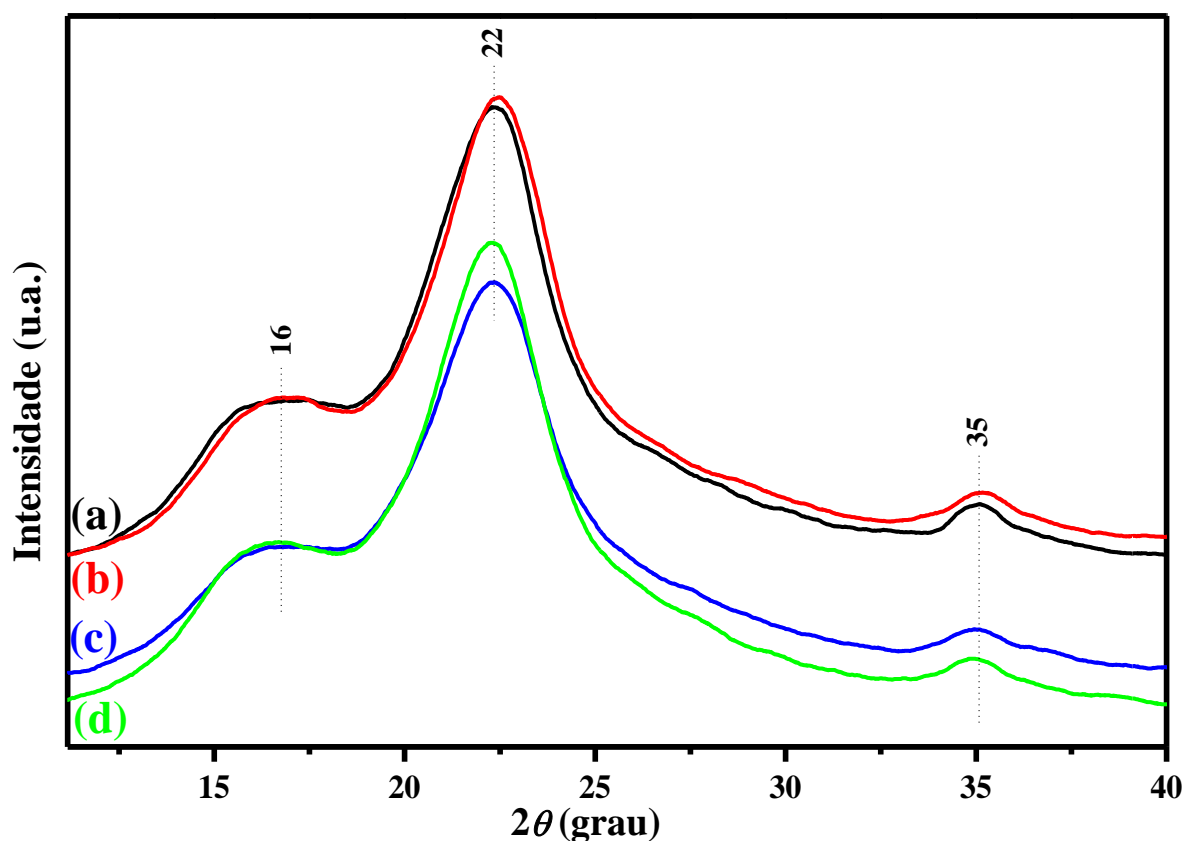


FIGURA 4.9 – Difrátogramas de raios-X das cascas de arroz variedades agulhinha *in natura* (a), agulhinha tratada com ácido clorídrico (b), cateto *in natura* (c) e cateto tratada com ácido clorídrico (d).

Os índices de cristalinidade calculados para as cascas de arroz variedades agulhinha *in natura*, agulhinha tratada com ácido clorídrico, cateto *in natura* e cateto tratada com ácido clorídrico estão apresentados na TABELA 4.4. É possível observar um aumento do valor do ICr da casca de arroz *in natura* para a tratada com ácido, tanto para variedade agulhinha como para a cateto. Como já descrito anteriormente, estes resultados já eram esperados, pois com o

tratamento ácido das cascas *in natura* ocorre uma diminuição de materiais não-celulósicos amorfos.

TABELA 4.4 – Índice de cristalinidade (ICr) para as cascas de arroz variedades agulhinha *in natura*, agulhinha tratada com ácido clorídrico, cateto *in natura* e cateto tratada com ácido clorídrico.

Amostra		ICr (%)
Casca de arroz variedade agulhinha	<i>in natura</i>	59,8
	tratada	64,9
Casca de arroz variedade cateto	<i>in natura</i>	60,3
	tratada	60,8

As FIGURAS 4.10 e 4.11 apresentam os difratogramas de raios-X das cinzas das cascas de arroz obtidas das variedades agulhinha e cateto, respectivamente, em diferentes tempos e temperaturas de calcinação, visando assim, identificar a formação da sílica amorfa (reativa) e/ou cristalina (inerte) nas diferentes condições. Pois a obtenção dessas duas fases da sílica está diretamente relacionada à temperatura, o tempo e ao método de obtenção da sílica.

A partir da análise das FIGURAS 4.10 e 4.11, é possível observar que todas as amostras de CCA exibiram um único pico em torno de $2\theta = 22^\circ$, o qual é indicativo da presença de sílica de natureza amorfa (ATHINARAYANAN et al., 2015; CHAUHAN e KUMAR, 2013; DELLA et al., 2005; SOLTANI et al., 2015; UMEDA e KONDOH, 2010). Assim, a sílica presente nas CCA manteve-se predominantemente amorfa para todos os tempos e temperaturas de queimas empregados, para as duas variedades testadas.

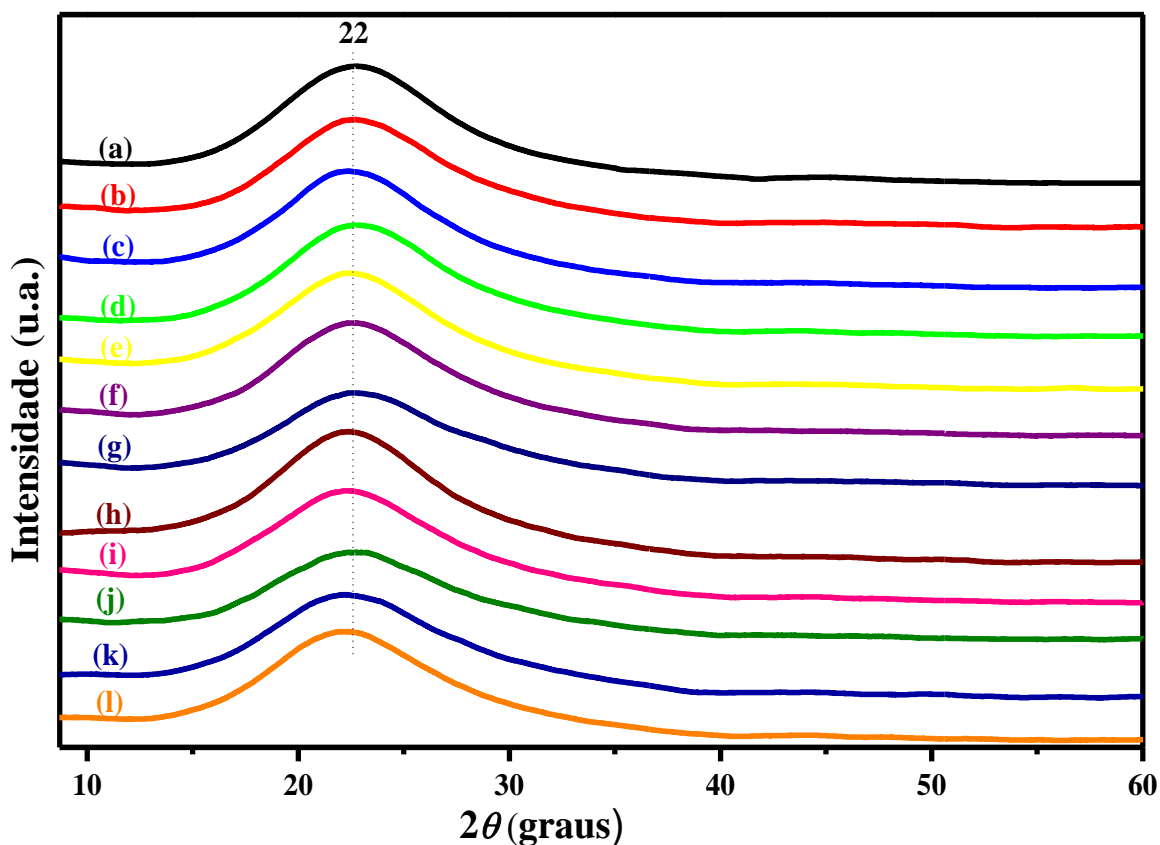


FIGURA 4.10 – Difratoformas de raios-X das cinzas das cascas de arroz obtidas das cascas de arroz variedade agulhinha em diferentes tempos e temperaturas de calcinação: A1-500 (a), A2-500 (b), A4-500 (c), A1-600 (d), A2-600 (e), A4-600 (f), A1-700 (g), A2-700 (h), A4-700 (i), A1-800 (j), A2-800 (k) e A4-800 (l).

Ensaio como estes são de suma importância, pois a temperatura e o tempo de queima são importantes fatores que definem o teor de sílica amorfa e/ou cristalina presente nas CCA, pois uma queima por períodos de tempo e temperatura relativamente longos provocam a cristalização da sílica amorfa, pois o potássio e o sódio contidos nas CCA aceleram tanto a fusão das partículas quanto a cristalização da cristobalita por baixarem o ponto de fusão dos materiais (DELLA et al., 2005). No entanto, este fenômeno não foi observado nestes ensaios, pois a temperatura máxima aplicada foi a de 800 °C, isto porque, segundo alguns pesquisadores (CHAUHAN e KUMAR, 2013; DELLA et al., 2002; GHORBANI et al., 2013; SOLTANI et al., 2014), as temperaturas mais

prováveis de início da cristalização da sílica presente nas CCA são maiores, ou até mesmo, iguais a 800°C.

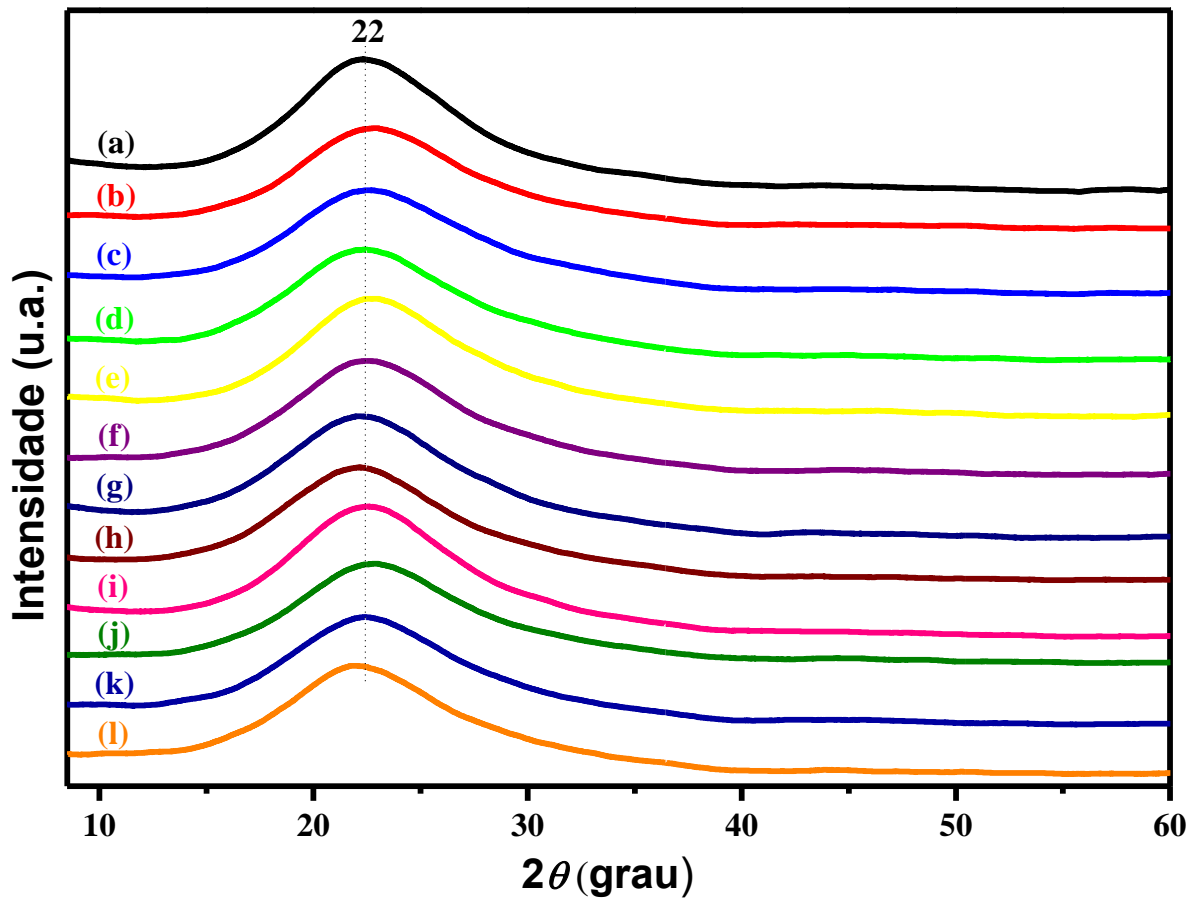


FIGURA 4.11 – Difratoformas de raios-X das cinzas das cascas de arroz obtidas das cascas de arroz variedade cateto em diferentes tempos e temperaturas de calcinação: C1-500 (a), C2-500 (b), C4-500 (c), C1-600 (d), C2-600 (e), C4-600 (f), C1-700 (g), C2-700 (h), C4-700 (i), C1-800 (j), C2-800 (k) e C4-800 (l).

A FIGURA 4.12 apresenta o difratograma de raios-X obtido para a sílica comercial com 99,8% de pureza. Comparando o difratograma da sílica comercial com os obtidos das CCA, para as duas variedades de CA, é possível observar uma estreita correlação entre os picos característicos da sílica amorfa, confirmando a presença da sílica de natureza amorfa nas CCA obtidas. Porém, os picos obtidos para as CCA ocorreram em ângulos ligeiramente maiores quando comparados ao da sílica comercial, a saber, os picos obtidos para as CCA foram exibidos mais precisamente no ângulo $2\theta = 22,5^\circ$, para as CCA

obtidas da CA agulhinha, e $22,4^\circ$, para as CCA obtidas da CA cateto, sendo que o ângulo obtida para a sílica comercial foi em torno de $2\theta = 21,5^\circ$.

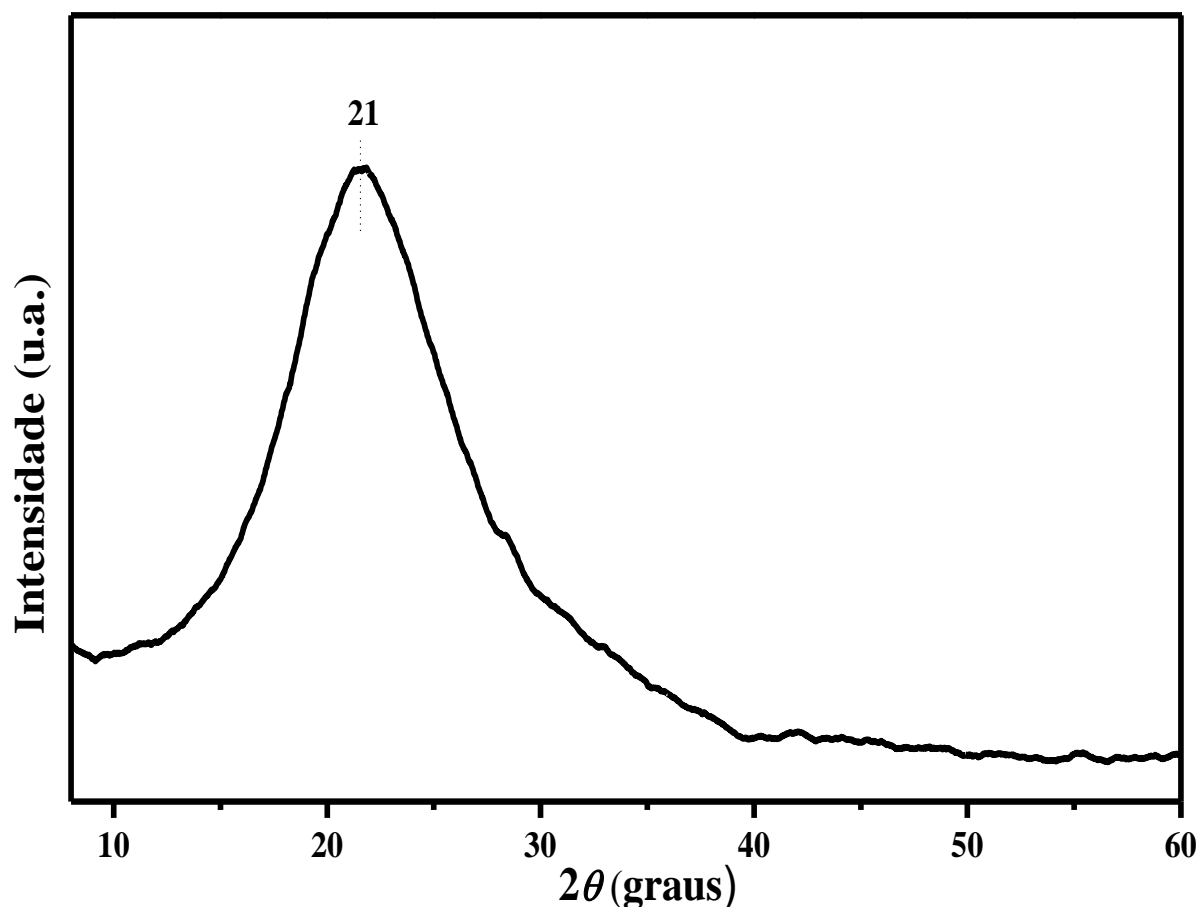


FIGURA 4.12 – Difratograma de raios-X da sílica comercial com pureza de 99,8%.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as cinzas das cascas de arroz obtidas por calcinação a $700^\circ C$ por 2 h a partir das cascas de arroz variedades agulhinha (A2-700) e cateto (C2-700) estão mostradas na FIGURA 4.13. Assim, é possível observar que as amostras A2-700 e C2-700 apresentaram isotermas do tipo IV com histerese do tipo H1, segundo a classificação da IUPAC (COSTA et al., 2014; YU et al., 2009). A presença da histerese, que é um indicativo da condensação capilar, em pressões relativas $(P/P_0) > 0,39$ sugere a presença de mesoporos regulares, os quais são características importantes para a obtenção de eficiência no processo de adsorção (COSTA et al., 2014; LAI et al., 2012; SOLTANI et al., 2015).

A área superficial e o tamanho de poros foram calculados usando os métodos de Brunauer–Emmett–Teller (BET) e Barrett–Joyner–Halenda (BJH), respectivamente. Assim, as propriedades texturais e estruturais (área superficial, volume de poros, volume de poros total, diâmetro de poros e tamanho de poro médio) estão apresentados na TABELA 4.5. A partir da análise da TABELA 4.5, é possível observar que a amostra A2-700 apresentou valores maiores para todas as propriedades texturais e estruturais apresentadas, isto quando comparado com a amostra C2-700, com destaque maior para a área superficial que foi de $293,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a amostra A2-700 e de $173,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a C2-700. Porém, seus valores de área superficial foram maiores do que alguns trabalhos encontrados na literatura para cinzas de casca de arroz calcinada na mesma temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, pois DELLA et al. (2002) encontraram um valor de $S_{\text{BET}} = 81,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para cinza obtida a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h de queima e ZHANG et al. (2015) obtiveram um valor $S_{\text{BET}} = 136,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

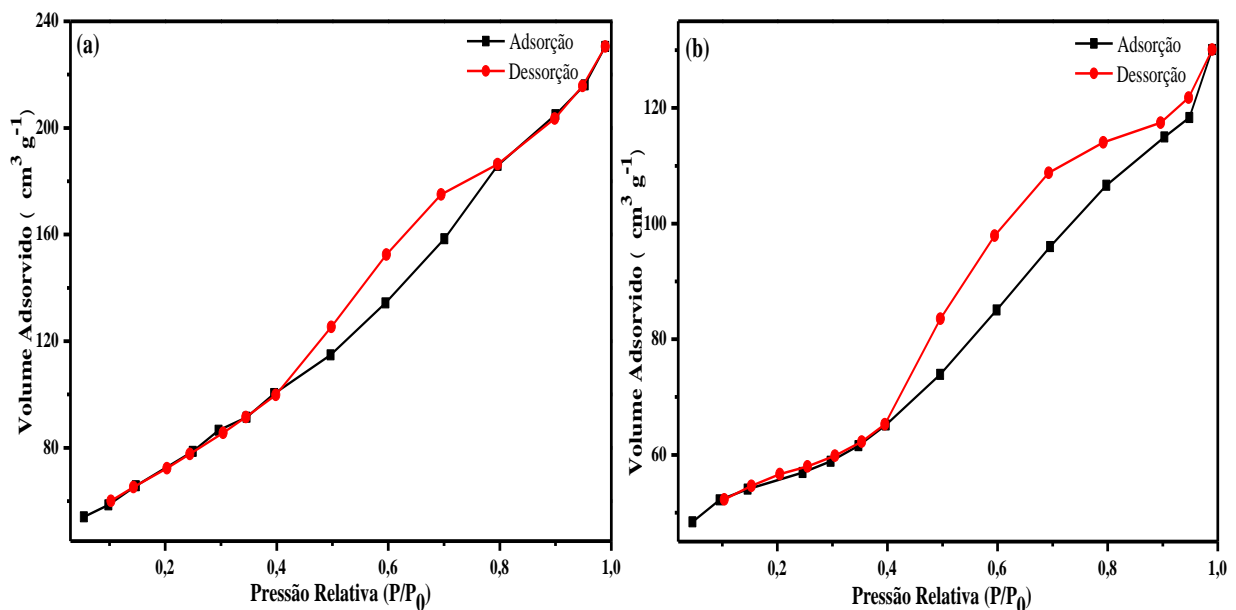


FIGURA 4.13 – Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 para a cinza de casca de arroz obtida por calcinação a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h a partir das cascas de arroz variedades agulhinha (A2-700) (a) e cateto (C2-700) (b).

TABELA 4.5 – Propriedades texturais e estruturais das cinzas das cascas de arroz obtidas por calcinação a 700 °C por 2 h a partir das cascas de arroz variedades agulhinha (A2-700) e cateto (C2-700)

Amostra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V (cm ³ g ⁻¹)	V_T (cm ³ g ⁻¹)	D_{BJH} (nm)	<i>Tamanho de poro médio</i> (nm)
A2-700	293,9	0,197	0,356	1,800	2,427
C2-700	173,6	0,104	0,201	1,801	2,318

S_{BET} : área superficial; V: volume de poro; V_T : volume total de poro; D_{BJH} : diâmetro de poro.

As análises termogravimétricas realizadas nas cascas de arroz foram realizadas com intuito de verificar a estabilidade térmica das fibras presentes nas cascas *in natura* e nas tratadas com ácido. A FIGURA 4.14 mostra as curvas TGA e da primeira derivada da TGA (DTGA) obtidas para a CA variedade agulhinha *in natura* e após o tratamento ácido realizado. Analisando a FIGURA 4.14, é possível observar que as CAs apresentaram um evento de perda de massa na faixa de temperatura entre 32–133 °C, o qual é atribuído à eliminação de água e solventes residuais adsorvidos às fibras naturais das CA, isto se deve ao caráter hidrofílico das fibras naturais presentes na casca de arroz (JOHAR et al., 2012; LEE et al., 2013; RAABE et al., 2014).

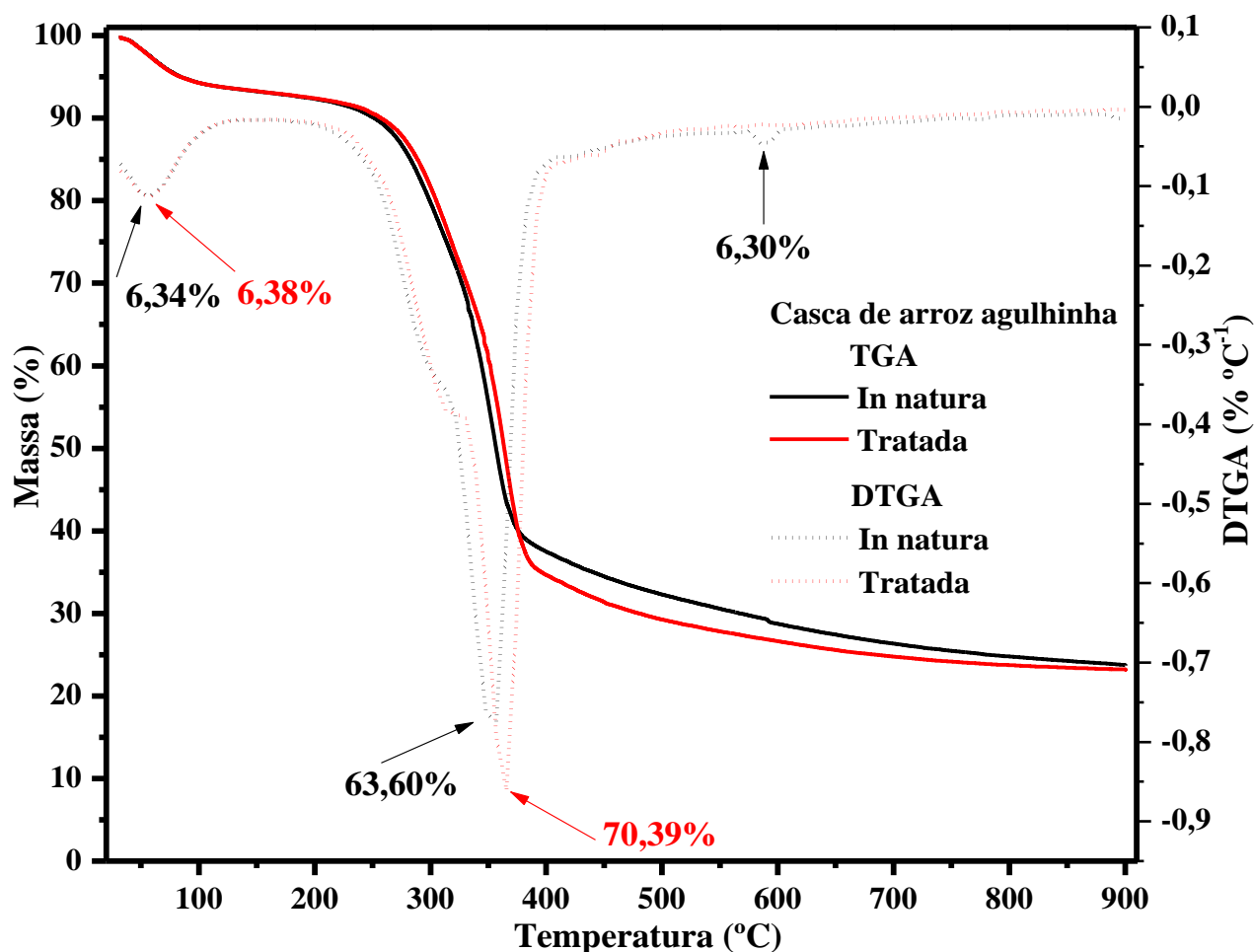


FIGURA 4.14 – Curvas TGA e DTGA obtidas para a casca de arroz variedade agulhinha *in natura* e tratado.

O outro evento foi observado na faixa de temperatura entre 180–453 °C, este é atribuído à decomposição das fibras naturais presentes, as quais são a hemicelulose, a celulose e a lignina (CARMONA et al., 2013; GU et al., 2013; LEE et al., 2013; RAABE et al., 2014), que segundo CARMONA et al. (2013), GU et al. (2013) e LEE et al. (2013) começam a se decompor entre 200–260, 240–360 e 280–360 °C, respectivamente, no entanto estes passos de degradação térmica foram observados em um único evento de decomposição, pois estes não são tão facilmente identificados/isolados, devido a sobreposição dos picos e à complexidade das reações de decomposição (CARMONA et al., 2013; RAABE et al., 2014). Por fim, o último evento observado, apenas para a casca *in natura*, entre 567–711 °C, é atribuído à oxidação da matéria orgânica residual (RAABE et al., 2014).

A partir da análise as curvas TGA e DTGA obtidas para a casca de arroz variedade agulhinha *in natura* e tratada, que com o tratamento ácido realizado na CA ocorreu um pequeno aumento da estabilidade térmica, isto pode ser evidenciado pelos deslocamentos das curvas TGA/DTGA observados para a CA tratada com ácido, notadamente no segundo evento de decomposição, isto ocorreu devido à remoção das impurezas metálicas pelo tratamento realizado, como já discutido nos resultados obtidos de fluorescência de raios-X, pois segundo (DELLA et al., 2001), algumas dessas impurezas são consideradas fundentes e formadoras de fase vítrea, as quais tendem a baixar o ponto de fusão da casca de arroz. Também, pelo mesmo motivo supracitado, foi observado que a quantidade de resíduo obtida para a CA tratada foi menor, sendo que as percentagens dos resíduos foram 23,76 e 23,23%, respectivamente, para a casca *in natura* e para a tratada, sendo que é importante frisar que 85,53 e 96,63% desses resíduos são equivalentes ao teor de SiO₂ presente na casca de arroz variedade agulhinha *in natura* e tratada, respectivamente, segundo os resultados de FRX obtidos.

A FIGURA 4.15 ilustra as curvas TGA/DTGA obtidas para casca de arroz variedade cateto *in natura* e após o tratamento ácido realizado, logo é perceptível que as CA apresentaram dois eventos de perda de massa. Assim como foi observado para a CA variedade agulhinha, o primeiro evento está localizado na faixa de temperatura entre 35–158 °C, o qual é atribuído à eliminação de água e solventes residuais adsorvidos às fibras naturais das cascas de arroz (JOHAR et al., 2012; LEE et al., 2013; RAABE et al., 2014). O outro evento, na faixa de temperatura entre 158–496 °C, é atribuído à decomposição das fibras naturais presentes (a hemicelulose, a celulose e a lignina) (CARMONA et al., 2013; GU et al., 2013; LEE et al., 2013; RAABE et al., 2014).

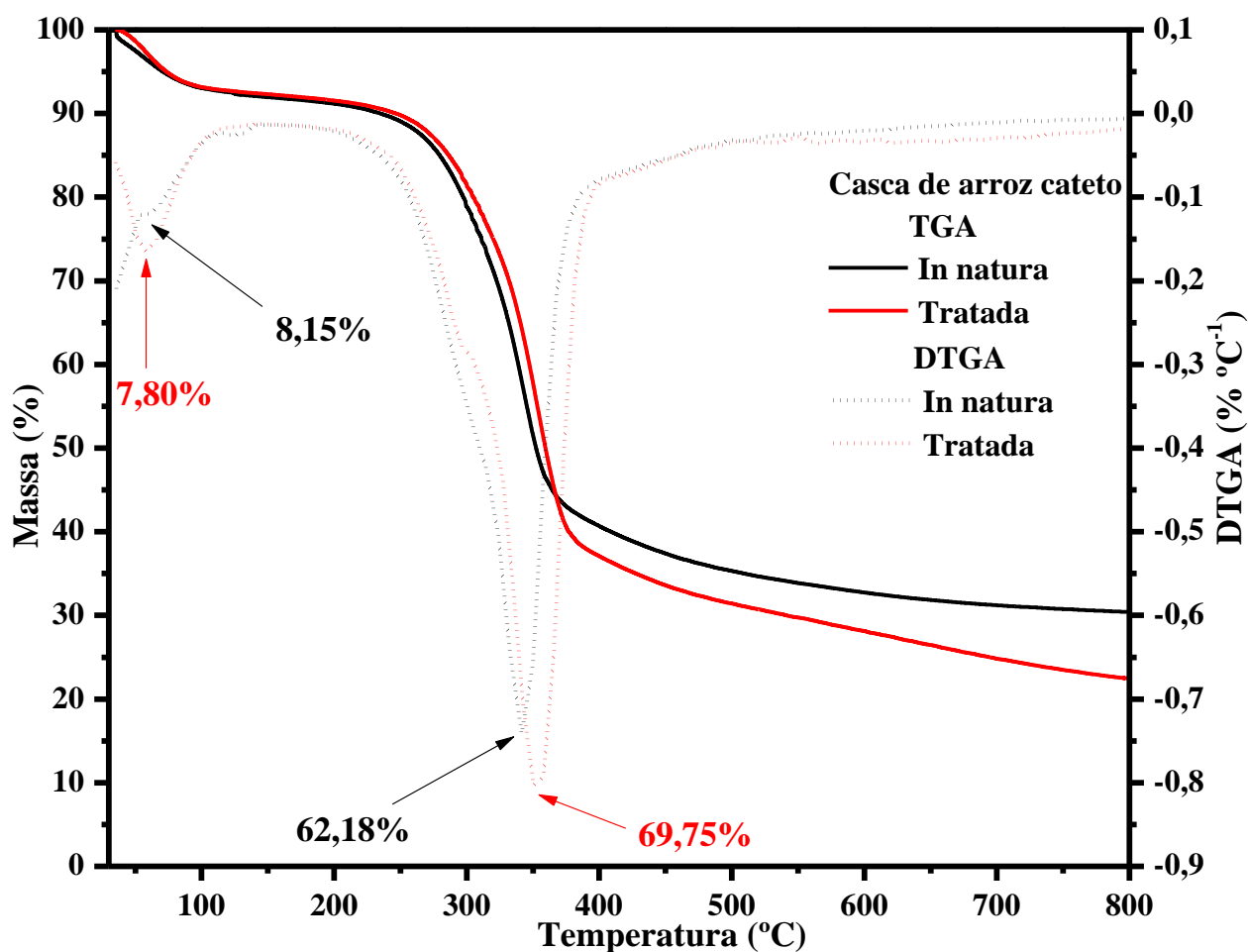


FIGURA 4.15 – Curvas TGA e DTGA obtidas para a casca de arroz variedade cateto *in natura* e tratado.

Analisando as curvas TGA e DTGA obtidas para a CA variedade cateto *in natura* e tratada (FIGURA 4.15), pode-se observar que também ocorreu o deslocamento das curvas TGA/DTGA para a CA submetida ao tratamento ácido, isto, de acordo com as mesmas explicações dadas para a variedade agulhinha. Assim, a quantidade de resíduo obtida para a casca de arroz tratada também foi menor, sendo que as percentagens dos resíduos foram 29,67 e 22,45% e o teor de SiO₂ de 83,69 e 96,35%, respectivamente, para a CA *in natura* e para a submetida ao tratamento ácido.

A FIGURA 4.16 apresenta as imagens de MEV obtidas para as cascas de arroz das variedades agulhinha e cateto *in natura* e tratadas com ácido clorídrico. Analisando as FIGURAS 4.16a e 4.16c é possível observar que as

cascas de arroz agulhinha e cateto *in natura*, respectivamente, apresentaram a epiderme externa, a qual está bem organizada e tem uma superfície lisa ondulada com formato alongado e contorcido, com aparência de espiga de milho. No entanto, após o tratamento ácido realizado nas respectivas cascas (FIGURAS 4.16b e 4.16d), é possível observar que as superfícies das mesmas tornaram-se mais rugosas, isto devido à diluição ou destruição da região amorfa destas fibras (conforme discutido no item 4.5.1) (JOHAR et al., 2012; LIOU, 2004).

As estruturas das epidermes externa e interna das cinzas das cascas de arroz (CCA) das variedades agulhinha e cateto estão apresentadas na FIGURA 4.17. Assim, podemos observar que as FIGURAS 4.17a e 4.17c, as quais apresentam a epiderme externa para as duas variedades de CCA, apresentaram as mesmas características das cascas antes da queima, sendo que é na epiderme externa que se concentra a maior percentagem de sílica (DELLA et al., 2001 e 2005). No entanto, nas FIGURAS 4.17b e 4.17d estão apresentadas a epiderme interna das CCA, a qual apresenta a estrutura porosa conhecida como o esqueleto de sílica, resultante da queima da matéria orgânica proveniente das fibras das CA, e essa região também contém uma quantidade considerável de sílica (AHMED e ADAM, 2007; DELLA et al., 2001, 2005; LIOU, 2004).

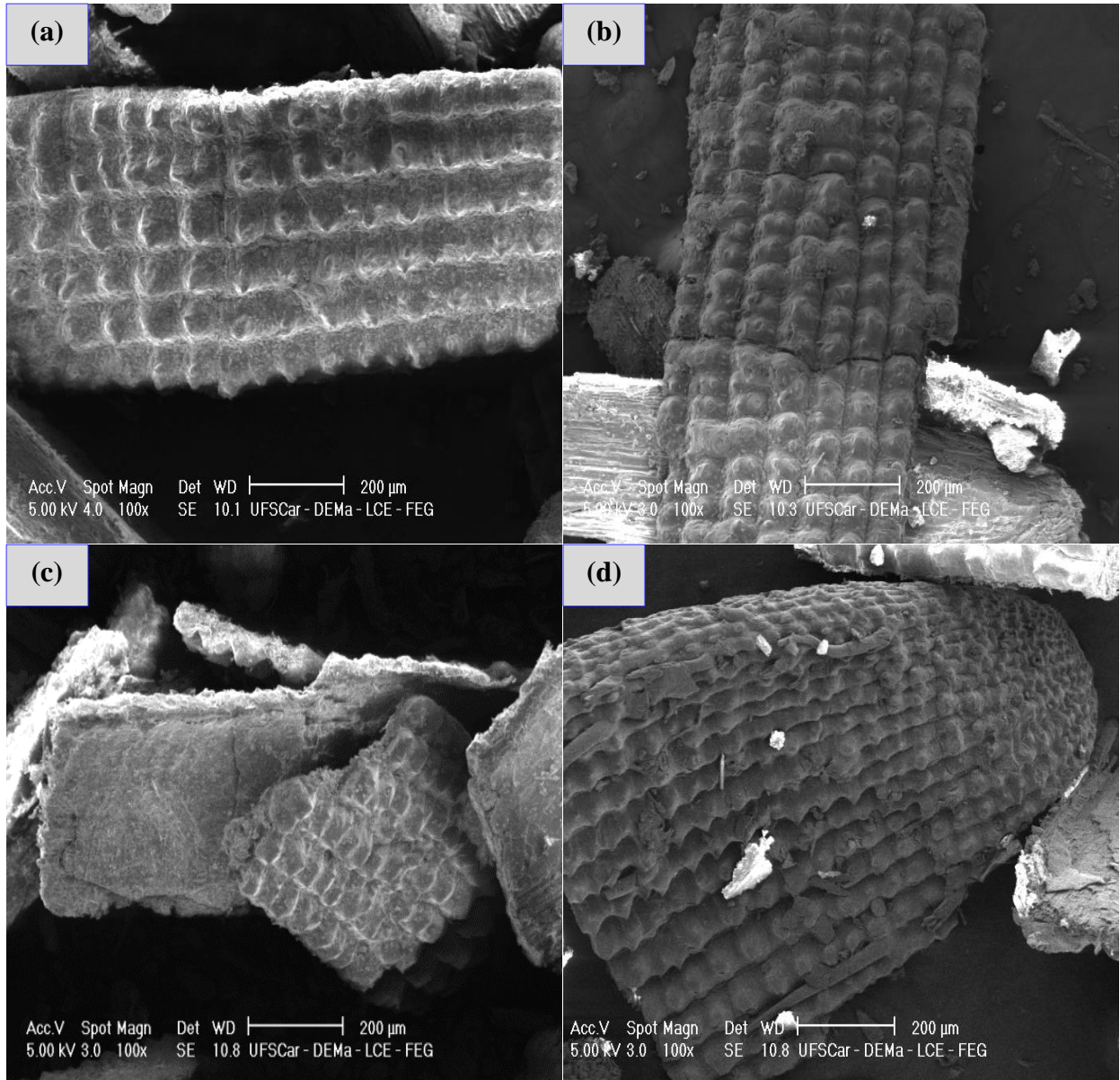


FIGURA 4.16 – Microscopia eletrônica de varredura obtidas das cascas de arroz variedades agulhinha *in natura* (a), agulhinha tratada com ácido clorídrico (b), cateto *in natura* (c) e cateto tratada com ácido clorídrico (d).

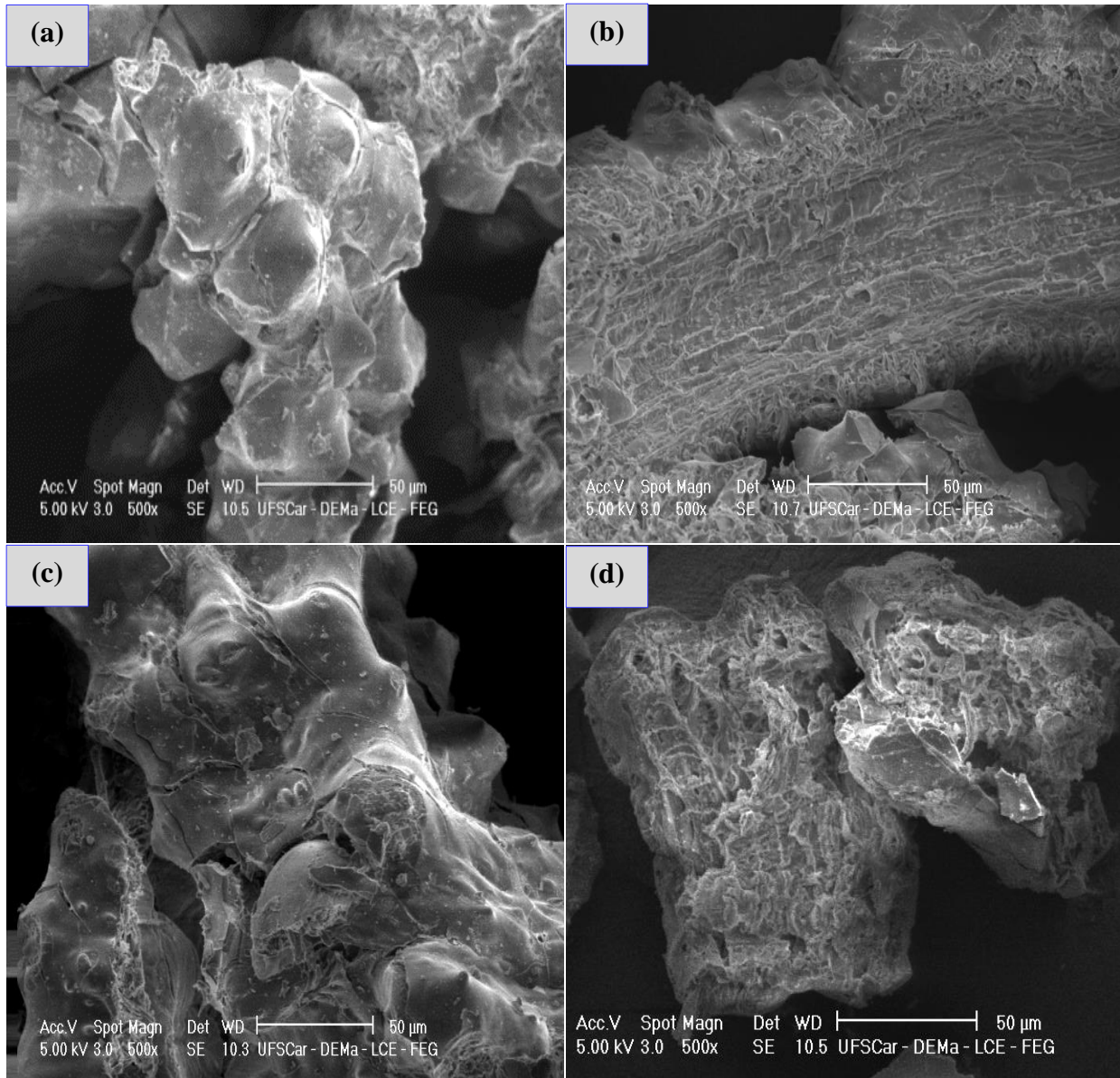


FIGURA 4.17 – Microscopia eletrônica de varredura obtidas das cinzas das cascas de arroz (CCA) variedades agulhinha (epiderme externa) (a), agulhinha (epiderme interna) (b), cateto (epiderme externa) (c) e cateto (epiderme interna) (d).

4.2 – Quantificação do conteúdo de sílica amorfa extraída das cinzas das cascas de arroz (CCA)

A FIGURA 4.18 e a TABELA A.1, localizada nos apêndices, apresentam os resultados da quantidade e do rendimento de sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz variedade agulhinha obtida em diferentes

concentrações da solução extratora e tempos de reação. A partir da análise da FIGURA 4.18, é possível observar que a quantidade de sílica extraída na concentração 1 mol L^{-1} de NaOH aumentou com o aumento do tempo de reação, sendo que os valores de η foram 93,55; 95,70 e 96,60%, respectivamente, para os tempos de 1, 2 e 4 h. Já os valores da quantidade extraída na concentração de 4 mol L^{-1} , não seguiu a tendência anterior, pois o valor da quantidade extraída diminuiu com o aumento do tempo de reação de 1 para 2 h, porém aumentou significativamente com o aumento do tempo para 4 h de reação, sendo que os valores de η encontrados para os tempos de 1, 2 e 4 h, foram de 89,54; 86,10 e 99,37%, respectivamente. Por fim, para a concentração de 8 mol L^{-1} , é possível observar que a quantidade extraída diminuiu com o aumento do tempo de 1, 2 e 4 h, em que os respectivos valores de η foram de 89,92; 86,62 e 80,88%. Assim, é possível observar que o melhor rendimento de extração foi obtido no ensaio A-4-4, ou seja, na concentração de 4 mol L^{-1} da solução extratora em um período de 4 h de reação.

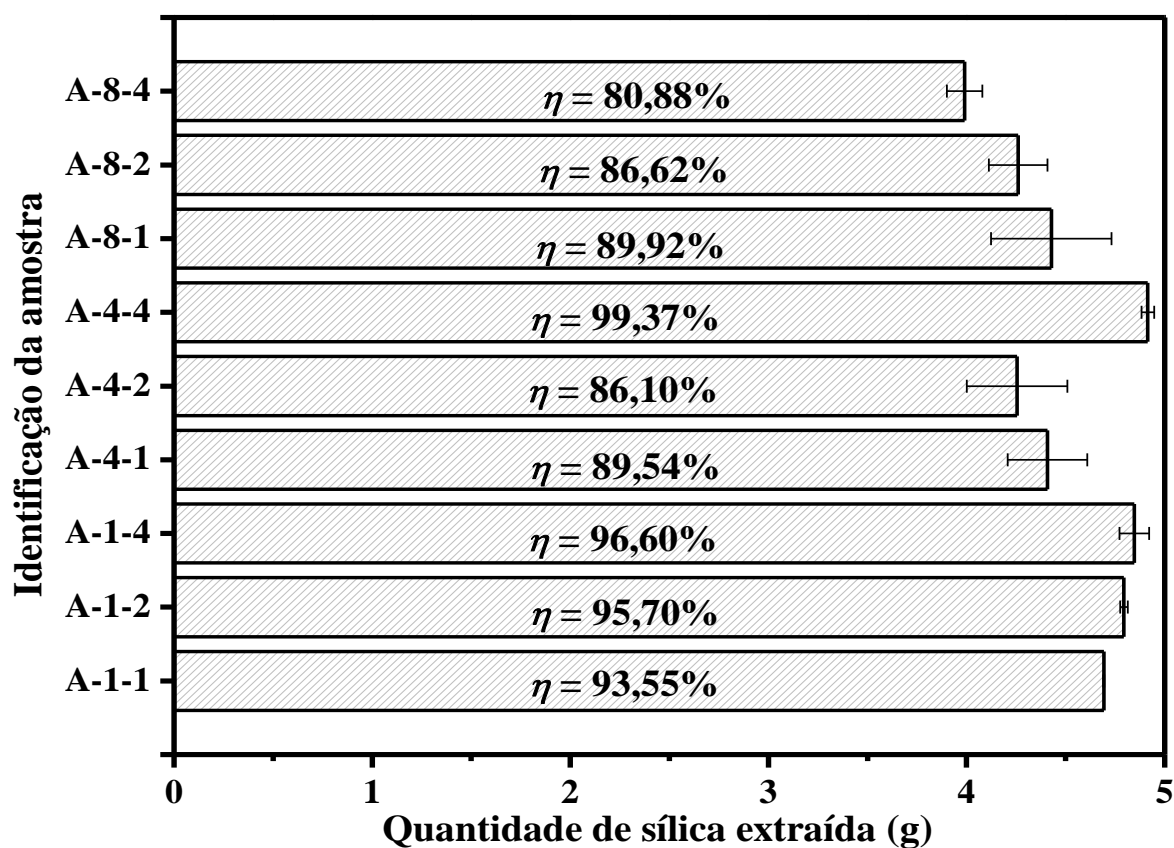


FIGURA 4.18 – Quantidade e rendimento de sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz (CCA) variedade agulhinha obtida em diferentes concentrações da solução extratora e tempos de reação.

A FIGURA 4.19 e a TABELA A.2, localizada nos apêndices, apresentam os resultados da quantidade e do rendimento de sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz variedade cateto obtida em diferentes concentrações da solução extratora e tempos de reação. Analisando a FIGURA 4.19, é possível observar que a quantidade extraída de sílica aumento com o aumento do tempo de 1 para 2 h de reação, porém, diminuiu com o aumento do tempo de 2 para 4 h, sendo que os respectivos valores de rendimento encontrados foram 88,63; 94,31 e 92,48%. No entanto, para a concentração de 4 mol L⁻¹, foi observado que os valores da quantidade extraída aumentaram com o aumento do tempo de reação, assim, os valores de η encontrados foram de 95,53; 95,69 e 97,12%, respectivamente. Já para a concentração de 8 mol L⁻¹ de NaOH, é possível observar que seguiu a mesma tendência, na mesma

concentração, das CCA da variedade agulhinha, ou seja, os valores da quantidade extraída diminuiram com o aumento de tempo de extração, assim os valores de η encontrados foram de 95,82; 92,33 e 83,65%, respectivamente. Assim como foi observado para as CCA obtidas da casca de arroz variedade agulhinha, o melhor rendimento de extração para as CCA obtidas da variedade cateto foi obtido no ensaio de concentração de 4 mol L⁻¹ da solução extratora em um período de 4 h de reação, ou seja, no ensaio C-4-4. Porém, o valor do rendimento de extração foi superior para as CCA obtidas a partir da casca de arroz variedade agulhinha, visto que os valores de η foram de 99,37% e de 97,12%, para os ensaios A-4-4 e C-4-4, respectivamente.

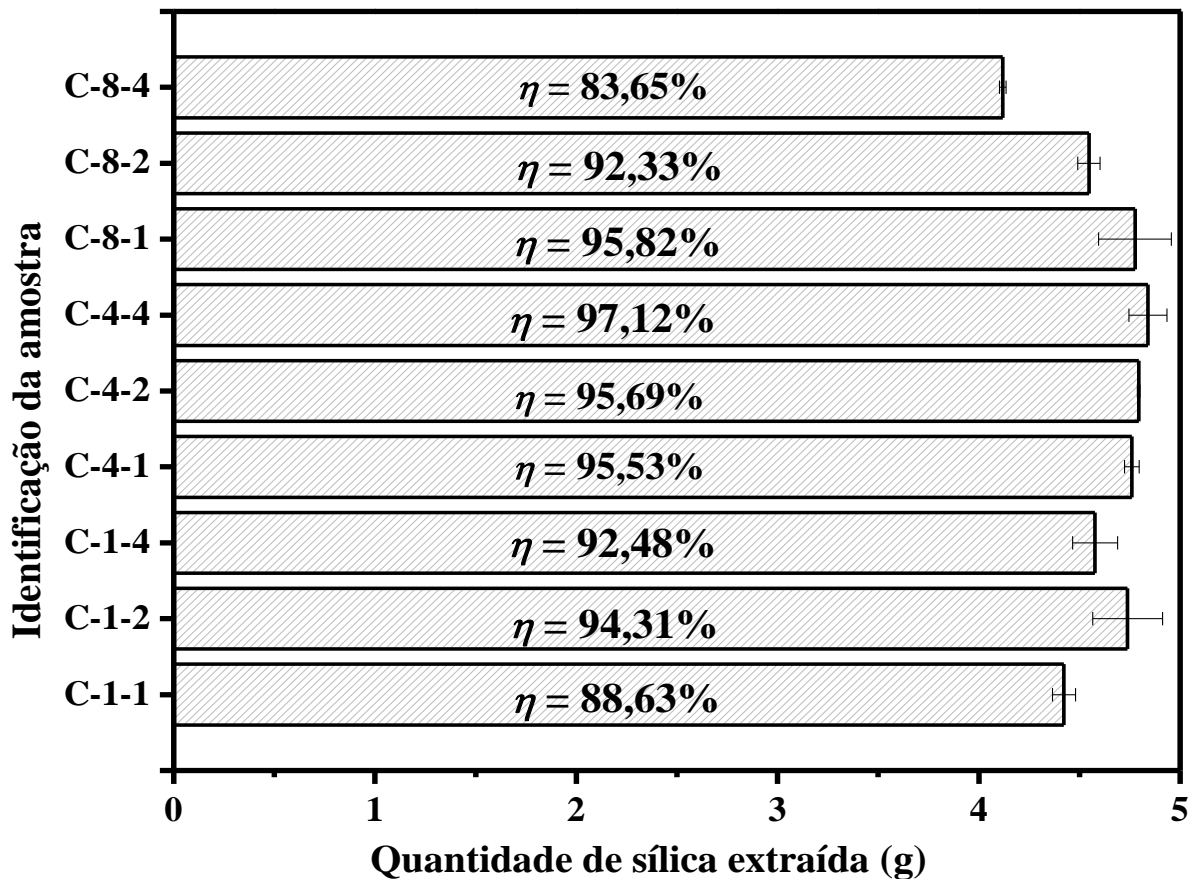


FIGURA 4.19 – Quantidade e rendimento de sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz variedade cateto obtida em diferentes concentrações da solução extratora e tempos de reação.

4.3 – Análise estatística

4.3.1 – Análise de variância e teste de Tukey para comparação das médias

Os resultados obtidos no processo de extração de sílica precipitada das CCA foram submetidos à análise ANOVA, as TABELAS 4.6 e 4.7 apresentam os parâmetros de análise de variância encontrados para as extrações da sílica precipitada das CCA obtidas das cascas variedades agulhinha e cateto, respectivamente. Analisando a TABELA 4.6, é possível observar que a análise de variância realizada indicou diferença significativa entre as médias de rendimento para cada um dos tratamentos realizados na extração da sílica precipitada a partir das CCA da casca de variedade agulhinha, pois ao nível de significância de 5%, o valor de F tabelado, com graus de liberdade 8 e 9, é igual a 3,23. Assim, como o valor de F calculado (7,74) é maior do que o de F tabelado, podemos dizer que pelo menos duas das médias não são iguais entre si, ao nível de probabilidade de 5%.

TABELA 4.6 – Parâmetros de análise de variância para extração da sílica precipitada das CCA obtidas da casca de arroz variedade agulhinha

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	8	1,61	0,20	7,74*
Resíduo	9	0,24	0,03	
Total	17	1,85		

*Significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$); GL = Graus de liberdade; SQ = Soma de quadrado; QM = Quadrado médio; F = Estatística do teste F.

A partir da análise da TABELA 4.7, a qual apresenta os parâmetros de análise de variância para extração da sílica precipitada das CCA obtidas da variedade cateto, é possível observar que o valor de F calculado (10,61) também é superior ao valor de F tabelado, indicando assim que há diferença significativa entre as médias de rendimento de extração da sílica.

TABELA 4.7 – Parâmetros de análise de variância para extração da sílica precipitada das CCA obtidas da casca de arroz variedade cateto

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	8	0,87	0,11	10,61*
Resíduo	9	0,09	0,01	
Total	17	0,96		

*Significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$); GL = Graus de liberdade; SQ = Soma de quadrado; QM = Quadrado médio; F = Estatística do teste F.

Apesar de uma análise ANOVA estabelecer se as médias das populações em estudo são, ou não são, estatisticamente iguais, ela não permite detectar quais são as médias estatisticamente diferentes das demais. Assim, visando estabelecer a diferença mínima significativa entre as médias dos diferentes tratamentos, foi preciso a aplicação do teste de Tukey para identificar quais médias são estatisticamente diferentes ao nível de 5% de probabilidade.

As TABELAS 4.8 e 4.9 abaixo apresentam os resultados do teste de Tukey para as médias de rendimento de extração da sílica precipitada das CCA obtidas das cascas de arroz variedades agulhinha e cateto, respectivamente. Assim, é possível observar que as médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, para o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Analisando as TABELAS 4.8 e 4.9, é possível observar que os ensaios que apresentaram maiores médias de extração de sílica e não diferiram estatisticamente entre si foram: A-1-1, A-1-2, A-1-4, A-4-1, A-4-4 e A-8-1, para as CCA da casca variedade agulhinha, e os C-1-2, C-1-4, C-4-1, C-4-2, C-4-4, C-8-1 e C-8-2, para as CCA da casca variedade cateto. No entanto, os resultados que apresentaram maiores rendimentos foram: o ensaio A-4-4, para extração a partir das CCA obtidas da casca variedade agulhinha com concentração da solução extratora de 4 mol L^{-1} em 4 h de reação, e o ensaio C-4-4, para extração a partir das CCA obtidas da casca variedade cateto, nas mesmas condições experimentais.

TABELA 4.8 – Teste de Tukey para as médias de rendimento de extração da sílica precipitada das CCA obtidas da casca de arroz variedade agulhinha, referentes às duas repetições, em diferentes concentrações de NaOH e tempos de reação

NaOH (mol L ⁻¹)	Tempo (h)		
	1	2	4
1	4,6924 ab	4,7945 ab	4,8466 ab
4	4,4083 abc	4,2551 bc	4,9149 a
8	4,4280 abc	4,2602 bc	3,9900 c

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, para o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

TABELA 4.9 – Teste de Tukey para as médias de rendimento de extração da sílica precipitada das CCA obtidas da casca de arroz variedade cateto, referentes às duas repetições, em diferentes concentrações de NaOH e tempos de reação

NaOH (mol L ⁻¹)	Tempo (h)		
	1	2	4
1	4,4231 bc	4,7390 ab	4,5773 ab
4	4,7607 ab	4,7791 ab	4,8408 a
8	4,7760 ab	4,5469 ab	4,1190 c

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, para o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Assim, como a CCA obtida da casca de arroz variedade agulhinha apresentou maior rendimento na extração da sílica precipitada, quando comparada com a CCA de variedade cateto, a mesma foi escolhida para ser utilizada como fonte de sílica para as sínteses dos materiais mesoporosos e das membranas de matriz mista que serão posteriormente sintetizados. Essa escolha foi reforçada, a partir da análise dos resultados obtidos de área superficial para as CCA das duas variedades, onde a CCA da variedade agulhinha apresentou uma área superficial bem superior à da CCA da variedade cateto, pois a síntese de materiais mesoporosos, à base de sílica, com alta área superficial é de suma importância para utilização como material adsorvente. Porém, apesar do ensaio A-4-4 apresentar maior percentagem de extração de sílica, utilizamos o ensaio A-1-1 como base para extração da sílica para as sínteses dos materiais

mesoporosos e das membranas de matriz mista, isto, visando menores gastos da solução extratora (menor concentração) e do tempo de extração (menos gasto energético), sendo que os ensaios A-4-4 e A-1-1 não diferiram estatisticamente entre si.

4.4 – Materiais mesoporosos sintetizados

Os espectros FTIR obtidos para os materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS) antes da remoção do surfactante CTABr, MCM-41 (TEOS) e MCM-41 (CCA) após a remoção do CTABr estão ilustrados na FIGURA 4.20. A partir da análise da FIGURA 4.20a, é possível observar as bandas estreitas centradas em torno de 2925, 2853 e 1481 cm^{-1} referentes ao estiramento C-H de grupos CH_2 e CH_3 pertencentes ao surfactante CTABr (HU et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2005), no entanto, estas bandas estão ausentes nos espectros do MCM-41 (TEOS) e do MCM-41 (CCA) após o processo de remoção do surfactante (FIGURAS 4.20b e 4.20c), indicando a eficiência do processo de remoção do surfactante por refluxo em uma solução HCl/ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (CHATTERJEE et al., 2003; COSTA et al., 2015; TANEV e PINNAVAIA, 1996).

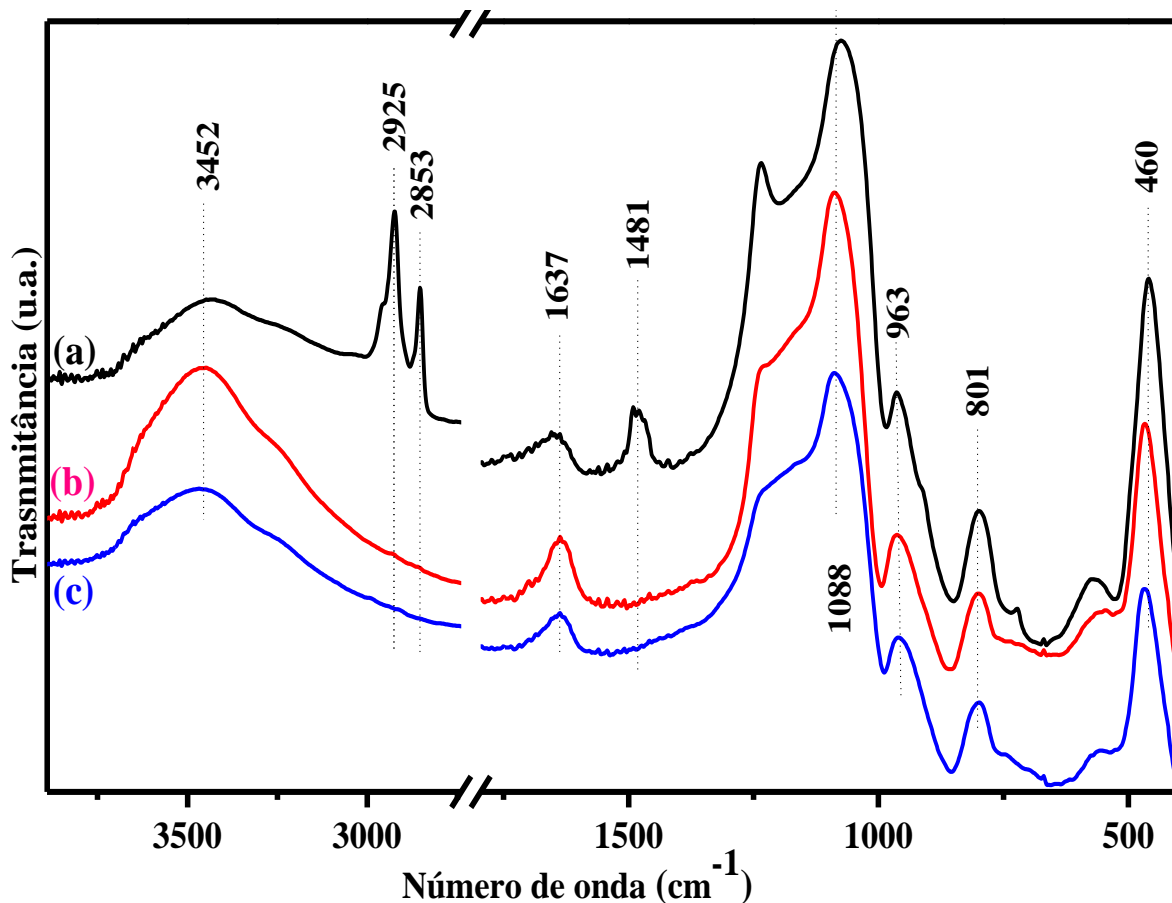


FIGURA 4.20 – Espectros FTIR dos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS) com o surfactante CTABr (a), MCM-41 (TEOS) (b) e MCM-41 (CCA) após a remoção do surfactante CTABr (c).

Analisando a FIGURA 4.20, é possível observar uma banda larga em torno de 3452 cm^{-1} que é atribuída à vibração de alongamento da ligação O–H dos grupos silanóis (Si–OH) e da vibração relacionada ao estiramento da ligação O–H das moléculas de água (H–O–H) adsorvidas na superfície dos materiais mesoporosos (ADAM et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2005; RANA et al., 2012). Também é possível observar uma banda estreita em torno de 1637 cm^{-1} que é atribuída à vibração de flexão de moléculas de H_2O aprisionadas na matriz dos mesoporos dos materiais mesoporosos (ADAM et al., 2013). Por fim, é possível observar as bandas características da formação do quadro de sílica amorfa condensada (Si–O–Si) dos materiais mesoporosos sintetizados, confirmadas pelas bandas localizadas em volta de 1088 cm^{-1} que é atribuída à vibração de alongamento assimétrico da ligação Si–O–Si dos grupos siloxanos

estruturais; de 963 cm^{-1} que é atribuída à vibração Si–OH; de 801 cm^{-1} que é atribuída à vibração de alongamento simétrico da ligação Si–O e pela banda em torno de 460 cm^{-1} que é característica da vibração e modos de flexão da ligação Si–O–Si (BRAGA et al., 2013; COSTA et al., 2014 e 2015; SANTOS et al., 2013).

Assim, a partir da análise da FIGURA 4.20, é possível afirmar que o processo de remoção do surfactante CTABr dos mesoporos dos materiais mesoporosos sintetizados não alterou a estrutura química do MCM–41 (TEOS) e do MCM–41 (CCA), também é possível dizer que a síntese do material mesoporoso a partir da utilização da sílica amorfa extraída das CCA da variedade agulhinha como fonte alternativa de sílica, o MCM–41 (CCA), ocorreu de maneira satisfatória, pois o mesmo apresentou, em seu espectro de FTIR, as mesmas bandas características de materiais mesoporosos da família *M41S*, as quais foram observadas e discutidas no espectro do material mesoporoso sintetizado a partir da utilização do TEOS como fonte de sílica.

A FIGURA 4.21 mostra os espectros FTIR obtidos para o PABA, o PABA–Si e para o material mesoporoso funcionalizado PABA–MCM–41 (CCA), o qual foi sintetizado a partir da utilização da sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz, assim, os espectros obtidos são importantes para confirmar a presença do grupo orgânico PABA ligado covalentemente ao MCM–41 (CCA), bem como para verificar a presença da sílica amorfa condensada, a qual é responsável pela formação das paredes dos mesoporos do material mesoporoso PABA–MCM–41 (CCA) (COSTA et al., 2014). Analisando a FIGURA 4.21a é possível observar as principais bandas características do PABA, logo, as bandas centradas em 3459 , 3363 e 3231 cm^{-1} são atribuídas à ligação N–H dos grupos amino (NH_2), a banda em torno de 1670 cm^{-1} e as por volta de 1442 e 1422 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, as ligações C=O do ácido carboxílico e C=C do anel aromático do PABA, já as

bandas localizadas por volta de 1174 e 1128 cm^{-1} são atribuídas à ligação C–N dos grupos Ar–NH₂ (PAVIA et al., 2001).

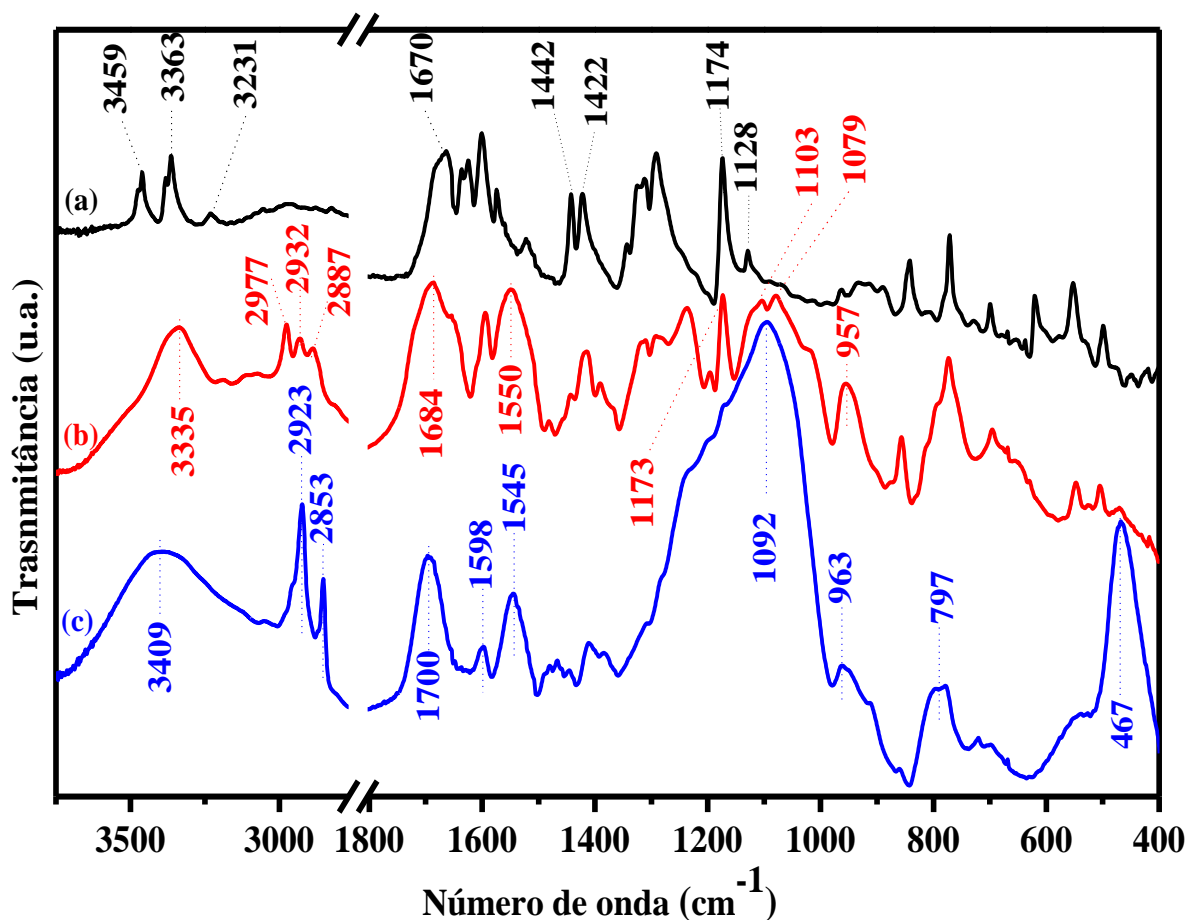


FIGURA 4.21 – Espectros FTIR do PABA (a), PABA–Si e do material mesoporoso PABA–MCM–41 (CCA) (c).

Já o espectro do PABA–Si, FIGURA 4.21b, apresentou bandas de absorção por volta de 1173 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação C–Si e, em 1103 e 1079 cm^{-1} relacionadas ao estiramento da ligação Si–O, as quais são características do grupo funcional trialcoxissilano do TEPIC. O enxerto do TEPIC no PABA foi confirmado pela presença da banda em torno de 1684 cm^{-1} correspondente à absorção de grupos amidas (–CONH–), e nas bandas centradas em 2977, 2932 e 2887 cm^{-1} correspondentes às vibrações de metileno (–(–CH₂)₃–) do TEPIC. Além disso, a banda ao redor de 1550 cm^{-1} corresponde à vibração da ligação N–H de amida, confirmando a formação dos grupos amidas (COSTA et al., 2014; LI e YAN, 2010).

A partir da análise da FIGURA 4.21c, é possível observar uma banda de absorção em 3409 cm^{-1} a qual é correspondente à vibração de alongamento da ligação O–H dos grupos silanóis (Si–OH) e da vibração relacionada ao estiramento da ligação O–H das moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do PABA-MCM-41 (CCA) (ADAM et al., 2013; COSTA et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2005; RANA et al., 2012). Também é possível observar que o PABA-MCM-41 (CCA) apresentou as principais bandas características da formação do quadro de sílica condensada (Si–O–Si), assim como foi visto para os materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS) e o MCM-41 (CCA) (FIGURA 4.20), confirmada pelas bandas localizadas em torno de 1092 cm^{-1} (vibração assimétrica, Si–O–Si), 963 cm^{-1} (vibração, Si–OH), 797 cm^{-1} (vibração simétrica, Si–O) e 467 cm^{-1} (deformação, Si–O–Si) (COSTA et al., 2014 e 2015; LI e YAN, 2010; SANTOS et al., 2013). Além disso, as bandas correspondentes às vibrações de amida –CONH– (1598 e 1545 cm^{-1}), estiramento C=O de ácido carboxílico (1700 cm^{-1}) e vibrações de grupos metileno (2923 e 2853 cm^{-1}) referentes ao PABA–Si, foram observadas no material mesoporoso funcionalizado PABA–MCM–41 (CCA) (FIGURA 4.21c).

A partir dos resultados discutidos, é possível afirmar que a síntese do material mesoporoso funcionalizado, o PABA–MCM–41 (CCA), a partir da utilização da sílica amorfa extraída das CCA como fonte alternativa de sílica foi realizada com sucesso, bem como, é possível afirmar a presença do grupo PABA–Si no material mesoporoso funcionalizado sintetizado, o qual permaneceu intacto no quadro de sílica amorfa do PABA–MCM–41 (CCA), após reações sucessivas de hidrólise-condensação e do processo de extração do surfactante CTABr (COSTA et al., 2014; LI e YAN, 2010).

Os espectros FTIR obtidos para os materiais mesoporosos sintetizados MCM-41 (CCA) e para o MCM-41–NH₂ (CCA) obtido a partir da funcionalização do MCM-41 (CCA) com os grupos funcionais amino do

APTES estão ilustrados na FIGURA 4.22. A partir da análise da FIGURA 4.22, é possível observar que o MCM-41-NH₂ (CCA) obtido conservou as principais bandas de absorção características do quadro de sílica amorfa presentes no MCM-41 (CCA) não funcionalizado, as quais já foram discutidas anteriormente, sendo que ocorreu o surgimento de bandas características do grupo funcionalizante APTES, as quais são um indicativo da funcionalização do MCM-41 (CCA) com os grupos NH₂. Assim, a banda em torno de 3450 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento da ligação N-H dos grupos NH₂, as bandas ao redor de 1556 e 690 cm⁻¹ são atribuídas, respectivamente, às deformações simétrica e angular dos grupos NH₂, tais bandas confirmam a funcionalização do MCM-41 (CCA) com os grupamentos amino (NH₂) (DAI et al., 2014; SANTOS et al., 2013; SHYLES e SINGH, 2004).

No entanto, as bandas referentes às ligações C-N, as que são geralmente observadas na faixa entre 1000-1200 cm⁻¹, não foram evidenciadas, isto se deve, provavelmente, à sobreposição destas com as bandas atribuídas à vibração de alongamento assimétrico da ligação Si-O-Si dos grupos siloxanos estruturais localizados por volta de 1088 cm⁻¹. Assim, a banda por volta de 2935 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-H dos grupos propil do APTES, por fim, a diminuição acentuada da banda localizada ao redor de 963 cm⁻¹ no MCM-41-NH₂ (CCA) quando comparado ao MCM-41 (CCA) não funcionalizado, a qual é atribuída à vibração angular da ligação Si-OH, é um indicativo da formação da ligação entre os grupos silanóis e APTES (Si-O-APTES) (BAO et al., 2015; SANTOS et al., 2013).

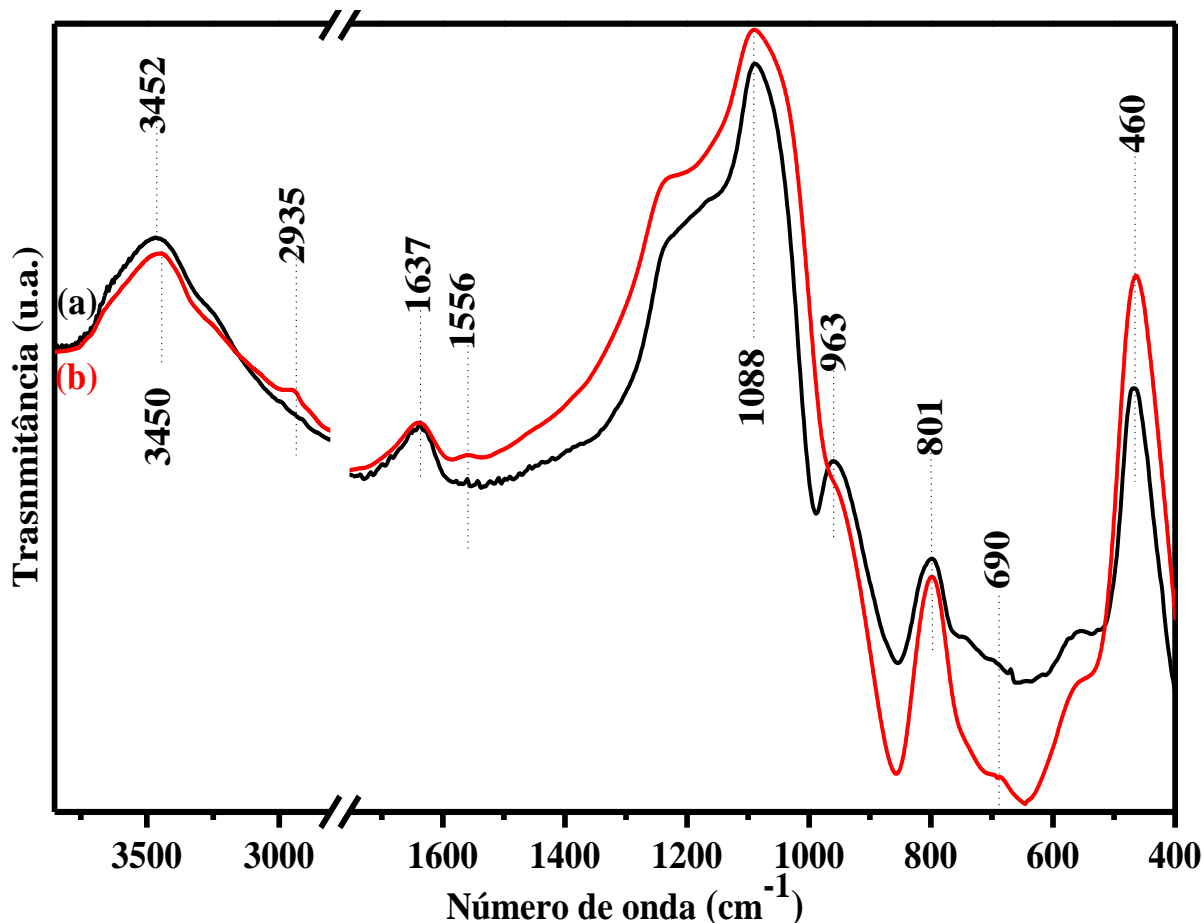


FIGURA 4.22 – Espectros FTIR dos materiais mesoporosos MCM-41 (CCA) (a) e MCM-41-NH₂ (CCA) (b).

A FIGURA 4.23 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos dos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS), MCM-41 (CCA), MCM-41-NH₂ (CCA) e PABA-MCM-41(CCA) sintetizados. A partir da análise da FIGURA 4.23, é possível observar que os materiais mesoporosos sintetizados exibiram um único pico de difração, o qual é atribuído ao halo amorfo proveniente da fonte de sílica amorfa utilizada nas sínteses desses materiais, principalmente na síntese do MCM-41 (CCA), MCM-41-NH₂ (CCA) e PABA-MCM-41(CCA), os quais foram sintetizados a partir da utilização da sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz (CCA) da variedade agulhinha. No entanto, este pico sofreu uma pequena variação do valor do ângulo de difração para cada material mesoporoso sintetizado, sendo que os valores dos ângulos encontrados na faixa

2θ estão ao redor de 23; 24; 22,5 e 23°, respectivamente, para o MCM-41 (TEOS), MCM-41 (CCA), MCM-41-NH₂ (CCA) e PABA-MCM-41(CCA).

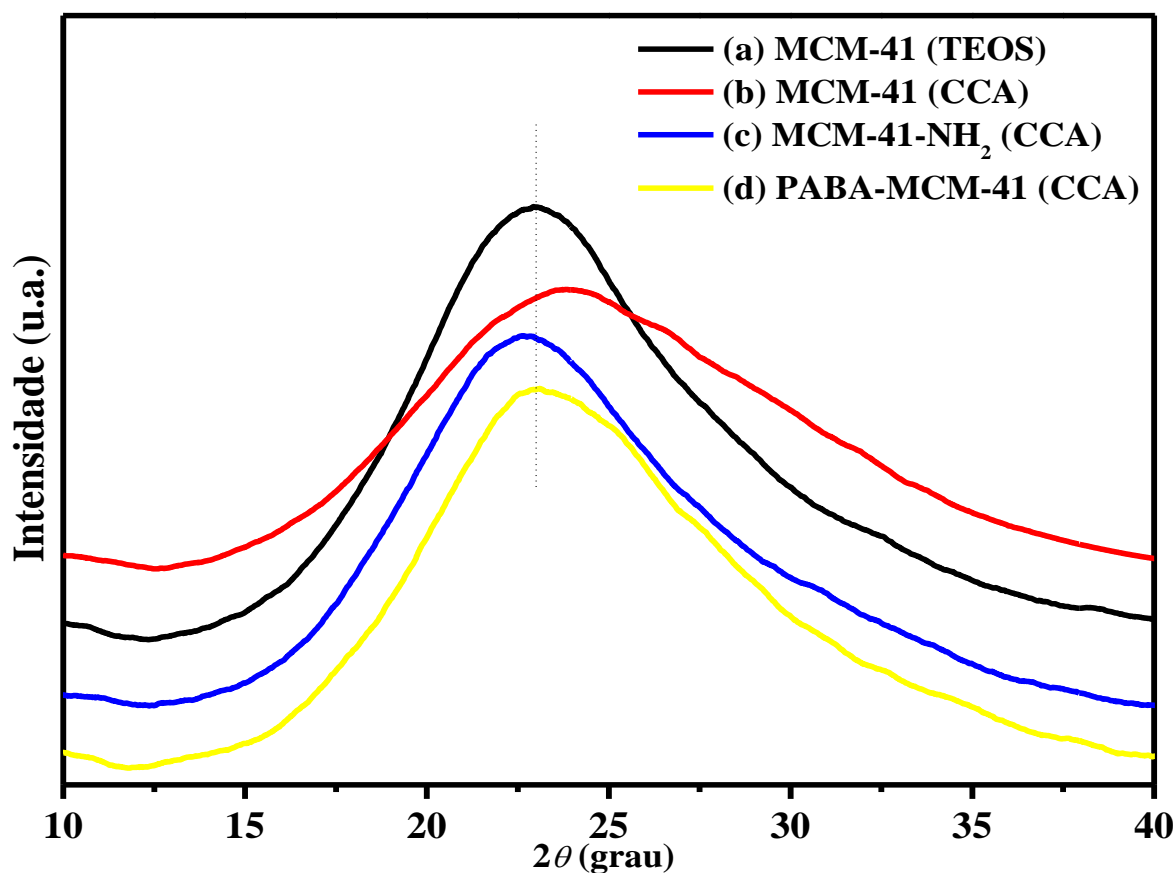


FIGURA 4.23 – Difratoograma de raios-X dos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS) (a), MCM-41 (CCA) (b), MCM-41-NH₂ (CCA) (c) e PABA-MCM-41 (CCA) (d).

Assim, é importante mencionar que esta variação nos valores dos ângulos entre os materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS) e o MCM-41 (CCA) se deve, principalmente, ao tipo de fonte de sílica amorfa utilizada nas sínteses desses materiais mesoporosos, a saber, o tetraetilortossilicato e a sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz, respectivamente para esses dois materiais mesoporosos. Já a variação nos ângulos de difração vista entre o MCM-41 (CCA), o MCM-41-NH₂ (CCA) e o PABA-MCM-41(CCA) se deve pela presença dos grupos funcionalizantes NH₂ e PABA nos poros dos materiais MCM-41-NH₂ (CCA) e do PABA-MCM-41(CCA), respectivamente.

As FIGURAS 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27 mostram as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e a distribuição do tamanho de poros para os materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS), MCM-41 (CCA), PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA) sintetizados, respectivamente. Logo, todos os materiais mesoporosos sintetizados apresentaram isotermas do tipo IV com histerese do tipo H1, segundo a classificação da IUPAC, sendo que estas são características de materiais mesoporosos da família *M41S* com estreita distribuição uniforme do tamanho de poros (COSTA et al., 2015 e 2017).

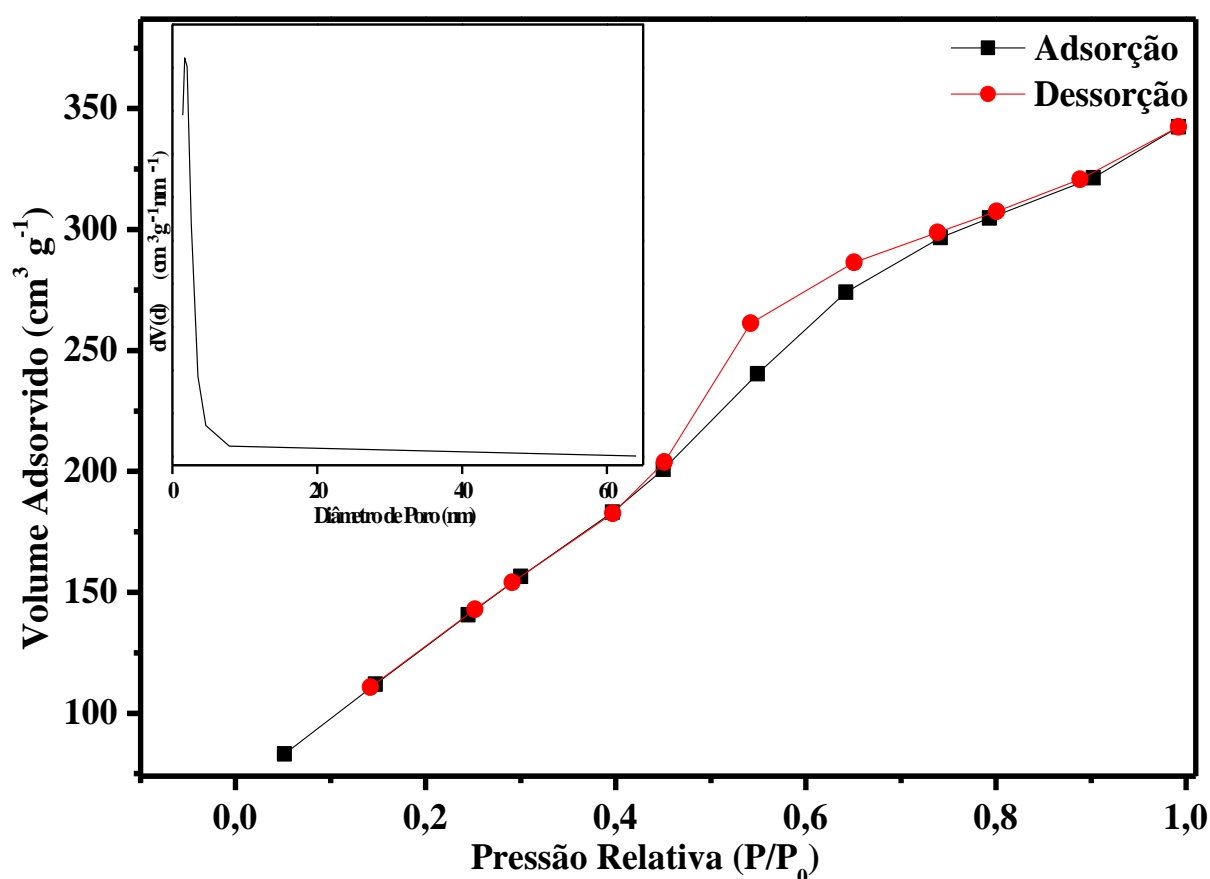


FIGURA 4.24 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e distribuição do tamanho de poros para o material mesoporoso MCM-41 (TEOS).

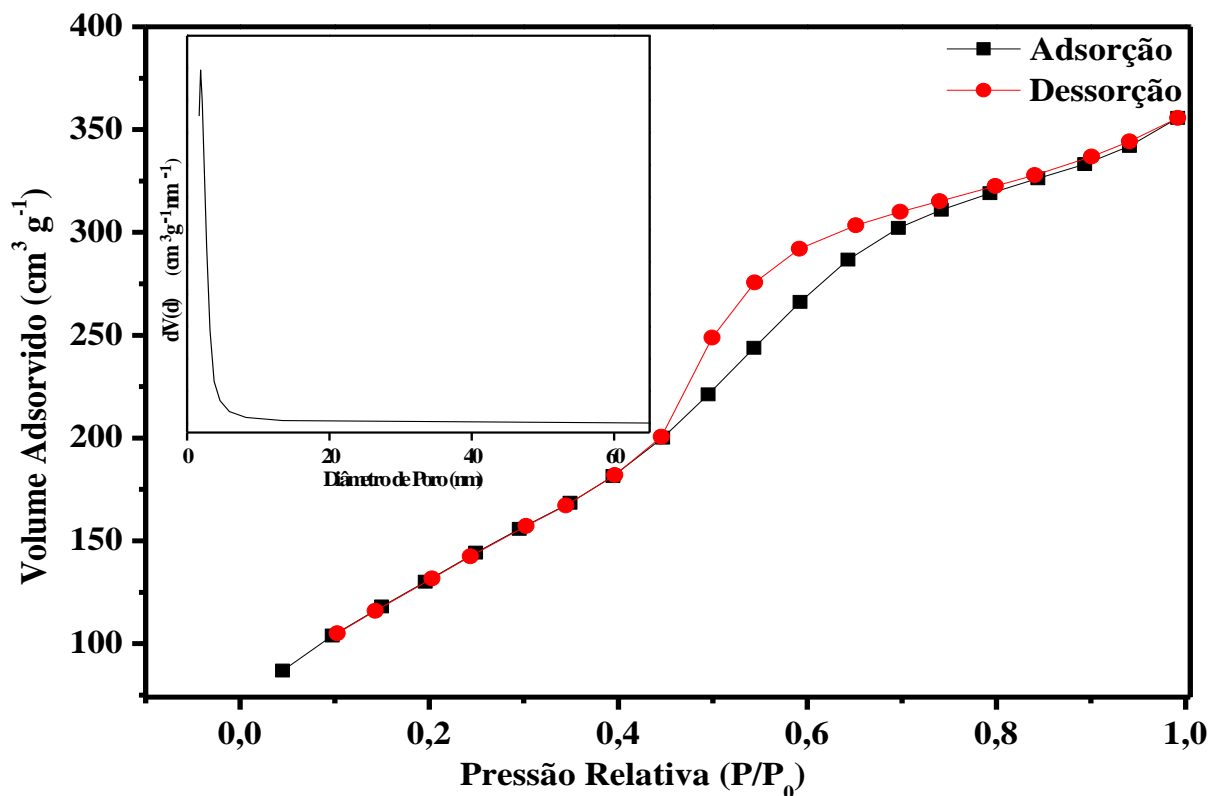


FIGURA 4.25 – Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 e distribuição do tamanho de poros para o material mesoporoso MCM-41 (CCA).

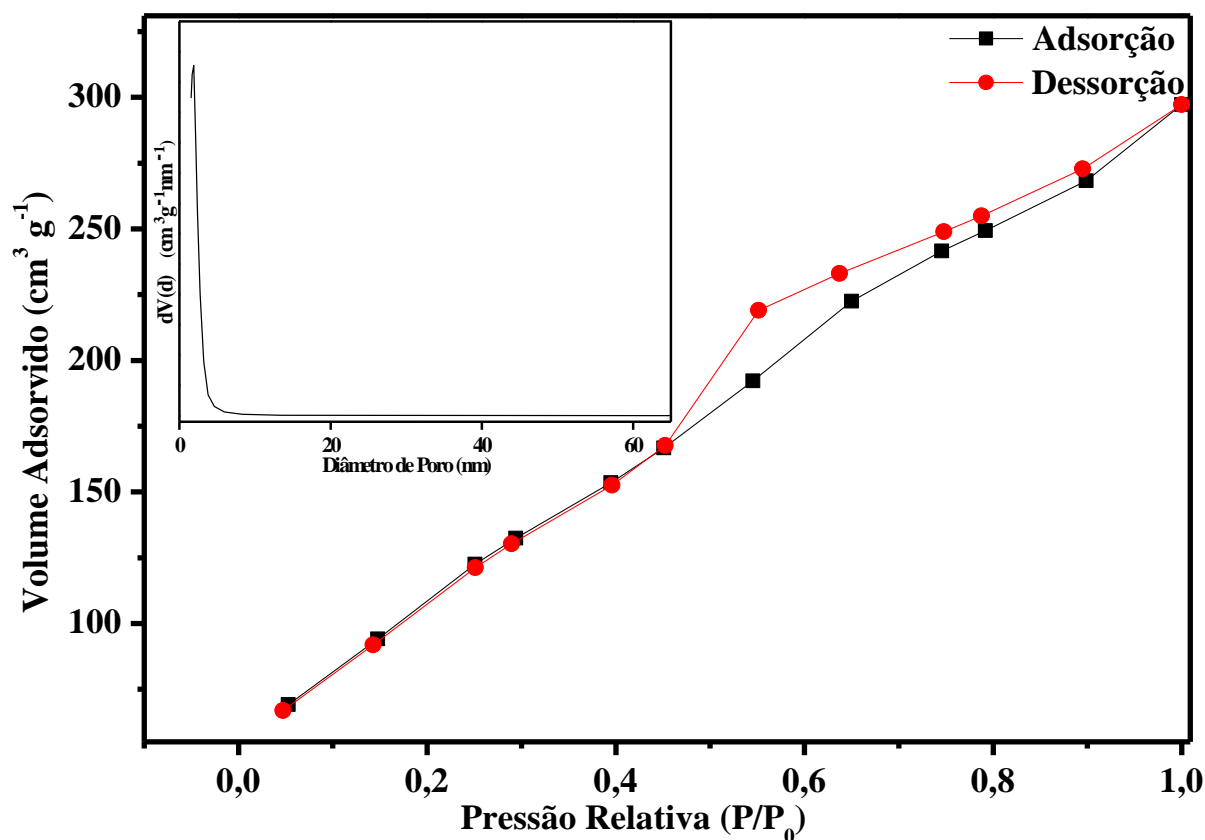


FIGURA 4.26 – Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 e distribuição do tamanho de poros para o material mesoporoso PABA-MCM-41 (CCA).

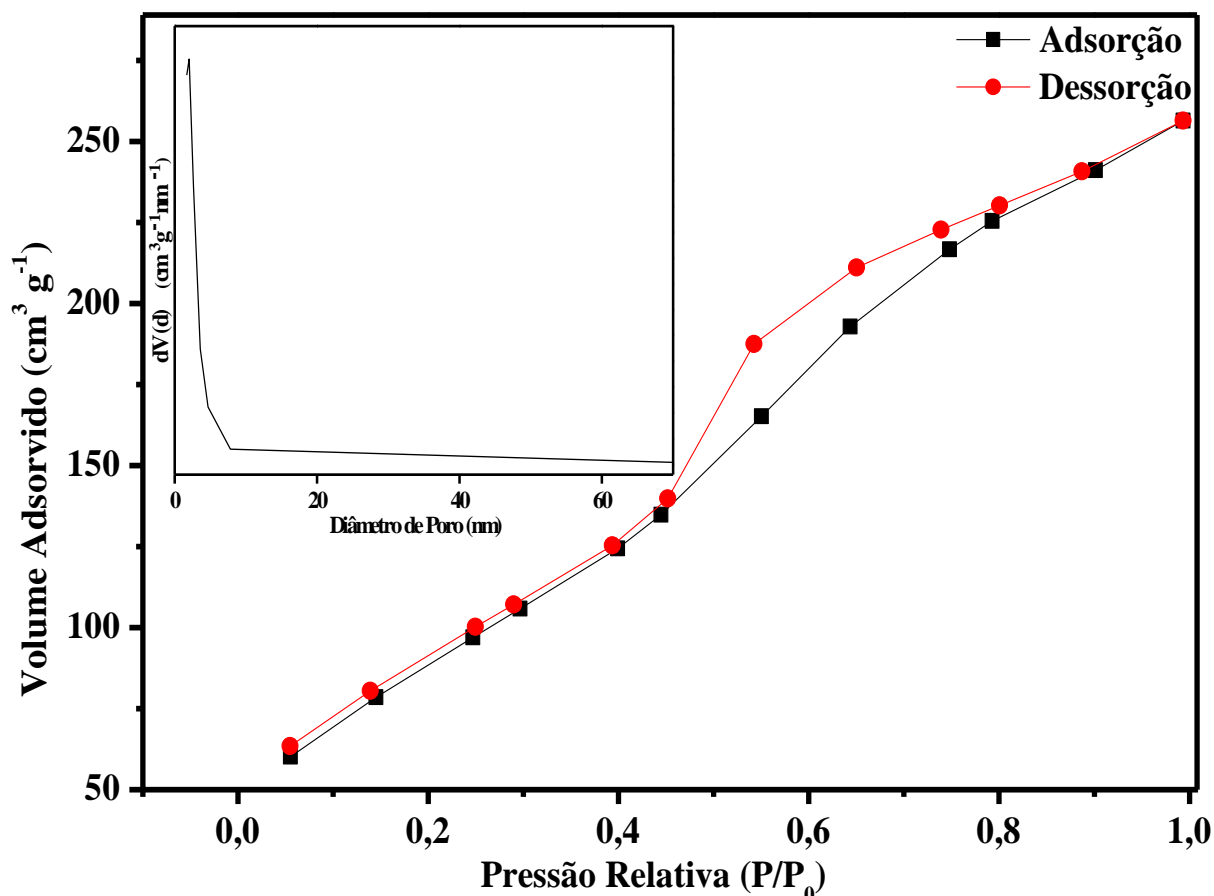


FIGURA 4.27 – Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição do tamanho de poros para o material mesoporoso MCM-41-NH₂ (CCA).

A TABELA 4.10 apresenta as propriedades texturais e estruturais obtidas para os materiais mesoporosos. Para o MCM-41 (TEOS) e o MCM-41 (CCA), os quais foram sintetizados com fontes de sílica diferentes, apresentaram propriedades texturais e estruturais semelhantes, no entanto, os valores de d_{100} , S_{BET} , a_0 e W_T encontrados para o MCM-41 (TEOS) foram ligeiramente maiores. Assim como os materiais mesoporosos PABA-MCM-41 (CCA) e o MCM-41-NH₂ (CCA) sintetizados a partir da funcionalização do MCM-41 (CCA) puro apresentaram menores valores de d_{100} , S_{BET} , V , V_T , D_{BJH} , a_0 e W_T em comparação ao MCM-41 (CCA) puro. Este comportamento pode ser explicado pela presença dos grupos orgânicos funcionalizantes PABA-Si e NH₂ presentes nos poros dos materiais mesoporosos PABA-MCM-41 (CCA) e do MCM-41-NH₂ (CCA) sintetizados, respectivamente.

Porém, ocorreu uma diminuição mais acentuada dos valores de S_{BET} , V , V_{T} e D_{BJH} para os materiais mesoporosos MCM-41-HPAs (TEOS), MCM-41-HPAs (CCA), PABA-MCM-41-HPAs (CCA) e do MCM-41-NH₂-HPAs (CCA) após a adsorção dos HPAs, isto em comparação ao seu respectivo material antes da adsorção dos HPAs. Este comportamento era previsto, devido à presença dos HPAs Naf, B[a]P, B[b]F e B[k]F adsorvidos nos poros dos materiais mesoporosos adsorventes. A diminuição acentuada dos valores da área superficial dos materiais com a adsorção dos HPAs mostra que esse processo de adsorção ocorre nos poros destes materiais.

TABELA 4.10 – Propriedades texturais e estruturais dos materiais mesoporosos sintetizados

Material mesoporoso	d_{100} (nm)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V (cm ³ g ⁻¹)	V_T (cm ³ g ⁻¹)	D_{BJH} (nm)	a_0 (nm)	W_T (nm)
MCM-41 (TEOS)	3,92	528,1	0,35	0,53	3,53	4,53	1,00
MCM-41 (CCA)	3,89	500,5	0,45	0,55	3,80	4,49	0,69
PABA-MCM-41 (CCA)	3,64	438,0	0,28	0,41	3,59	4,20	0,61
MCM-41-NH₂ (CCA)	3,63	350,2	0,29	0,40	3,58	4,19	0,61
MCM-41-HPAs (TEOS)	–	344,9	0,10	0,26	1,69	–	–
MCM-41-HPAs (CCA)	–	323,4	0,13	0,26	2,03	–	–
PABA-MCM-41-HPAs (CCA)	–	156,5	0,05	0,11	1,69	–	–
MCM-41-NH₂-HPAs (CCA)	–	137,7	0,05	0,10	1,68	–	–

d_{100} : $d(100)$ distância interplanar; S_{BET} : área superficial; V : volume de poro; V_T : volume total de poro; D_{BJH} : diâmetro de poro; a_0 : parâmetro de cela unitária ($a_0 = (2/\sqrt{3})d$); W_T : espessura da parede, calculado como $a_0 - D_{BJH}$.

As medidas de SAXS podem ser utilizadas para caracterizar materiais mesoporosos, bem como materiais híbridos nanoestruturados. Os perfis de SAXS obtidos dos materiais mesoporosos sintetizados são apresentados na FIGURA 4.28. Analisando a FIGURA 4.28 é possível observar que os materiais mesoporosos sintetizados apresentaram três picos (q_{100} , q_{110} e q_{200}) característicos dos materiais mesoporosos relacionados aos planos de difração (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), respectivamente (COSTA et al., 2015 e 2017).

Porém, os picos de espalhamento encontrados para os materiais mesoporosos PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA) sofreram deslocamento para ângulos de espalhamento maiores do que os encontrados para o MCM-41 (CCA) puro. Esse deslocamento pode estar relacionado à presença dos grupos funcionalizantes PABA-Si e NH₂ nos materiais PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA), respectivamente (COSTA et al., 2015 e 2017).

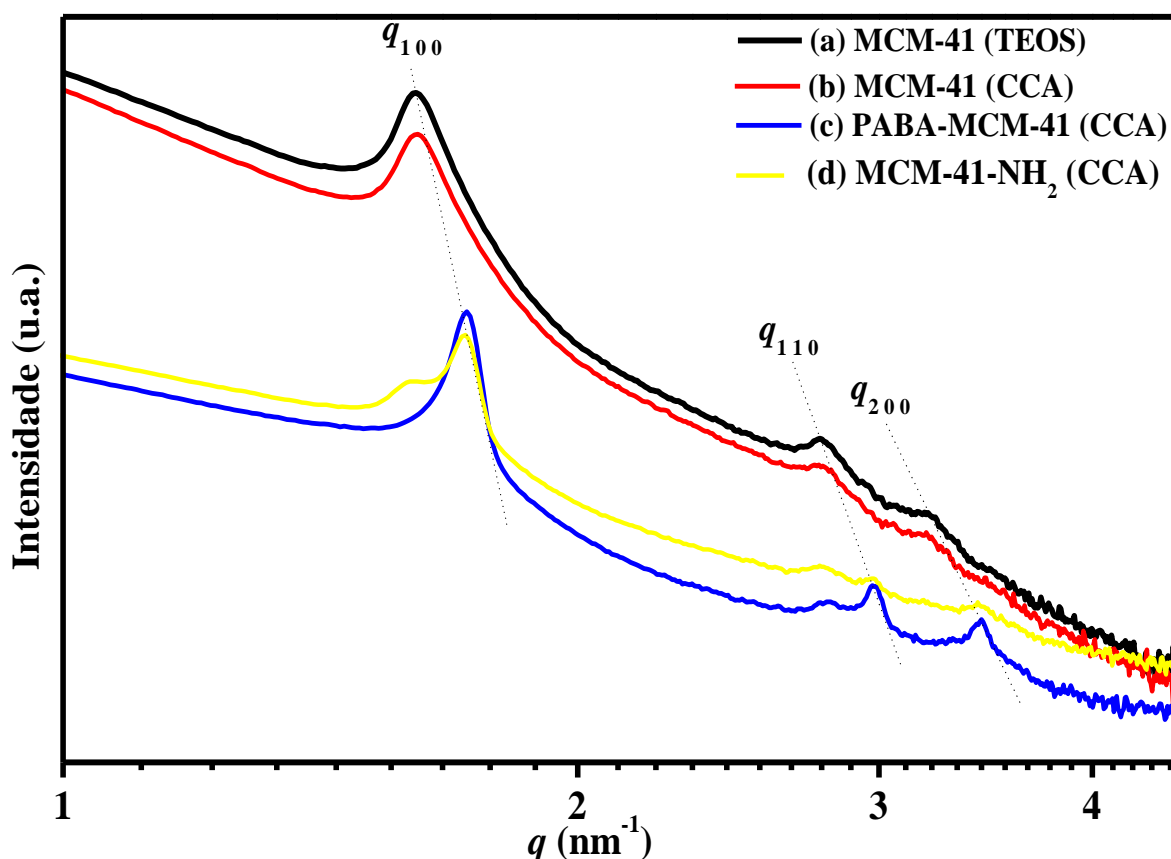


FIGURA 4.28 – Curvas de SAXS dos materiais mesoporosos sintetizados MCM-41 (TEOS) (a), MCM-41 (CCA) (b), PABA-MCM-41 (CCA) (c) e MCM-41-NH₂ (CCA) (d).

A confirmação das mesoestruturas dos materiais mesoporosos foi realizada pela análise dos raios das distâncias relativas entre os picos q_{110}/q_{100} , q_{200}/q_{100} e q_{200}/q_{110} que são 1: $\sqrt{3}$:2, respectivamente. Logo, estes raios são típicos de mesoestruturas hexagonais ($P6mm$) da família $M4IS$, as quais são características de estruturas compactas de tubos cilíndricos (COSTA et al., 2015

e 2017). Assim, a partir da posição do primeiro pico (q_{100}) é possível determinar a direção central entre os tubos adjacentes:

$$a_o = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right) d_{100}, \quad \text{(Equação 9)}$$

em que d_{100} é dado pela relação abaixo (COSTA et al., 2015; FREITAS et al., 2010):

$$d_{100} = \frac{2\pi}{q_{100}} \quad \text{(Equação 10)}$$

Assim, os valores de d_{100} e a_o calculados para os materiais mesoporosos sintetizados foram mostrados na TABELA 4.10 e discutidos anteriormente. Por fim, as curvas de SAXS da FIGURA 4.28 confirmaram o sucesso das sínteses dos materiais mesoporosos a partir da utilização da sílica das cinzas das cascas de arroz como fonte alternativa e barata de sílica amorfa.

As FIGURAS 4.29 e 4.30 apresentam as curvas TGA e DTGA obtidas para os materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS) e MCM-41 (CCA), sintetizados a partir da utilização do TEOS e das CCA como fontes de sílica, respectivamente. Analisando as FIGURAS 4.29 e 4.30, é possível observar que os materiais mesoporosos sintetizados apresentam curvas termogravimétricas típicas de materiais mesoporosos da família *M41S* (ADAM e KUEH, 2014; COSTA et al., 2015; GHORBANI et al., 2013). Assim, é possível observar que o MCM-41 (TEOS) e o MCM-41 (CCA) apresentam apenas um evento de perda de massa localizado na faixa de temperatura entre 35–158 °C e 35–200 °C, respectivamente, o qual é atribuído à eliminação de água e de solventes residuais fisicamente adsorvidos aos materiais mesoporosos (ADAM e KUEH, 2015; COSTA et al., 2014 e 2015; GHORBANI et al., 2013; SANTOS et al., 2013).

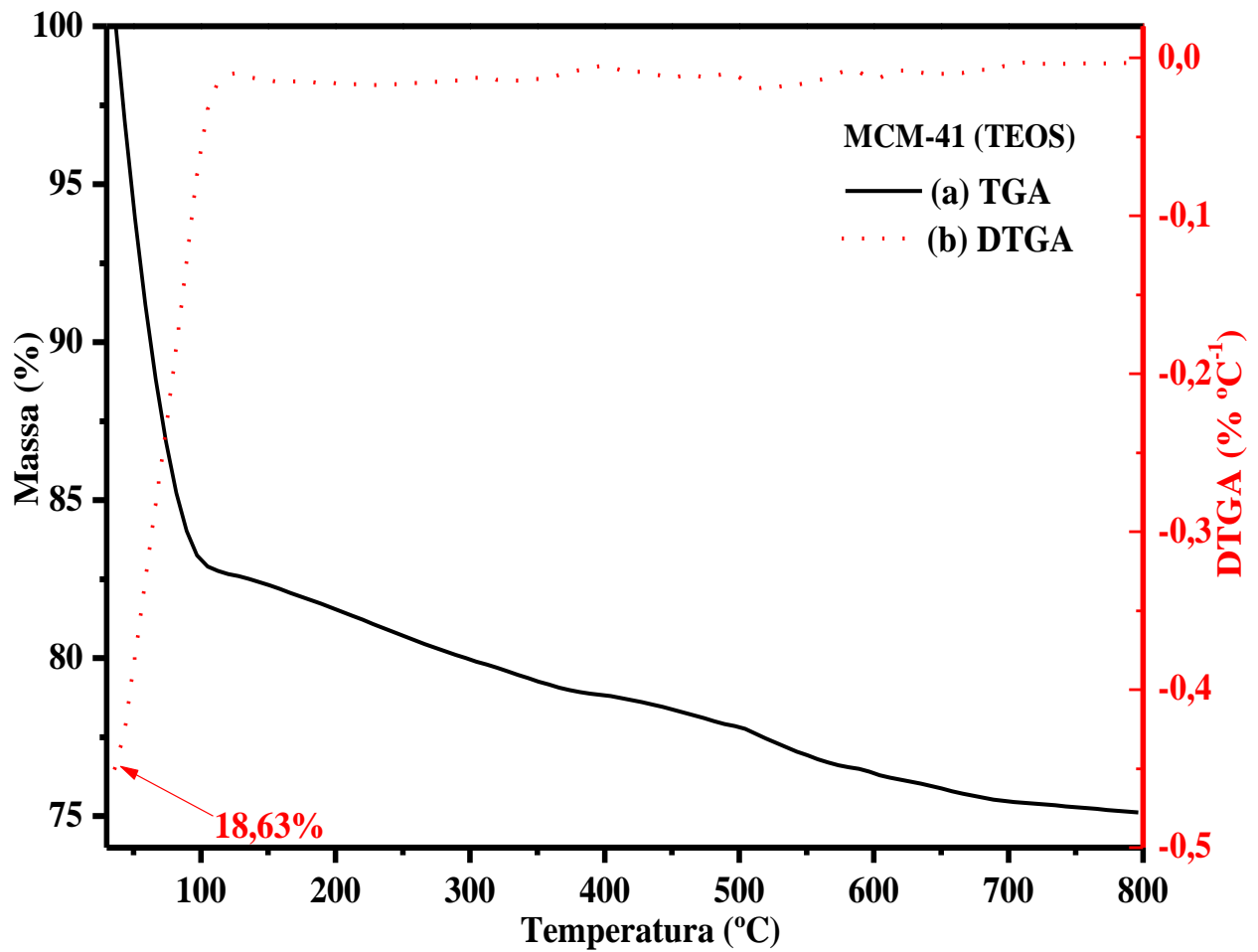


FIGURA 4.29 – Curvas TGA (a) e DTGA (b) obtidas para o material mesoporoso MCM-41 (TEOS) após a remoção do surfactante CTABr.

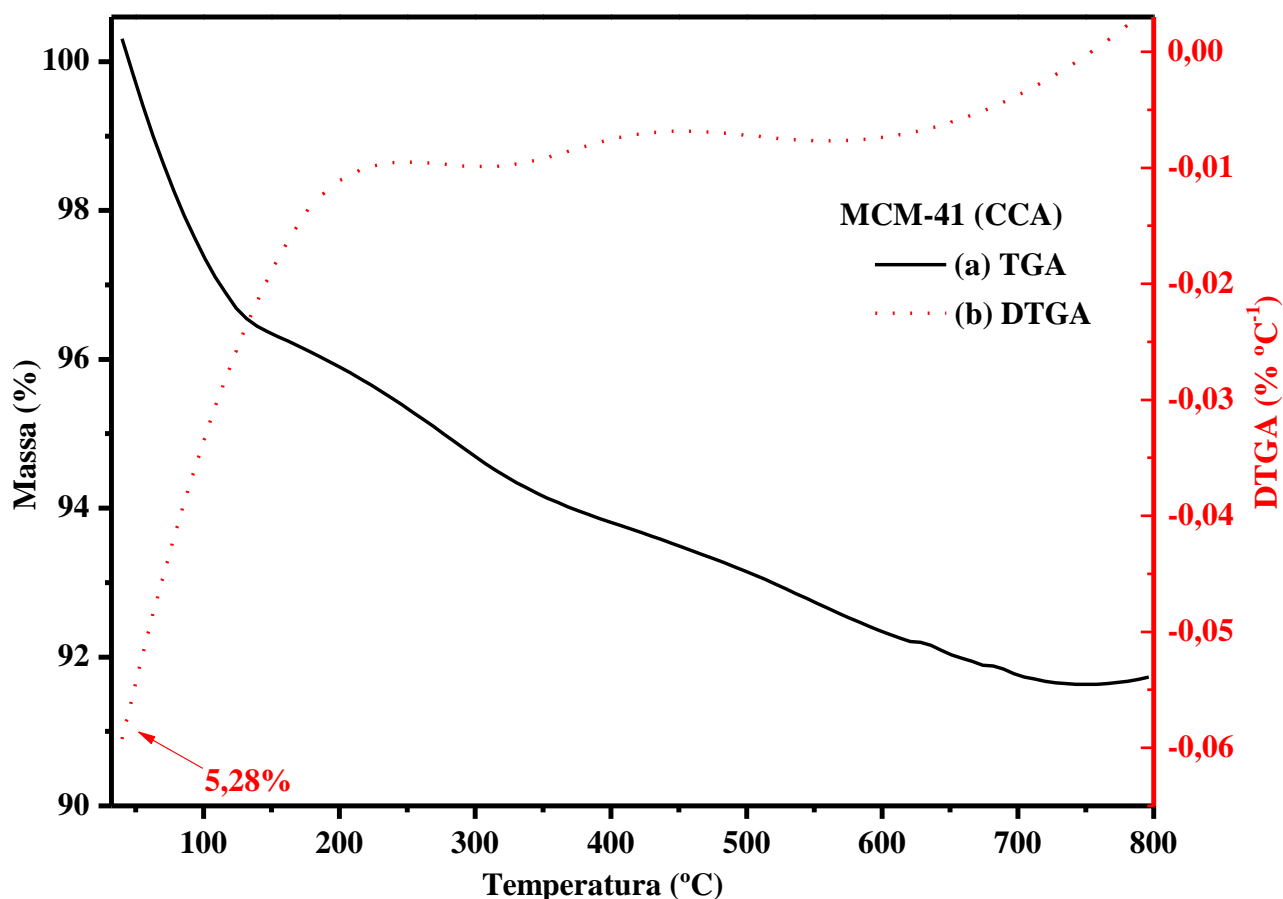


FIGURA 4.30 – Curvas TGA (a) e DTGA (b) obtidas para o material mesoporoso MCM-41 (CCA) após a remoção do surfactante CTABr.

A FIGURA 4.31 mostra as curvas TGA/DTGA obtidas para o material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) sintetizado a partir da utilização das CCA como fonte alternativa de sílica. Analisando a FIGURA 4.31 é possível observar que o PABA-MCM-41 (CCA) apresentou um evento de perda de massa localizado na faixa de temperatura entre 35–139 °C, o qual é atribuído à eliminação de água e de solventes residuais fisicamente adsorvidos ao material mesoporoso funcionalizado (ADAM e KUEH, 2015; COSTA et al., 2014 e 2015; GHORBANI et al., 2013; SANTOS et al., 2013).

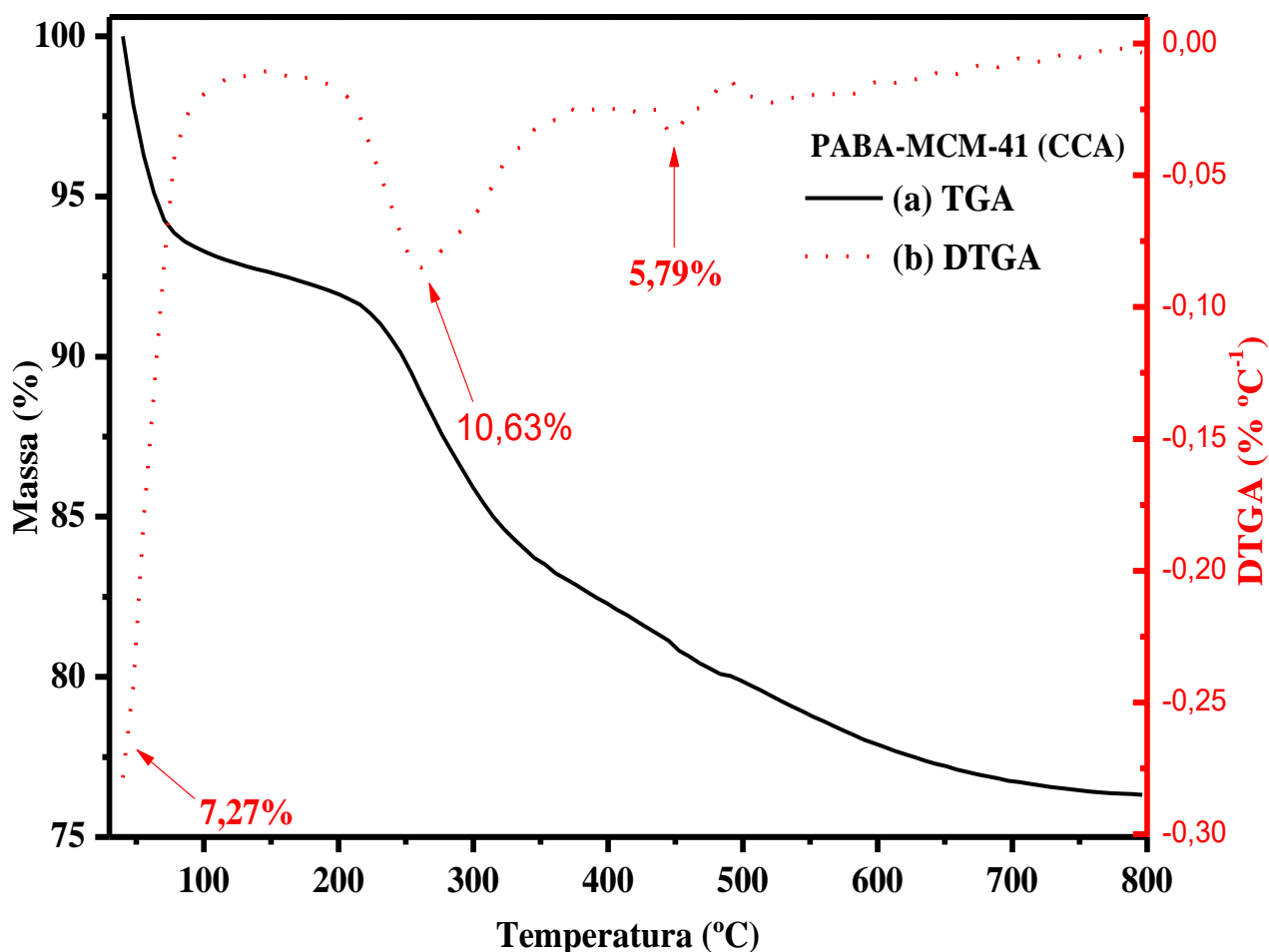


FIGURA 4.31 – Curvas TGA (a) e DTGA (b) obtidas para o material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) após a remoção do surfactante CTABr.

Mais dois eventos de perda de massa foram observados no PABA-MCM-41 (CCA), o segundo evento, entre 177–391 °C, está relacionado à decomposição da matéria orgânica do PABA-Si enxertado nos poros do material mesoporoso funcionalizado, e o terceiro foi observado na faixa entre 414–750 °C, o qual é atribuído à combustão da matéria orgânica residual do PABA-Si, bem como à condensação de grupos silanóis adjacentes resultantes das ligações dos grupos siloxanos situados nos poros do material mesoporoso (COSTA et al., 2014 e 2015). Assim, pode-se inferir que a percentagem em massa de grupo funcionalizante PABA-Si, que foi enxertado ao material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA), corresponde, aproximadamente, a

percentagem perdida nos dois últimos eventos de decomposição térmica, ou seja, 16,42% de PABA-Si.

A FIGURA 4.32 ilustra as curvas TGA/DTGA obtidas para o material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂ (CCA) sintetizado a partir da utilização das CCA como fonte alternativa de sílica. Assim, o MCM-41-NH₂ (CCA) apresentou três eventos de perda de massa, o primeiro, localizado na faixa de temperatura entre 40–154 °C é atribuído à eliminação de água e, principalmente, de solventes residuais fisicamente adsorvidos ao material mesoporoso funcionalizado (LUO et al., 2014; SANTOS et al., 2013; SHYLES e SINGH, 2004).

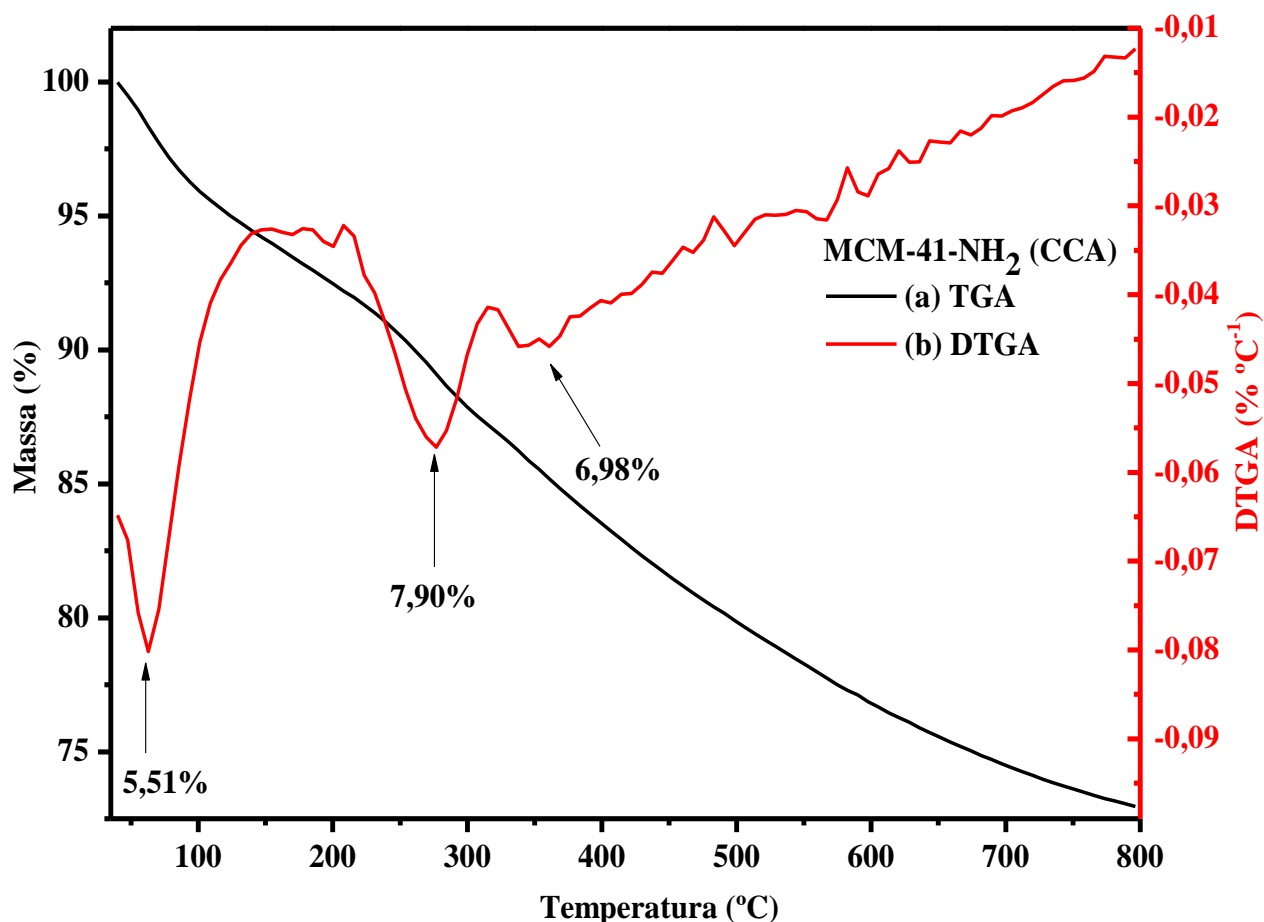


FIGURA 4.32 – Curvas TGA (a) e DTGA (b) obtidas para o material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂ (CCA).

O segundo evento, entre 170–322 °C, está relacionado à decomposição da matéria orgânica proveniente dos grupos amino-propil do APTES enxertado nos poros do material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂ (CCA), por fim, o terceiro evento foi observado na faixa entre 322–600 °C, o qual é atribuído à combustão da matéria orgânica residual do APTES, bem como, à condensação de grupos silanóis adjacentes resultantes das ligações dos grupos siloxanos situados nos poros do MCM-41-NH₂ (CCA) (COSTA et al., 2015; LUO et al., 2014; SANTOS et al., 2013; SHYLES e SINGH, 2004). Logo, a percentagem em massa de grupo funcionalizante NH₂ proveniente APTES enxertado no MCM-41-NH₂ (CCA), estimada por TGA, é equivalente às percentagens perdidas nos dois últimos eventos de decomposição, as quais foram em torno de 14,88%.

A FIGURA 4.33 apresenta as imagens de MEV obtidas para os materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS), MCM-41 (CCA), PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA) sintetizados. A partir da análise da FIGURA 4.33, é possível observar que os materiais mesoporosos apresentaram um aglomerado de partículas esféricas, os quais são característicos de materiais mesoporosos da família *M41S* (APPATURI et al., 2012; CHIARAKORN et al., 2007; COSTA et al., 2017; GHORBANI et al., 2013).

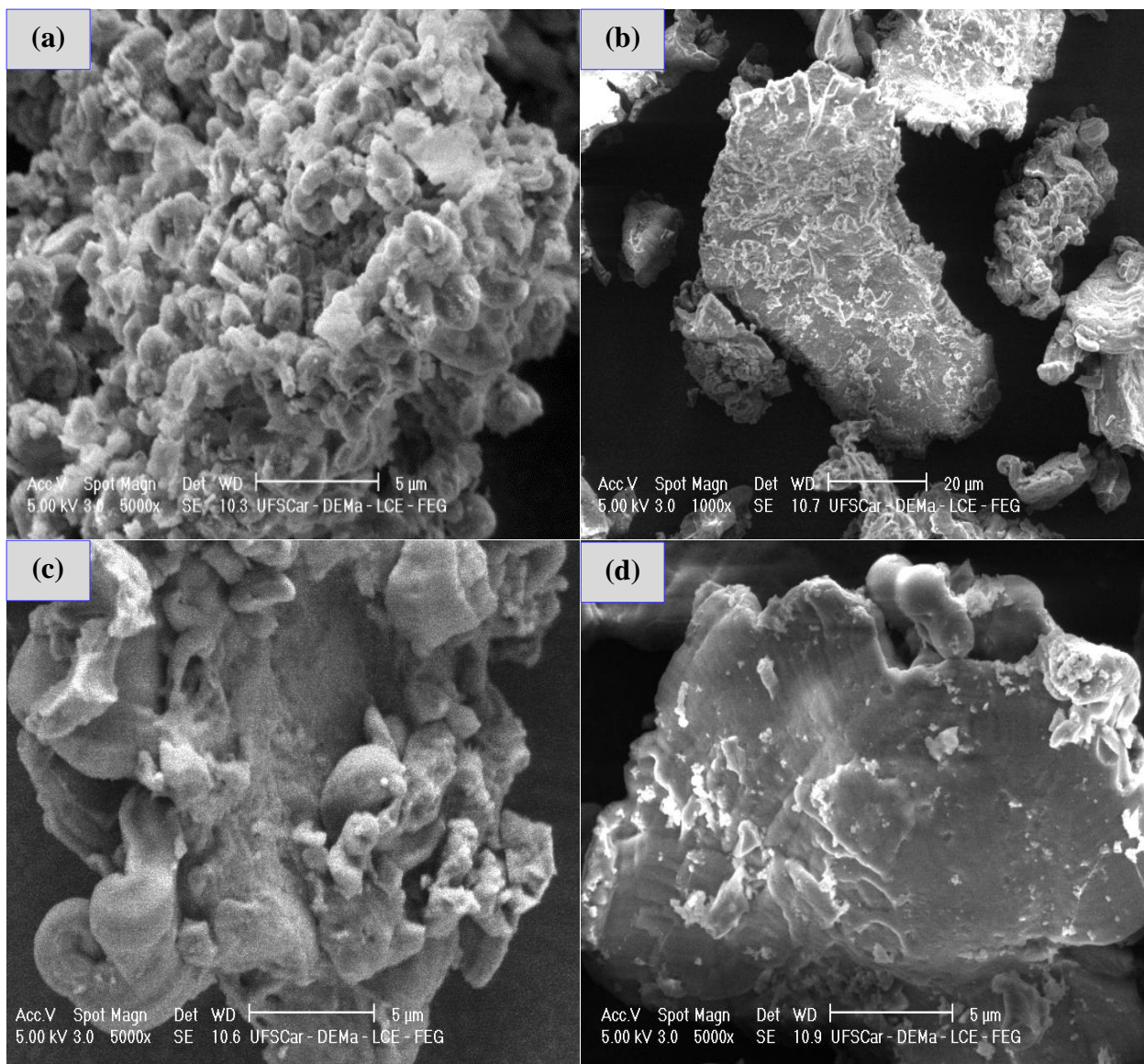


FIGURA 4.33 – Microscopia eletrônica de varredura obtidas dos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS) (a), MCM-41 (CCA) (b), PABA-MCM-41 (CCA) (c) e MCM-41-NH₂ (CCA) (d) sintetizados.

4.5 – Membranas poliméricas preparadas

A FIGURA 4.34 mostra os espectros FTIR ATR obtidos para as membranas poliméricas preparadas a partir da utilização dos polímeros poli(sulfona) (PSf) e do poli(sulfona) modificado com o cloreto de acrilóila (PSf-Ac). Analisando a FIGURA 4.34 é possível observar as principais bandas características da unidade fundamental do PSf, assim, as bandas centradas em torno de 3066, 2967 e 2873 cm⁻¹ e as por volta de 1904, 831 e 689 cm⁻¹ são

atribuídas, respectivamente, ao estiramento e à vibração da ligação C–H proveniente do esqueleto dos hidrocarbonetos aromáticos do PSf e do PSf–Ac (DOROSTI et al., 2011; VINODH et al., 2011). Já a banda centrada em 1407 cm^{-1} é atribuída à ligação $-\text{CH}_3$ proveniente do grupo $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ (DOROSTI et al., 2011; PAVIA et al., 2001), a banda em 1235 cm^{-1} atribuída à vibração assimétrica da ligação pertencente ao grupo éter (PAVIA et al., 2001; VINODH, PURUSHOTHAMAN e Sangeetha, 2011).

A banda centrada em torno de 1012 cm^{-1} é atribuída às vibrações simétrica e assimétrica da ligação $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ pertencentes ao grupo sulfona, as bandas centradas em torno de 1583 e 1485 cm^{-1} pertencentes à ligação $\text{C}=\text{C}$ dos grupos aromáticos do PSf e do cloreto de acrilóila confirmam a formação do PSf–Ac, ou seja, a presença do acrilato no PSf–Ac (DOROSTI et al., 2011; HELIN et al., 2008; STRUŻYŃSKA-PIRON et al., 2014; SUHAIMI et al., 2014). Por fim, observando a FIGURA 4.34b, é possível observar o aparecimento de uma banda em torno de 1730 cm^{-1} atribuída à vibração do alongamento da ligação $\text{C}=\text{O}$ de carbonila, pertencente à formação do grupo éster entre o PSf e o acrilato adicionado como modificante, esta nova banda confirma ainda a mais a presença do acrilato na unidade fundamental do PSf, de acordo com o esquema de modificação do poli(sulfona) mostrada na FIGURA 3.15 (ATES et al., 2011; HELIN et al., 2008; STRUZYŃSKA-PIRON et al., 2014; ULBRICHT et al., 1996; ZHU et al., 2009).

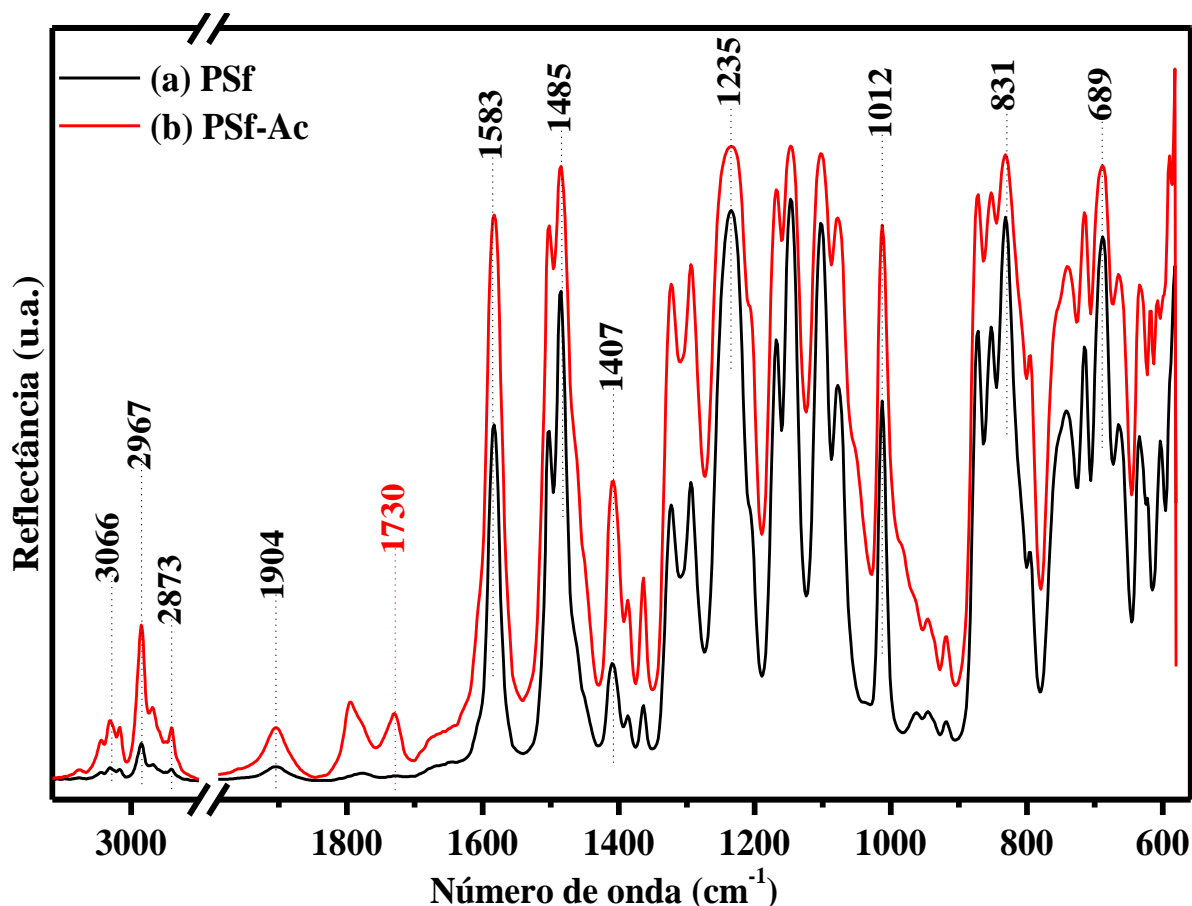


FIGURA 4.34 – Espectros FTIR ATR das membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a) e de PSf-Ac 20% (m/v) (b).

A FIGURA 4.35 apresenta os espectros FTIR ATR obtidos das membranas poliméricas de matriz mista (MMMs) preparadas de poli(sulfona) acrilato (PSf-Ac) com o material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂ (CCA) nas percentagens entre 1,0–10%. A partir da análise da FIGURA 4.35, é possível observar que as MMMs apresentaram as mesmas bandas características encontradas nos espectros obtidos das membranas de PSf e de PSf-Ac (FIGURA 4.34), no entanto, é possível observar que as bandas centradas em torno de 1583 e 1485 cm⁻¹, as quais são atribuídas à ligação C=C dos grupos acrilato, diminuiriam gradativamente com o aumento da percentagem de MCM-41-NH₂ (CCA) incorporado no PSf-Ac.

Isto se deve porque há interações entre as ligações C=C dos grupos acrilato do PSf-Ac com os grupos NH₂ pertencentes ao MCM-41-NH₂ (CCA),

conforme mostrado no esquema da FIGURA 3.17, a partir dessas interações ocorre a formação de amina secundária, evidenciada pelo aparecimento de uma nova banda nos espectros das MMMs em 1536 cm^{-1} , a qual é atribuída à ligação N-H de amina secundária, assim, é possível observar um aumento gradual dessa banda com o aumento da percentagem de MCM-41-NH₂ (CCA) incorporado, exceto para a MMM com 7,5% de material mesoporoso incorporado na qual não foi observado essa tendência. Logo, a partir dos resultados discutidos, pode ser afirmado que a presença do material mesoporoso MCM-41-NH₂ (CCA) nas MMMs com o PSf-Ac, e é importante frisar que as bandas características da sílica amorfa pertencentes ao MCM-41-NH₂ (CCA) não foram evidenciadas nos espectros das MMMs, isto, provavelmente, se deve à sobreposição dessas bandas pelas do PSf-Ac.

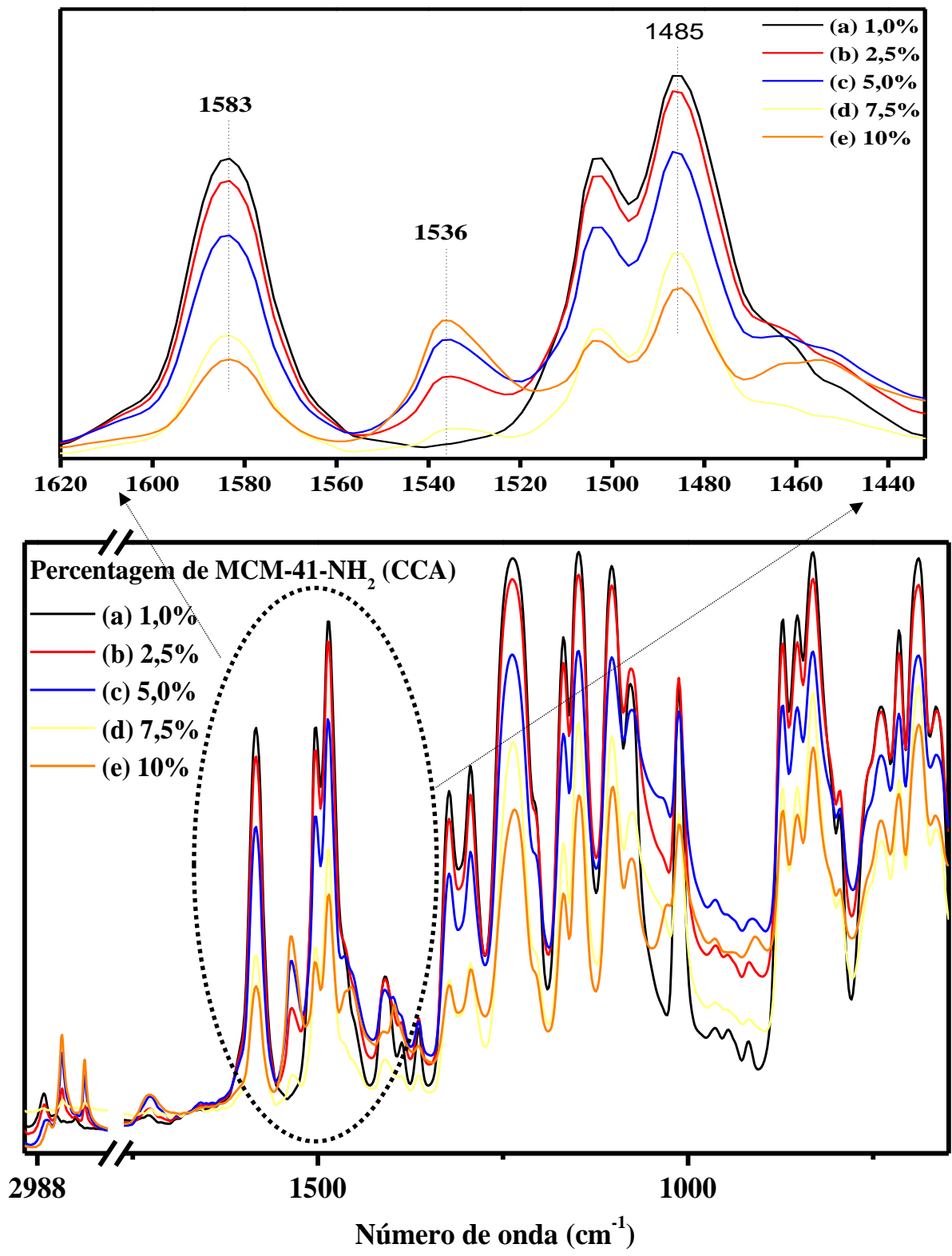


FIGURA 4.35 – Espectros FTIR ATR das MMMs de PSf-Ac 20% (m/v) com 1,0% (a), 2,5% (b), 5,0% (c), 7,5% (d) e 10% (m/m) (e) de MCM-41-NH₂ (CCA).

A FIGURA 4.36 apresenta os espectros FTIR ATR obtidos do poli(éter éter cetona) (PEEK) e da membrana polimérica preparada a partir da utilização do poli(éter éter cetona) sulfonado (S-PEEK).

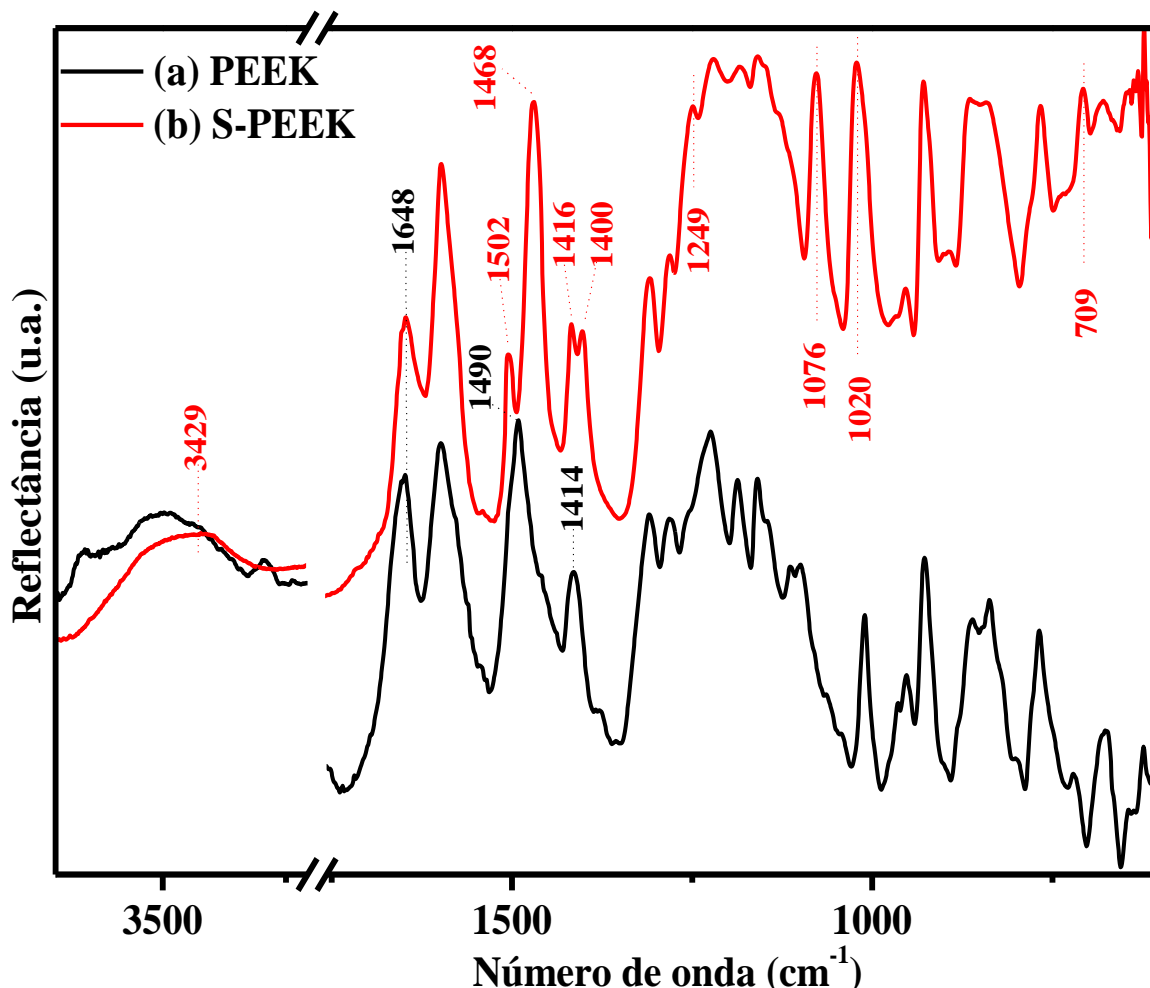


FIGURA 4.36 – Espectros FTIR ATR do polímero PEEK (a) e da membrana polimérica de S-PEEK 20% (m/v) (b).

A partir da análise da FIGURA 4.36a, é possível observar que a banda ao redor de 1490 cm^{-1} a qual é atribuída à ligação C–C do anel aromático do PEEK foi dividida após a sulfonação, dando origem a duas novas bandas em torno de 1502 e 1468 cm^{-1} no S-PEEK (FIGURA 4.36b), as quais são atribuídas aos grupos substituintes $-\text{SO}_3\text{H}$ após a sulfonação. O mesmo comportamento foi observado para a banda em torno 1414 cm^{-1} , a qual deu origem a duas novas bandas por volta de 1416 e 1400 cm^{-1} , confirmando a sulfonação com os grupos ácido sulfônico no S-PEEK (INTARAPRASIT e KONGKACHUICHAY, 2011;

ISMAIL et al., 2009; XING et al., 2004; ZAIDI, 2003). A sulfonação foi confirmada pelo aparecimento das novas bandas de absorção relacionadas às vibrações da ligação S–O no espectro da FIGURA 4.36b, as quais são atribuídas ao estiramento assimétrico (1249 cm^{-1}) e simétrico (1076 cm^{-1}) da ligação O=S=O, bem como, ao estiramento das ligações S=O (1020 cm^{-1}) e S–O (709 cm^{-1}) provenientes dos grupos substituintes $-\text{SO}_3\text{H}$ no S-PEEK (GIL et al., 2004; INTARAPRASIT e KONGKACHUICHAY, 2011; ISMAIL et al., 2009; XING et al., 2004; ZAIDI, 2003). Por fim, a banda larga centrada por volta de 3429 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação O–H proveniente da interação entre os grupos ácido sulfônico e as moléculas de água e, a em torno de 1648 cm^{-1} na FIGURA 4.36 é atribuída ao grupo carbonila da ligação C=O do PEEK e do S-PEEK (INTARAPRASIT e KONGKACHUICHAY, 2011; XING et al., 2004).

A FIGURA 4.37 apresenta os espectros FTIR ATR obtidos das membranas poliméricas de poli(éter éter cetona) sulfonado (S-PEEK) e de matriz mista (MMMs) preparadas de poli(éter éter cetona) sulfonado (S-PEEK) com o material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0%. A partir da análise da FIGURA 4.37, é possível observar que a banda larga em torno de 3429 cm^{-1} , a qual é atribuída à vibração da ligação O–H proveniente da interação dos grupos ácido sulfônico com as moléculas de água no S-PEEK (FIGURA 4.37a) (INTARAPRASIT e KONGKACHUICHAY, 2011; XING et al., 2004), sofreu um pequeno deslocamento com a incorporação do PABA-MCM-41 (CCA) no S-PEEK, isto se deve pela vibração de alongamento da ligação O–H dos grupos silanóis (Si–OH) e pela vibração relacionada ao estiramento da ligação O–H das moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do PABA-MCM-41 (CCA), evidenciado pelas bandas centradas em torno de 3401 cm^{-1} nas MMMs (ADAM et al., 2013; COSTA et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2005; RANA et al., 2012).

Também é possível observar o surgimento de uma banda em torno de 2923 cm^{-1} e de um ombro por volta de 2853 cm^{-1} nos espectros das MMMs de S-PEEK com o PABA-MCM-41 (CCA), exceto para a MMM com 10,0% de PABA-MCM-41 (CCA), essas bandas são atribuídas às vibrações dos grupos metileno ($-(\text{CH}_2)_3-$) do PABA-Si presente no material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) (COSTA et al., 2014).

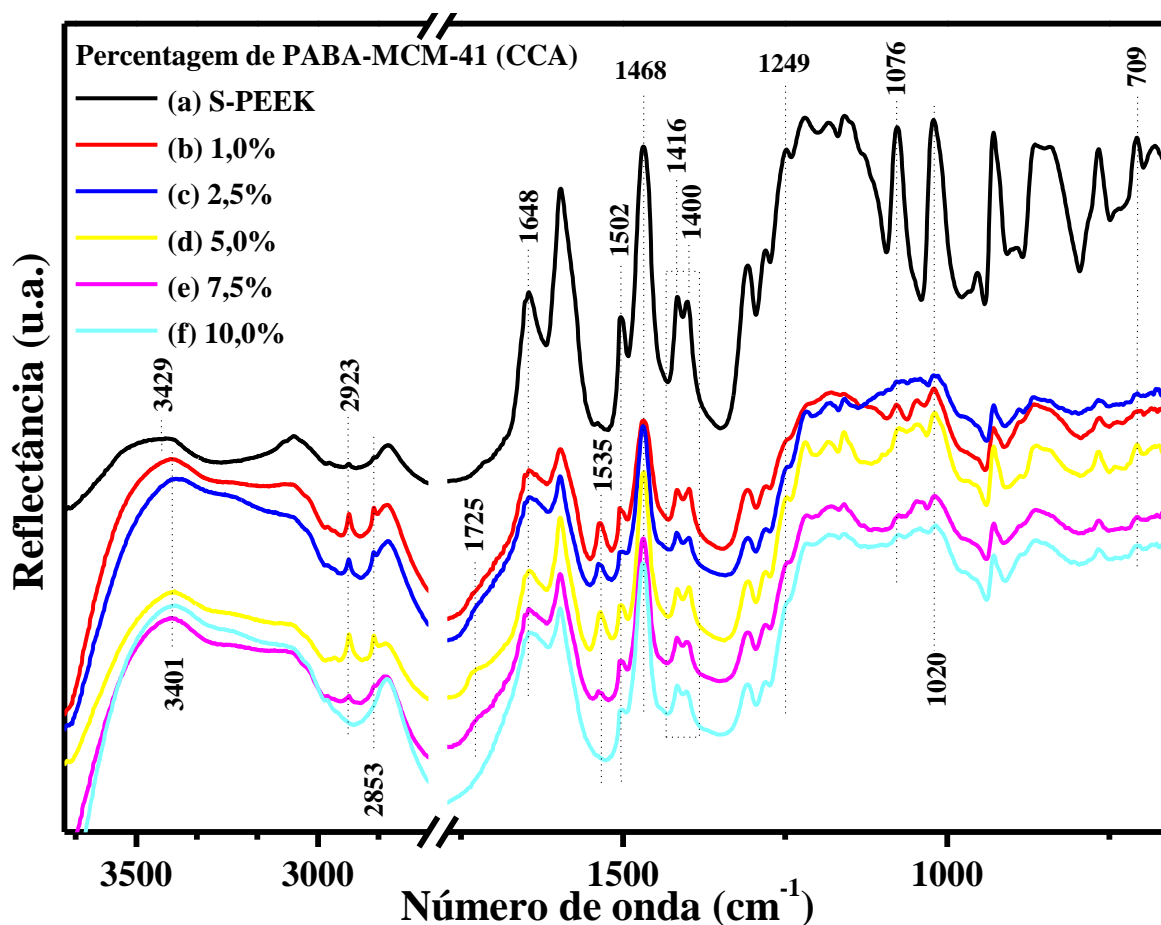


FIGURA 4.37 – Espectros FTIR ATR das membranas poliméricas de S-PEEK 20% (m/v) (a) e das MMMs de S-PEEK 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA-MCM-41 (CCA).

Também foi observado o surgimento de outro ombro ao redor de 1725 cm^{-1} para as MMMs com percentagens de incorporação entre 1,0–7,5%, o qual pode ser atribuído ao estiramento da ligação C=O de ácido carboxílico presente no grupo funcionalizante PABA-Si do PABA-MCM-41 (CCA), já o aparecimento da banda nas MMMs ao redor de 1535 cm^{-1} , é atribuído às

vibrações de amida –CONH– provenientes dos grupos do PABA–Si (COSTA et al., 2014), confirmando assim que ocorreu uma boa dispersão das partículas do material mesoporoso nas MMMs preparadas a partir do S–PEEK.

A presença das principais bandas do S–PEEK nas membranas de matriz de S–PEEK e PABA–MCM–41 (CCA) confirmam a formação das MMMs, assim a intensidade da banda em torno de 1648 cm^{-1} , atribuída ao grupo carbonila da ligação C=O, e as por volta de 1502, 1468, 1416 e 1400 cm^{-1} , atribuídas aos grupos substituintes –SO₃H do S–PEEK (INTARAPRASIT e KONGKACHUICHAY, 2011; ISMAIL et al., 2009; XING et al., 2004; ZAIDI, 2003), diminuíram significativamente com a dispersão do PABA–MCM–41 (CCA) nas MMMs preparadas a partir do S–PEEK, a diminuição destas bandas se deve, provavelmente, à interação entre os grupos substituintes do ácido sulfônico (–SO₃H) no S–PEEK com os grupos do ácido carboxílico (–CO₂H) presentes no PABA–MCM–41 (CCA). O mesmo comportamento também foi observado para as bandas centradas em 1249 e 1076 cm^{-1} referentes, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação O=S=O, bem como, a diminuição da intensidade do estiramento das ligações nas bandas em 1020 (S=O) e $709\text{ cm}^{-1}\text{ (S–O)}$ provenientes dos grupos substituintes –SO₃H no S–PEEK (GIL et al., 2004; INTARAPRASIT e KONGKACHUICHAY, 2011; ISMAIL et al., 2009), confirmando que ocorreu uma dispersão homogênea do PABA–MCM–41 (CCA) no S–PEEK nas MMMs preparadas, devido, como já dito anteriormente, à interação das ligações O=S=O, S=O e S–O do S–PEEK com os grupos ácidos –CO₂H presentes no PABA–MCM–41 (CCA). No entanto, é importante mencionar que as bandas características da sílica amorfa pertencentes ao PABA–MCM–41 (CCA) não foram evidenciadas nos espectros das MMMs, esse mesmo comportamento foi observado para as MMMs de PSf–Ac/MCM–41–NH₂ (CCA).

A FIGURA 4.38 apresenta os espectros FTIR ATR obtidos das membranas poliméricas de poli(éter sulfona) (PES) e de matriz mista (MMMs) preparadas de PES com o material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0%. A partir da análise da FIGURA 4.38, é possível observar as principais bandas características da unidade fundamental do PES, assim, as bandas centradas na faixa entre 2962–2839 cm^{-1} e as por volta de 831, 799 e 689 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, ao estiramento e à vibração da ligação C–H proveniente do esqueleto dos hidrocarbonetos aromáticos do PES (DOROSTI et al., 2011; RABILLER-BAUDRY et al., 2015). Já a banda centrada em 1408 cm^{-1} é atribuída à ligação –CH₃ proveniente do grupo CH₃–C–CH₃ (DOROSTI et al., 2011; PAVIA et al., 2001), a banda em 1231 cm^{-1} e as entre 872–856 cm^{-1} são atribuídas à vibração assimétrica da ligação pertencente ao grupo éter (PAVIA et al., 2001; RABILLER-BAUDRY et al., 2015).

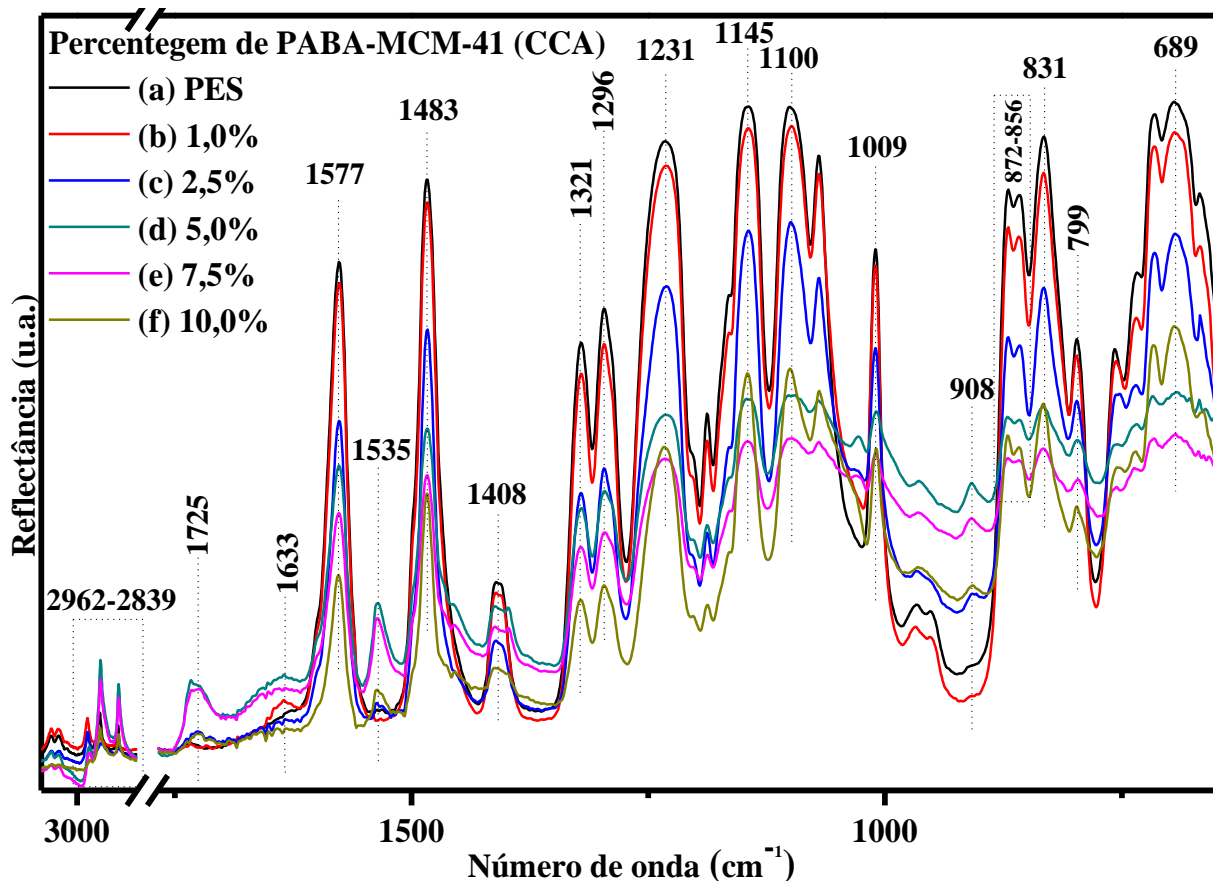


FIGURA 4.38 – Espectros FTIR ATR das membranas poliméricas de PES pura 20% (m/v) (a) e das MMMs de PES 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA–MCM–41 (CCA).

As bandas centradas em torno de 1321, 1296 e 1009 cm^{-1} são atribuídas às vibrações simétrica e assimétrica da ligação O=S=O pertencentes ao grupo sulfona, assim como as bandas próximas de 1145 e 1100 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento da ligação S=O e as bandas centradas em torno de 1577 e 1483 cm^{-1} pertencentes à ligação C=C dos grupos aromáticos do PES (Helin et al., 2008; Rabiller-Baudry et al., 2015; STRUŻYŃSKA-PIRON et al., 2014).

Analisando os espectros das MMMs de PES e PABA–MCM–41 (CCA) é possível observar um aumento da intensidade das bandas entre 2962–2839 cm^{-1} nos espectros das MMMs, essas bandas são atribuídas às vibrações dos grupos metileno ($-(\text{CH}_2)_3-$) do PABA–Si presente no material mesoporoso funcionalizado PABA–MCM–41 (CCA) (COSTA et al., 2014).

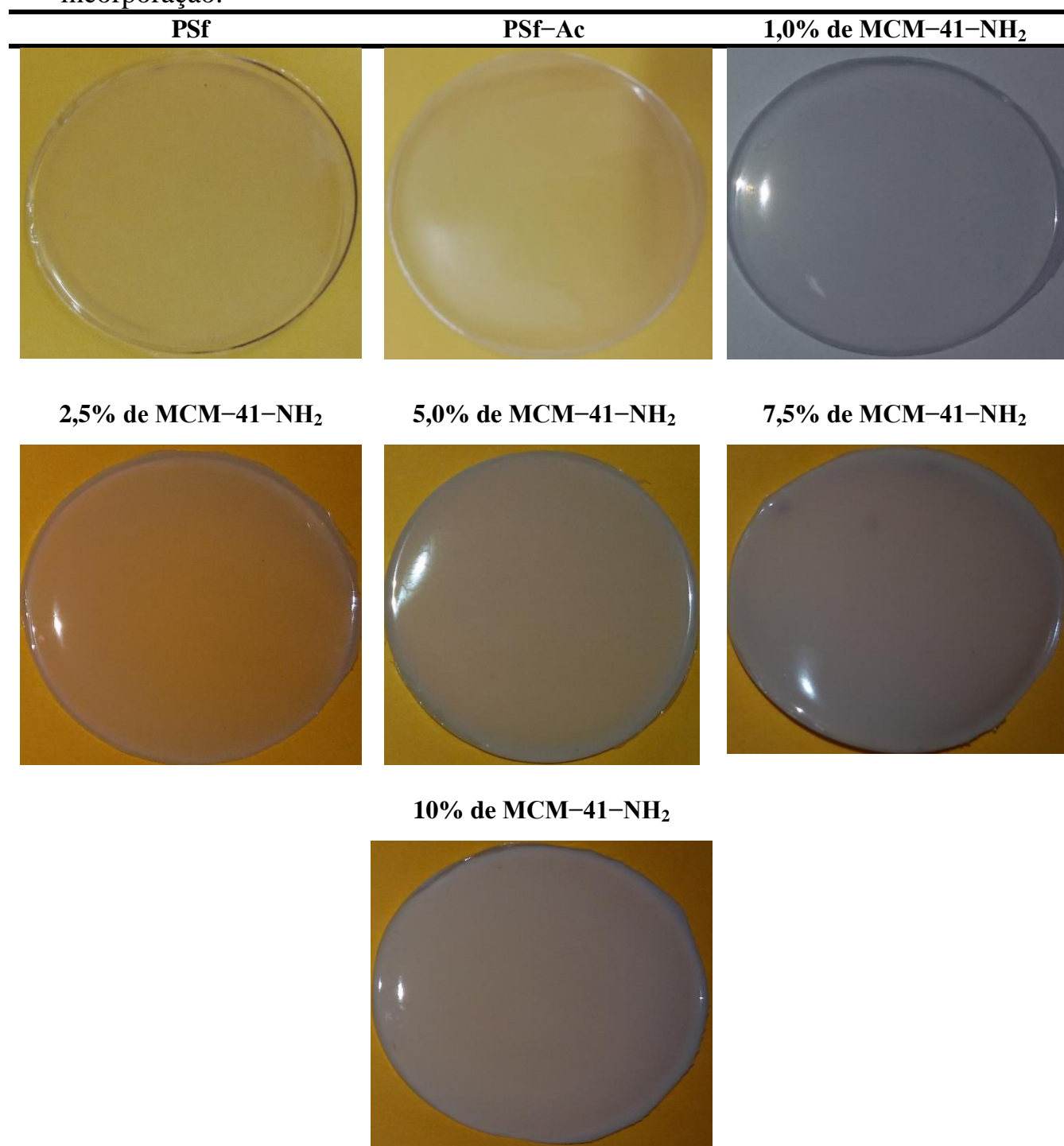
Bem como o surgimento de uma banda ao redor de 1725 cm^{-1} para as MMMs, a qual pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O de ácido carboxílico presente no grupo funcionalizante PABA-Si do PABA-MCM-41 (CCA), já o aparecimento da banda ao redor de 1535 cm^{-1} , é atribuído às vibrações de amida -CONH- provenientes dos grupos do PABA-Si (COSTA et al., 2014), confirmando assim, que ocorreu uma boa dispersão das partículas do material mesoporoso nas MMMs preparadas a partir do PES.

A presença das principais bandas do PES nas MMMs confirma a formação das MMMs e com uma boa dispersão das partículas do material mesoporoso, assim é possível observar uma diminuição da intensidade das bandas em torno de 1321 , 1296 e 1009 cm^{-1} (vibrações simétrica e assimétrica da ligação O=S=O), de 1145 e 1100 cm^{-1} (alongamento da ligação S=O) e das bandas centradas em torno de 1577 e 1483 cm^{-1} (ligação C=C dos grupos aromáticos do PES) com o aumento do teor de PABA-MCM-41 (CCA) incorporado, logo, essa diminuição se deve, provavelmente, à interação entre estas bandas dos PES com os grupos do ácido carboxílico (-CO₂H) presentes no PABA-MCM-41 (CCA). No entanto, é importante mencionar que as bandas características da sílica amorfa pertencentes ao PABA-MCM-41 (CCA) também não foram evidenciadas nos espectros das MMMs, assim como foi observado para as MMMs de PSf-Ac/MCM-41-NH₂ (CCA) e de S-PEEK/PABA-MCM-41 (CCA).

A TABELA 4.11 apresenta as imagens fotográficas digitais das membranas poliméricas preparadas de PSf e de PSf-Ac, bem como as MMMs de PSf-Ac com o material mesoporoso MCM-41-NH₂ (CCA) incorporado nas percentagens entre 1,0-10,0%. Analisando a TABELA 4.11, é possível observar um aumento da turbidez das MMMs com o aumento da percentagem de MCM-41-NH₂ (CCA) incorporado, ao contrário das membranas de PSf e PSf-Ac, que são praticamente transparentes. Em adição ao que já foi discutido

nos espectros de FTIR ATR das MMMs, é possível afirmar a presença do MCM-41-NH₂ (CCA) nas MMMs preparadas, bem como, que ocorreu uma boa dispersão das partículas do material mesoporoso nestas MMMs, evidenciado pela homogeneidade apresentada pelas mesmas.

TABELA 4.11 – Fotografias digitais das membranas poliméricas preparadas de PSf e PSf-Ac 20% (m/v) e das MMMs de PSf-Ac 20% (m/v) com MCM-41-NH₂ (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% (m/m) de incorporação.





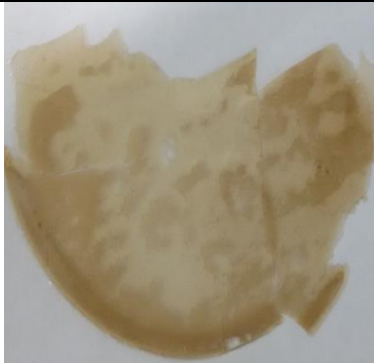


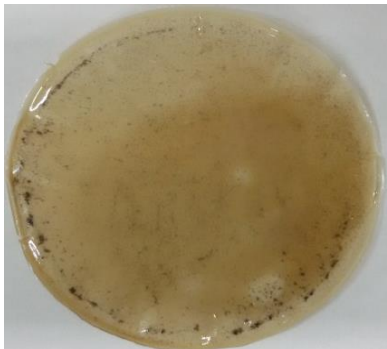

A TABELA 4.12 apresenta as imagens fotográficas digitais da mistura de PEEK/DMAc, da membrana polimérica preparada de S-PEEK e das MMMs preparadas de S-PEEK com o material mesoporoso funcionalizado

PABA–MCM–41 (CCA) incorporados nas percentagens entre 1,0–10,0%. A partir da análise da TABELA 4.12, é possível observar que PEEK puro, após 24 h de agitação em dimetilacetamida (DMAc), é totalmente insolúvel no solvente DMAc utilizado. No entanto, para o S–PEEK, obtido da sulfonação do PEEK com H₂SO₄, é totalmente solúvel em DMAc, visto que após 24 h de agitação do S–PEEK em DMAc, a temperatura ambiente, ocorreu a dissolução completa do S–PEEK no solvente. Assim, formando a solução 20% (m/v) de interesse, a qual foi utilizada para a preparação da membrana polimérica de S–PEEK mostrada na TABELA 4.12. Logo, é possível afirmar que a sulfonação do PEEK alterou consideravelmente sua solubilidade no DMAc, pois, segundo ROBERTSON et al. (2003) e IULIANELLI e BASILE (2012), o PEEK é somente solúvel em DMAc a partir de um grau de sulfonação (GS) $\geq 50\%$, porém valores maiores de GS podem ser exigidos para a solubilização do PEEK em outros solventes. Logo, a utilização do DMAc como solvente foi adotada para a preparação das membranas poliméricas de matriz mista de S–PEEK com o material mesoporoso funcionalizado PABA–MCM–41 (CCA) sintetizado anteriormente.

Analisando as MMMs de S–PEEK com o PABA–MCM–41 (CCA), é possível observar que as MMMs ficaram menos quebradiças com o aumento de teor das partículas do PABA–MCM–41 (CCA). Pois, foi possível observar que as MMMs com 1,0 e 2,5% de incorporação ficaram bastante quebradiças, ao contrário das demais. Isto ocorre devido ao aumento das interações entre grupos substituintes –SO₃H do S–PEEK com grupos ácidos –CO₂H pertencentes ao PABA–MCM–41 (CCA), as quais tendem a dificultar a mobilidade das cadeias poliméricas das MMMs perto da interface S–PEEK/PABA–MCM–41 (CCA) com o aumento do teor do PABA–MCM–41 (CCA). Pois, como foi observado nas análises de FTIR, devido a esta interação, ocorreu uma diminuição significativa da intensidade das bandas atribuídas aos

grupos substituintes $-\text{SO}_3\text{H}$ do S-PEEK com o aumento da percentagem de material mesoporoso incorporado nas MMMs.

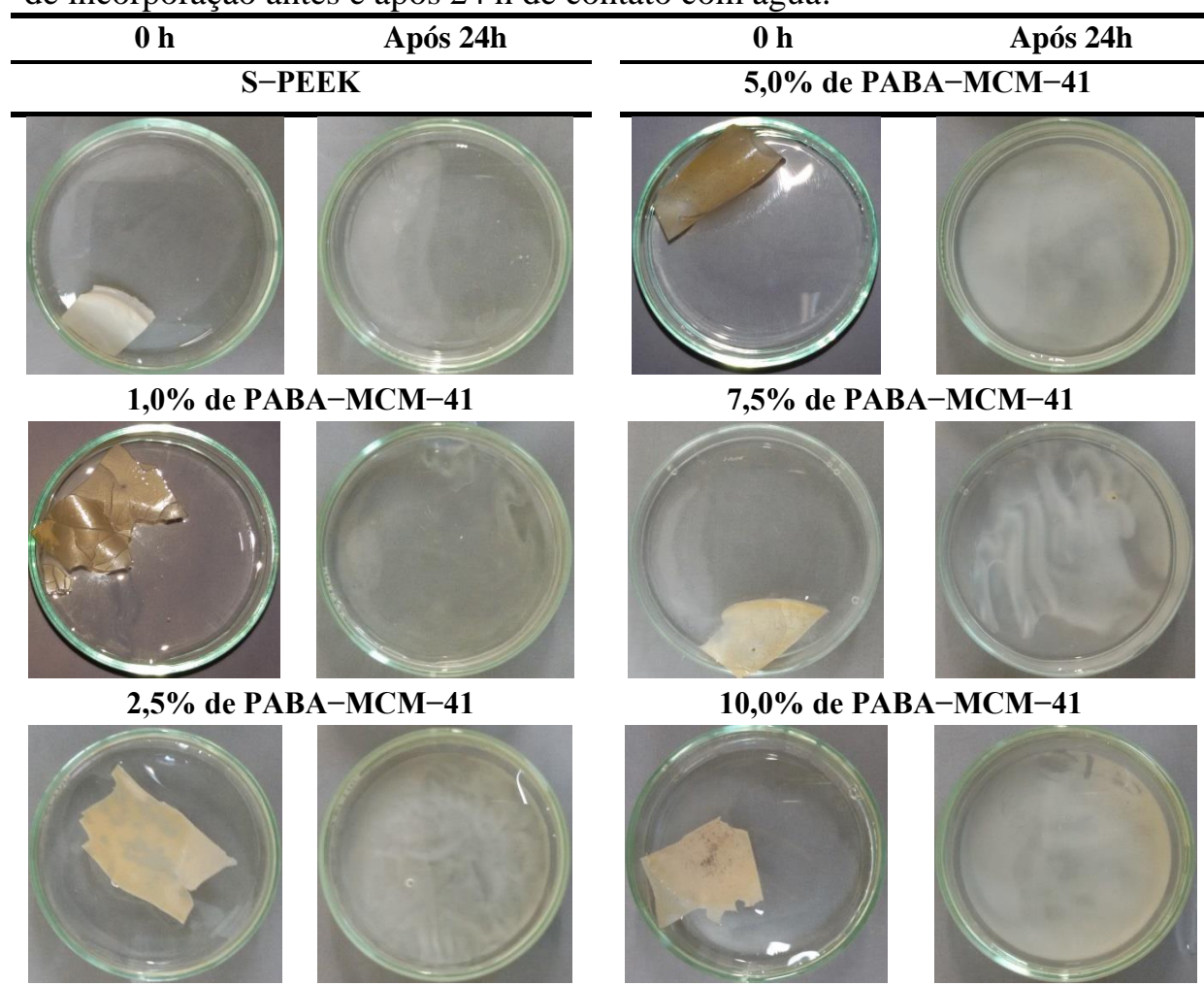
TABELA 4.12 – Fotografias digitais da mistura de PEEK/DMAc, da membrana polimérica preparada de S-PEEK 20% (m/v) e das MMMs de S-PEEK 20% (m/v) com PABA-MCM-41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% (m/m) de incorporação.

Mistura de PEEK/DMAc	S-PEEK	1,0% de PABA-MCM-41
		
2,5% de PABA-MCM-41	5,0% de PABA-MCM-41	7,5% de PABA-MCM-41
		
	10,0% de PABA-MCM-41	
		

Apesar da preparação das MMMs de S-PEEK/PABA-MCM-41 (CCA), não foi possível realizar os ensaios de transporte nas mesmas, pois essas MMMs preparadas apresentaram alta solubilidade em meio aquoso. Assim, a

partir do teste de solubilidade realizado, que as MMMs são totalmente solúveis em água após 24 h de contato (TABELA 4.13). Por esse motivo resolvemos substituir as MMMs baseadas em S-PEEK pelas preparadas a partir da utilização do PES com o material mesoporoso PABA-MCM-41 (CCA) como material de preenchimento.

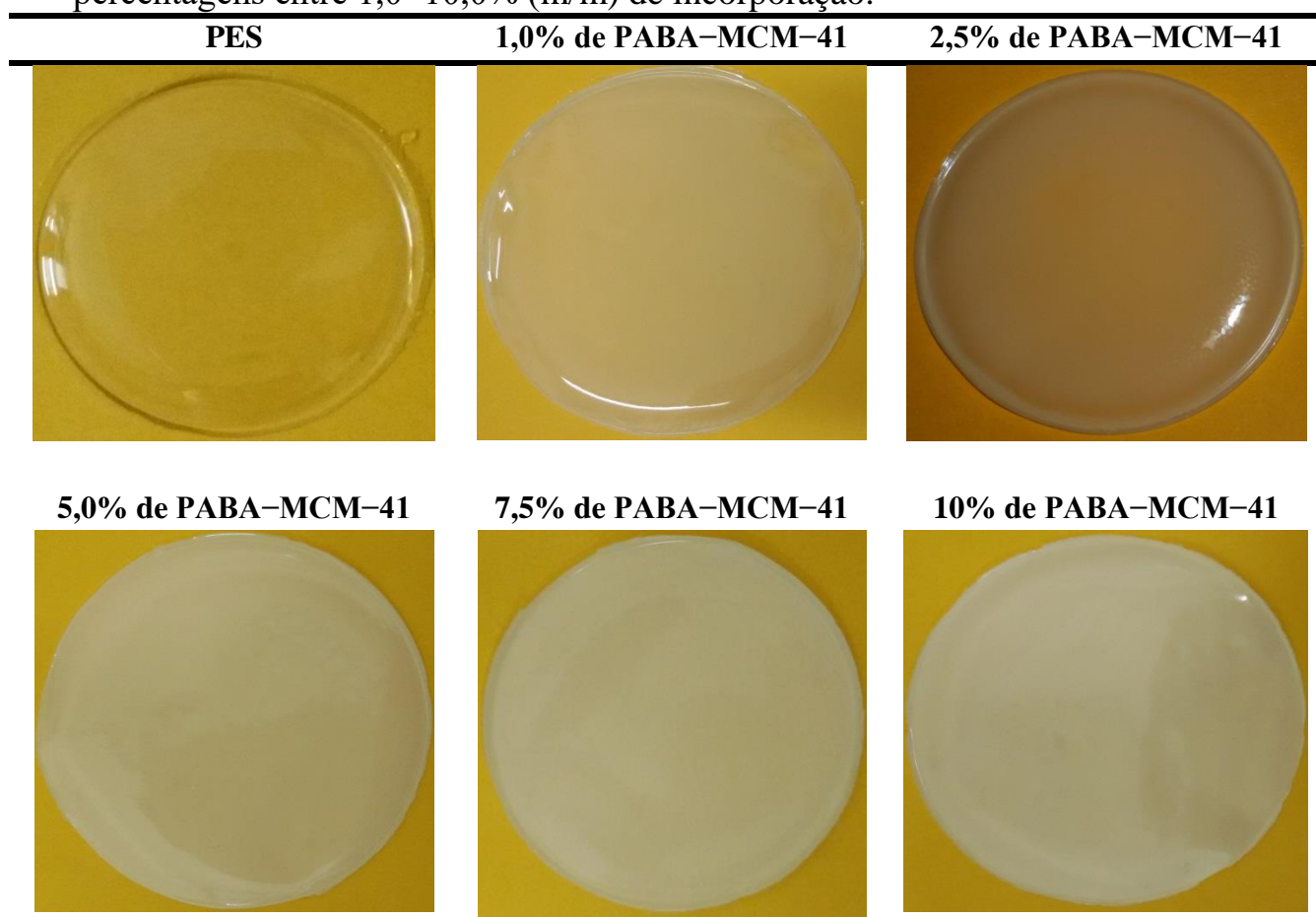
TABELA 4.13 – Fotografias digitais do teste de solubilidade da membrana polimérica preparada de S-PEEK 20% (m/v) e das MMMs de S-PEEK 20% (m/v) com PABA-MCM-41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% (m/m) de incorporação antes e após 24 h de contato com água.



A TABELA 4.14 apresenta as imagens fotográficas digitais das membranas poliméricas preparadas de PES das MMMs de PES com o material mesoporoso PABA-MCM-41 (CCA) incorporado nas percentagens entre 1,0–10,0%. Analisando a TABELA 4.14, é possível observar um aumento da

turbidez das MMMs com o aumento da percentagem de PABA-MCM-41 (CCA) incorporado. As MMMs baseadas em PES apresentaram o mesmo comportamento observado para as MMMs baseadas em PSf-Ac e S-PEEK, ou seja, as MMMs apresentaram uma boa dispersão das partículas do material mesoporoso incorporado, evidenciado pela homogeneidade apresentada pelas as mesmas.

TABELA 4.14 – Fotografias digitais da membrana polimérica preparada de PES 20% (m/v) e das MMMs de PES 20% (m/v) com PABA-MCM-41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% (m/m) de incorporação.



A FIGURA 4.39 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos das membranas poliméricas preparadas de poli(sulfona) (PSf) e de poli(sulfona) acrilato (PSf-Ac), do material mesoporoso MCM-41-NH₂ (CCA) e das membranas poliméricas de matriz mista (MMM) preparadas de poli(sulfona) acrilato (PSf-Ac) com o material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂

(CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0%. A partir da análise das FIGURAS 4.39a e 4.39b, é possível observar que as membranas preparadas com os polímeros PSf e PSf–Ac exibiram um pico largo ao redor do ângulo $2\theta = 18^\circ$, o qual é correspondente da estrutura amorfa do PSf e do PSF–Ac (ANDRADE et al., 2015; IONITA et al., 2016), assim, a modificação realizada no PSf com o cloreto de acríloíla não alterou a sua estrutura amorfa.

Também é possível observar que as MMMs preparadas de PSf–Ac com o material mesoporoso funcionalizado MCM–41–NH₂ (CCA) apresentaram a mesma banda larga observada para a membrana polimérica de PSf–Ac pura, sendo que as mesmas também apresentaram mais uma banda larga ao redor do ângulo $2\theta = 22^\circ$, a qual é atribuída ao halo amorfo presente no MCM–41–NH₂ (CCA), conforme FIGURA 4.39c. Logo, confirmando que houve uma boa dispersão das partículas do MCM–41–NH₂ (CCA) nas MMMs com PSf–Ac, pois o MCM–41–NH₂ (CCA) contribuiu para manter a estrutura amorfa do PSf–Ac, assim, os resultados de DRX obtidos corroboram com os resultados de FTIR e das imagens fotográficas digitais obtidas para estas MMMs preparadas.

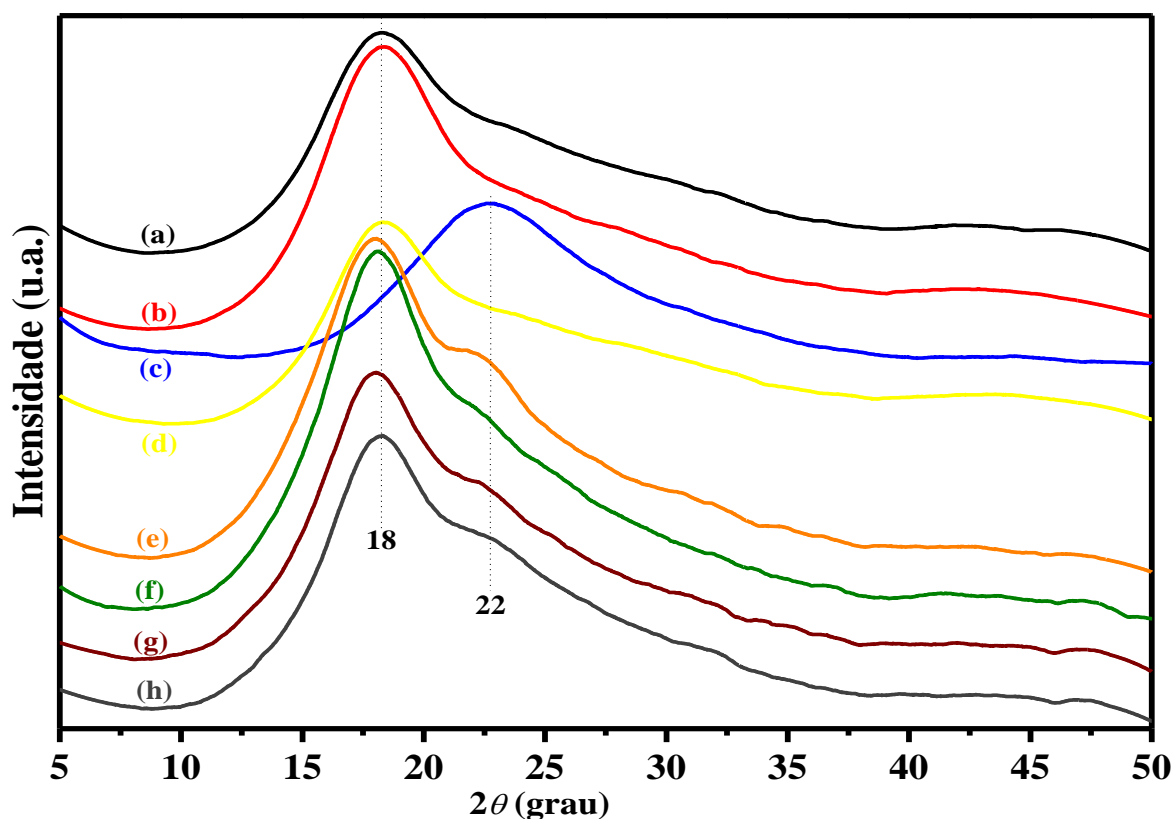


FIGURA 4.39 – Difratoograma de raios-X das membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf-Ac 20% (m/v) (b), do material mesoporoso MCM-41-NH₂ (CCA) (c), das MMMs de PSf-Ac 20% (m/v) com 1,0% (d), 2,5% (e), 5,0% (f), 7,5% (g) e 10,0% (m/m) (h) de MCM-41-NH₂ (CCA).

A FIGURA 4.40 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos do polímero poli(éter éter cetona) (PEEK) e da membrana polimérica preparada a partir do poli(éter éter cetona) sulfonado (S-PEEK). Analisando a FIGURA 4.40a é possível observar que o PEEK apresentou quatro picos intensos ao redor do ângulo $2\theta = 18,79; 20,67; 22,58$ e $28,79^\circ$, os quais correspondem, respectivamente, aos planos de difração (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0) e (2 1 1). Assim, é possível afirmar que o PEEK apresenta uma estrutura semicristalina, devido, também, à presença de um “background” amorfo contínuo apresentado ao redor de $2\theta = 22^\circ$ (ALMASI et al., 2014; HAMMOUTI et al., 2015; HEDAYATI et al., 2011; ZAIDI, 2003; ZALAZNIK et al., 2016; ZHANG et al., 2007). No entanto, é possível observar que o processo de sulfonação alterou a estrutura do PEEK de semicristalina para amorfa, logo, na FIGURA 4.40b, é possível

observar que o S-PEEK exibiu um pico largo ao redor do ângulo $2\theta = 22,13^\circ$, o qual é atribuído ao halo amorfo formado após o processo de sulfonação realizado no PEEK, pois a introdução dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ alterou a conformidade das cadeias do PEEK (HAMMOUTI et al., 2015; ZAIDI, 2003; ZHANG et al., 2007).

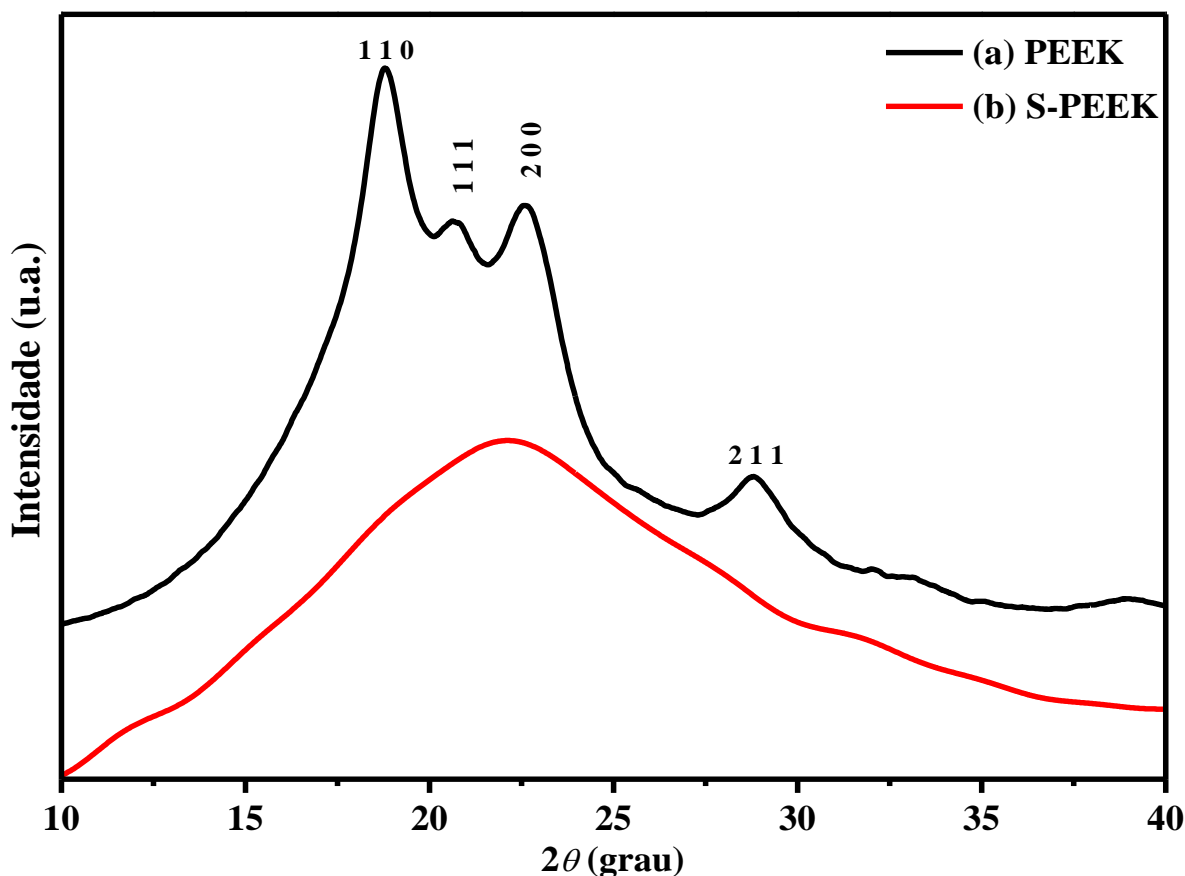


FIGURA 4.40 – Difratograma de raios-X do polímero PEEK (a) e da membrana polimérica de S-PEEK 20% (m/v) (b).

A FIGURA 4.41 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos da membrana polimérica preparada de S-PEEK e das MMMs preparadas de S-PEEK com o material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0%. A partir da análise da FIGURA 4.41, é possível observar que nenhum pico foi adicionado ou criado a partir da incorporação das partículas de PABA-MCM-41 (CCA) nas MMMs com o S-PEEK, logo, foi possível observar que as mesmas conservaram a estrutura

amorfa da membrana polimérica de S-PEEK, pois as MMMs apresentaram a mesma banda larga ao redor de 2θ . No entanto, é possível observar que as MMMs apresentaram valores de ângulo ligeiramente maiores do que o encontrado para a membrana de S-PEEK pura, sendo que estes valores estão próximos ao encontrado para PABA-MCM-41 (CCA) (FIGURA 4.23d), assim, confirmando que houve uma boa dispersão das partículas do PABA-MCM-41 (CCA) nas MMMs com S-PEEK, pois o PABA-MCM-41 (CCA) contribuiu para manter a estrutura amorfa do S-PEEK. Logo, esses resultados corroboram com os resultados de FTIR obtidos para estas MMMs.

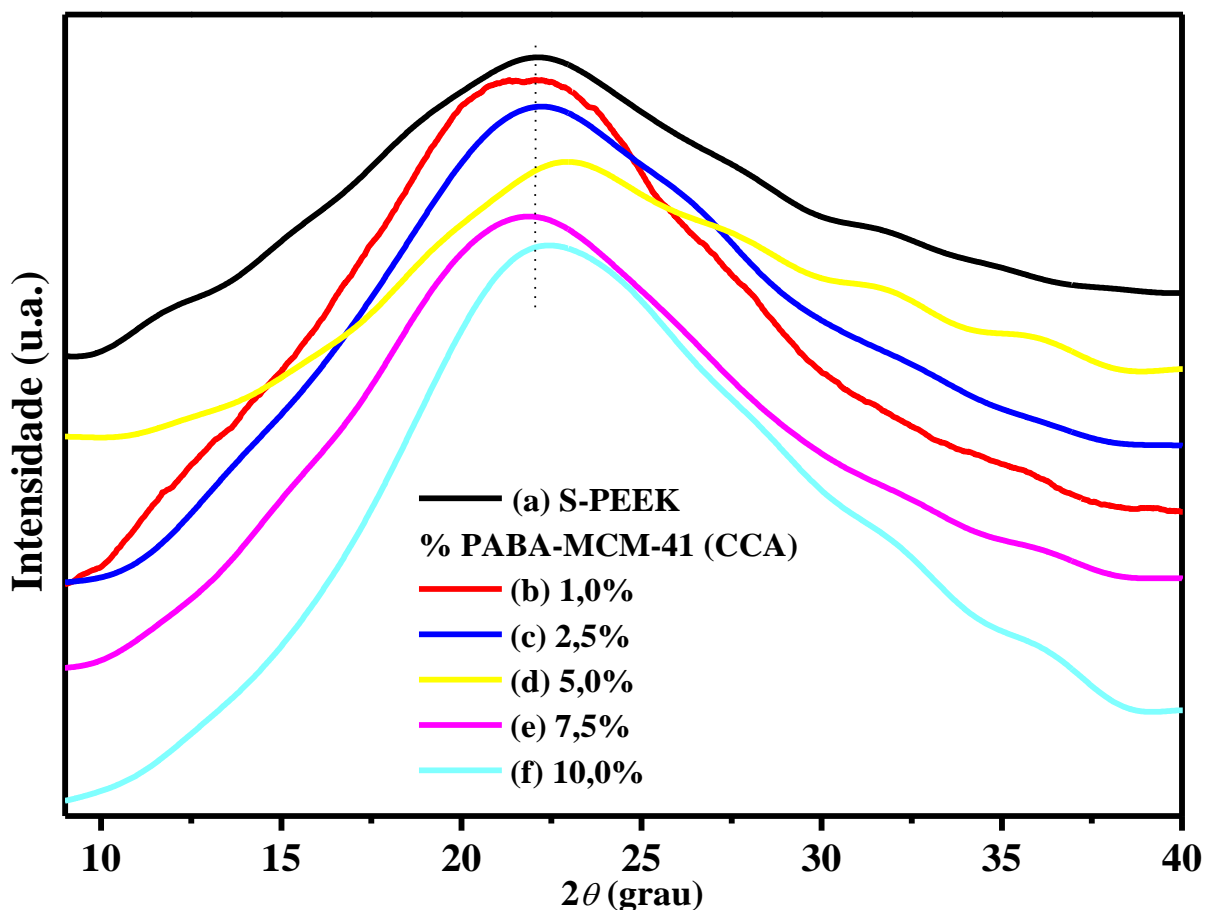


FIGURA 4.41 – Difratoograma de raios-X da membrana polimérica de S-PEEK 20% (m/v) (a) e das MMMs de S-PEEK 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA-MCM-41 (CCA).

A FIGURA 4.42 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos das membranas poliméricas preparadas de poli(éter sulfona) (PES) e das membranas poliméricas de matriz mista (MMM) preparadas de PES com o material

mesoporoso funcionalizado PABA–MCM–41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0%. A partir da análise da FIGURA 4.42a, é possível observar que a membrana preparada com o PES exibiu um pico largo ao redor do ângulo $2\theta = 17^\circ$, o qual é correspondente da estrutura amorfa do PES, esse mesmo comportamento também foi observado para as membranas de PSf e de PSf–Ac (FIGURAS 4.39a e 4.39b).

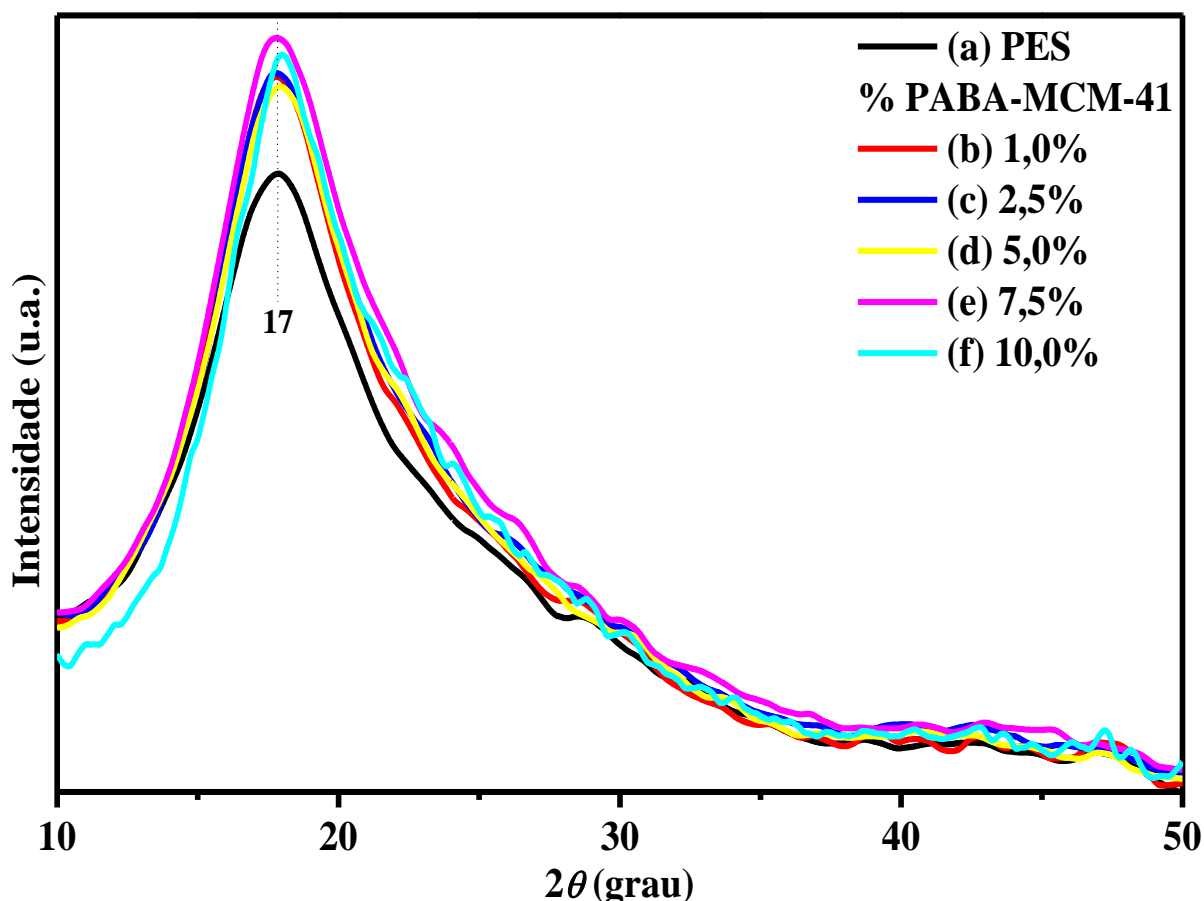


FIGURA 4.42 – Difratoograma de raios-X da membrana polimérica de PES pura 20% (m/v) (a) e das MMMs de PES 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA–MCM–41 (CCA).

Também é possível observar que as MMMs preparadas de PES com o PABA–MCM–41 (CCA) apresentaram a mesma banda larga observada para a membrana polimérica de PES pura, assim, é possível afirmar que houve uma boa dispersão das partículas do PABA–MCM–41 (CCA) nas MMMs com PES, pois esses resultados de DRX obtidos corroboram com os resultados de FTIR e das imagens fotográficas digitais obtidas para estas MMMs preparadas.

Os perfis de SAXS obtidos das membranas poliméricas preparadas de PSf, de PSf-Ac e das MMMs preparadas de PSf-Ac com o material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂ (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% são apresentados na FIGURA 4.43. Analisando a FIGURA 4.43, é possível observar que as membranas poliméricas de PSf e PSf-Ac puras não apresentaram perfis de espalhamento de raios-X a baixo ângulo, no entanto, as MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂ (CCA) apresentaram um pico ao redor do vetor de espalhamento q_{100} relacionado ao plano de difração (1 0 0) proveniente do material mesoporoso MCM-41-NH₂ (CCA) incorporado, de acordo com os resultados de SAXS discutidos no **item 4.7.1** (COSTA et al., 2014 e 2015; FREITAS et al., 2010).

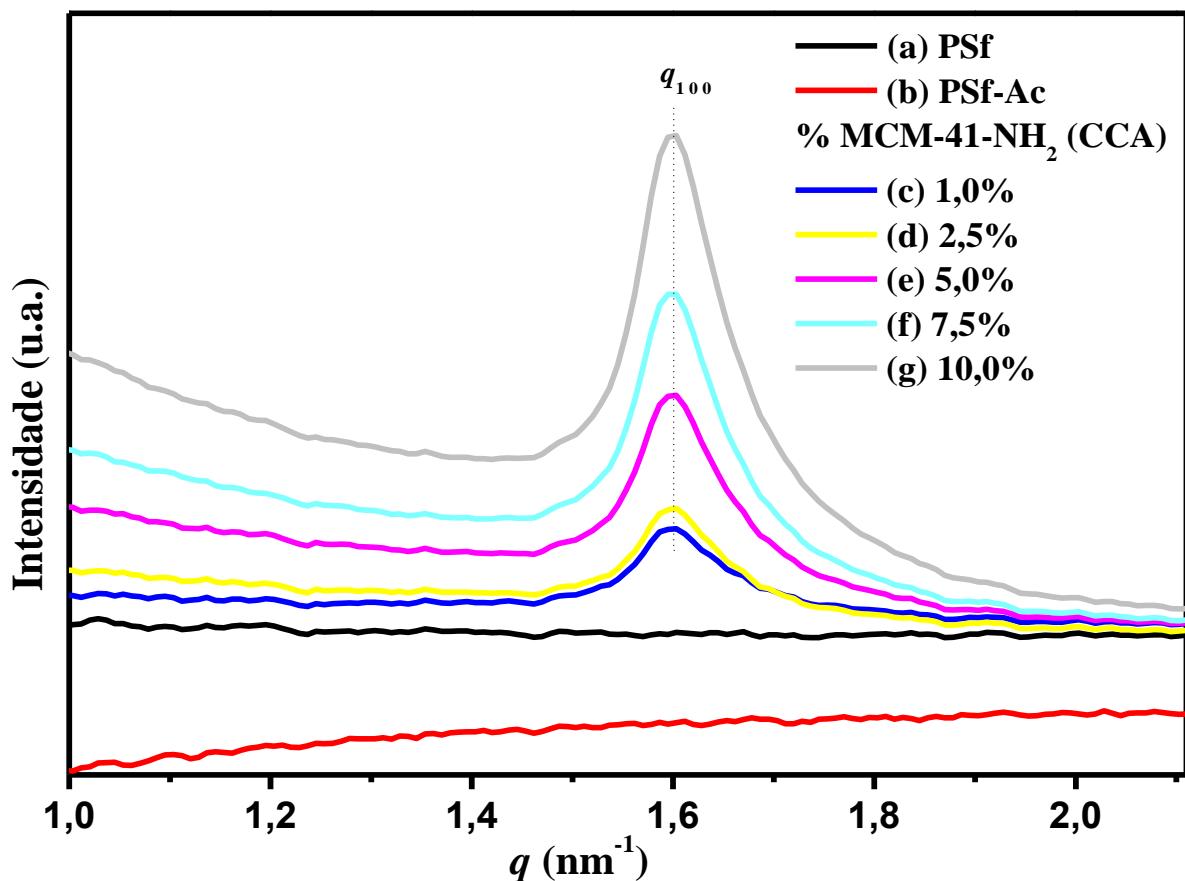


FIGURA 4.43 – Curvas de SAXS das membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf-Ac 20% (m/v) (b) e das MMMs de PSf-Ac 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de MCM-41-NH₂ (CCA).

Assim, foi observado um aumento da intensidade do pico q_{100} com o aumento da percentagem de MCM-41-NH₂ (CCA) incorporado nas MMMs, confirmando que houve uma boa dispersão das partículas do MCM-41-NH₂ (CCA) nas MMMs com PSf-Ac, corroboram com os resultados de FTIR, DRX e das imagens fotográficas digitais obtidas para estas MMMs. Assim, é importante mencionar que o pico q_{100} é característico de mesoestruturas hexagonal ($P6mm$) de materiais mesoporosos da família *M41S* com estrutura compacta de tubos cilíndricos (COSTA et al., 2014 e 2015).

A FIGURA 4.44 apresenta os perfis de SAXS obtidos das membranas poliméricas preparadas de PES e das MMMs preparadas de PES com o material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% de incorporação. Assim, é possível observar que a membrana polimérica de PES pura não apresentou perfil de espalhamento de raios-X a baixo ângulo, porém, as MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA) apresentaram três picos ao redor do vetor de espalhamento q_{100} , q_{110} e q_{200} relacionados aos planos de difração (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) provenientes do material mesoporoso PABA-MCM-41 (CCA) incorporado, respectivamente, de acordo com os resultados de SAXS discutidos anteriormente. Assim como foi observado para as MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂ (CCA), também houve um aumento da intensidade do pico q_{100} com o aumento da percentagem de PABA-MCM-41 (CCA) incorporado nas MMMs, o que confirma que ocorreu uma boa dispersão das partículas do material mesoporoso incorporado.

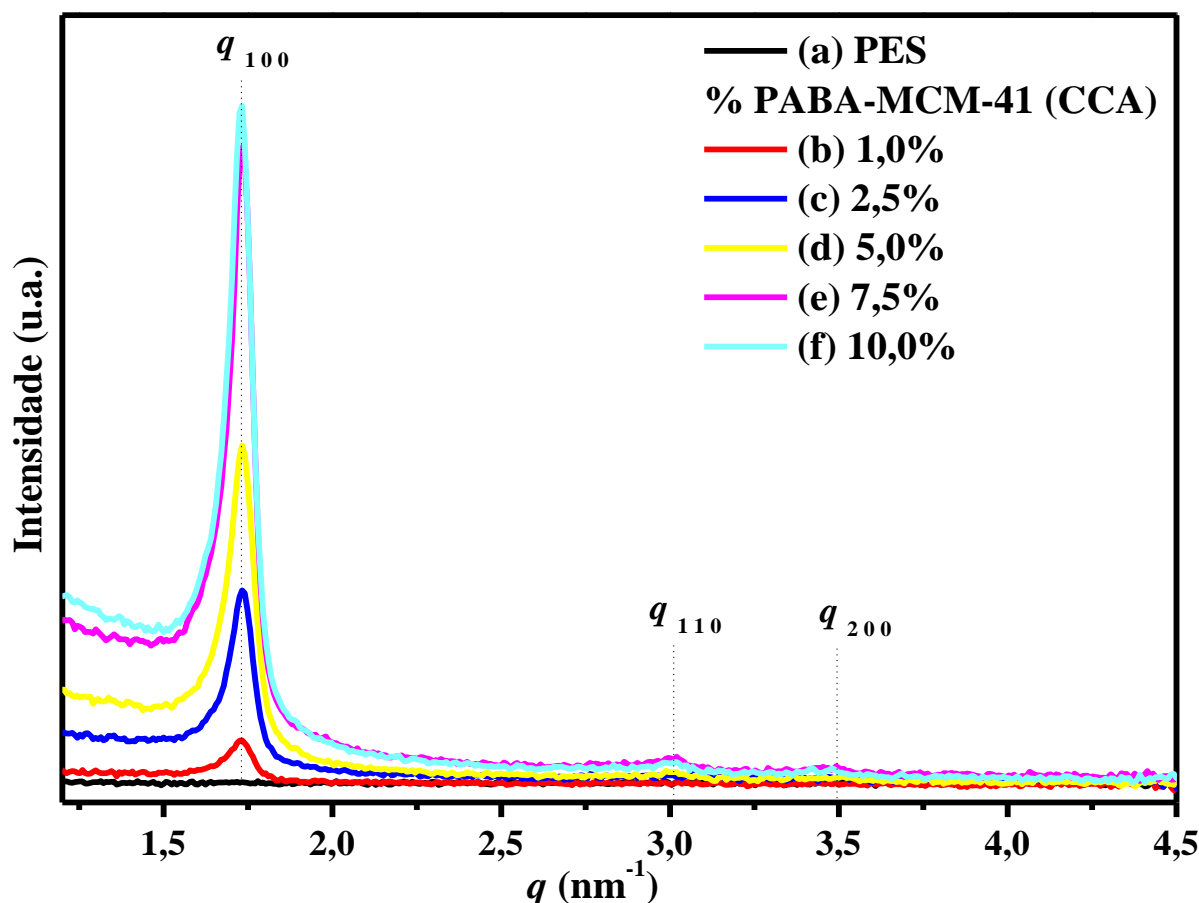


FIGURA 4.44 – Curvas de SAXS da membrana polimérica de PES pura 20% (m/v) (a) e das MMMs de PES 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA–MCM–41 (CCA).

As curvas TGA e DTGA obtidas para as membranas poliméricas de PSf e PSf–Ac, bem como para as MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH₂ (CCA) estão representadas nas FIGURAS 4.45 e 4.46, respectivamente, sendo que os resultados obtidos foram compilados na TABELA 4.15. Analisando as FIGURAS 4.45 e 4.46 é possível observar que todas as membranas poliméricas preparadas apresentaram dois eventos térmicos de perda de massa, o primeiro ocorreu na faixa de temperatura entre 140–266 °C e o segundo entre 444–658 °C. A partir da análise das respectivas curvas TGA e DTGA obtidas para as membranas de PSf (FIGURAS 4.45a e 4.46a) e de PSf–Ac (FIGURAS 4.45b e 4.46b) é possível observar que a temperatura limite na qual o processo térmico se torna irreversível (T_{onset}) e a temperatura máxima de degradação ($T_{\text{máx}}$), para o primeiro evento térmico, foi maior para a membrana polimérica de PSf puro em

comparação à PSf modificado com cloreto de acrilóila (PSf–Ac), sendo que este evento térmico, para o PSf, está relacionado à retirada de água e de solvente aprisionados na matriz polimérica, bem como, pode ser atribuída à volatilização de algum oligômero de baixa massa molecular, já para a membrana de PSf–Ac, pode ser atribuída a eliminação de todos esses componentes citados, assim como, à volatilização da acrilóila livre utilizada na funcionalização do PSf (VINODH et al., 2011). Já para o segundo evento térmico, o qual é atribuído à decomposição das cadeias poliméricas do PSf e do PSf–Ac e à decomposição dos grupos acrilato para o PSf–Ac, assim observou-se que os valores da $T_{máx}$ para as duas membranas foram praticamente iguais, com percentagens de perdas de 63,43 e 59,81% para o PSf e o PSf–Ac, respectivamente, no entanto, o valor da T_{onset} foi ligeiramente maior para o PSf–Ac.

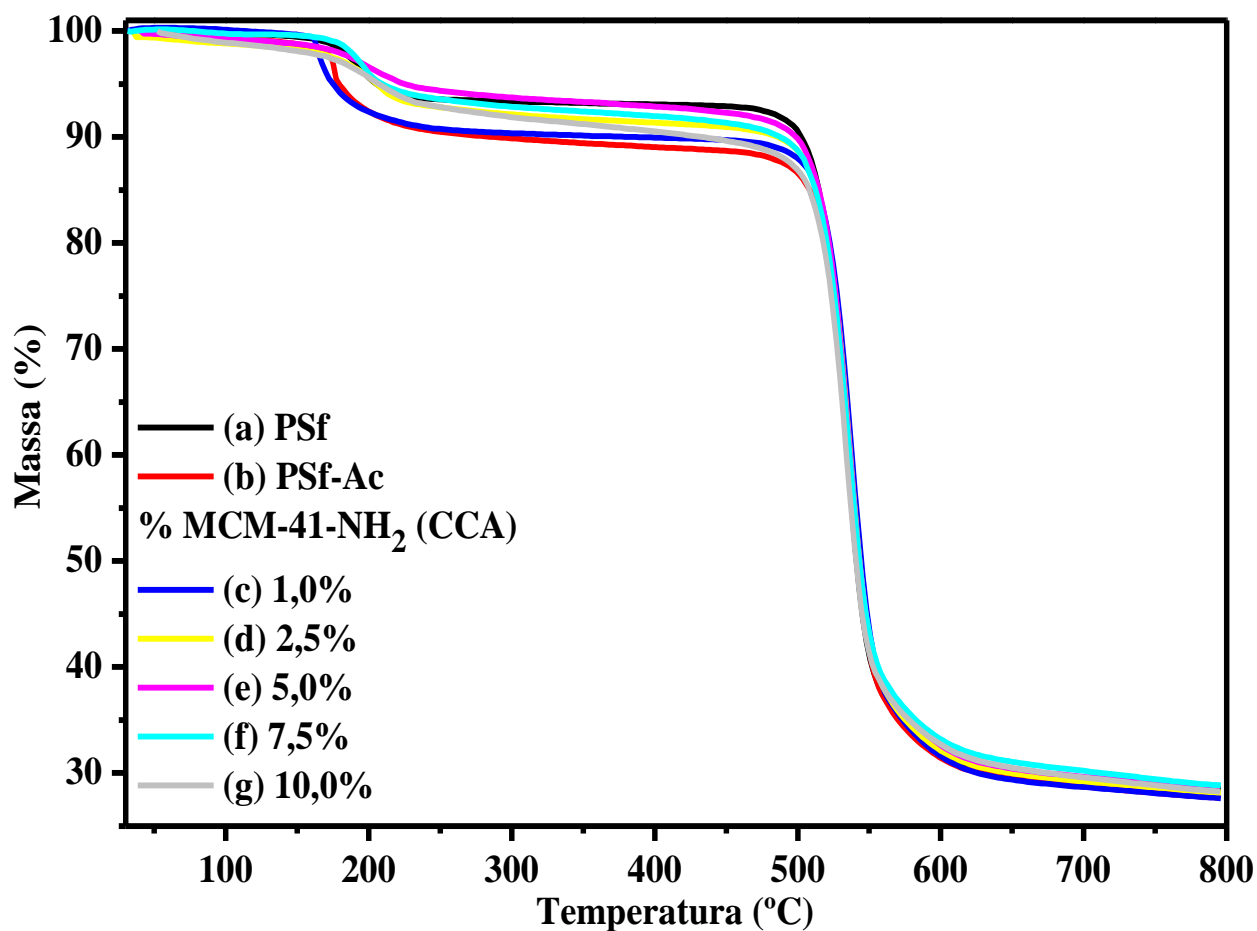


FIGURA 4.45 – Curvas TGA obtidas para as membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf-Ac 20% (m/v) (b) e das MMMs de PSf-Ac 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de MCM-41-NH₂ (CCA).

A partir da análise das respectivas curvas TGA e DTGA obtidas para as MMMs de PSf-Ac com material mesoporoso MCM-41-NH₂ (CCA) (FIGURAS 4.45c-g e 4.46c-g) é possível observar, para o primeiro evento térmico, um pequeno aumento nos valores da T_{onset} e $T_{\text{máx}}$ para as MMMs com percentagem de incorporação de 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0% de MCM-41-NH₂ (CCA) em comparação ao PSf-Ac puro, este aumento se deve provavelmente às interações entre as ligações C=C dos grupos acrilato do PSf-Ac com os grupos NH₂ pertencentes ao MCM-41-NH₂ (CCA), pois estas dificultam a decomposição da cadeia polimérica das MMMs perto da interface PSf-Ac/MCM-41-NH₂ (CCA), isto também refletiu em menores perdas de massa para essas MMMs (TABELA 4.15).

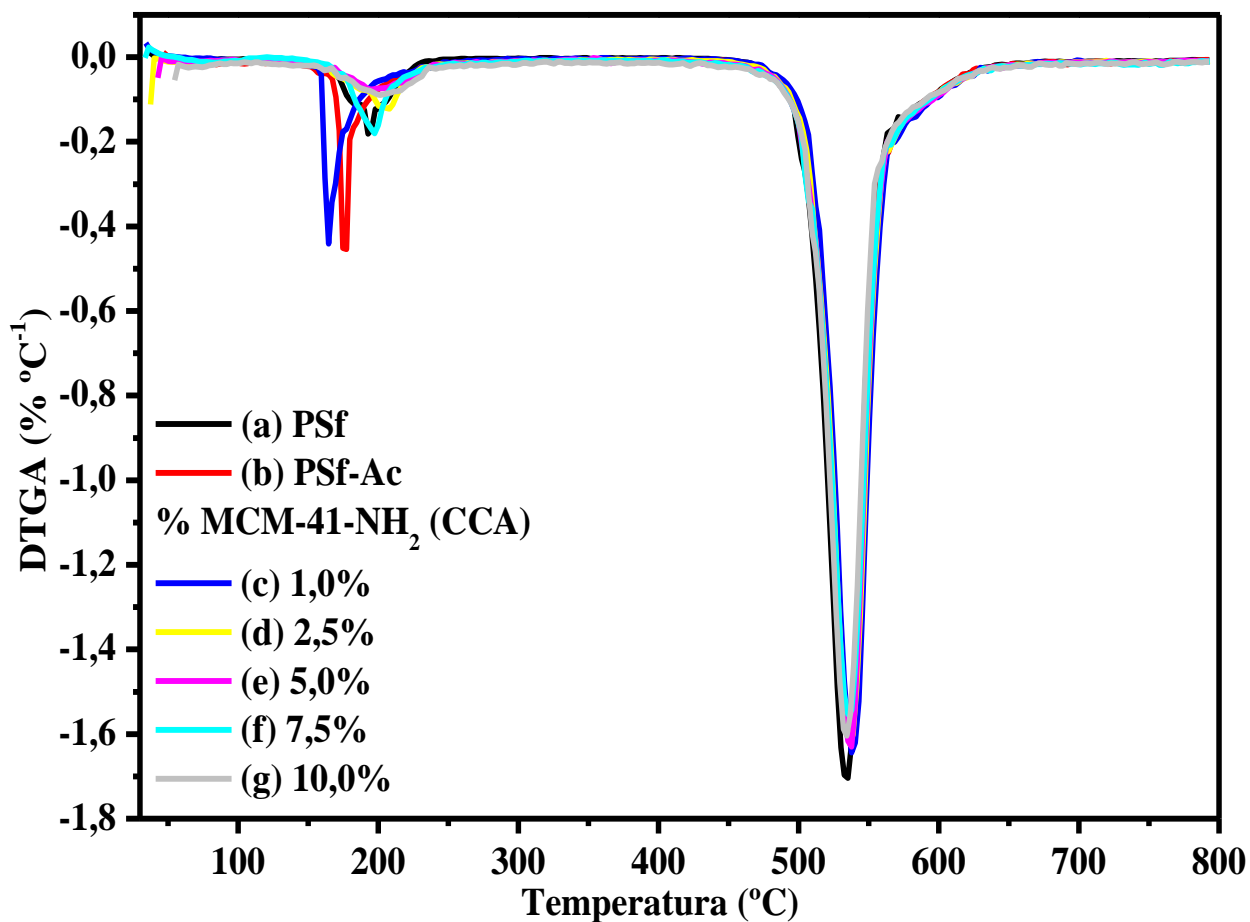


FIGURA 4.46 – Curvas DTGA obtidas para as membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf-Ac 20% (m/v) (b) e das MMMs de PSf-Ac 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de MCM-41-NH₂ (CCA).

TABELA 4.15 – Resultados obtidas a partir das curvas TGA e DTGA das membranas poliméricas de PSf pura, PSf–Ac e das MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH₂ (CCA).

Membranas poliméricas		Evento térmico					
		Primeiro			Segundo		
Polímero (%, p/v)	MCM–41–NH ₂ (CCA) (%, p/p)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	<i>m</i> perdida (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	<i>m</i> perdida (%)
PSf (20)	–	191,30	193,60	5,86	515,10	534,00	63,43
PSf–Ac (20)	–	174,40	175,85	9,10	518,10	534,95	59,81
PSf–Ac (20)	1,0	162,30	164,61	9,55	522,20	537,81	60,93
PSf–Ac (20)	2,5	187,40	204,93	6,22	517,20	536,22	61,60
PSf–Ac (20)	5,0	182,80	194,24	5,09	518,20	537,45	62,91
PSf–Ac (20)	7,5	183,30	197,40	6,76	516,70	536,53	61,35
PSf–Ac (20)	10,0	187,30	201,57	6,54	518,00	534,46	60,65

O mesmo comportamento também foi observado para os valores de T_{máx} para o segundo evento térmico, ou seja, esses valores com percentagens de incorporação de 1,0; 2,5; 5,0 e 7,5% foram maiores do que o valor encontrado para o PSf–Ac puro, no entanto, o valor da T_{onset} foi superior apenas para a percentagem de 1,0%, e para as percentagens de 5,0 e 10,0% no ocorreu mudanças significativas desses valores.

Sendo que os valores de perda de massa para todas as percentagens de incorporação foram maiores do que o PSf–Ac puro, isto devido à decomposição da matéria orgânica proveniente dos grupos NH_2 pertencentes ao MCM–41– NH_2 (CCA) incorporado, bem como à decomposição das cadeias poliméricas e dos grupos acrilato presentes PSf–Ac. Assim, é importante mencionar que as MMMs de PSf–Ac com o MCM–41– NH_2 (CCA) incorporado apresentaram uma boa dispersão e interação entre as partículas incorporadas e as cadeias poliméricas, pois as mesmas apresentaram maior estabilidade térmica do que a sua respectiva membrana pura, de acordo com os valores de $T_{\text{máx}}$ obtidos, bem como, ocorreu um aumento da estabilidade térmica dos grupos NH_2 pertencentes ao MCM–41– NH_2 (CCA) incorporados, os quais eram eliminados, no material puro, a uma temperatura abaixo das $T_{\text{máx}}$ encontradas para as MMMs.

As análises de DSC foram realizadas com objetivo de estudar a mobilidade das cadeias poliméricas do poli(sulfona) (PSf), do poli(éter sulfona) (PES) e do poli(éter éter cetona) (PEEK), bem como para avaliar o efeito da incorporação das partículas dos materiais mesoporosos funcionalizados nas membranas poliméricas de PSf–Ac, de PES e do S–PEEK.

As curvas de DSC do segundo aquecimento obtidas das membranas poliméricas preparadas de PSf, PSf–Ac e das MMMs preparadas de PSf–Ac com o material mesoporoso funcionalizado MCM–41– NH_2 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% são apresentados na FIGURA 4.47, já os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) encontradas para estas amostras estão mostrados na TABELA 4.16. A partir da análise da FIGURA 4.47 e da TABELA 4.16, é possível observar a ocorrência de apenas um evento térmico para todas as amostras, neste caso a T_g , logo, observou-se que ocorreu uma diminuição do valor da T_g após o processo de acrilção realizado no PSf, isto se deve ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas da fase amorfa do PSf

após a incorporação dos grupos acrilato em sua unidade fundamental, o aparecimento apenas da T_g nas membranas de PSf e PSf-Ac corrobora com os resultados de DRX obtidas para essas duas membranas, ou seja, que estas apresentam estrutura amorfa. Pois, segundo SPERLING (2006), a T_g é um valor médio de temperatura, no qual ocorre durante o aquecimento de um material polimérico e permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade e possibilidade de mudança de conformação.

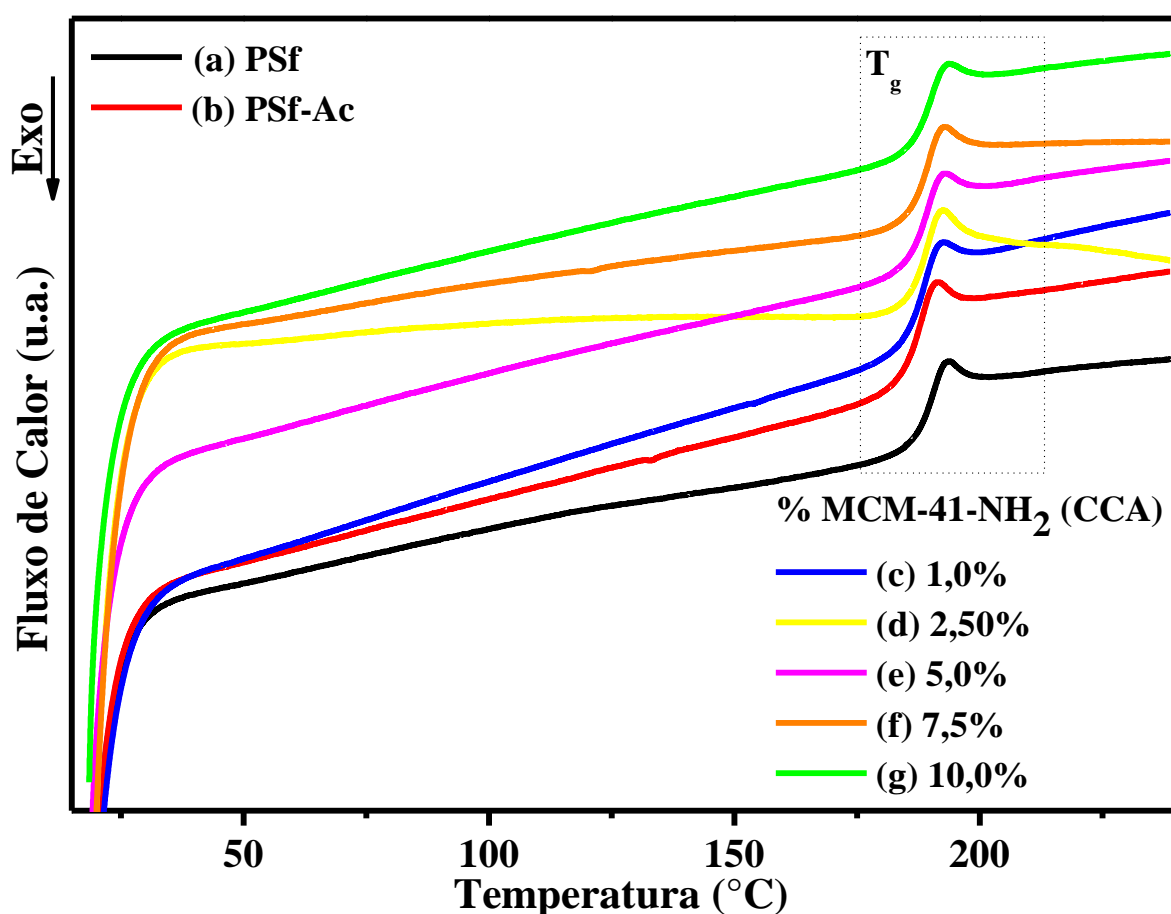


FIGURA 4.47 – Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento das membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf-Ac 20% (m/v) (b) e das MMMs de PSf-Ac 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de MCM-41-NH₂ (CCA).

No entanto, ocorreu um pequeno aumento nos valores da T_g das MMMs com o aumento da percentagem de incorporação do MCM-41-NH₂ (CCA) em comparação ao PSf-Ac puro, isto ocorre devido a presença das

partículas do MCM-41-NH₂ (CCA) dentro da matriz polimérica do PSf-Ac. Pois, as interações entre as ligações C=C dos grupos acrilato do PSf-Ac com os grupos NH₂ pertencentes ao MCM-41-NH₂ (CCA), dificultam a mobilidade da cadeia polimérica das MMMs perto da interface PSf-Ac/MCM-41-NH₂ (CCA) (JOMEKIAN et al., 2011), confirmando que ocorreu uma dispersão/interação das partículas do MCM-41-NH₂ (CCA) nas MMMs com PSf-Ac, corroborando com os resultados de FTIR, DRX, SAXS, TGA e das imagens fotográficas digitais obtidas. Logo, a partir dos valores das T_g obtidos para todas essas membranas, é possível afirmar que a poli(sulfona) é da família dos termoplásticos, pois os valores das T_g encontrados para o PSf e PSf-Ac estão próximos de alguns valores encontrados na literatura (CELLI et al., 2011; KHAN et al., 2013; LI et al., 2010; SATU NIEMELÄ e SUNDHOLM, 1996).

TABELA 4.16 – Valores da temperatura de transição vítrea (T_g) das membranas poliméricas de PSf pura, PSf-Ac e das MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂ (CCA).

Membranas poliméricas		T _g (°C)
Polímero (%, p/v)	MCM-41-NH ₂ (CCA) (%, p/p)	
PSf (20)	–	190,5
PSf-Ac (20)	–	188,3
PSf-Ac (20)	1,0	188,6
PSf-Ac (20)	2,5	189,9
PSf-Ac (20)	5,0	189,4
PSf-Ac (20)	7,5	189,8
PSf-Ac (20)	10,0	190,2

As curvas de DSC do segundo aquecimento e do resfriamento obtidas do PEEK, da membrana polimérica preparada de S-PEEK e das MMMs preparadas de S-PEEK com o material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% são apresentados nas FIGURAS 4.48 e 4.49, respectivamente. A partir da análise das FIGURAS 4.48 e 4.49, é possível observar que ocorreram três eventos térmicos para o

PEEK, sendo que dois eventos ocorreram na curva do segundo aquecimento (FIGURA 4.48a), os quais são relacionados às temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_m), respectivamente, e o terceiro evento ocorreu na curva de resfriamento (FIGURA 4.49a), o qual é relacionado à temperatura de cristalização (T_c).

Os valores da T_g , T_c e T_m encontrados para o PEEK estão mostrados na TABELA 4.17, os quais mostram que o PEEK é um polímero termoestável, em que o valor da T_g encontrado está próximo aos valores reportados por OSTBERG e SEFERIS (1987), ZAIDI (2003), GUPTA e CHOUDHARY (2013) e CAFIERO et al. (2016), assim como, o valor da T_m está próximo aos valores encontrados por OSTBERG e SEFERIS (1987), CAFIERO et al. (2016), DI NOTO et al. (2012), WIACEK et al. (2016), no entanto, o valor da T_c (288,3 °C) está muito acima do valor de 171,0 °C encontrado por CAFIERO et al. (2016). Logo é possível afirmar, a partir do perfil de DRX e, principalmente, após a obtenção dos três eventos térmicos (T_g , T_c e T_m) apresentados nas curvas de DSC, que o PEEK apresenta um estado semicristalino. Pois, segundo SPERLING (2006), apenas polímero semicristalino apresenta T_m e T_c , haja vista que a T_m é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido), já a T_c ocorre durante o resfriamento do polímero a partir de seu estado fundido, até uma dada temperatura em que um número grande de cadeias poliméricas se organize espacialmente de forma regular, formando assim uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela) naquele ponto.

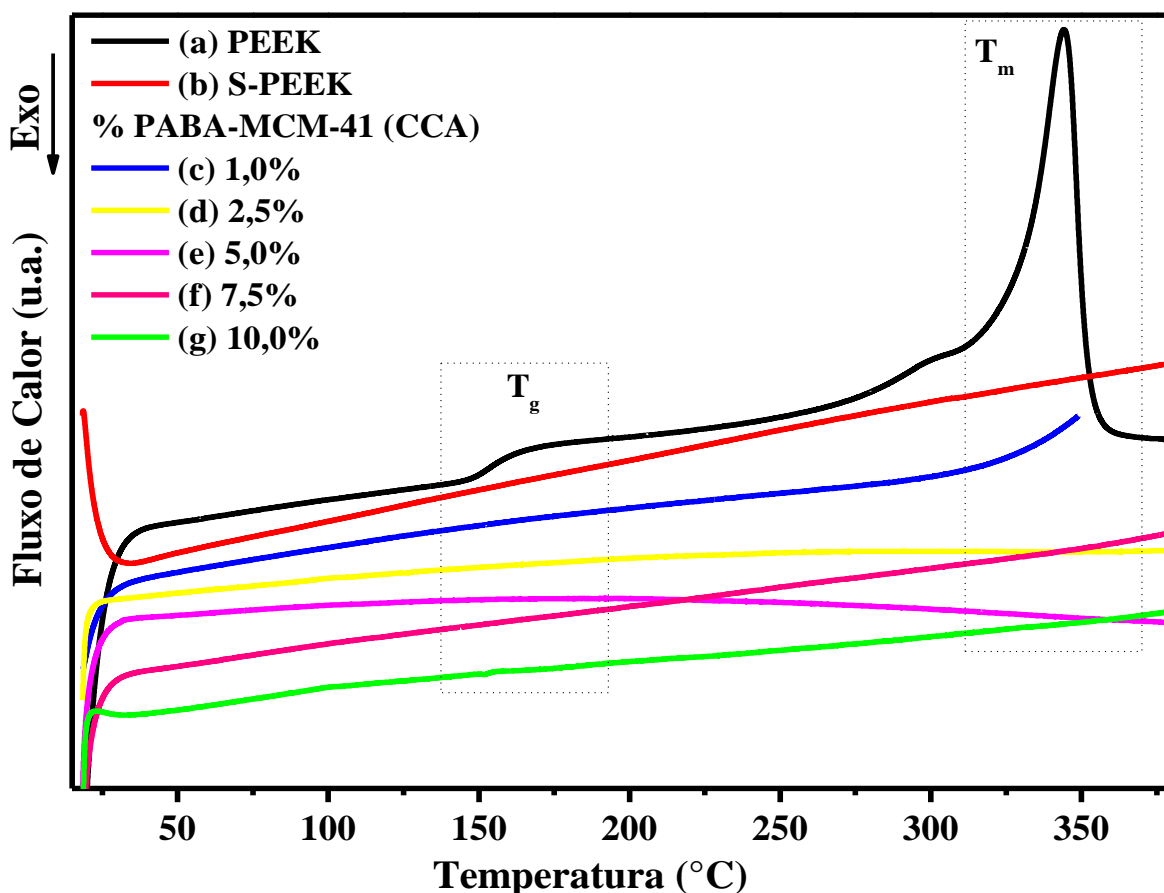


FIGURA 4.48 – Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento do polímero PEEK (a) e das membranas poliméricas de S-PEEK 20% (m/v) (b) e das MMMs de S-PEEK 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de PABA-MCM-41 (CCA).

No entanto, observou-se que o S-PEEK e as MMMs não apresentaram nenhum evento térmico nas curvas de DSC, o desaparecimento da T_m e da T_c já era esperado, pois, a partir das análises de DRX, foi possível observar que processo de sulfonação alterou a estrutura do PEEK de semicristalina para amorfa no S-PEEK. Mas o desaparecimento da T_g não era esperado, pois alguns trabalhos na literatura mostram que ocorre o deslocamento da T_g para uma maior temperatura à medida que aumenta o grau de sulfonação, isto devido ao aumento da interação intermolecular dos grupos $-SO_3H$ com PEEK e ao aumento do volume molecular (IULIANELLI et al., 2012; XING et al., 2004; ZAIDI, 2003), o que não foi observado no presente estudo. Porém, segundo DI NOTO et al. (2012), a sulfonação do PEEK aumenta a

complexidade do sistema polimérico formado, o que pode ter dificultado a identificação da T_g para as amostras de S-PEEK e das MMMs.

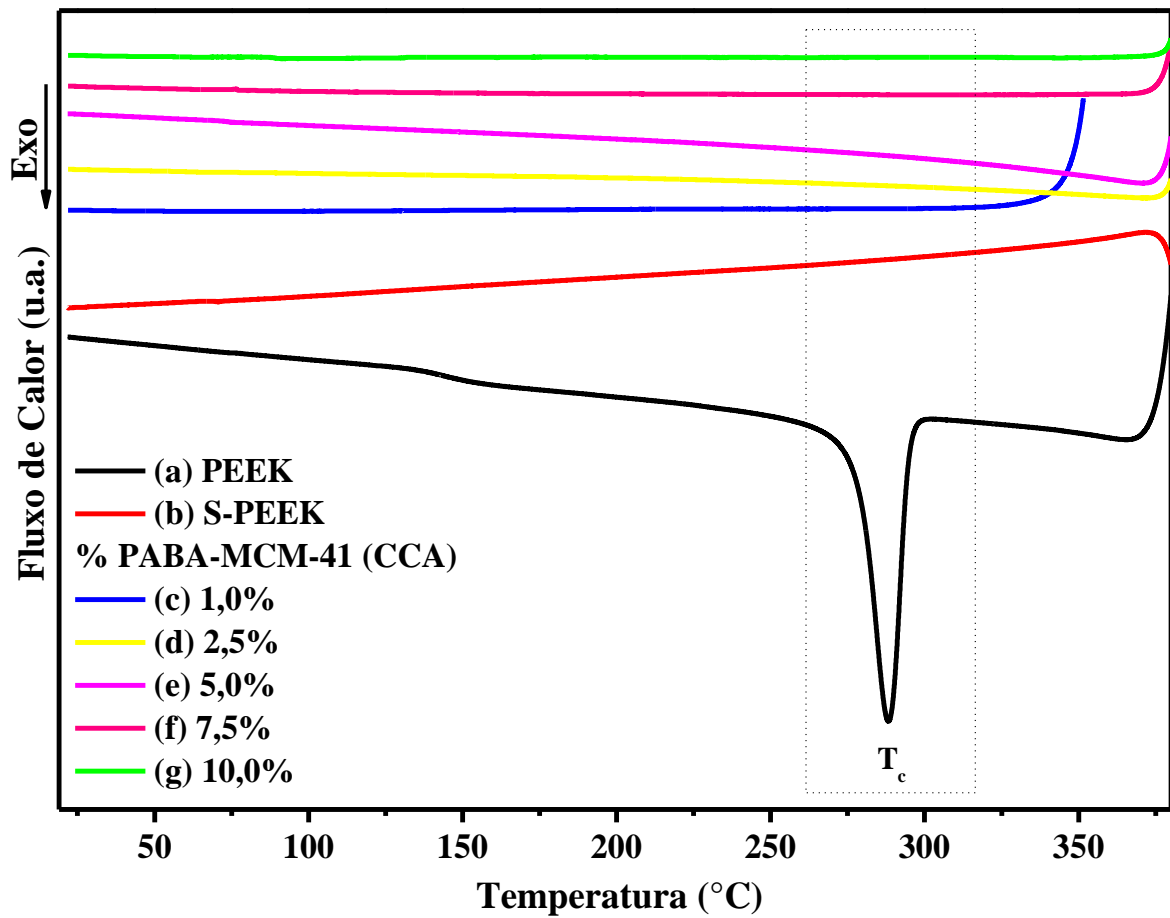


FIGURA 4.49 – Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento do polímero PEEK (a) e das membranas poliméricas de S-PEEK 20% (m/v) (b) e das MMMs de S-PEEK 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de PABA-MCM-41 (CCA).

TABELA 4.17 – Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão cristalina (T_m) do polímero PEEK, da membrana S-PEEK pura e das MMMs de S-PEEK com o PABA-MCM-41 (CCA).

Membranas poliméricas		T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
Polímero (%, p/v)	PABA-MCM-41 (CCA) (%, p/p)			
PEEK	–	146,9	288,3	344,2
S-PEEK (20)	–	–	–	–
S-PEEK (20)	1,0	–	–	–
S-PEEK (20)	2,5	–	–	–
S-PEEK (20)	5,0	–	–	–
S-PEEK (20)	7,5	–	–	–
S-PEEK (20)	10,0	–	–	–

A FIGURA 4.50 apresenta as curvas de DSC do segundo aquecimento obtidas da membrana polimérica preparada de PES e das MMMs preparadas de PES com o material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA) nas percentagens entre 1,0–10,0% de incorporação, já a TABELA 4.18 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) encontradas para estas amostras. A partir da análise da FIGURA 4.50 e da TABELA 4.18, é possível observar a ocorrência de apenas um evento térmico para todas as amostras, neste caso a T_g , assim como foi observado para as MMMs a base do PSf-Ac, pois, assim como o PSf-Ac, o PES é um polímero amorfo da família dos termoplásticos. Logo, ocorreu uma pequena diminuição nos valores da T_g das MMMs com percentagem de incorporação entre 1,0–10,0% de PABA-MCM-41 (CCA) em comparação ao PES puro. Ou seja, a presença das partículas do PABA-MCM-41 (CCA) dentro da matriz polimérica do PES facilitou a mobilidade da cadeia polimérica das MMMs perto da interface PES/PABA-MCM-41 (CCA).

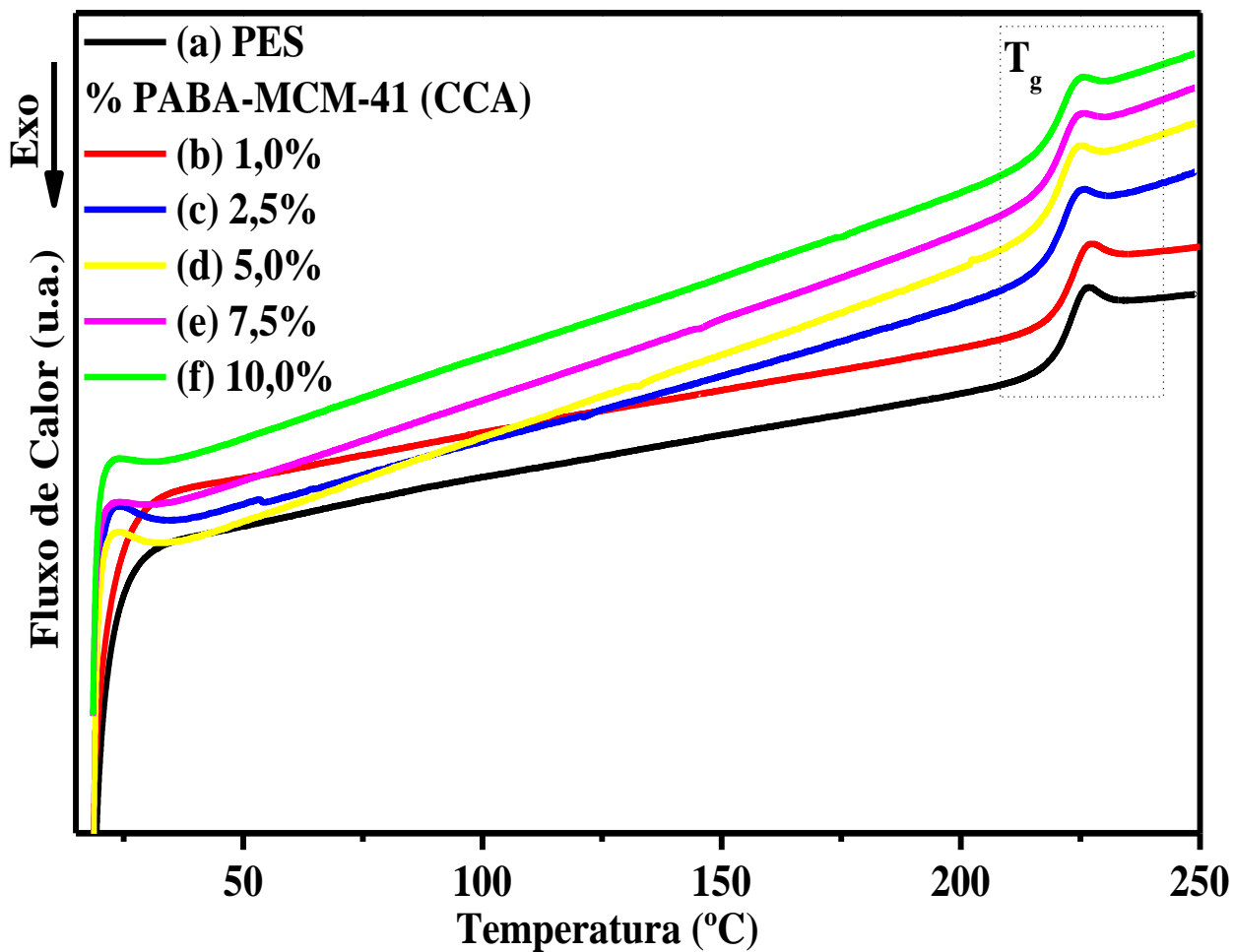


FIGURA 4.50 – Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento da membrana polimérica de PES pura 20% (m/v) (a) e das MMMs de PES 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA-MCM-41 (CCA).

TABELA 4.18 – Valores da temperatura de transição vítrea (T_g) da membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA).

Membranas poliméricas		T_g (°C)
Polímero (%, p/v)	PABA–MCM–41 (CCA) (%, p/p)	
PES (20)	–	223,4
PES (20)	1,0	221,1
PES (20)	2,5	221,6
PES (20)	5,0	220,9
PES (20)	7,5	222,2
PES (20)	10,0	221,7

As imagens de MEV obtidas das seções transversais para as membranas poliméricas de PSf e PSf–Ac, bem como para as MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH₂ (CCA) estão apresentadas na FIGURA 4.51. A partir da análise das imagens de MEV das FIGURAS 4.51a e 4.51b para as membranas de PSf e PSf–Ac, respectivamente, é possível observar que as mesmas apresentam uma estrutura assimétrica, com uma camada superior densa e uma subcamada na forma de canais alongados (CHEN et al., 2016; LI et al., 2016). No entanto nas FIGURAS 4.51c–g, para as MMMs, é possível observar o aparecimento de vazios interfaciais rodeados por cavidades ao redor das partículas de MCM–41–NH₂ (CCA) incorporadas no PSf–Ac, sendo que estes vazios aumentaram com o aumento da percentagem de MCM–41–NH₂ (CCA) (IONITA et al., 2016; KHAN et al., 2010). Além disso, é importante mencionar que a formação dessas cavidades nas MMMs pode influenciar significativamente nas propriedades de transporte das mesmas.

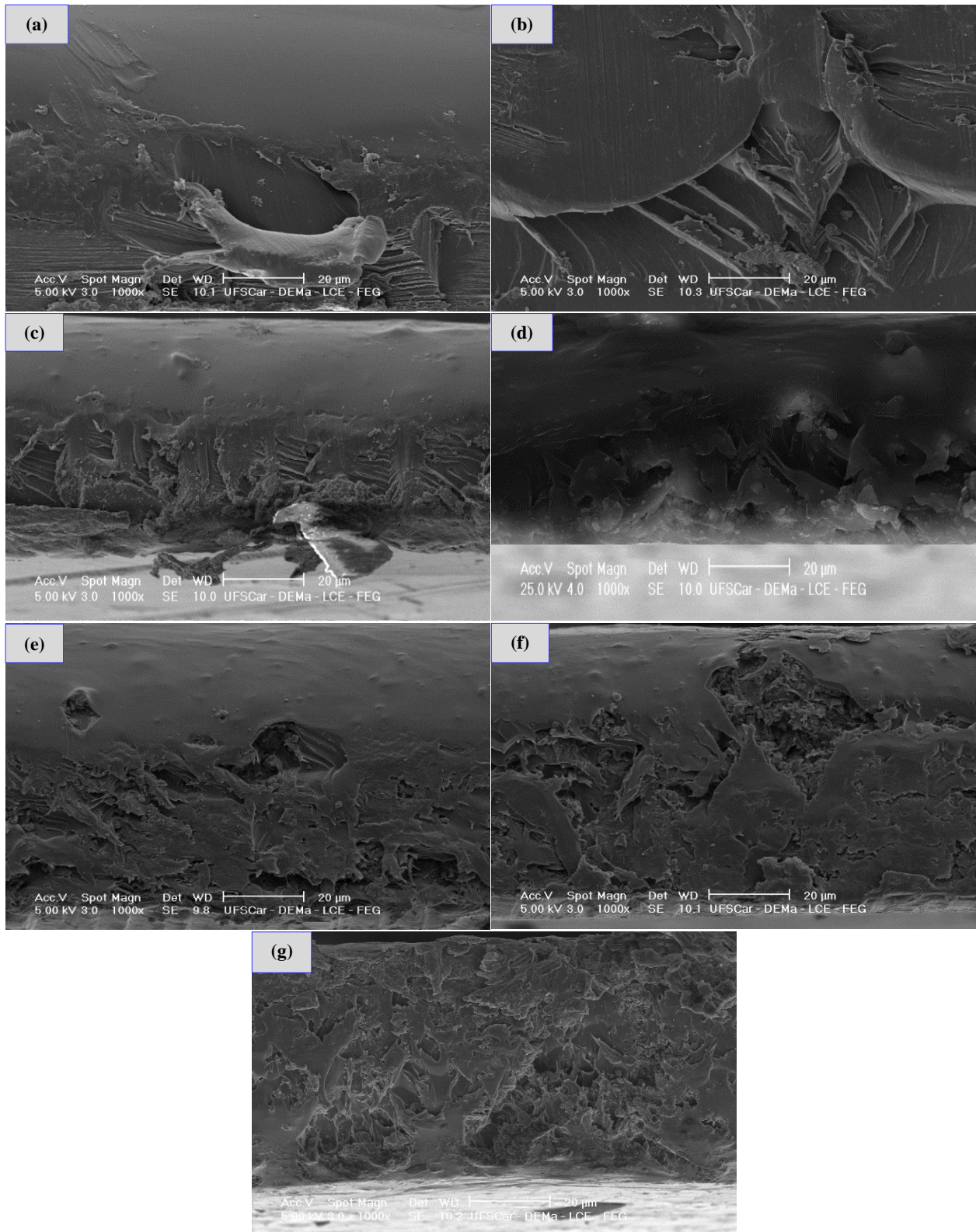


FIGURA 4.51 – Microscopia eletrônica de varredura obtidas das seções transversais das membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf–Ac 20% (m/v) (b) e das MMMs de PSf–Ac 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de MCM–41–NH₂ (CCA).

A FIGURA 4.52 e a TABELA 4.19 apresentam os resultados das composições química das membranas de PSf e PSf-Ac, bem como, das MMMs de PSf-Ac com o material mesoporoso MCM-41-NH₂ (CCA) obtidas das análises de MEV-EDS. Assim, é possível observar que os principais componentes das membranas poliméricas baseadas em PSf são: C, O e S, no entanto, devido ao anéis aromáticos presentes no esqueleto do PSf, o C apresenta maior teor do que os outros dois componentes, conforme observado no esquema da FIGURA 3.15, no **item 3.9.1.1**. Em que as mesmas apresentaram algumas impurezas como Cl, Cr, Al, Fe e Si, em adição, é possível observar que o teor de Cl aumentou quando o PSf sofreu o processo de acrilização, e esse aumento se deve à utilização do cloreto de acrilóila usado na preparação do PSf-Ac.

Comparando as MMMs com a membrana de PSf-Ac pura, é possível observar que o teores de C e S não sofreram alterações significativas em seus conteúdos, porém, assim como era esperado, os teores de Si e O aumentaram com o aumento da porcentagem de incorporação do MCM-41-NH₂ (CCA), pois estes dois analitos são provenientes do material mesoporoso incorporado. Também, podemos observar uma diminuição do teor de Cl, no entanto que ocorreu o aparecimento de Ca nas MMMs, porém em porcentagem não significativa, assim como as demais impurezas.

TABELA 4.19 – Composição química das membranas poliméricas de PSf pura, PSf-Ac e das MMMs de PSf-Ac com MCM-41-NH₂ (CCA) determinada por MEV-EDS.

Membrana polimérica		Analito (%)								
Polímero (%, p/v)	MCM-41-NH ₂ (CCA) (%, p/p)	C	O	Si	S	Cl	Cr	Al	Fe	Ca
PSf (20)	–	72,52	14,96	0,14	9,06	1,84	0,20	0,19	1,15	0,00
PSf-Ac (20)	–	69,81	12,65	0,12	11,42	5,51	0,07	0,01	0,41	0,00
PSf-Ac (20)	1,0	67,36	20,02	0,46	6,85	1,43	0,41	0,05	2,43	0,99
PSf-Ac (20)	2,5	67,46	13,81	2,30	12,83	1,00	0,26	0,09	1,66	0,58
PSf-Ac (20)	5,0	69,75	14,21	3,20	9,13	2,57	0,17	0,03	0,90	0,07
PSf-Ac (20)	7,5	63,57	19,84	6,35	8,33	1,28	0,11	0,06	0,46	0,02
PSf-Ac (20)	10,0	63,72	20,81	6,67	7,20	0,91	0,02	0,10	0,22	0,35

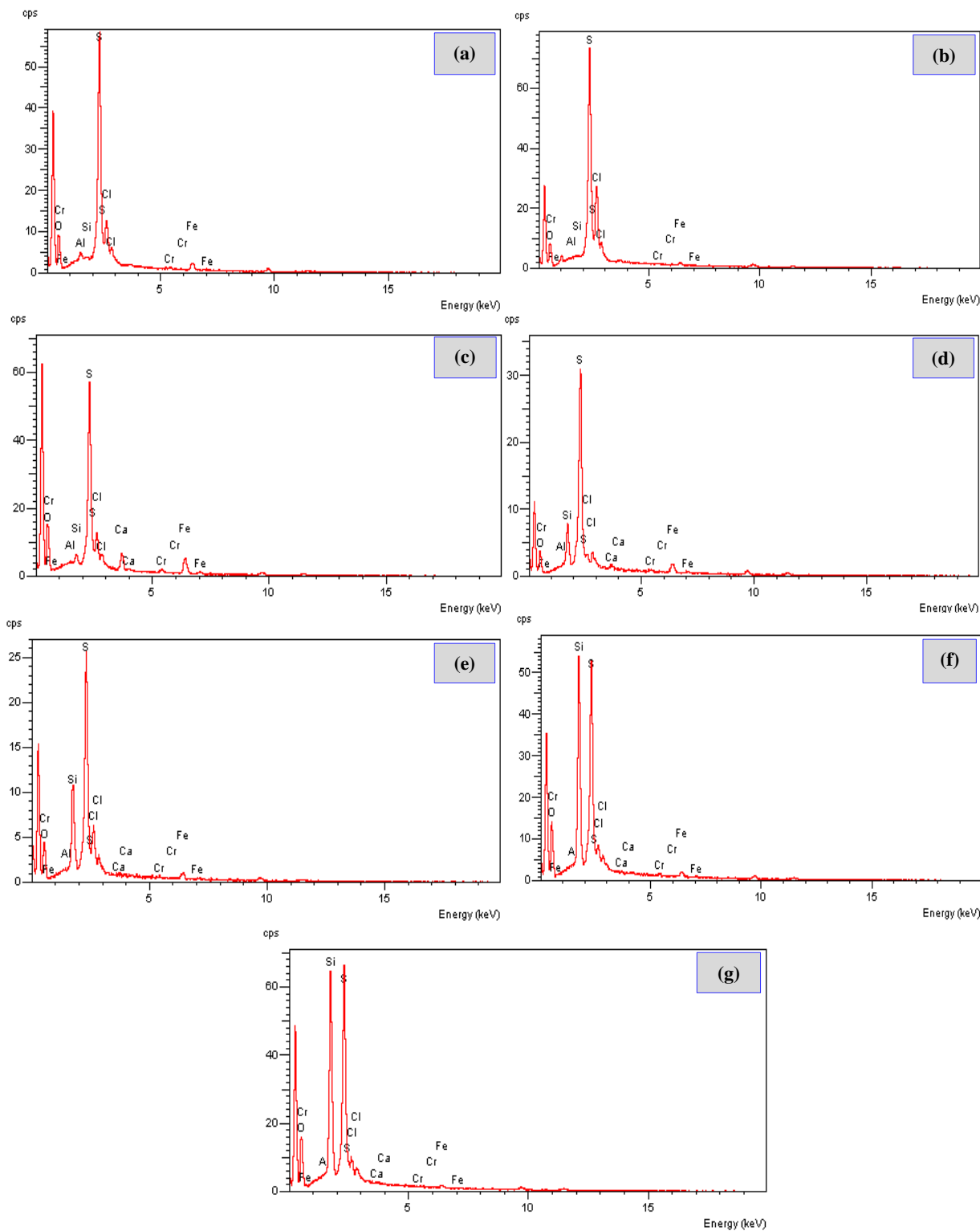


FIGURA 4.52 – Imagens de EDS das análises de MEV-EDS obtidas das seções transversais das membranas poliméricas de PSf pura 20% (m/v) (a), PSf-Ac 20% (m/v) (b) e das MMMs de PSf-Ac 20% (m/v) com 1,0% (c), 2,5% (d), 5,0% (e), 7,5% (f) e 10,0% (m/m) (g) de MCM-41-NH₂ (CCA).

A FIGURA 4.53 apresenta as imagens de MEV obtidas das seções transversais para as membranas poliméricas de PES e para as MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA). Assim como observado para a membrana polimérica de PSf, a de PES (FIGURA 4.53) também apresentou uma estrutura assimétrica, com uma camada superior densa e uma subcamada na forma de canais alongados. Por conseguinte, as MMMs de PES com PABA-MCM-41 (CCA) apresentaram vazios interfaciais rodeados por cavidades ao redor das partículas de PABA-MCM-41 (CCA) incorporadas no PES, e estes vazios aumentaram com o aumento da percentagem de PABA-MCM-41 (CCA).

Os resultados das composições químicas da membrana de PES e das MMMs de PES com o material mesoporoso PABA-MCM-41 (CCA) obtidas das análises de MEV-EDS estão representados na FIGURA 4.54 e na TABELA 4.20. Assim, é possível observar que os teores de C das MMMs em comparação a de PES pura não sofreram alterações significativas, assim como os teores das impurezas de Cr, Al, Fe e Ca. Em contra partida, é possível observar que os teores de Si e O aumentaram com o aumento da percentagem de incorporação do PABA-MCM-41 (CCA), porém, o mesmo não foi observado para os teores de S e de Cl, os quais diminuíram com o aumento do teor do material mesoporoso.

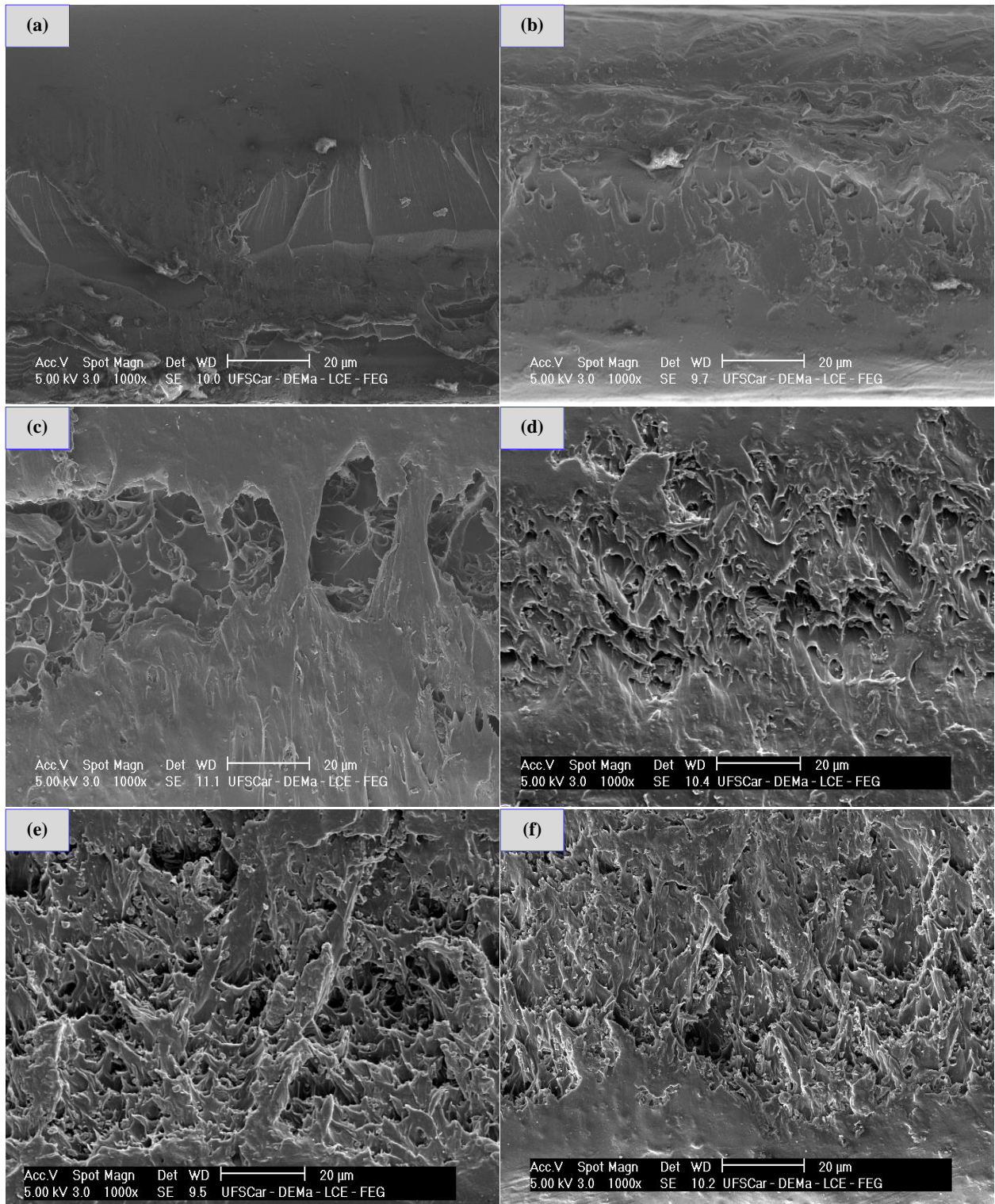


FIGURA 4.53 – Microscopia eletrônica de varredura obtidas das seções transversais da membrana polimérica de PES pura 20% (m/v) (a) e das MMMs de PES 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de MCM-41-NH₂ (CCA).

TABELA 4.20 – Composição química da membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com PABA–MCM–41 (CCA) determinada por MEV-EDS.

Membrana polimérica		Analito (%)								
Polímero (%, p/v)	PABA–MCM–41 (CCA) (%, p/p)	C	O	Si	S	Cl	Cr	Al	Fe	Ca
PES (20)	–	61,07	10,30	0,15	18,92	9,11	0,02	0,01	0,35	0,12
PES (20)	1,0	59,28	20,57	1,14	13,59	3,34	0,11	0,01	1,03	0,99
PES (20)	2,5	55,93	23,30	3,47	13,74	3,09	0,04	0,02	0,26	0,16
PES (20)	5,0	53,11	20,25	5,77	11,77	7,29	0,00	0,12	0,76	0,92
PES (20)	7,5	59,47	16,24	8,62	8,22	5,68	0,00	0,14	1,41	0,23
PES (20)	10,0	51,97	20,67	8,52	12,38	5,55	0,00	0,10	0,20	0,65

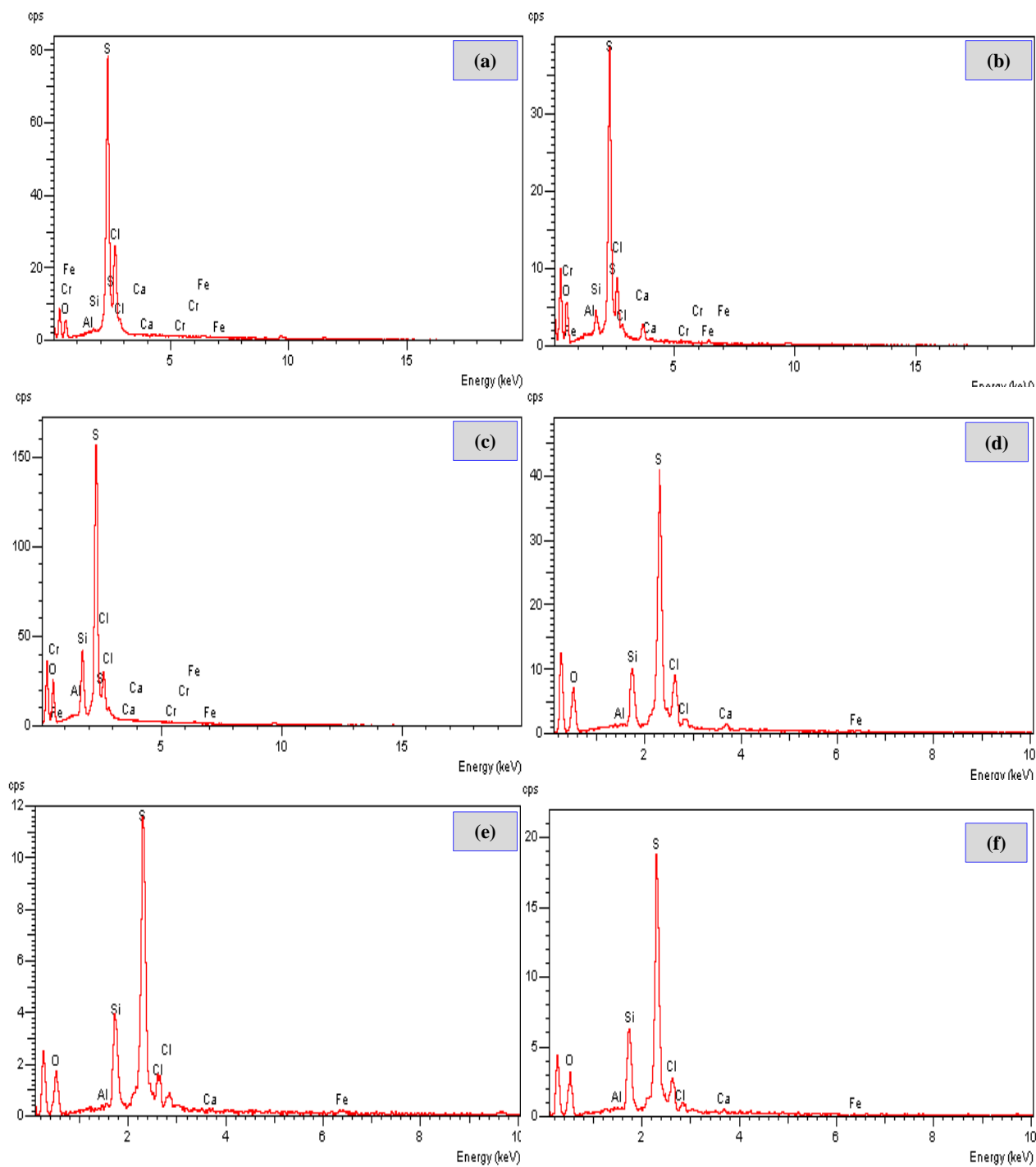


FIGURA 4.54 – Imagens de EDS das análises de MEV-EDS obtidas das seções transversais da membrana polimérica de PES pura 20% (m/v) (a) e das MMMs de PES 20% (m/v) com 1,0% (b), 2,5% (c), 5,0% (d), 7,5% (e) e 10,0% (m/m) (f) de PABA-MCM-41 (CCA).

4.6 – Experimentos de Adsorção em Batelada

4.6.1 – Determinação e Quantificação dos HPAs

4.6.1.1 – Curva de calibração

A detecção dos HPAs foi realizada em um detector de fluorescência, o qual é baseado nas propriedades que muitos compostos químicos têm de absorver a luz e reemitir-la em um comprimento de onda maior, assim, uma alta intensidade de fluorescência é de se esperar para compostos conjugados simetricamente ou que não produzam estruturas fortemente iônicas como os HPAs (COLLINS et al., 2006). As FIGURAS 4.55 e 4.56 apresentam os cromatogramas obtidos das soluções individuais e da mistura dos HPAs naftaleno (Naf), benzo[b]fluoranteno (B[b]F), benzo[k]fluoranteno (B[k]F) e benzo[a]pireno (B[a]P), respectivamente, com os seus respectivos tempos de retenção (t_R) encontrados para o método proposto, sendo que o t_R é o tempo de interação de cada HPA com a coluna cromatográfica até chegar ao detector. Analisando as FIGURAS 4.55 e 4.56, é possível observar que quanto maior for a massa molecular do HPA, maior será seu t_R , logo, os t_R encontrados para o Naf, B[b]F, B[k]F e B[a]P foram, respectivamente, 6,539; 20,239; 20,835 e 22,413 min para cada análise realizada.

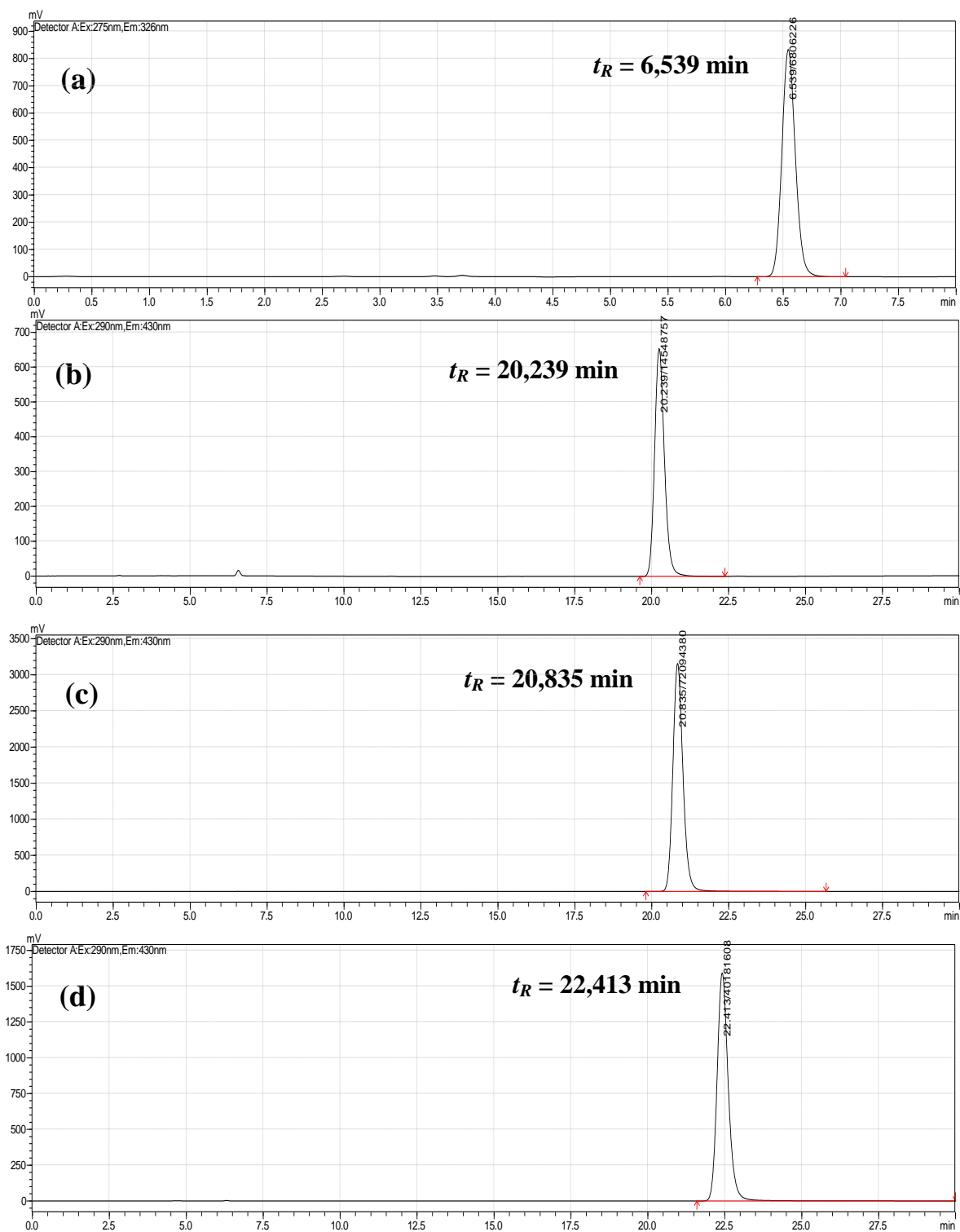


FIGURA 4.55 – Cromatogramas da solução individual dos HPAs naftaleno (Naf) (a), benzo[b]fluoranteno (B[b]F) (b), benzo[k]fluoranteno (B[k]F) (c) e benzo[a]pireno (B[a]P) (d).

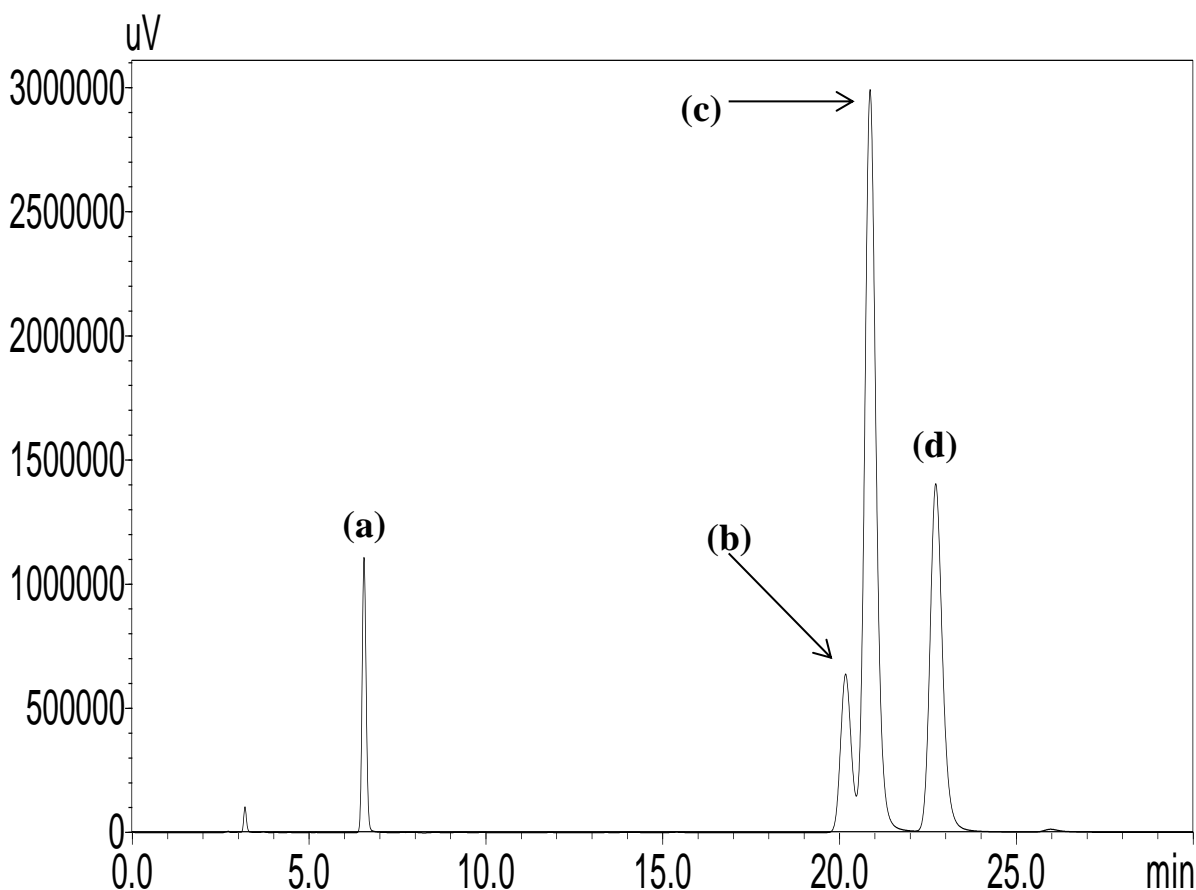


FIGURA 4.56 – Cromatogramas da mistura dos HPAs naftaleno (Naf) (a), benzo[b]fluoranteno (B[b]F) (b), benzo[k]fluoranteno (B[k]F) (c) e benzo[a]pireno (B[a]P) (d).

O método da padronização externa foi utilizado para a determinação da concentração dos HPAs e a linearidade do método foi encontrada por injeção dupla das soluções padrões dos HPAs para concentrações entre 50–1500, 50–1000, 50–2000 e 50–600 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, para o Naf, B[a]P, B[b]F e B[k]F. Assim, para a construção das curvas de calibração, foi aplicada uma regressão linear dada pela área do pico *versus* concentrações de cada HPA. A FIGURA 4.57 apresenta as curvas de calibração obtidas para os HPAs, as quais apresentaram bons valores de correlação linear, sendo que estes valores variaram entre 0,996–0,999 para os HPAs estudados.

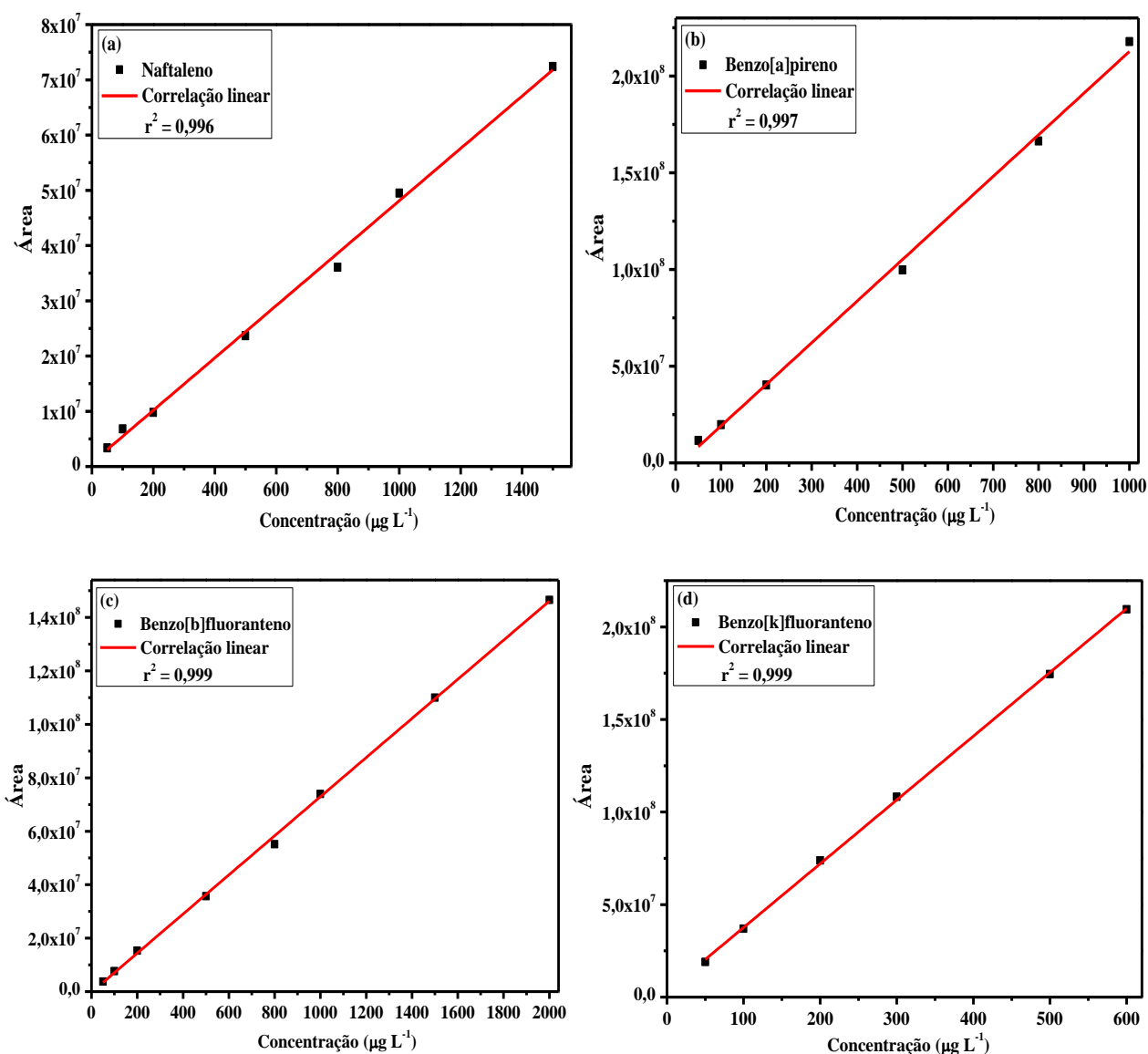


FIGURA 4.57 – Curvas de calibração obtidas para os HPAs naftaleno (Naf) (a), benzo[a]pireno (B[a]P) (b), benzo[b]fluoranteno (B[b]F) (c) e benzo[k]fluoranteno (B[k]F) (d).

4.6.2 – Efeito da concentração

4.6.2.1 – Efeito da adsorção individual em comparação com a mistura dos HPAs

As FIGURAS 4.58, 4.59, 4.60 e 4.61 mostram os resultados obtidos do estudo do efeito da concentração inicial da solução individual dos HPAs Naf, B[b]F, B[k]F e B[a]P adsorvidos pelos materiais mesoporosos MCM-41

(TEOS), MCM-41 (CCA), PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA), respectivamente.

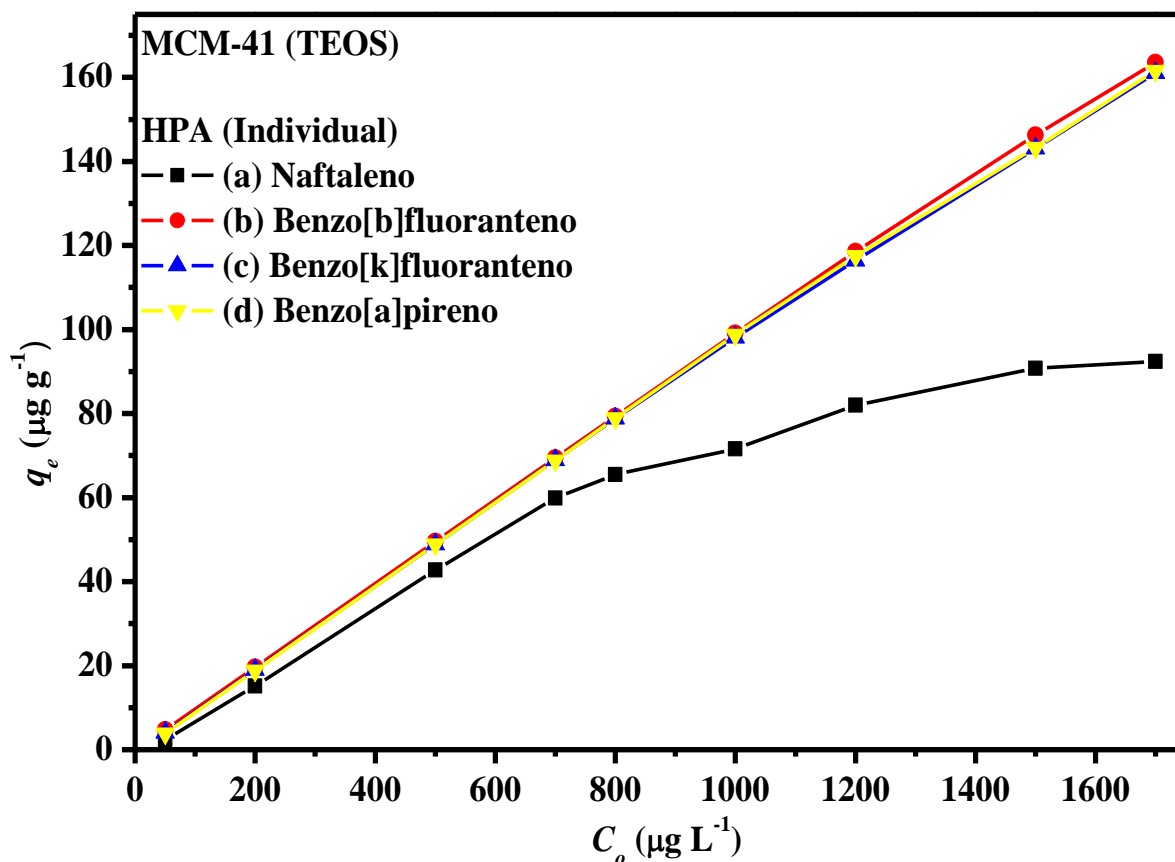


FIGURA 4.58 – Efeito da concentração inicial da solução individual na adsorção dos HPA's Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (TEOS). Condições: 50 mg do MCM-41 (TEOS), 5 mL de solução de cada HPA (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

Assim, é possível observar, para todos os materiais mesoporosos, que houve um aumento da quantidade adsorvida (q_e) com o aumento da concentração inicial dos HPA's. Também, observou-se, para toda faixa de concentração analisada e para todos os materiais mesoporosos, que os valores de q_e encontrados para o B[b]F, B[k]F e B[a]P foram maiores do que os valores encontrados na adsorção do Naf. Este mesmo comportamento foi encontrado em trabalhos realizados por COSTA et al. (2012) e LIU et al. (2011), os mesmos relatam que a quantidade adsorvida dos HPA's por um material adsorvente aumenta com o aumento da massa molecular e do número de anéis aromáticos do HPA, a saber, o Naf tem

uma massa molecular de 128 g mol^{-1} e 2 anéis aromáticos, em contra partida, o B[b]F, B[k]F e B[a]P são isômeros estruturais de massa molecular igual a 252 g mol^{-1} e 5 anéis aromáticos. Por está razão, é possível observar que os valores encontrados de q_e para o B[b]F, B[k]F e B[a]P estão bem próximo para todos os materiais mesoporosos testados.

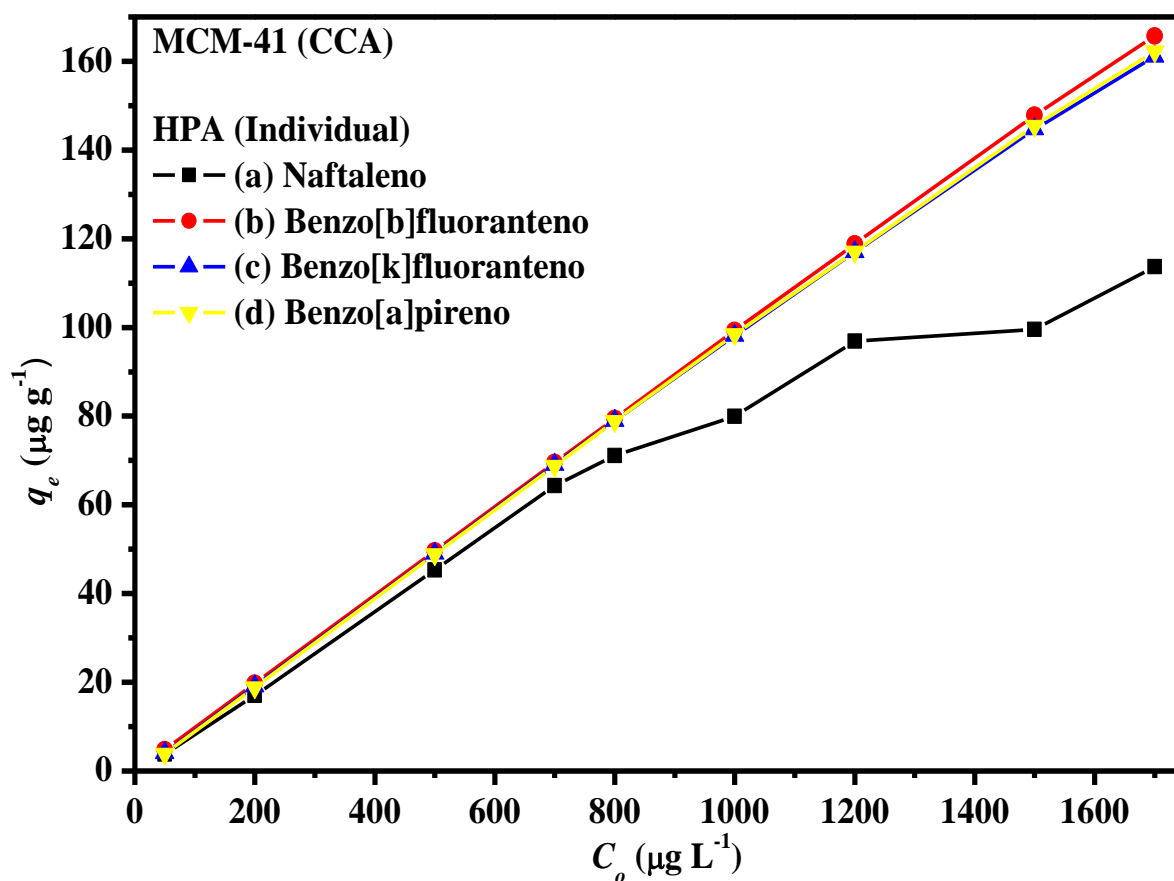


FIGURA 4.59 – Efeito da concentração inicial da solução individual na adsorção dos HPA's Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41 (CCA), 5 mL de solução de cada HPA ($\text{pH} = 5,6$), tempo de contato = 24 h, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação = 150 rpm.

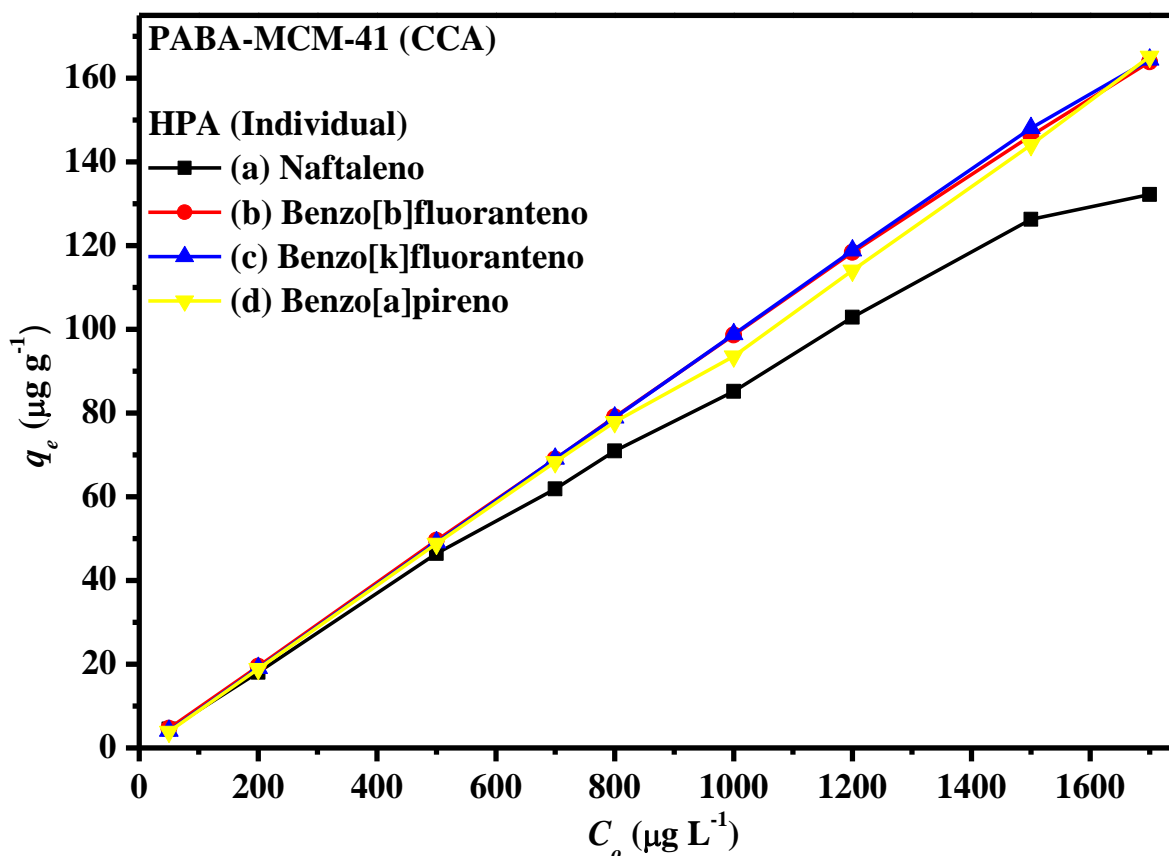


FIGURA 4.60 – Efeito da concentração inicial da solução individual na adsorção dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo PABA–MCM–41 (CCA). Condições: 50 mg do PABA–MCM–41 (CCA), 5 mL de solução de cada HPA (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

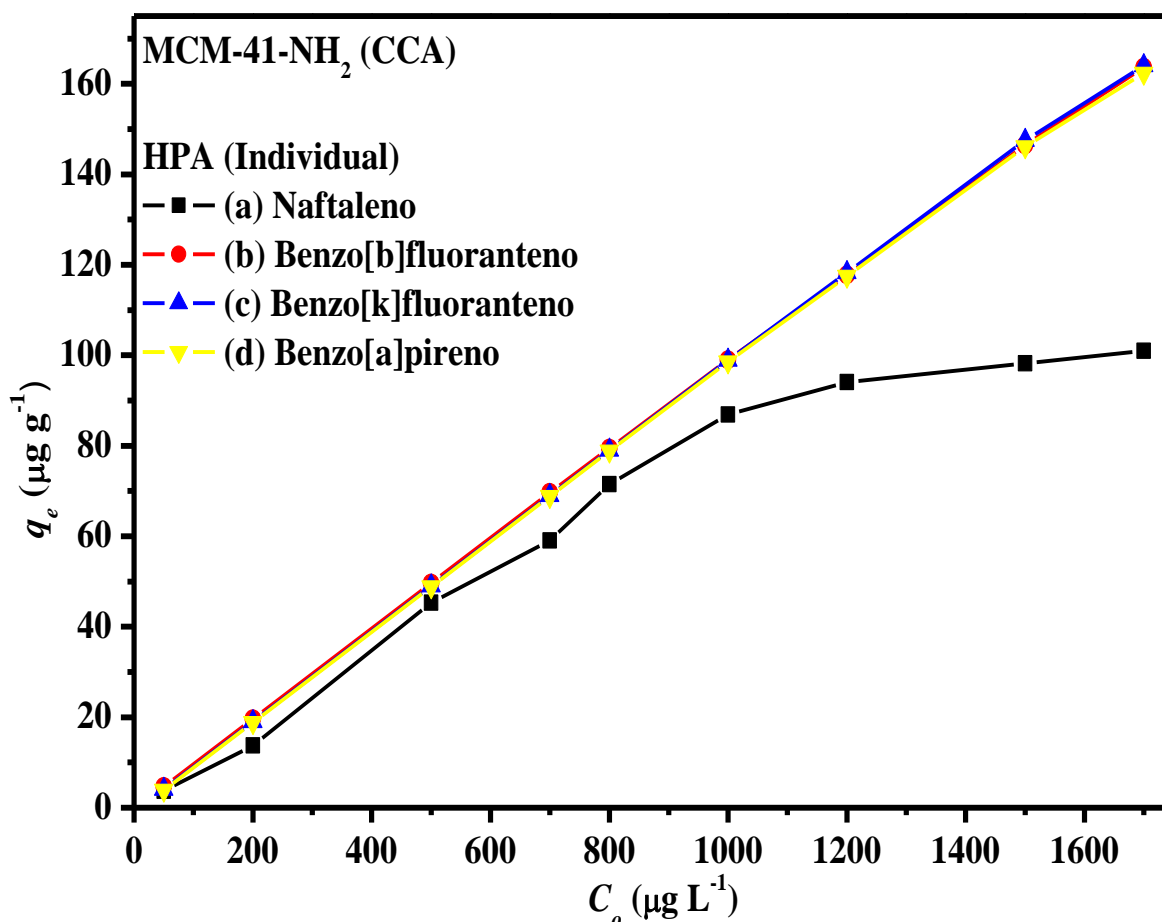


FIGURA 4.61 – Efeito da concentração inicial da solução individual na adsorção dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41-NH₂ (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41-NH₂ (CCA), 5 mL de solução de cada HPA (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

Já os resultados obtidos do estudo do efeito da concentração inicial a partir da mistura dos HPAs Naf, B[b]F, B[k]F e B[a]P adsorvidos pelos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS), MCM-41 (CCA), PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA) estão apresentados nas FIGURAS 4.62, 4.63, 4.64 e 4.65, respectivamente. Assim, podemos observar que houve o mesmo comportamento observado para a adsorção individual dos HPAs, ou seja, que os valores de q_e também aumentaram com o aumento da concentração da mistura dos HPAs e que este aumento ocorreu para todos os materiais adsorventes testados. Bem como a isomeria do B[b]F, B[k]F e B[a]P também influenciou na adsorção da mistura dos HPAs pelos materiais mesoporosos, ou seja, os valores

de q_e encontrados para o B[b]F, B[k]F e B[a]P também foram maiores do que os valores encontrados na adsorção do Naf.

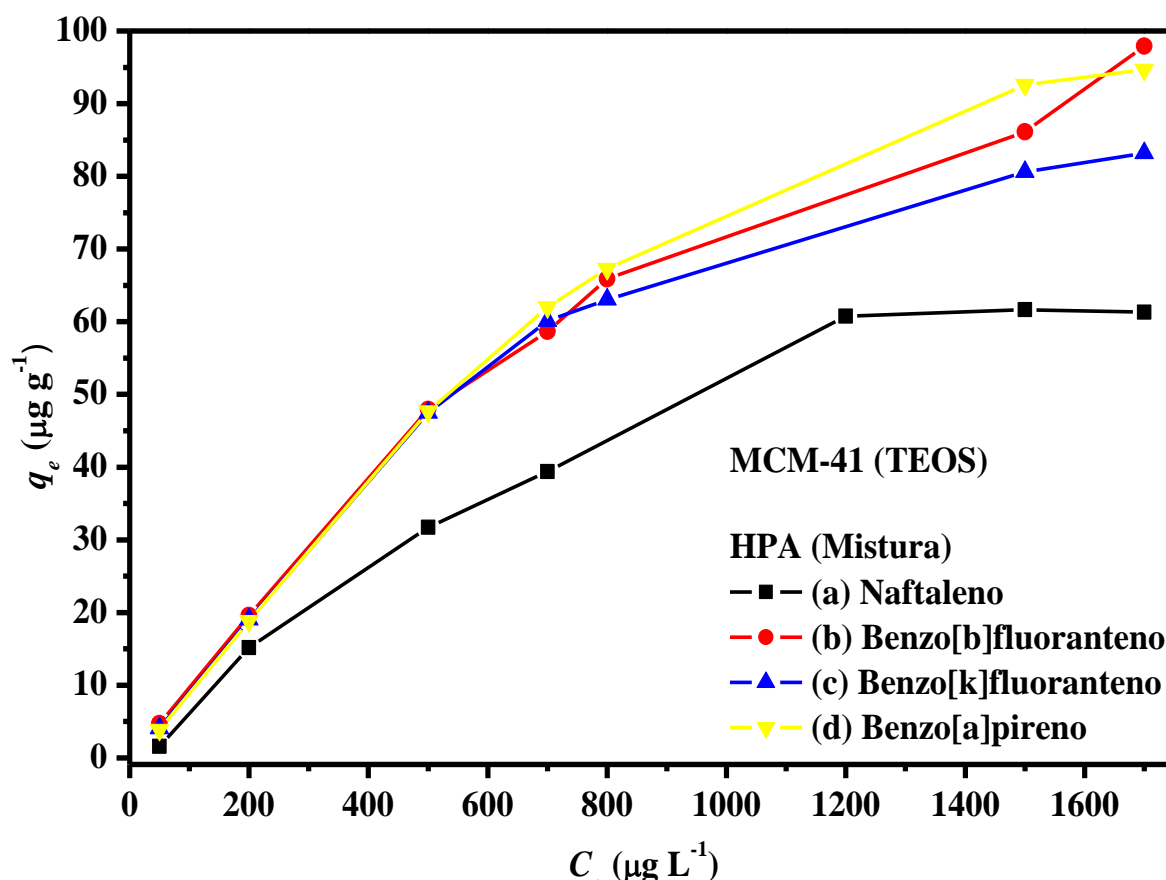


FIGURA 4.62 – Efeito da concentração inicial na adsorção da mistura dos HPA's Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (TEOS). Condições: 50 mg do MCM-41 (TEOS), 5 mL de solução dos HPA's (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

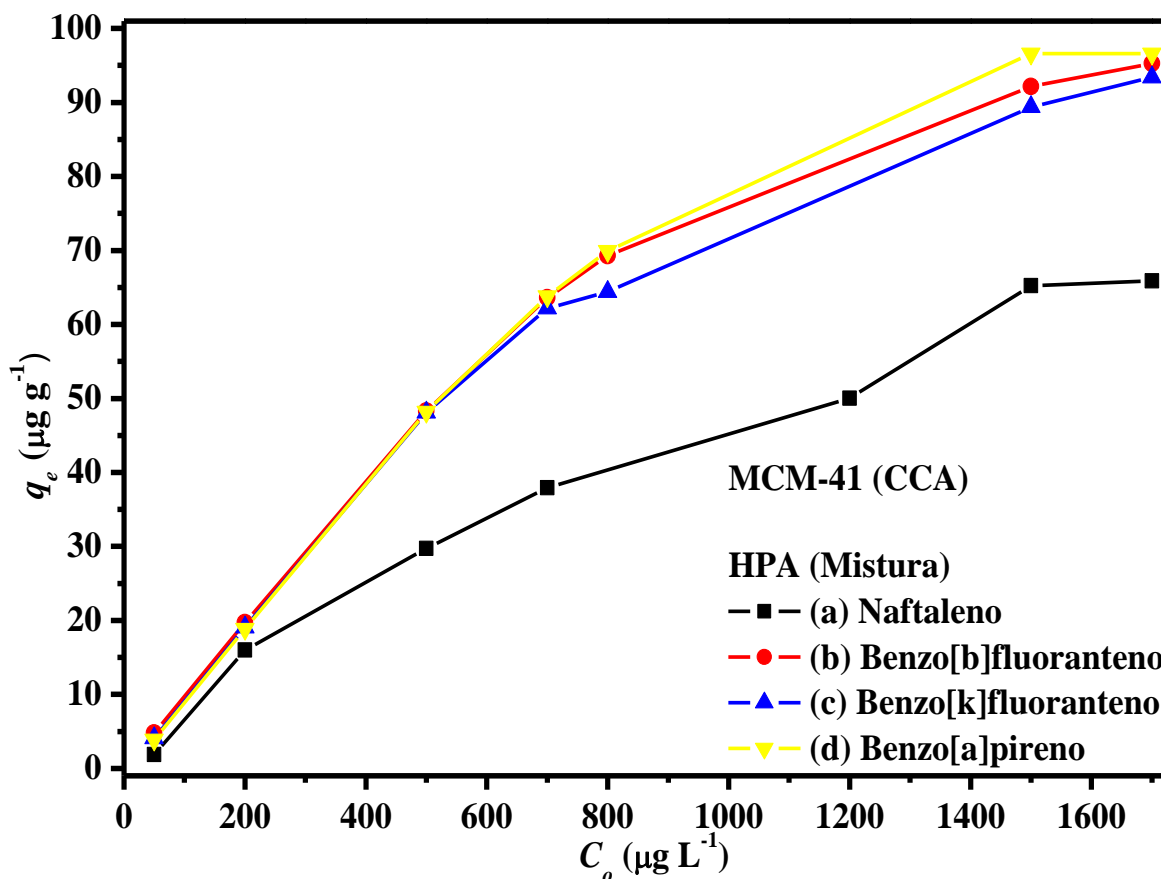


FIGURA 4.63 – Efeito da concentração inicial na adsorção da mistura dos HPA's Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPA's (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

Porém, os valores de q_e encontrados para os materiais adsorventes MCM-41 (TEOS) e MCM-41 (CCA), a partir da concentração de $700 \mu\text{g L}^{-1}$, na adsorção dos HPA's B[b]F, B[k]F e B[a]P seguiram a seguinte ordem decrescente de valores de q_e : B[a]P > B[b]F > B[k]F. Já para o PABA-MCM-41 (CCA) foi observado esse mesmo comportamento nas concentrações acima de $800 \mu\text{g L}^{-1}$, com a seguinte ordem: B[b]F > B[a]P > B[k]F. E finalmente, os valores de q_e encontrados para o MCM-41-NH₂ (CCA) foram próximos para os três HPA's em questão.

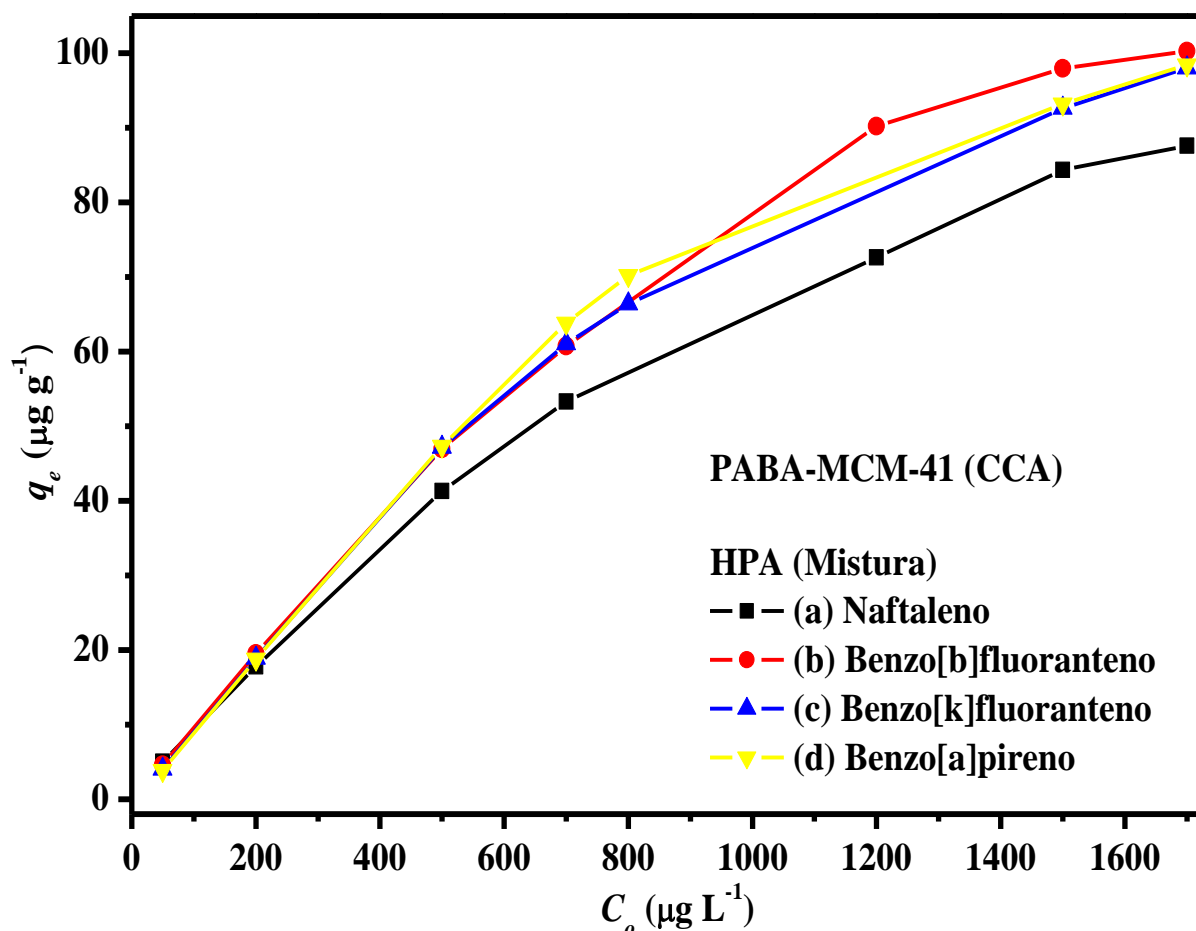


FIGURA 4.64 – Efeito da concentração inicial na adsorção da mistura dos HPA's Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo PABA-MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do PABA-MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPA's (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

Quando confrontamos os resultados de adsorção obtidos a partir das soluções individuais em comparação com a mistura dos HPA's, podemos observar, para todos os materiais adsorventes, e principalmente para os HPA's B[b]F, B[k]F e B[a]P, que os valores de q_e aumentam linearmente com o aumento da concentração individual desses HPA's. Porém, para os ensaios com a mistura dos mesmos, os valores de q_e tendem a atingir um equilíbrio nas concentrações maiores, e isto está relacionado com a saturação dos sítios de adsorção dos materiais mesoporosos adsorventes. No entanto, a eficiência ou capacidade máxima de adsorção dos HPA's para cada material mesoporoso será melhor avaliada a partir da comparação desses resultados experimentais com os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir.

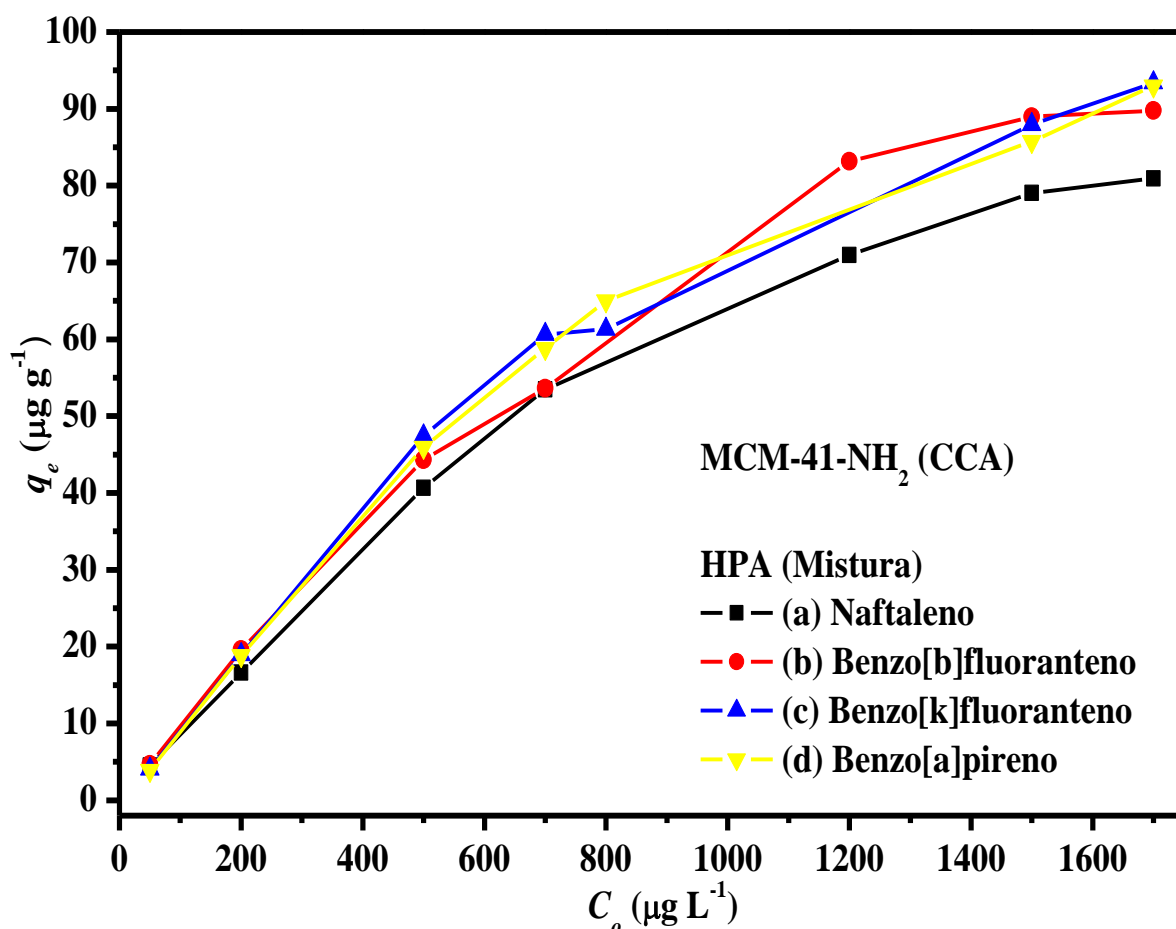


FIGURA 4.65 – Efeito da concentração inicial na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41-NH₂ (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41-NH₂ (CCA), 5 mL de solução dos HPAs (pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

Por fim, é importante mencionar que, mesmo os valores de q_e sendo ligeiramente maiores para os testes em solução individual, os demais testes de adsorção foram realizados a partir da utilização da solução mista dos HPAs, pois se pensarmos em uma aplicação em amostra real, esta seria composta por uma mistura de vários HPAs. Assim, diante deste panorama, e mesmo ocorrendo um aumento da quantidade adsorvida dos HPAs com o aumento da concentração dos mesmos, optou-se em realizar os demais testes de adsorção a partir da utilização da concentração de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, pois seria difícil encontrar concentrações maiores em amostras reais, também, houve a preocupação em reduzir gastos com os padrões dos HPAs.

4.6.3 – Efeito do pH da solução

Mudanças na superfície do material adsorvente, bem como no grau de ionização do adsorbato, podem alterar significativamente a capacidade de adsorção de um material adsorvente frente a um determinado poluente em meio aquoso, visto que estas alterações podem ser realizadas a partir da variação do pH da solução usada nos ensaios de adsorção. No entanto, devido às propriedades químicas dos HPAs, os quais são compostos considerados inertes, ou seja, estes não possuem grupos ionizáveis que possam ser influenciados pelo pH do meio (HU et al., 2014; ZELEDÓN-TORUÑO et al., 2007). Porém, uma variação no pH da solução pode alterar significativamente as cargas superficiais dos materiais mesoporosos adsorventes.

Os resultados obtidos no estudo do efeito do pH na adsorção da mistura dos HPAs pelo material mesoporoso MCM-41 (TEOS) estão mostrados na FIGURA 4.66. Analisando a FIGURA 4.66, é possível observar que a variação do pH entre 5–11 não alterou a capacidade de adsorção do MCM-41 (TEOS) pelos HPAs B[b]F e B[k]F, no entanto, ocorreu uma pequena diminuição dos valores de q_e para estes HPAs no valor de pH 2. Porém, pode-se observar que a diminuição do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ (5,6) para 5 e 3 ocasionou uma diminuição dos valores de q_e para o Naf, e essa diminuição só foi observada no pH 5 para B[a]P. Em adição, ocorreu uma diminuição nos valores de q_e para os HPAs Naf e B[a]P quando o valor do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ foi aumentado para 9 e 11, ao contrário do que foi observado para os HPAs B[b]F e B[k]F.

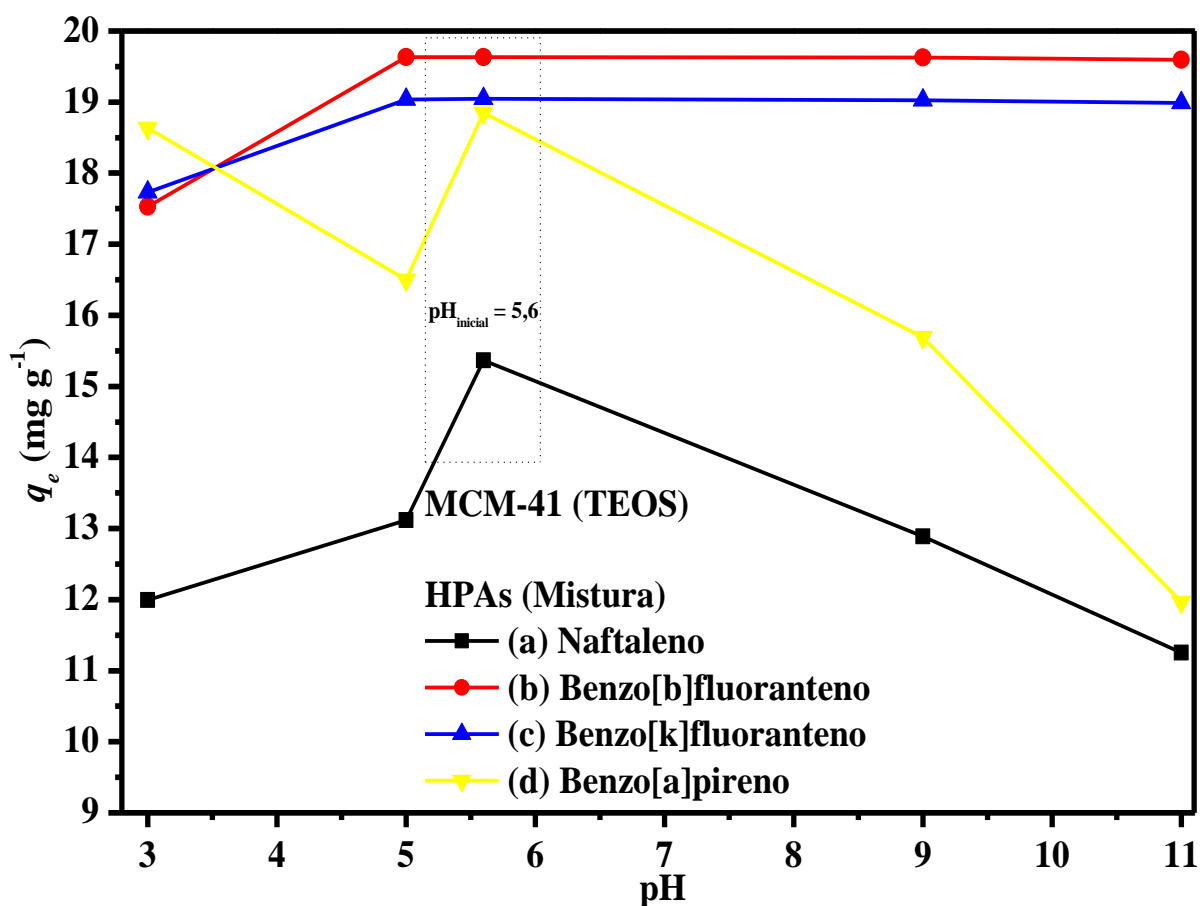


FIGURA 4.66 – Efeito do pH na adsorção da mistura dos HPA's Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (TEOS). Condições: 50 mg do MCM-41 (TEOS), 5 mL de solução dos HPA's (200 $\mu\text{g L}^{-1}$), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

Mesmo não afetando na ionização dos HPA's, a mudança de pH altera as cargas superficiais do MCM-41 (TEOS), ou seja, em valores de pH < 7 existe uma quantidade considerável de íons H^+ , e estes íons acabam protonando os grupos silanóis (Si-OH) do MCM-41 (TEOS) (PUTRA et al., 2009):



Assim, as cargas positivas no MCM-41 (TEOS) ocasionam um aumento da interação eletrostática entre a superfície do adsorvente com as nuvens de elétrons π dos HPA's, conforme foi observado para os valores de pH 5 e 5,6 para os HPA's B[b]F e B[k]F (BALATI et al., 2015; LAMICHHANE et al., 2016). No entanto, para valores de pH muito baixos, há um excesso de íons H^+ , e esses íons podem competir com as moléculas dos HPA's no processo de adsorção nos

sítios ativos do material adsorvente, levando a uma diminuição na quantidade adsorvida. Conforme pode ser observado para o pH 3 para B[b]F e B[k]F, bem como, nos valores de pH 3 e 5 para o Naf e B[a]P.

Por outro lado, em valores de pH > 7 existem uma grande quantidade de íons OH⁻, as quais promovem agora a desprotonação dos grupos silanóis (Si-OH) do MCM-41 (TEOS) (PUTRA et al., 2009):



Assim, esses íons OH⁻ competem e/ou podem interagir com as moléculas dos HPAs na adsorção nos sítios ativos do MCM-41 (TEOS), e isto reflete na diminuição da capacidade adsortiva do adsorvente (BALATI et al., 2015; LAMICHHANE et al., 2016). Logo, este comportamento foi observado nos valores de pH 9 e 11 na adsorção do Naf e do B[a]P, no entanto, isto não fora observado para os HPAs B[b]F e B[k]F.

A FIGURA 4.67 apresenta os resultados obtidos no estudo do efeito do pH na adsorção da mistura dos HPAs pelo material mesoporoso MCM-41 (CCA). Analizando a FIGURA 4.67, na adsorção dos HPAs pelo MCM-41 (CCA), é possível observar que a variação do pH afetou de maneira semelhante ao observado para o MCM-41 (TEOS), resultados assim já eram esperados, pois os dois materiais mesoporosos apresentam características semelhantes, sendo que a principal diferença é a fonte de sílica utilizada para suas sínteses, a saber o MCM-41 (CCA) foi sintetizado a partir das cinzas das cascas de arroz (CCA) como fonte alternativa de sílica amorfa e o MCM-41 (CCA) a partir do tetraetilortosilicato (TEOS) que é uma fonte de sílica comercial. Porém, é importante mencionar que a diminuição dos valores de q_e , para o B[a]P, nos pHs 5 e 9, foi menor, visto que praticamente não teve nenhuma diferença do valor de q_e obtido no pH_{inicial} 5,6.

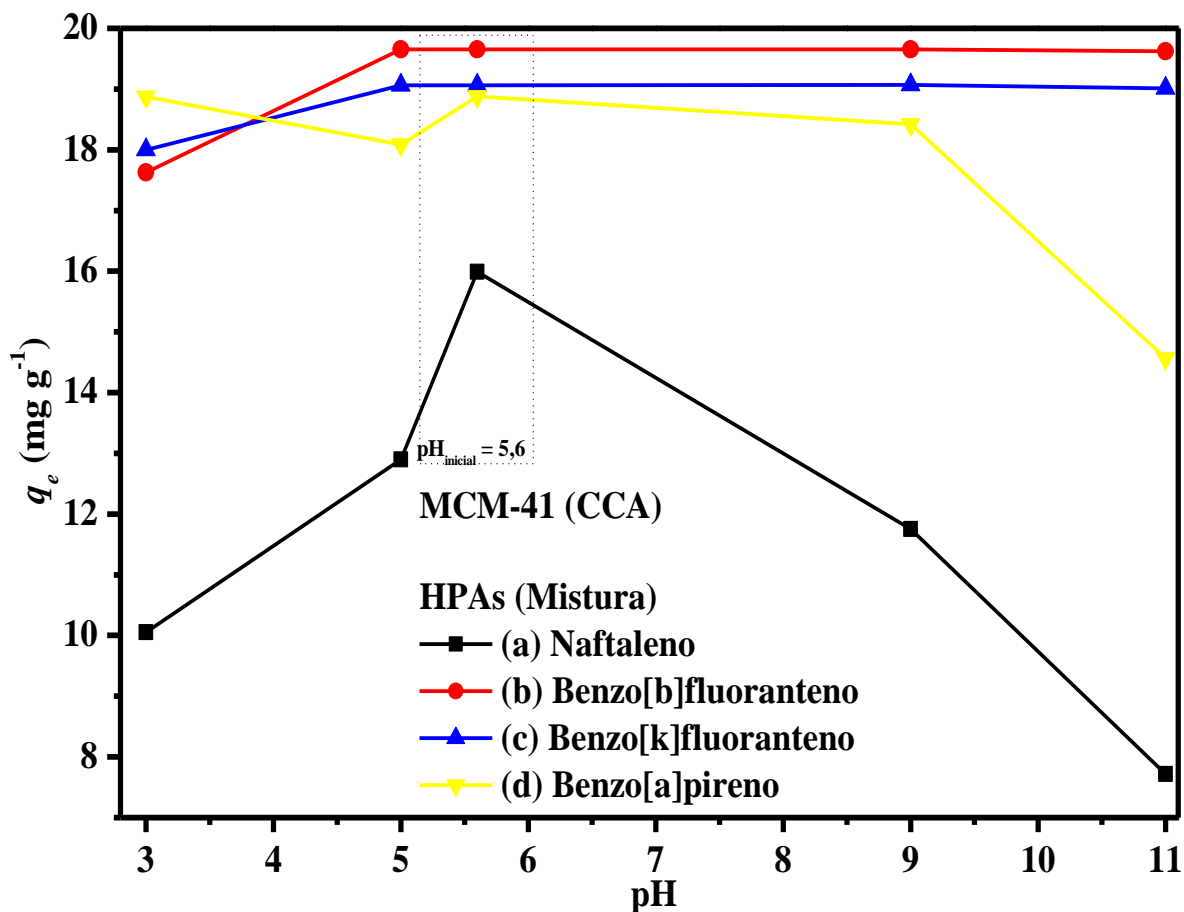


FIGURA 4.67 – Efeito do pH na adsorção da mistura dos HPA's Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPA's ($200 \mu\text{g L}^{-1}$), tempo de contato = 24 h, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação = 150 rpm.

A FIGURA 4.68 apresenta os resultados obtidos no estudo do efeito do pH na adsorção da mistura dos HPA's pelo material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (CCA). A partir da análise da FIGURA 4.68, é possível observar que não houve diferença dos valores de q_e obtidos para o Naf na faixa de pH entre 5,6–11 e nem para o B[a]P na faixa entre 3–9, no entanto, para estes mesmos HPA's, houve uma pequena diminuição dos valores de q_e para os valores de pH 3 e 5 (para Naf) e apenas no pH 11 para o B[a]P. Porém, é importante mencionar que no domínio ácido ($\text{pH} < 7$) ocorre a protonação dos grupos do ácido carboxílico ($-\text{CO}_2\text{H}$) pertencentes ao grupo funcionalizante PABA-Si do PABA-MCM-41 (CCA):



Já no domínio básico ($\text{pH} > 7$) ocorre a desprotonação destes grupos:



Assim, para o B[a]P ($\text{pH} 11$), ocorre uma competição e/ou interação dos íons OH^- com as moléculas dos HPAs na adsorção nos sítios ativos do PABA-MCM-41 (CCA), refletindo na diminuição da capacidade adsortiva do adsorvente. Por outro lado, a diminuição dos valores de q_e , para o Naf ($\text{pH} 3$ e 5), foi provocada pela competição entre os íons H^+ e as moléculas dos HPAs no processo de adsorção, assim, sugerimos que há uma interação eletrostática entre os grupos $-\text{CO}_2\text{H}$ pertencentes à superfície do PABA-MCM-41 (CCA) com as nuvens de elétrons π dos HPAs (BALATI et al., 2015; LAMICHHANE et al., 2016).

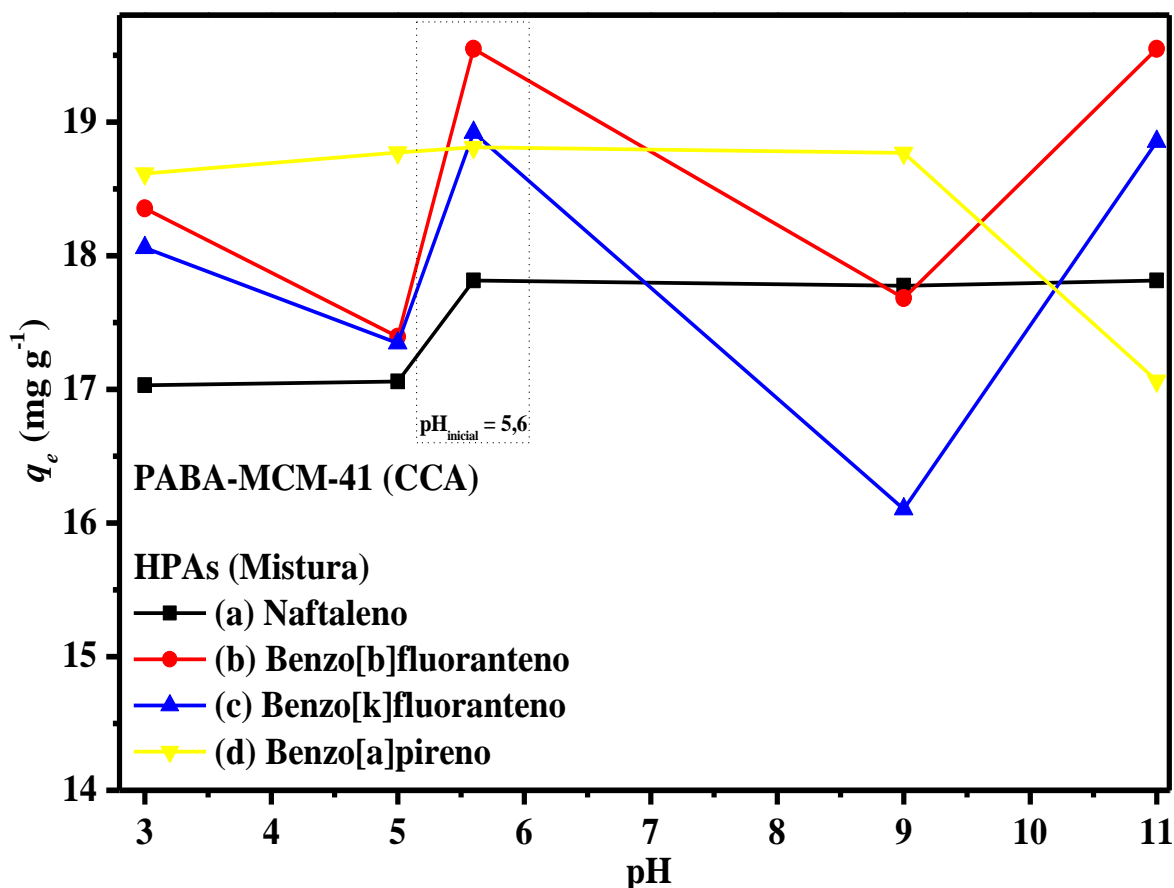


FIGURA 4.68 – Efeito do pH na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo PABA-MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do PABA-MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$), tempo de contato = 24 h, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação = 150 rpm.

Por fim, os HPAs B[b]F e B[k]F apresentaram comportamentos semelhantes frente à variação do pH do meio, ou seja, uma pequena diminuição dos valores de q_e nos pHs 3, 5 e 9, e a essa diminuição pode ser inferida pelos mesmos motivos supracitados.

A FIGURA 4.69 apresenta os resultados obtidos no estudo do efeito do pH na adsorção da mistura dos HPAs pelo material mesoporoso funcionalizado MCM-41-NH₂ (CCA).

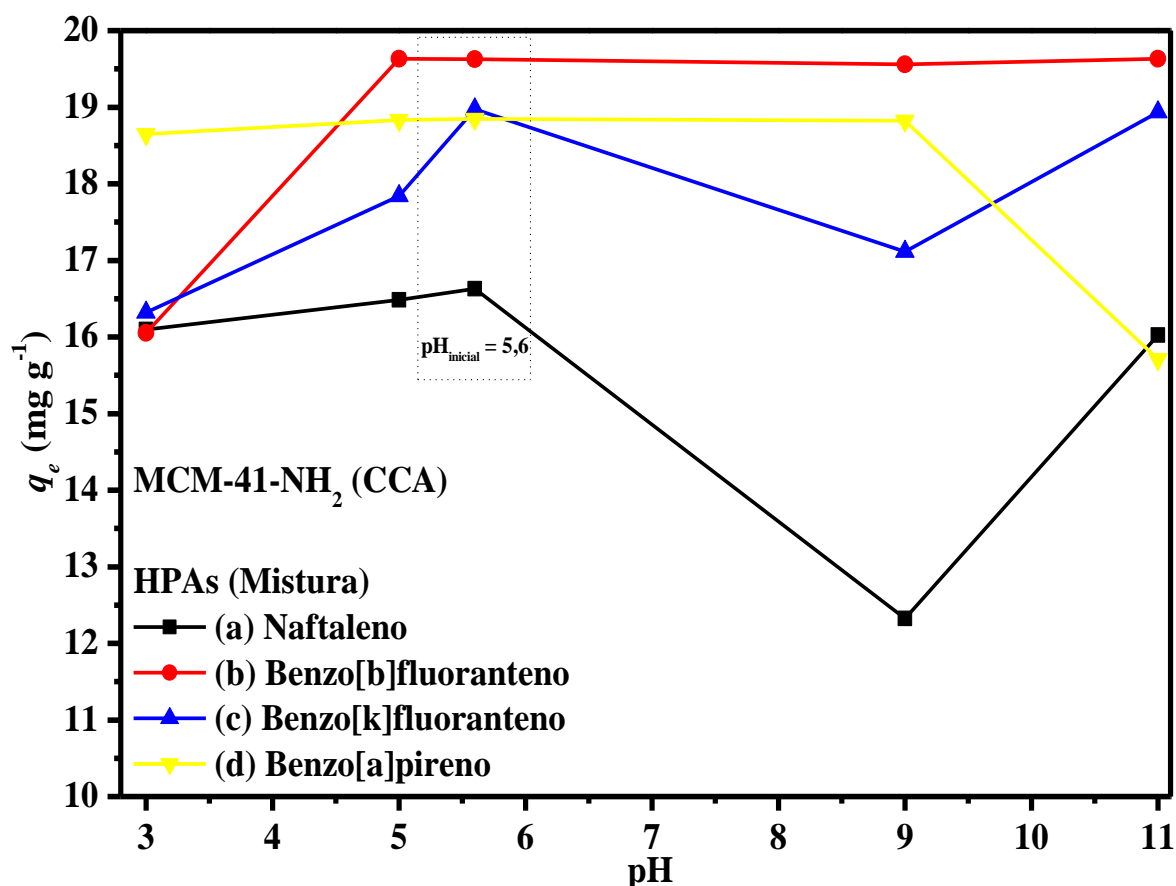


FIGURA 4.69 – Efeito do pH na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41-NH₂ (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41-NH₂ (CCA), 5 mL de solução dos HPAs (200 $\mu\text{g L}^{-1}$), tempo de contato de 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

Fazendo uma análise da FIGURA 4.69, é possível observar que a adsorção dos HPAs Naf e B[a]P pelo MCM-41-NH₂ (CCA), para o domínio ácido (pHs 3, 5 e 5,6), não sofreram variações significativas nos valores de q_e , este comportamento pode ser atribuído à formação do NH₃⁺ nas superfícies do

material mesoporoso MCM-41-NH₂ (CCA), e conseqüentemente, levando a um aumento da interação eletrostática entre os grupos NH₃⁺ com as nuvens de elétrons π dos HPAs (BALATI et al., 2015). No entanto, esse mesmo comportamento não foi observado para o B[b]F (pH 3) e para o B[k]F (pHs 3 e 5), devido ao excesso dos íons H⁺. Já no domínio básico, pode-se observar que não houve diferença entre os valores de q_e obtidos, porém, ocorreu uma pequena diminuição do q_e para os HPAs Naf e B[k]F para o pH 9, e para o B[a]P no pH 11, isto, pelos mesmos motivos já discutidos para os demais materiais adsorventes, ou seja, o excesso dos íons OH⁻.

A partir dos resultados obtidos frente ao estudo do efeito do pH na capacidade remediadora dos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS), MCM-41 (CCA), PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA) pelos HPAs Naf, B[b]F, B[k]F e B[a]P, é possível afirmar que mesmo que a variação do pH não interfira nas propriedades químicas dos HPAs, esta variação pode interferir no comportamento destes no processo de adsorção, e isto se deve, principalmente, pelas alterações das cargas superficiais ocorridas nos materiais adsorventes. Assim, de acordo com os resultados obtidos, foi possível observar, não de uma forma geral, que o comportamento dos HPAs frente aos materiais adsorventes foi alterado, o que provocou uma diminuição dos valores de q_e em valores de pH diferentes do inicial (5,6). Por fim, como os valores de q_e obtidos, para os ensaios que sofreram alterações, estiveram sempre abaixo ou próximos do valor de q_e obtido no pH_{inicial} de todos os materiais adsorventes, decidimos por escolher o pH_{inicial} da solução dos HPAs para a condução dos demais ensaios de adsorção, assim como este valor de pH é o mais provável de ser encontrado em amostras reais de águas residuais (BALATI et al., 2015; ZELEDÓN-TORUÑO et al., 2007).

4.6.4 – Efeito da quantidade do adsorvente

A quantidade dos materiais mesoporosos é um importante parâmetro que pode influenciar na capacidade de adsorção desses materiais adsorventes na remoção dos HPAs. Assim, os resultados obtidos do efeito da quantidade do MCM-41 (TEOS) na adsorção da mistura dos HPAs Naf, B[b]F, B[k]F e B[a]P estão apresentados na FIGURA 4.70.

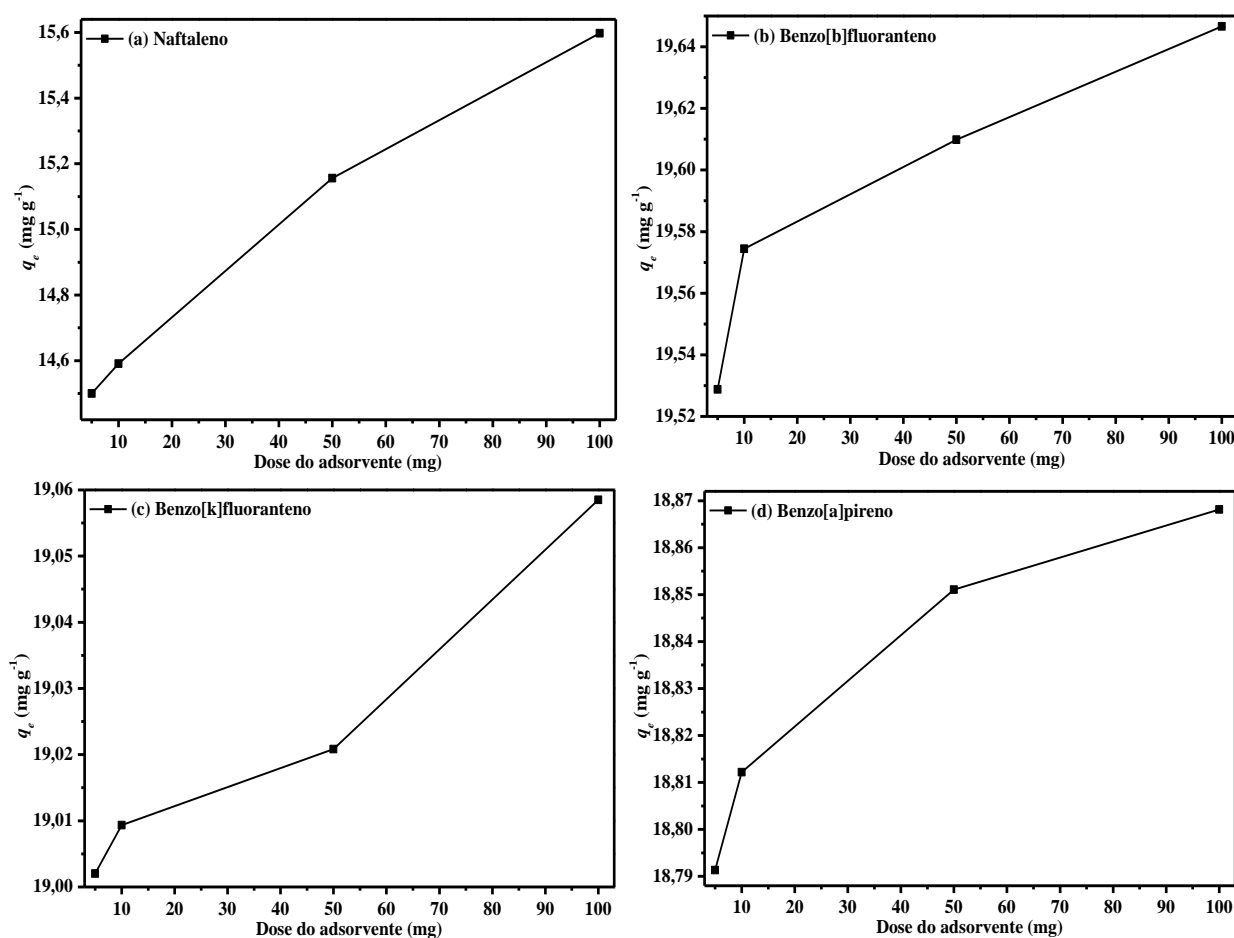


FIGURA 4.70 – Efeito da quantidade do MCM-41 (TEOS) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

A partir da análise da FIGURA 4.70, podemos observar que houve um aumento da quantidade adsorvida (q_e) dos HPAs com o aumento da massa do MCM-41 (TEOS), no entanto, o aumento dos valores de q_e para os HPAs B[b]F, B[k]F e B[a]P foi praticamente insignificante, sendo que este pequeno aumento pode ser

atribuído ao aumento da disponibilidade de sítios ativos provenientes do material adsorvente para adsorção (SANTOS et al., 2013).

Já as FIGURAS 4.71, 4.72 e 4.73 apresentam os resultados obtidos do aumento da quantidade do MCM-41 (CCA), PABA-MCM-41 (CCA) e do MCM-41-NH₂ (CCA), respectivamente, na adsorção da mistura dos HPAs, assim, podemos observar que esses materiais apresentaram os mesmos comportamentos vistos para MCM-41 (TEOS), ou seja, houve um aumento dos valores de q_e com o aumento da massa dos materiais adsorventes na adsorção de todos os HPAs, porém, esse aumento foi mais significativo na adsorção do Naf.

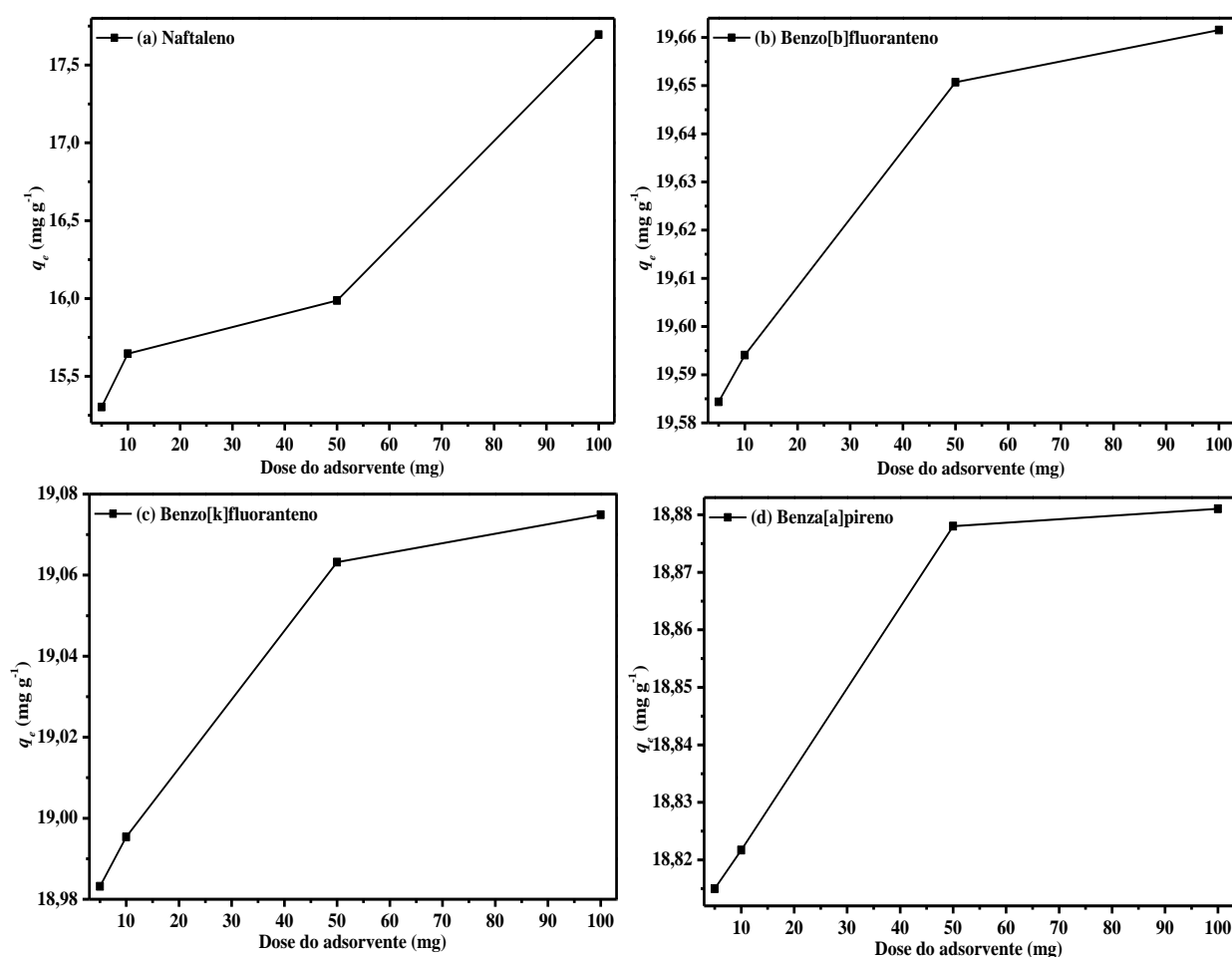


FIGURA 4.71 – Efeito da quantidade do MCM-41 (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

Por fim, a partir desses resultados obtidos, utilizamos a quantidade de 50 mg de cada material mesoporoso na realização dos demais ensaios de adsorção, isto, devido ao fato de que os outros valores de quantidade testados não terem apresentados valores de q_e tão distantes do escolhido.

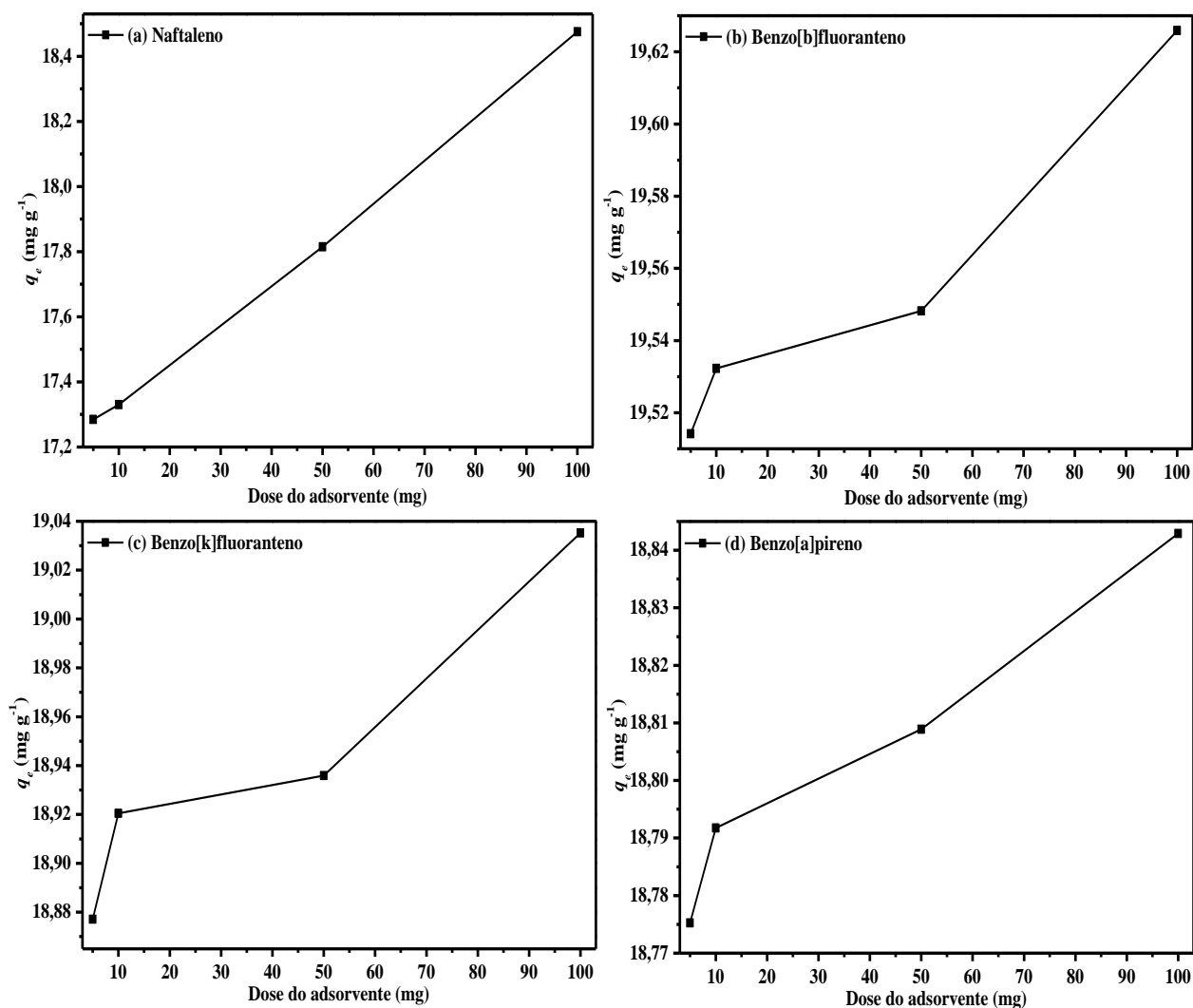


FIGURA 4.72 – Efeito da quantidade do PABA–MCM–41 (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

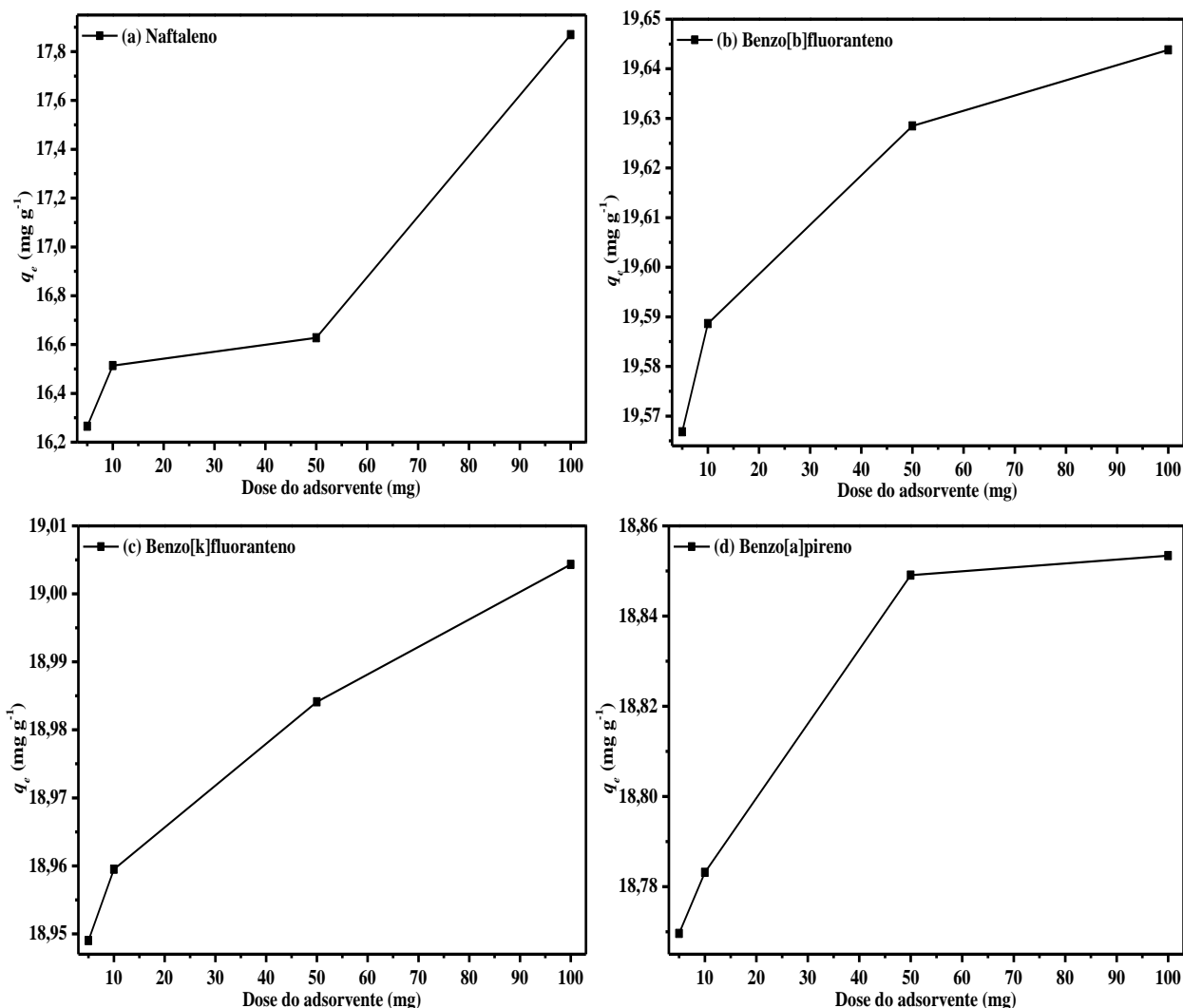


FIGURA 4.73 – Efeito da quantidade do MCM-41-NH₂ (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

4.6.5 – Efeito do tempo de contato

Os resultados do efeito do tempo de contato na adsorção da mistura dos HPAs Naf, B[b]F, B[k]F e B[a]P pelo material mesoporoso MCM-41 (TEOS) estão apresentados na FIGURA 4.74. Analisando a FIGURA 4.74 é possível observar um aumento da quantidade adsorvida com o passar do tempo, bem como, que o processo cinético é regido por dois estágios de adsorção, em que no primeiro há uma rápida adsorção nos 60 min iniciais, e no segundo estágio, mais lento, o processo de adsorção alcança o equilíbrio no período

remanescente. Esses resultados indicam que há uma rápida atração, imediatamente após a exposição, entre as nuvens de elétrons π dos anéis aromáticos dos HPAs com os grupos silanóis na superfície do MCM-41 (TEOS) (COSTA et al., 2017). Assim, o tempo de equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 200 min para o Naf, 120 min para o B[k]F e em 60 min para o B[b]F e B[a]P.

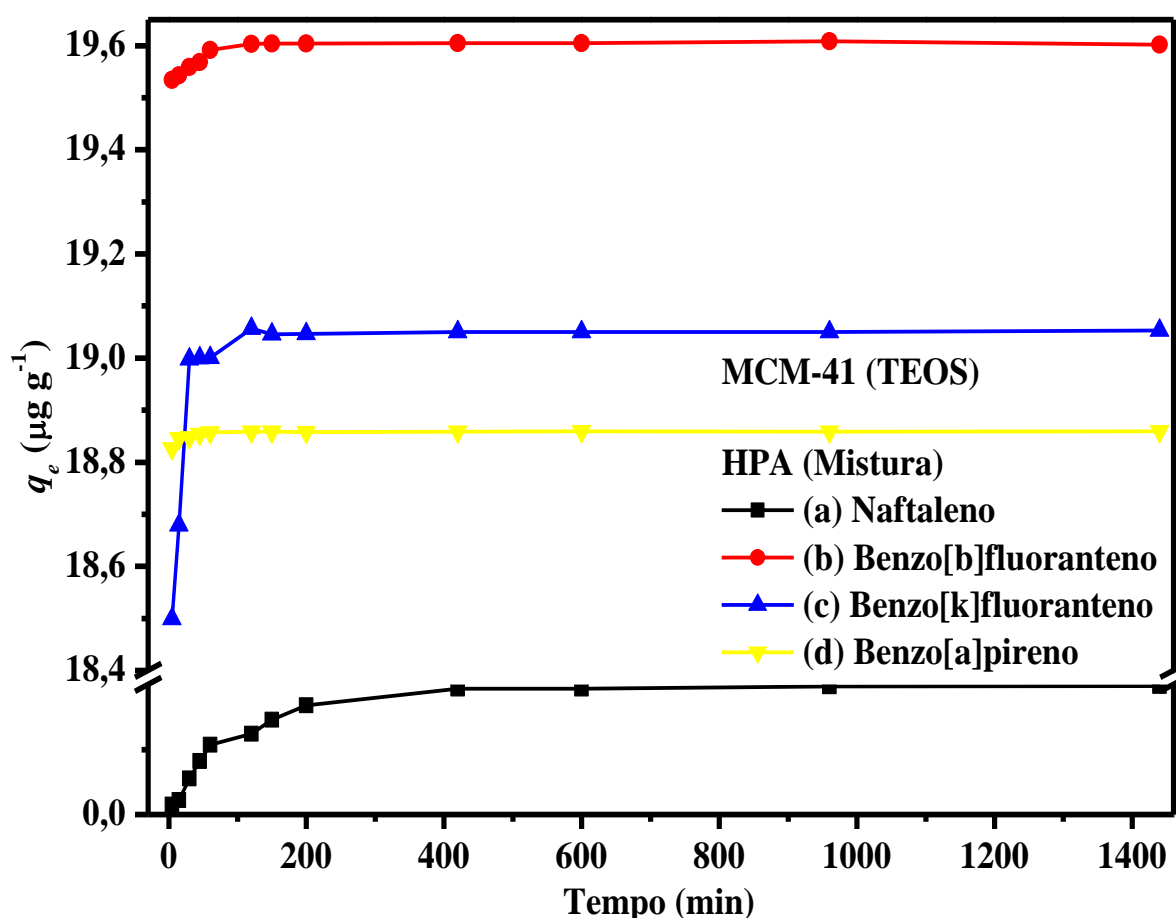


FIGURA 4.74 – Efeito do tempo de contato na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (TEOS). Condições: 50 mg do MCM-41 (TEOS), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

Assim, os valores da quantidade adsorvida (q_e) encontrada no equilíbrio cinético para a mistura dos HPAs Naf, B[b]F, B[k]F e B[a]P foram, respectivamente, 13,54; 19,61; 19,06 e 18,86 $\mu\text{g g}^{-1}$, cujos os valores de q_e em ordem crescente são: Naf < B[a]P < B[k]F < B[b]F, sendo que os seus

respectivos valores de percentagem de remoção são 67,71; 94,30; 95,30 e 98,04%.

A FIGURA 4.75 mostra os resultados obtidos do efeito do tempo de contato na adsorção da mistura dos HPAs pelo MCM-41 (CCA).

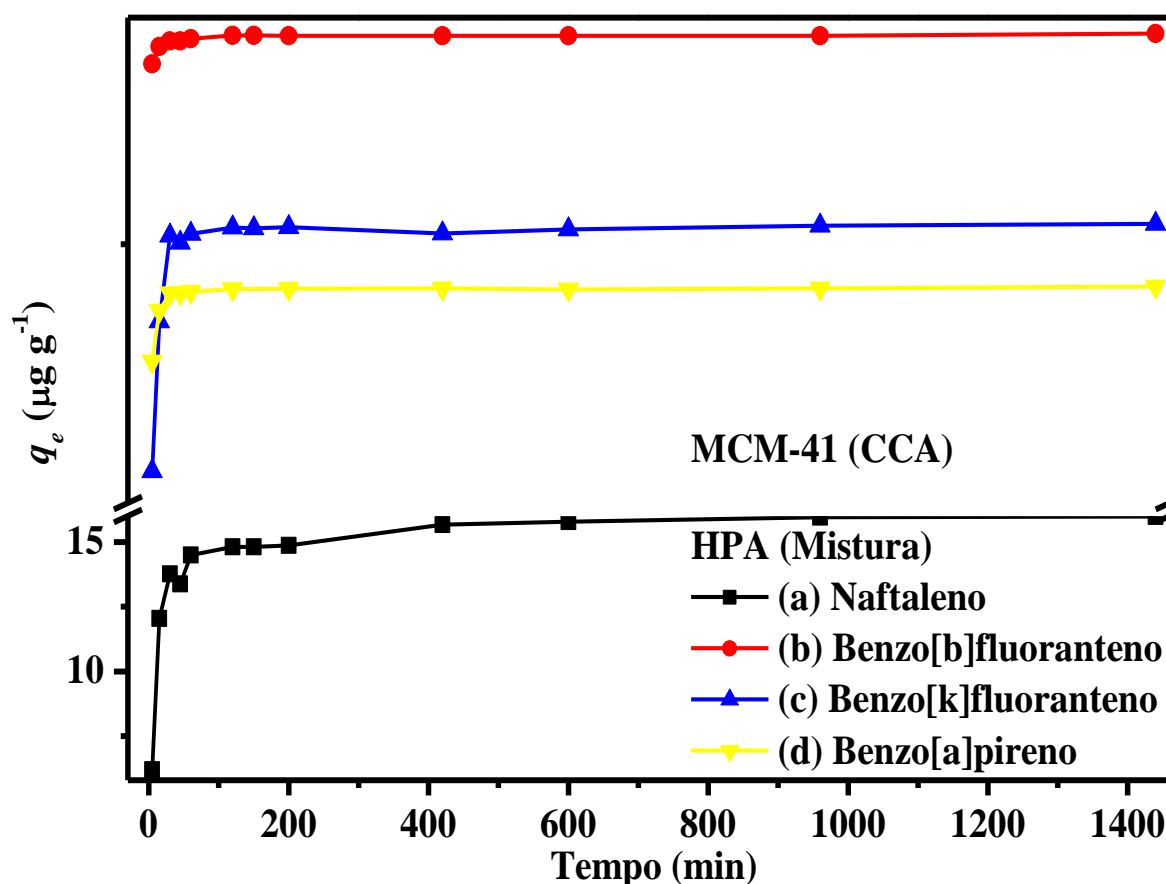


FIGURA 4.75 – Efeito do tempo de contato na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

A partir de sua análise, é possível observar que a adsorção dos HPAs realizada pelo MCM-41 (CCA) apresentou um comportamento semelhante ao observado para MCM-41 (TEOS), ou seja, a cinética de adsorção também aconteceu em dois estágios, e o primeiro estágio também aconteceu nos primeiros 60 min. No entanto, o equilíbrio de adsorção foi alcançado em um tempo menor, o qual foi em aproximadamente 120 min para o Naf e em 60 min para o B[b]F, B[k]F e B[a]P. Já os valores de q_e , para o MCM-41 (CCA), foram maiores para os

HPAs Naf e para o B[b]F em comparação ao MCM-41 (TEOS), no entanto, os valores encontrados para o B[k]F e B[a]P estiveram bem próximos. Logo, os valores de q_e encontrados no equilíbrio para a mistura dos HPAs Naf, B[b]F, B[k]F e B[a]P foram, respectivamente, 15,99; 19,65; 19,06 e 18,87 $\mu\text{g g}^{-1}$, cuja a sequência da ordem crescente dos valores de q_e foi a mesma observada para o MCM-41 (TEOS), ou seja, $\text{Naf} < \text{B[a]P} < \text{B[k]F} < \text{B[b]F}$ e seus respectivos valores de percentagem de remoção são 79,94; 94,34; 95,32 e 98,25%.

A FIGURA 4.76 apresenta os resultados obtidos do efeito do tempo de contato na adsorção da mistura dos HPAs pelo PABA-MCM-41 (CCA). A partir da análise da FIGURA 4.76, é possível observar que o valor de q_e encontrado para o Naf (17,83 $\mu\text{g g}^{-1}$) foi maior do que os valores encontrados para o MCM-41 (TEOS) e MCM-41 (CCA), sendo que o primeiro estágio de adsorção ocorreu nos primeiros 60 min de adsorção e o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 120 min. Já os valores de q_e encontrados para o B[b]F, B[k]F e B[a]P foram, respectivamente, 19,56; 18,91 e 18,77 $\mu\text{g g}^{-1}$ e o tempo de equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 60, 150 e 200 min para os três HPAs. Logo, a sequência crescente dos valores de q_e foi a mesma observada para os materiais adsorventes MCM-41 (TEOS) e MCM-41 (CCA), assim, os valores da percentagem de remoção para o Naf, B[b]F, B[k]F e B[a]P foram, respectivamente, 89,08; 97,80; 94,54 e 93,85%.

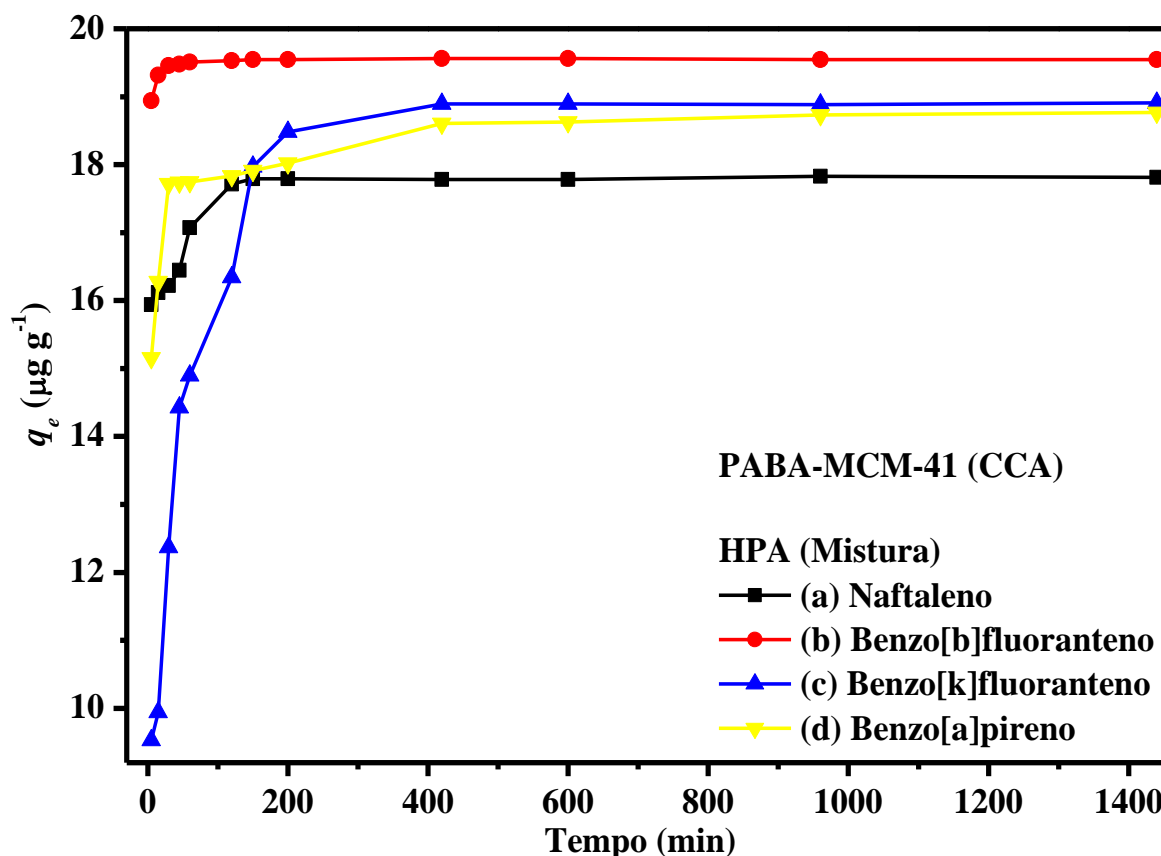


FIGURA 4.76 – Efeito do tempo de contato na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo PABA-MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do PABA-MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

Os resultados obtidos do efeito do tempo de contato na adsorção da mistura dos HPAs pelo MCM-41-NH₂ (CCA) estão apresentados na FIGURA 4.77. Logo, os valores de q_e encontrados no equilíbrio para o Naf, B[b]F, B[k]F e B[a]P foram, respectivamente, 16,24; 19,63; 18,97 e 18,85 $\mu\text{g g}^{-1}$, é possível observar que o valor encontrado de q_e , para o Naf, foi maior do que os valores encontrados para MCM-41 (TEOS) e para o MCM-41 (CCA), porém, foi menor do que o encontrado para o PABA-MCM-41 (CCA). Em contra partida, os valores de q_e encontrados para o B[b]F, B[k]F e B[a]P foram ligeiramente maiores do que os encontrados para o PABA-MCM-41 (CCA), sendo que o tempo de equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 200 min para todos os

HPAs, assim os valores de percentagem de remoção seguiram a seguinte ordem crescente: Naf < B[a]P < B[k]F < B[b]F (81,20; 94,25; 94,87 e 98,14%).

De uma maneira geral, a partir dos resultados encontrados, é possível observar que os valores de q_e obtidos na adsorção da mistura dos HPAs por todos os materiais mesoporosos testados obedeceram a mesma ordem crescente, a qual foi Naf < B[a]P < B[k]F < B[b]F. E esse comportamento se deve ao fato de que se espera que a quantidade adsorvida dos HPAs aumente com o aumento da massa molecular e do número de anéis aromáticos dos mesmos, conforme mostram alguns trabalhos (COSTA et al., 2012; LIU et al., 2011), assim, pode-se observar, para todos os materiais adsorventes testados, que os valores de q_e para o Naf foram sempre menores do que os valores encontrados para os demais HPAs, visto que o Naf apresenta uma menor massa molecular e tem menos anéis aromáticos (TABELA 1.3). Já para os HPAs B[b]F, B[k]F e B[a]P, os quais são isômeros estruturais, esse mecanismo de adsorção pode ser explicado pelo efeito hidrofóbico dos mesmos em solução, pois uma molécula hidrofóbica é cercada pelas as moléculas de água, as quais formam uma gaiola, e essa gaiola promove a formação de interações hidrofóbicas mais fortes, as quais tendem a estabilizar as moléculas dos HPAs menos solúveis na solução (COSTA et al., 2017). Assim, as moléculas dos HPAs mais solúveis em água são mais fáceis de interagir com os grupos dos materiais mesoporosos, sendo que as solubilidades em água do B[a]P, B[b]F e B[k]F são 0,0038; 0,0015 e 0,0008 mg L⁻¹, respectivamente, e como o B[k]F é, entre esses três HPAs, o menos solúvel em água, era esperado que o B[k]F apresentasse menores valores de q_e do que o B[b]F, o que de fato foi observado para todos os materiais mesoporosos testados. Em contra partida, esperava-se que o B[a]P apresentasse maiores valores de q_e , e isso não foi observado, mas é importante salientar que os valores de q_e obtidos para esses três HPAs não apresentaram diferenças significativas entre eles.

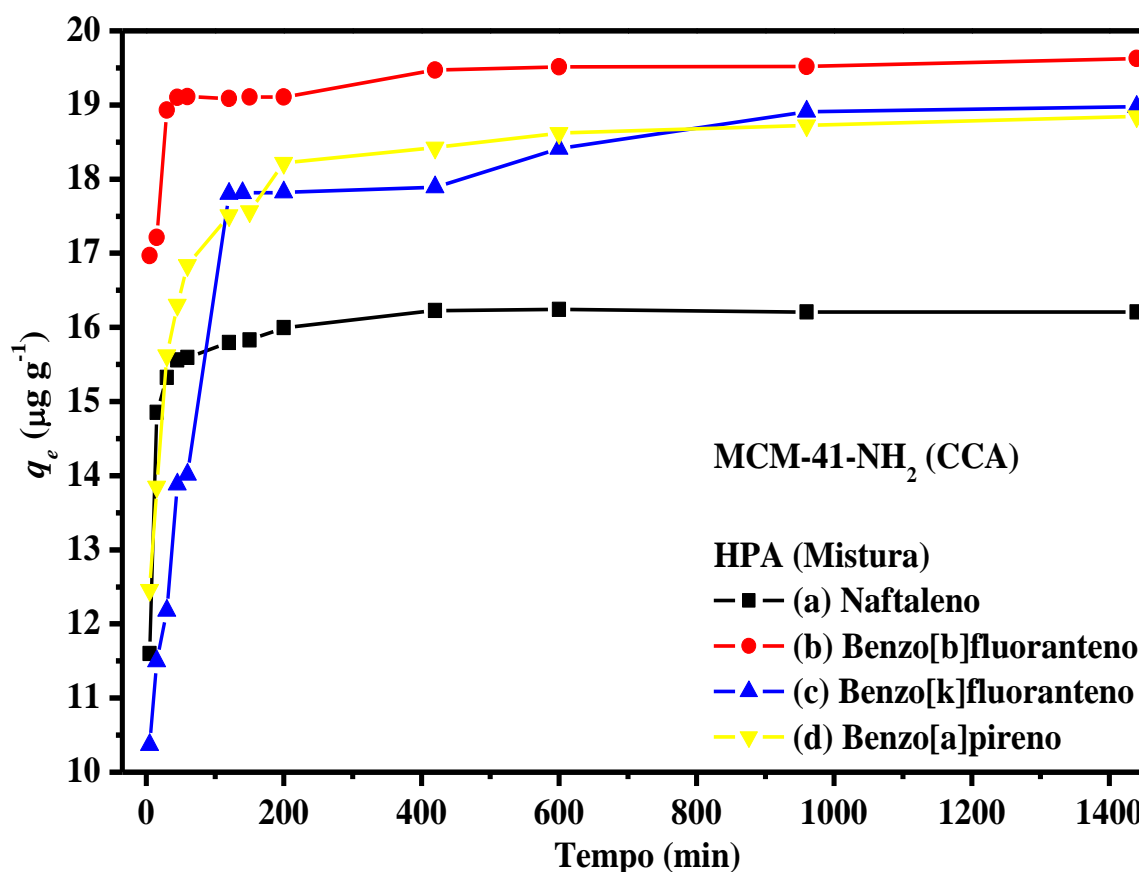


FIGURA 4.77 – Efeito do tempo de contato na adsorção da mistura dos HPA's Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41-NH₂ (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41-NH₂ (CCA), 5 mL de solução dos HPA's (200 $\mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h, T = 25 °C e agitação = 150 rpm.

No entanto, se correlacionarmos as ideias acima, com os valores do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), o qual está correlacionado com o grau de afinidade lipofílica de um composto, podemos prever que quanto maior for o valor do $\log K_{ow}$, mais hidrofóbico será o composto, ou seja, este será menos solúvel em água. Logo, como os valores do $\log K_{ow}$ para os HPA's B[a]P, B[k]F e B[b]F são, respectivamente, 6,04; 6,00 e 5,80 (LATIMER e ZHENG, 2003; DE MAAGD et al., 1998; NAM et al., 2001; RIBEIRO e FERREIRA, 2003), podemos agora interligar esses valores de $\log K_{ow}$ com a sequência dos valores de q_e obtidas. Por fim, se comparamos os resultados encontrados para os materiais mesoporosos funcionalizados PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA) com os do MCM-41 (CCA) puro, é possível

observar, na adsorção do Naf, que o PABA-MCM-41 (CCA) e o MCM-41-NH₂ (CCA) foram mais eficientes do que MCM-41 (CCA) puro, no entanto, para os demais HPAs, os materiais mesoporosos funcionalizados foram mesmos eficientes do que o puro.

Alguns trabalhos encontrados na literatura apresentam a eficiência de adsorção de alguns materiais adsorventes, LIU et al. (2011) obtiveram uma porcentagem de remoção do Naf de 28,90% utilizando partículas inorgânicas de lama ativada, já VIDAL et al., (2011) obtiveram uma eficiência de 70,00% utilizando uma organossílica mesoporosa como adsorvente. GONG et al. (2007) usaram carbono ativado para remoção dos HPAs B[k]F, B[b]F e B[a]P, encontrando valores de remoção de 80,00; 84,00 e 85,00%, respectivamente. ZELEDÓN-TORUÑO et al. (2007) obtiveram uma eficiência de remoção de 83,00% na remoção de B[a]P e B[k]F utilizando um carvão imaturo (leonardite) como adsorvente, já COSTA et al. (2012) reportaram valores de porcentagem de remoção de 75,60 e 71,60% para o Naf; 47,60 e 43,90% para o B[k]F; 62,90 e 69,5% para o B[b]F e de 43,80 e 37,20% para o B[a]P, utilizando os materiais zeolíticos HZSM-5 e HUSY como adsorventes, respectivamente.

Em nossos trabalhos anteriores, obtivemos 96,20% de remoção individual do B[a]P utilizando o material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 (COSTA et al., 2014), e valores de q_e de 12,49 e 18,06 $\mu\text{g g}^{-1}$ e de 22,51 e 26,58 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, na remoção individual dos HPAs B[k]F e B[b]F com os respectivos materiais mesoporosos MCM-41 e PABA-MCM-41 (Costa et al., 2015). Já na remoção da mistura dos HPAs B[k]F, B[b]F e B[a]P pelo material mesoporoso Si-MCM-41, obtivemos uma eficiência de remoção de 90,40; 90,84 e 92,98%, respectivamente, (COSTA et al., 2017).

4.6.6 – Efeito da temperatura de adsorção

A mobilidade e a energia cinética dos HPAs na solução aumentam com a elevação da temperatura de adsorção (HO e MCKAY, 1999; ROBINSON et al., 2002), assim, a temperatura é um dos fatores que podem influenciar nos processos adsorptivos, uma vez que pode afetar a taxa de adsorção (ALMEIDA et al., 2009; COTTET et al., 2014). Experimentos de adsorção realizados em três ou mais temperaturas diferentes são usados para os cálculos de suas correspondentes constantes cinéticas, e estas são utilizadas para calcular a energia de ativação do processo a partir do uso da equação de Arrhenius (COSTA et al., 2014 e 2015):

$$\ln k_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 11})$$

em que k_{ads} é a constante de velocidade de adsorção de 1ª ou 2ª ordem, A ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é o fator de frequência de Arrhenius, E_a (kJ mol^{-1}) é a energia de ativação do processo de adsorção, R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T (K) é a temperatura absoluta. Assim, a energia de ativação (E_a) e o fator de frequência de Arrhenius (A) podem ser obtidos a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, de um gráfico de $\ln k_{ads}$ em função de $1/T$.

O efeito da temperatura de adsorção da mistura dos HPAs pelo MCM-41 (TEOS) está apresentado na FIGURA 4.78. A partir da análise da FIGURA 4.78, é possível observar, para todos os HPAs, que houve um aumento da taxa inicial de adsorção com o aumento da temperatura entre 25–55°C. Assim, para o Naf, é possível observar um aumento do valor de q_e com a elevação da temperatura de 25 para 40°C, no entanto, na variação de 40 para 55 °C praticamente não ocorreu variação do valor de q_e , porém, o tempo de equilíbrio cinético foi menor, sendo que os valores de q_e encontrados no equilíbrio para as temperaturas de 25, 40 e 55 °C foram, respectivamente, 13,54;

15,16 e 15,24 $\mu\text{g g}^{-1}$. Já para o B[b]F e B[a]P, é possível observar que não ocorreu aumento significativo com a variação da temperatura entre 25–55°C, sendo que os valores de q_e obtidos no equilíbrio para o B[b]F e B[a]P, respectivamente, nas três temperaturas foram 19,61; 19,64 e 19,65 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 18,86; 18,87 e 18,87 $\mu\text{g g}^{-1}$. Finalmente, para o B[k]F, podemos constatar que não houve alteração dos valores de q_e obtidos na variação da temperatura entre 25–55°C, porém, o tempo de equilíbrio, para as temperaturas de 45 e 55°C, foi alcançado em aproximadamente 30 min.

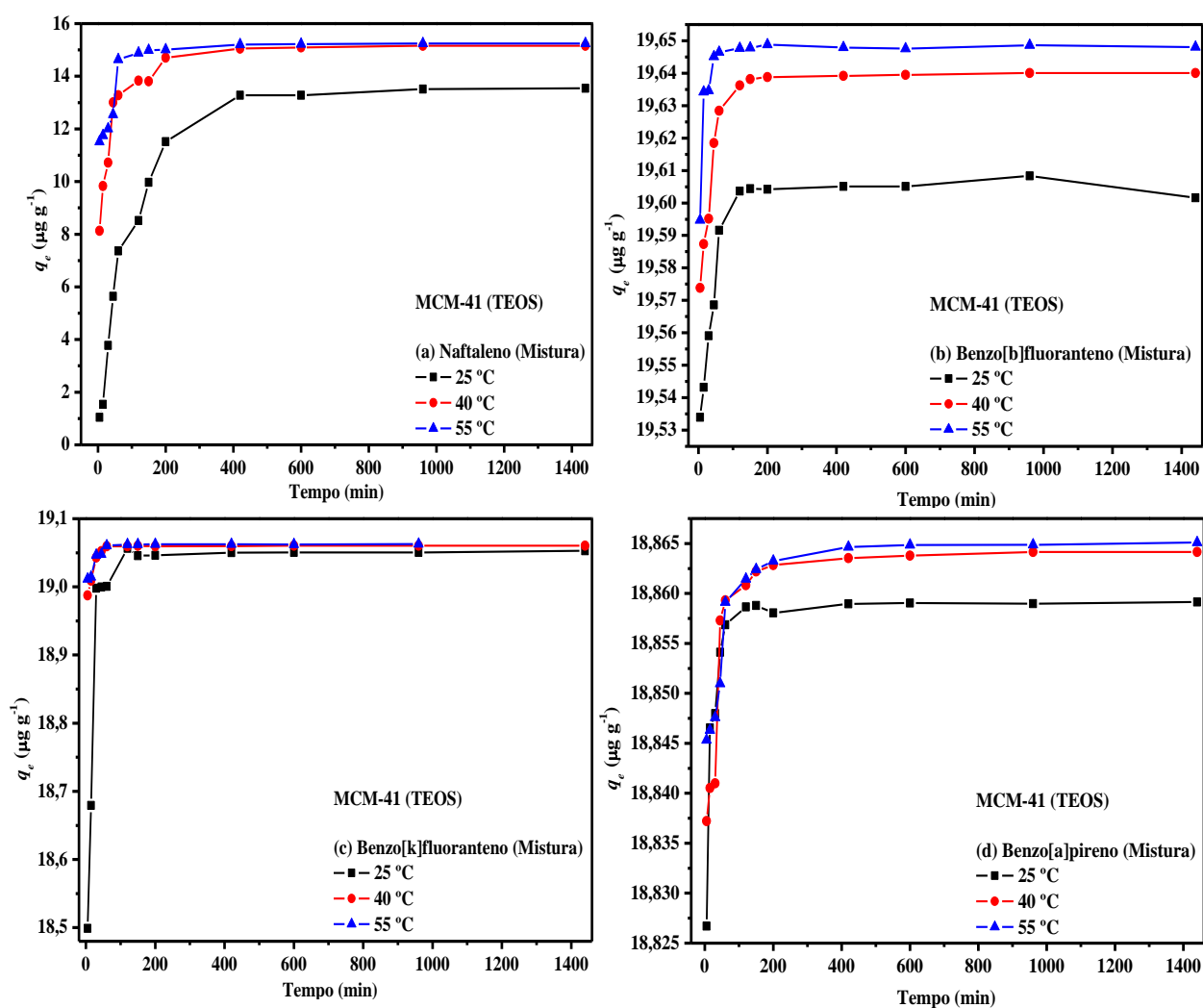


FIGURA 4.78 – Efeito da temperatura na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (TEOS). Condições: 50 mg do MCM-41 (TEOS), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm.

A FIGURA 4.79 apresenta os resultados obtidos do efeito da temperatura de adsorção da mistura dos HPAs pelo material mesoporoso MCM-41 (CCA), assim como visto para o MCM-41 (TEOS), podemos observar para o MCM-41 (CCA) que houve um aumento da taxa inicial de adsorção com a variação da temperatura entre 25–55°C e este comportamento foi visto para todos os HPAs testados. Analisando a FIGURA 4.79a, é possível observar um aumento da quantidade adsorvida (q_e) com o aumento da temperatura de adsorção, porém, os tempos de equilíbrio de adsorção foram os mesmos para as três temperaturas estudadas. Logo, os valores de q_e encontrados para as temperaturas de 25, 40 e 55°C foram, respectivamente, 15,99; 16,12 e 17,12 $\mu\text{g g}^{-1}$. Já os valores encontrados para o B[b]F (FIGURA 4.79b) e B[k]F (FIGURA 4.79c), observado que não houve variação do valor de q_e para o aumento da temperatura de 25 para 40°C, porém, houve um pequeno aumento de q_e com a elevação da temperatura para 55°C, isto para o B[b]F, em contrapartida, para o B[k]F, a elevação da temperatura de 25 para 40°C foi acompanhada de um pequeno aumento do valor de q_e , porém, o mesmo não foi visto para a temperatura de 55°C. Porém, o tempo de equilíbrio para as temperaturas de 40 e 55°C foi ligeiramente menor para o B[k]F.

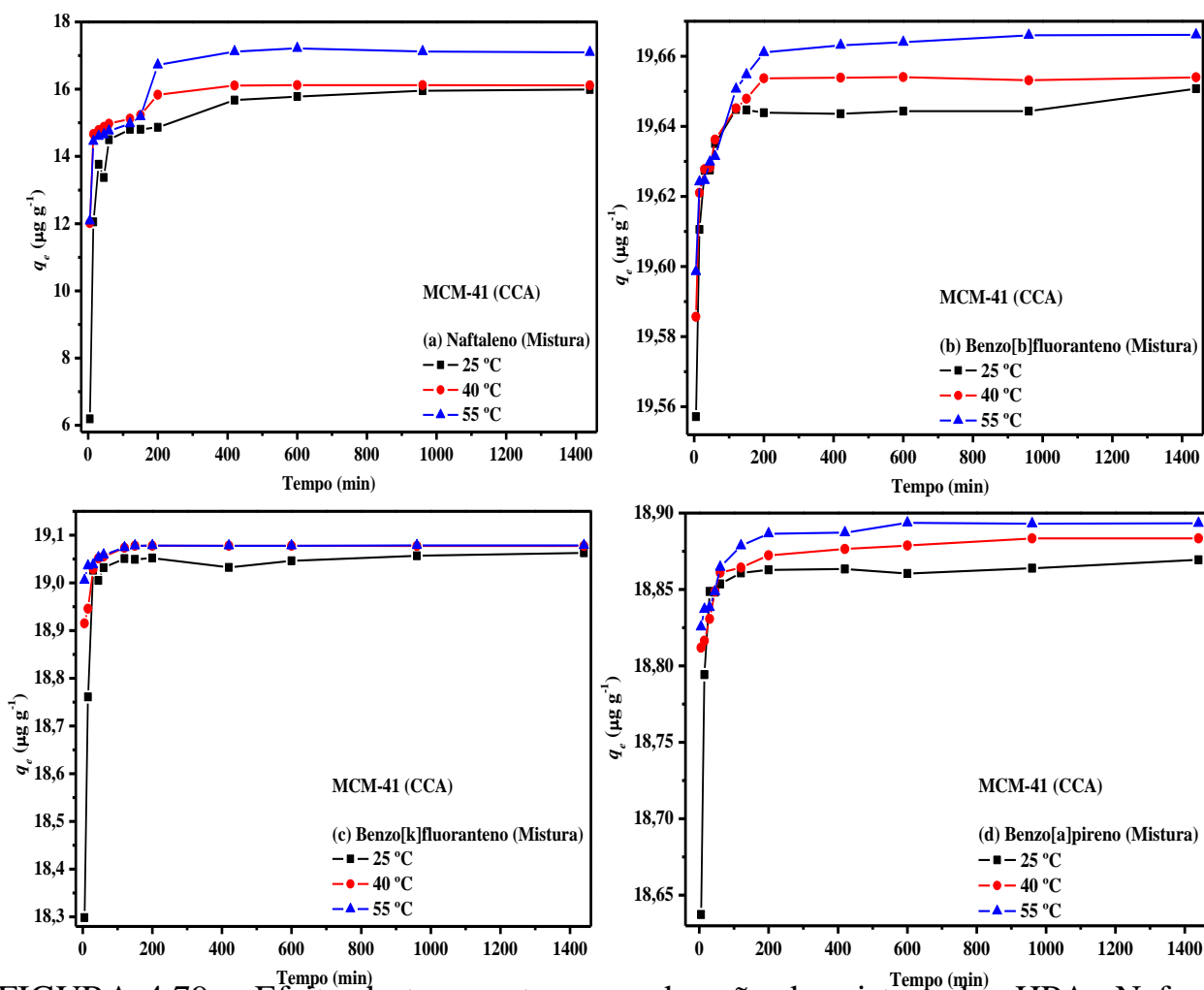


FIGURA 4.79 – Efeito da temperatura na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41 (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm.

Já para o B[a]P, FIGURA 4.79d, é possível observar que o aumento da temperatura não alterou o tempo de equilíbrio de adsorção, porém, ocasionou um pequeno aumento dos valores de q_e que com a elevação da temperatura para 40 e 55°C, assim, os valores encontrados de q_e foram 18,87; 18,88 e 18,89 $\mu\text{g g}^{-1}$ para as temperaturas de 25, 40 e 55°C.

Os resultados obtidos para a elevação da temperatura de 25 até 55°C na adsorção dos HPAs pelo PABA-MCM-41 (CCA) estão apresentados na FIGURA 4.80.

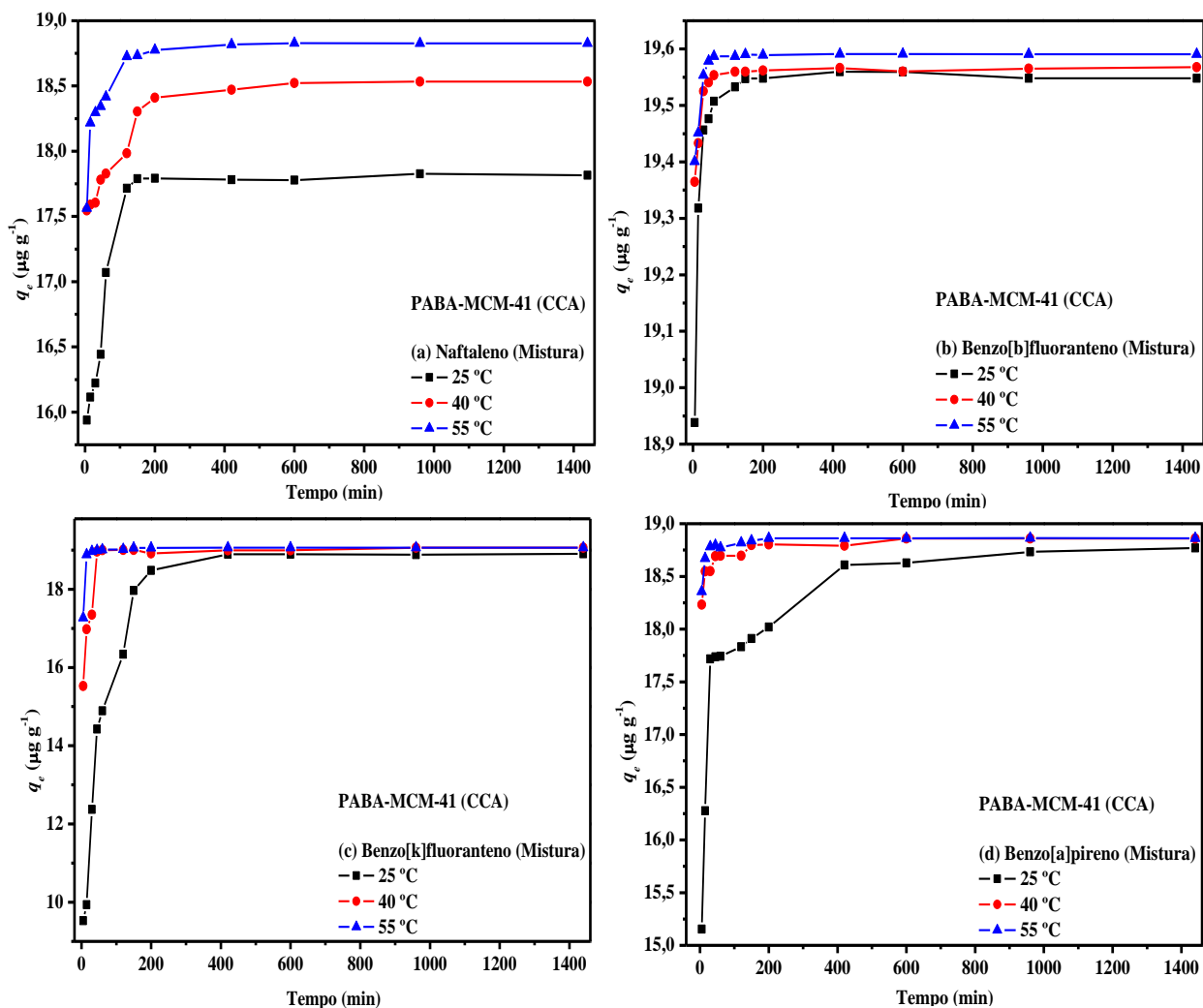


FIGURA 4.80 – Efeito da temperatura na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo PABA–MCM–41 (CCA). Condições: 50 mg do PABA–MCM–41 (CCA), 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm.

A partir da análise da FIGURA 4.80, é possível observar, para todos os HPAs, que há um aumento da taxa inicial de adsorção com o aumento da temperatura para 40 e 55°C, bem como, para os valores de q_e para os HPAs Naf (FIGURA 4.80a) e B[b]F (FIGURA 4.80b), sendo que para o B[b]F esse aumento não foi tão significativo. Logo, os valores de q_e encontrados nas três temperaturas foram, respectivamente, 17,83; 18,54 e 18,83 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Naf e 19,56; 19,57 e 19,59 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o B[b]F, porém, o tempo necessário de equilíbrio de adsorção foi um pouco menor para o B[b]F.

Já para os HPAs B[k]F (FIGURA 4.80c) e B[a]P (FIGURA 4.80d), houve um ligeiro aumento dos valores de q_e com a elevação da temperatura de 25 para 40°C, porém nenhum aumento foi observado com o aumento para 55°C, já o tempo de equilíbrio foi alcançado em um menor tempo para os dois HPAs, logo, os valores de q_e encontrados para as três temperaturas foram, respectivamente, 18,91; 19,06 e 19,06 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o B[k]F e 18,77; 18,86 e 18,86 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o B[a]P.

Por último, os resultados obtidos da elevação da temperatura de 25 até 55°C na adsorção dos HPAs pelo MCM-41-NH₂ (CCA) estão apresentados na FIGURA 4.81. Analisando a FIGURA 4.81, é possível observar, para todos os HPAs, que há um aumento da taxa inicial de adsorção com o aumento da temperatura para 40 e 55°C, bem como, para os valores de q_e para o Naf (FIGURA 4.81a), sendo que seus valores foram 16,24; 17,77 e 18,09 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, para as temperaturas de 25, 40 e 55°C. Já para os demais HPAs, podemos observar que houve um aumento não significativo dos valores de q_e com a elevação da temperatura, sendo que os valores encontrados foram 19,63; 19,64 e 19,66 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o B[b]F, 18,97; 19,06 e 19,07 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o B[k]F e 18,85; 18,88 e 18,88 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o B[a]P, respectivamente, para as temperaturas de 25, 40 e 55°C. Também, é perceptível, a diminuição do tempo de equilíbrio para o Naf, B[b]F e B[a]P, para todas as temperaturas, e na temperatura de 55°C para o B[k]F.

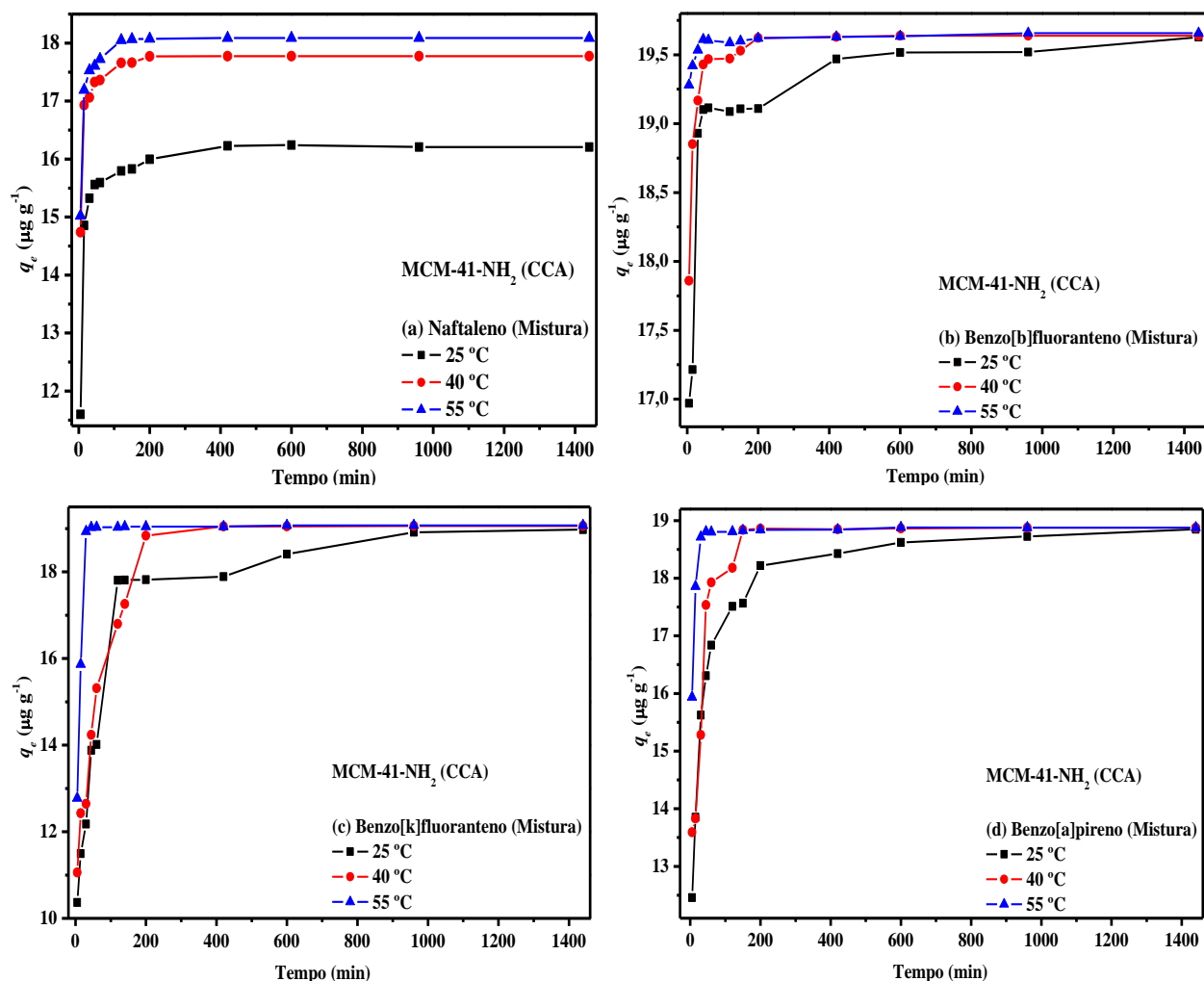


FIGURA 4.81 – Efeito da temperatura na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d) pelo MCM-41-NH₂ (CCA). Condições: 50 mg do MCM-41-NH₂ (CCA), 5 mL de solução dos HPAs (200 $\mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm.

De uma maneira geral, é possível afirmar que a taxa inicial de adsorção, para todos os HPAs e para todos os materiais mesoporosos, aumentaram com o aumento da temperatura, assim como, os valores de q_e também aumentaram com a elevação da temperatura. Também, é possível afirmar que os valores de q_e para os HPAs B[b]F, B[k]F e B[a]P aumentaram com a elevação da temperatura, exceto para o B[k]F adsorvido pelo MCM-41 (TEOS), no entanto, esse aumento não foi tão significativo. Por fim, foi observado que o tempo de equilíbrio de adsorção também foi menor para alguns casos.

4.6.7 – Cinética de adsorção

Os parâmetros cinéticos de adsorção são obtidos com o intuito de compreender o mecanismo e a eficiência do processo adsorptivo na interface sólido-líquido. Logo, visando a obtenção dos parâmetros cinéticos de adsorção, os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens são os mais utilizados (COSTA et al., 2014, 2017; SANTOS et al., 2013). O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é representado pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (\text{Equação 12})$$

em que q_t e q_e são as quantidades dos HPAs ($\mu\text{g g}^{-1}$) adsorvidos no tempo t e no equilíbrio, respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem. Assim, realizando a integração da Equação 8, bem como, aplicando as condições de contorno $q_t \rightarrow 0$ quando $t \rightarrow 0$ e $q_t \rightarrow q_e$ para $t \rightarrow \infty$, obtém-se a seguinte Equação:

$$q_t = q_e \left(1 - \exp^{-k_1 t}\right) \quad (\text{Equação 13})$$

Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser expresso pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (\text{Equação 14})$$

em que k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem. Assim, aplicando as mesmas condições de contorno do modelo anterior, bem como, a integração da Equação 10, tem-se a seguinte Equação:

$$q_t = \frac{tq_e^2k_2}{1 + tq_e k_2}. \quad (\text{Equação 15})$$

A partir das equações dos modelos cinéticos é possível encontrar a capacidade de adsorção no equilíbrio ($q_{e(\text{calc.})}$) e as constantes de velocidade para

cada modelo (k_1 ou k_2), e isto pode ser realizado experimentalmente a partir dos coeficientes angular e linear obtidos de um gráfico de q_t em função de t . Assim, a taxa inicial de adsorção pode ser descrita como:

$$h_i = kq_e^2, \quad (\text{Equação 16})$$

em que h_i é denominada de velocidade inicial de adsorção (COSTA et al., 2015 e 2017).

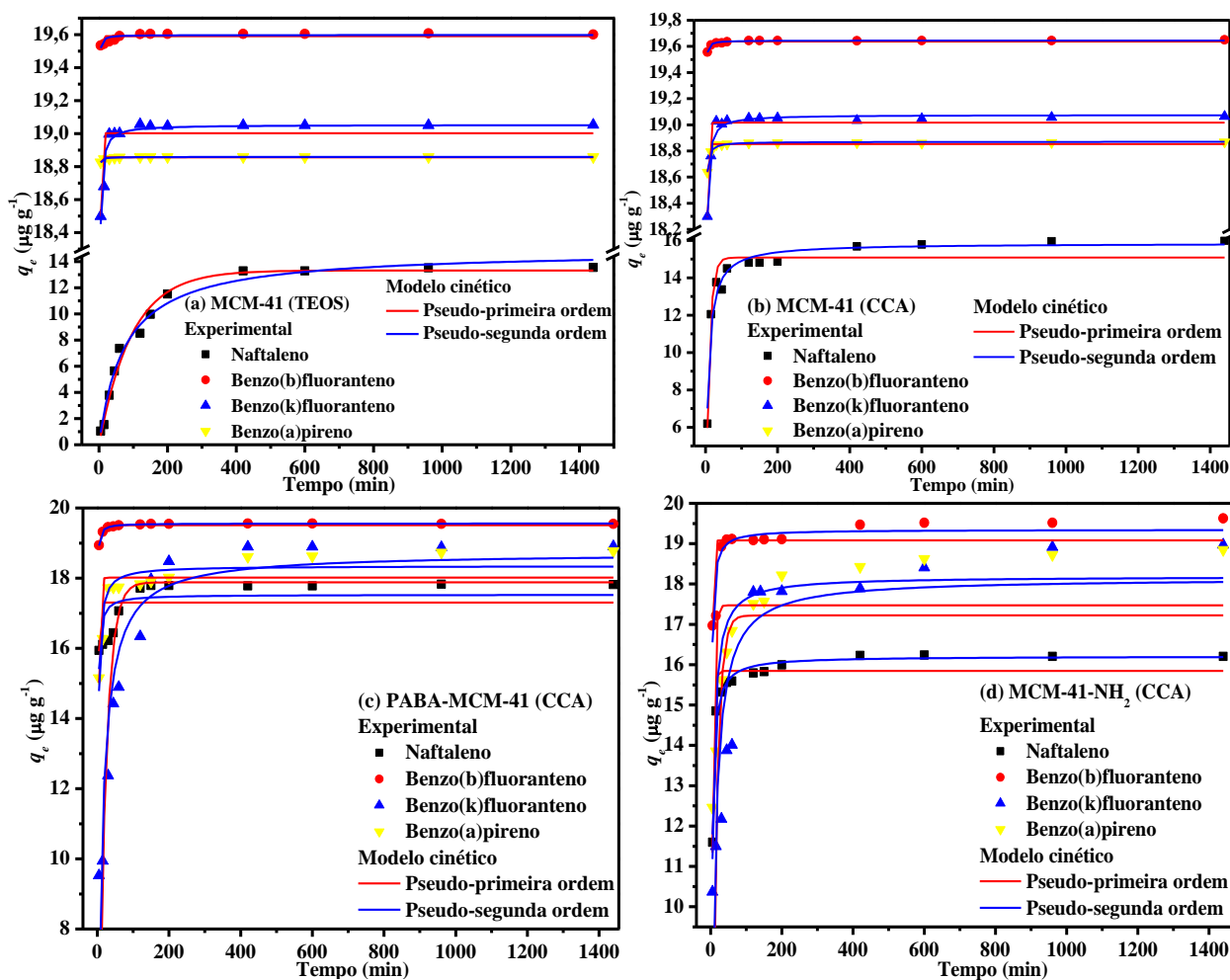


FIGURA 4.82 – Correlação dos dados cinéticos obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção da mistura dos HPAs pelo MCM-41 (TEOS) (a), MCM-41 (CCA) (b), PABA-MCM-41 (CCA) (c) e MCM-41-NH₂ (CCA) (d).

Desta maneira, os dados experimentais de cinética de adsorção da mistura dos HPAs pelos materiais mesoporosos foram confrontados com os resultados obtidos a partir dos modelos teóricos de pseudo-primeira e pseudo-

segunda ordem. Assim, a FIGURA 4.82 apresenta os resultados obtidos da comparação dos dados experimentais da adsorção da mistura dos HPAs pelos materiais mesoporosos utilizados com as curvas obtidas a partir dos modelos cinéticos, logo, foi possível calcular os parâmetros cinéticos de adsorção, os quais estão resumidos nas TABELAS 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24.

As TABELAS 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam os resultados obtidos dos parâmetros cinéticos de adsorção da mistura dos HPAs pelos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS), MCM-41 (CCA), PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA), respectivamente. A partir da análise da FIGURA 4.82, bem como, das TABELAS 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24, é possível observar que os dados experimentais da cinética de adsorção da mistura dos HPAs se ajustaram melhor ao modelo teórico de pseudo-segunda ordem, em comparação ao modelo de pseudo-primeira ordem, conforme podemos observar nos valores dos coeficientes de correlação linear (r^2) apresentados nas TABELAS 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24, em que estes valores foram superiores para o modelo de pseudo-segunda ordem. Diante disto, é importante mencionar que a cinética de adsorção global é regida em função da quantidade inicial da mistura dos HPAs e da quantidade do adsorvente, ou seja, do número de sítios ativos disponíveis dos materiais adsorventes, pois este processo também foi ligeiramente influenciado pelo aumento da temperatura.

TABELA 4.21 – Comparação dos dados cinéticos obtidos pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção da mistura dos HPAs pelo MCM-41 (TEOS)

HPA	T (°C)	q_e (exp.) $\mu\text{g g}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
			q_e (cal.) $\mu\text{g g}^{-1}$	k_1 (min^{-1})	h_i (($\mu\text{g g}^{-1}$) $^2 \text{min}^{-1}$)	r^2	q_e (cal.) $\mu\text{g g}^{-1}$	k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	h_i ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	r^2
MCM-41 (TEOS)										
Naf	25	13,54	13,32	0,01	1,86	0,984	14,87	$0,87 \times 10^{-3}$	0,19	0,985
	40	15,16	14,13	0,10	19,12	0,617	14,82	0,01	2,44	0,909
	55	15,24	14,29	0,30	62,16	0,208	14,90	0,03	6,05	0,673
B[b]F	25	19,61	19,59	1,17	448,89	0,300	19,60	2,54	973,90	0,645
	40	19,64	19,63	1,18	454,86	0,360	19,63	2,77	1066,18	0,703
	55	19,65	19,65	1,19	460,36	0,877	19,65	3,70	1427,62	0,978
B[k]F	25	19,06	19,00	0,73	262,05	0,625	19,05	0,32	116,99	0,893
	40	19,06	19,05	1,13	411,79	0,582	19,06	2,49	905,86	0,876
	55	19,06	19,05	1,22	442,75	0,378	19,06	3,46	1256,60	0,727
B[a]P	25	18,86	18,85	1,29	459,64	0,766	18,86	6,03	2144,48	0,961
	40	18,87	18,86	1,36	483,87	0,272	18,86	6,80	2419,65	0,606
	55	18,87	18,86	-	-	-	18,86	9,62	3423,50	0,500

T é a temperatura em °C; q_e (exp.) e q_e (calc.) são as quantidades dos HPAs adsorvidos no equilíbrio, obtido experimentalmente e calculado, respectivamente; k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente; r^2 é o coeficiente de correlação linear; h_i é a velocidade inicial de adsorção.

TABELA 4.22 – Comparação dos dados cinéticos obtidos pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção da mistura dos HPAs pelo MCM-41 (CCA)

HPA	T (°C)	q_e (exp.) $\mu\text{g g}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
			q_e (cal.) $\mu\text{g g}^{-1}$	k_1 (min^{-1})	h_i ($(\mu\text{g g}^{-1})^2 \text{min}^{-1}$)	r^2	q_e (cal.) $\mu\text{g g}^{-1}$	k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	h_i ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	r^2
MCM-41 (CCA)										
Naf	25	15,99	15,08	0,10	22,90	0,921	15,84	0,01	2,52	0,962
	40	16,12	15,48	0,29	70,36	0,739	15,81	0,04	9,87	0,892
	55	17,21	15,85	0,28	69,32	0,432	16,32	0,03	7,85	0,679
B[b]F	25	19,65	19,64	1,10	423,72	0,794	19,65	2,20	850,96	0,978
	40	19,65	19,64	1,17	450,10	0,623	19,65	2,93	1130,36	0,875
	55	19,67	19,65	1,19	461,08	0,371	19,65	3,08	1190,14	0,657
B[k]F	25	19,06	19,02	0,66	236,88	0,852	19,08	0,25	89,99	0,975
	40	19,08	19,06	0,98	356,16	0,488	19,07	1,10	399,52	0,823
	55	19,08	19,07	1,15	417,89	0,497	19,07	2,62	954,85	0,797
B[a]P	25	18,87	18,85	0,89	317,94	0,899	18,87	0,86	306,38	0,990
	40	18,88	18,86	1,19	422,70	0,245	18,87	2,78	988,78	0,600
	55	18,89	18,87	1,20	427,78	0,212	18,88	2,97	1057,64	0,531

T é a temperatura em °C; $q_{e(\text{exp.})}$ e $q_{e(\text{calc.})}$ são as quantidades dos HPAs adsorvidos no equilíbrio, obtido experimentalmente e calculado, respectivamente; k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente; r^2 é o coeficiente de correlação linear; h_i é a velocidade inicial de adsorção.

Logo, os valores encontrados de r^2 para o modelo de pseudo-segunda ordem variaram entre 0,500–0,985; 0,531–0,990; 0,440–0,996 e 0,722–0,986, respectivamente, para o MCM–41 (TEOS), MCM–41 (CCA), PABA–MCM–41 (CCA) e MCM–41–NH₂ (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs. Também, é possível observar, a partir das TABELAS 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24, que os valores obtidos das quantidades adsorvidas obtidas experimentalmente ($q_{e(\text{exp.})}$) estão bem próximos aos encontrados a partir do modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($q_{e(\text{cal.})}$), corroborando com os valores de r^2 obtidos para este modelo teórico. Conforme discutido no **item 4.13.6**, em que foi possível observar que a elevação da temperatura de 25 a 55 °C não ocasionou uma variação tão significativa dos valores das quantidades adsorvidas (q_e), porém, esse aumento mexeu com a taxa inicial de adsorção.

Diante disto, analisando as TABELAS 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24, é perceptível o aumento dos valores da constante de velocidade (k_2) e da velocidade inicial de adsorção (h_i) para o modelo de pseudo-segunda ordem, isto observado para todos os materiais testados. Assim, os valores de k_2 e h_i encontrados na adsorção da mistura dos HPAs podem ser ordenados em ordem crescente da seguinte maneira: Naf < B[k]F < B[b]F < B[a]P para o MCM–41 (TEOS), Naf < B[k]F < B[a]P < B[b]F para o MCM–41 (CCA), B[k]F < Naf < B[a]P < B[b]F para o PABA–MCM–41 (CCA) e B[k]F < B[a]P < Naf < B[b]F para o MCM–41–NH₂ (CCA). Porém, é muito importante salientar, que mesmo os valores de k_2 e h_i sendo superiores para um determinado processo de adsorção, não quer dizer que necessariamente o seu valor de q_e encontrado no equilíbrio seja superior para o tal processo em relação a outro, ou seja, isto apenas pode confirmar que este processo tenha ocorrido em uma taxa inicial de adsorção mais rápida.

TABELA 4.23 – Comparação dos dados cinéticos obtidos pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção da mistura dos HPAs pelo PABA-MCM-41 (CCA)

HPA	T (°C)	q_e (exp.) $\mu\text{g g}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
			q_e (cal.) $\mu\text{g g}^{-1}$	k_1 (min^{-1})	h_i (($\mu\text{g g}^{-1}$) $^2 \text{min}^{-1}$)	r^2	q_e (cal.) $\mu\text{g g}^{-1}$	k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	h_i ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	r^2
PABA-MCM-41 (CCA)										
Naf	25	17,83	17,31	0,50	151,05	0,183	17,53	0,08	23,20	0,604
	40	18,53	18,14	0,68	224,68	0,096	18,24	0,20	65,68	0,440
	55	18,83	18,62	0,57	198,63	0,595	18,73	0,15	51,55	0,861
B[b]F	25	19,56	19,51	0,71	268,70	0,838	19,56	0,31	117,80	0,996
	40	19,57	19,55	0,94	358,06	0,626	19,56	0,92	350,41	0,906
	55	19,59	19,57	0,95	362,75	0,569	19,59	0,94	361,60	0,862
B[k]F	25	18,91	17,88	0,05	16,18	0,626	18,72	0,01	1,78	0,845
	40	19,06	18,69	0,35	120,83	0,603	19,04	0,04	15,00	0,876
	55	19,06	19,02	0,48	172,37	0,989	19,15	0,11	38,85	0,926
B[a]P	25	18,77	18,02	0,36	116,37	0,574	18,35	0,05	15,22	0,867
	40	18,86	18,74	0,72	253,23	0,607	18,79	0,32	113,04	0,859
	55	18,86	18,82	0,74	262,77	0,829	18,86	0,38	136,76	0,986

T é a temperatura em °C; $q_{e(\text{exp.})}$ e $q_{e(\text{calc.})}$ são as quantidades dos HPAs adsorvidos no equilíbrio, obtido experimentalmente e calculado, respectivamente; k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente; r^2 é o coeficiente de correlação linear; h_i é a velocidade inicial de adsorção.

TABELA 4.24 – Comparação dos dados cinéticos obtidos pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem na adsorção da mistura dos HPAs pelo MCM-41-NH₂ (CCA)

HPA	<i>T</i> (°C)	<i>q_e</i> (exp.) μg g ⁻¹	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
			<i>q_e</i> (cal.) μg g ⁻¹	<i>k</i> ₁ (min ⁻¹)	<i>h_i</i> ((μg g ⁻¹) ² min ⁻¹)	<i>r</i> ²	<i>q_e</i> (cal.) μg g ⁻¹	<i>k</i> ₂ (g μg ⁻¹ min ⁻¹)	<i>h_i</i> (μg g ⁻¹ min ⁻¹)	<i>r</i> ²
MCM-41-NH₂ (CCA)										
Naf	25	16,24	15,85	0,26	64,30	0,912	16,20	0,03	8,70	0,981
	40	17,77	17,54	0,36	111,95	0,879	17,80	0,05	16,51	0,973
	55	18,09	17,88	0,36	116,10	0,887	18,13	0,05	17,23	0,986
B[b]F	25	19,63	19,08	0,43	157,87	0,444	19,35	0,06	22,94	0,783
	40	19,64	19,47	0,498	188,56	0,778	19,62	0,10	38,43	0,983
	55	19,66	19,60	0,83	317,24	0,633	19,63	0,52	201,20	0,905
B[k]F	25	18,97	17,22	0,08	22,27	0,398	18,15	0,01	2,35	0,750
	40	19,06	17,15	0,13	36,90	0,336	18,32	0,01	2,90	0,722
	55	19,07	18,90	0,20	71,267	0,861	19,42	0,02	7,66	0,933
B[a]P	25	18,85	17,47	0,21	63,93	0,503	18,19	0,02	5,80	0,858
	40	18,88	17,93	0,24	77,88	0,358	18,64	0,02	6,73	0,752
	55	18,88	18,75	0,38	131,91	0,895	18,99	0,06	20,53	0,975

T é a temperatura em °C; *q_e*(exp.) e *q_e*(calc.) são as quantidades dos HPAs adsorvidos no equilíbrio, obtido experimentalmente e calculado, respectivamente; *k*₁ e *k*₂ são as constantes de velocidade de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente; *r*² é o coeficiente de correlação linear; *h_i* é a velocidade inicial de adsorção.

Porém, isto não fica impedido que um determinado processo apresente valores de k_2 , h_i e q_e superiores a um determinado processo, e isto foi condizente com os resultados encontrados para o B[b]F para os materiais adsorventes MCM-41 (CCA), PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA).

O cálculo da energia de ativação (E_a) e do fator de frequência de Arrhenius (A) para os processos de adsorção da mistura dos HPAs pelos materiais mesoporosos foram realizados a partir da equação de Arrhenius (Equação 11), a partir dos valores de k_2 obtidos nas diferentes temperaturas de adsorção foi possível construir um gráfico de $\ln k_2$ em função do inverso da temperatura (FIGURA 4.83). Logo, os resultados obtidos estão resumidos na TABELA 4.25, a magnitude da E_a pode indicar se o processo de adsorção ocorre por um mecanismo de fisiossorção ou quimiossorção, alguns trabalhos encontrados na literatura sugerem que processos regidos pela fisiossorção apresentam valores de E_a entre 5–40 kJ mol⁻¹ e entre 40–800 kJ mol⁻¹ para processos de quimiossorção (ALMEIDA et al., 2009; COTTET et al., 2014; ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

Assim, diante dos resultados obtidos, é possível observar que os valores da E_a encontrados na adsorção do B[b]F e B[a]P pelo MCM-41 (TEOS) e MCM-41 (CCA), do Naf e B[b]F pelo PABA-MCM-41 (CCA) e do Naf, B[k]F e B[a]P pelo MCM-41-NH₂ (CCA) estão entre a faixa de adsorção de um mecanismo proposto por uma fisiossorção, o qual é um indicativo de que a adsorção tem uma baixa barreira potencial. Porém, para os demais valores encontrados, é possível observar que estes estão na faixa de valores entre um processo de quimiossorção, no entanto, estes valores estão bem próximos do valor limite da fisiossorção, diante disto, sugerimos que estes processos também ocorrem por esse mesmo mecanismo de adsorção. Além disso, se considerarmos as propriedades físico-químicas dos HPAs, os quais são moléculas não

ionizáveis, é de se esperar que ocorra uma interação eletrostática entre a superfície do adsorvente com as nuvens de elétrons π dos HPAs.

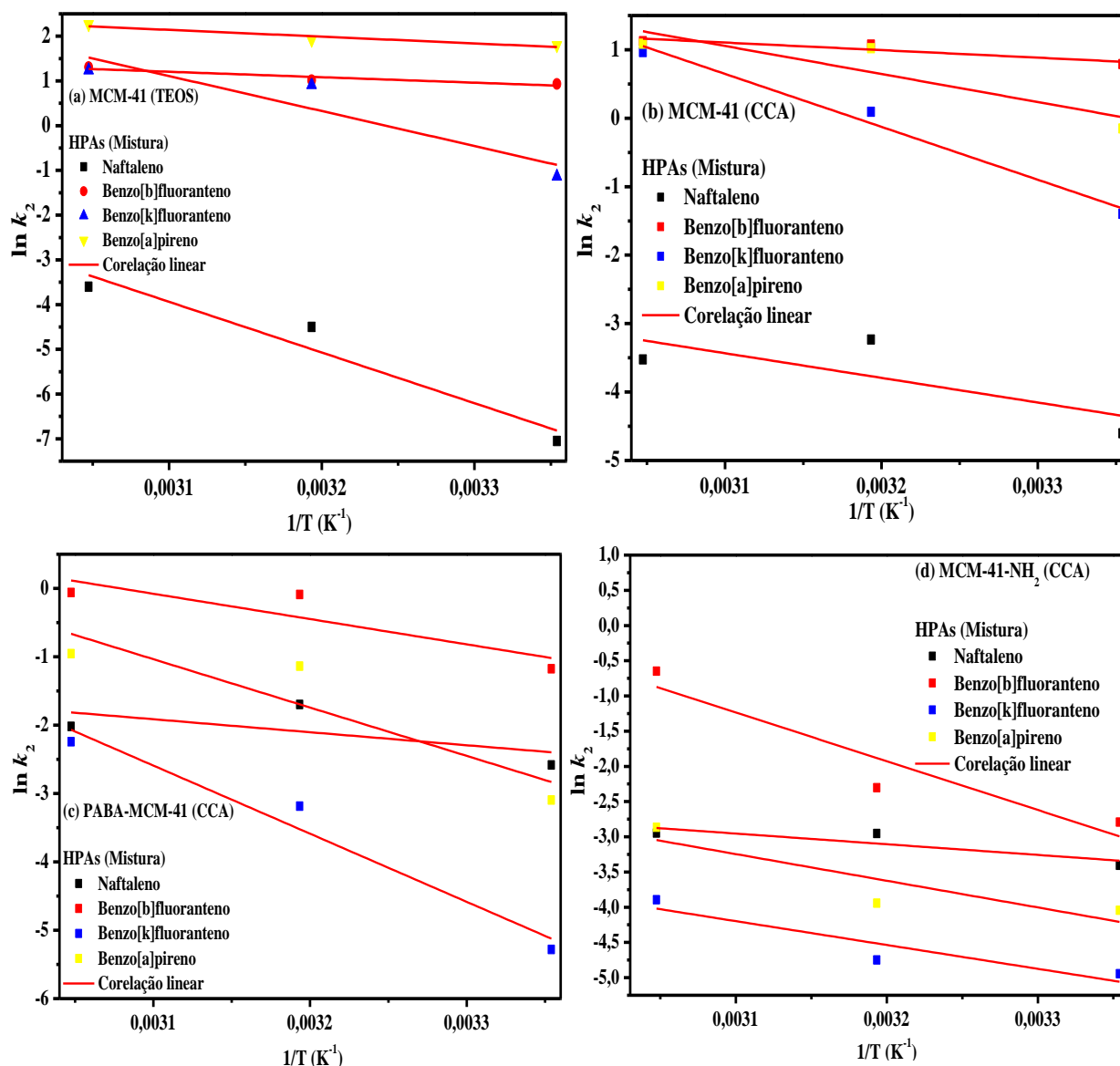


FIGURA 4.83 – Gráfico de Arrhenius para adsorção da mistura dos HPAs pelos materiais mesoporos em diferentes temperaturas de adsorção.

Se olharmos a particularidade de cada material adsorvente, bem como, se partirmos da ideia de que quanto maior o valor da E_a , mais lento será o processo adsorptivo, ou seja, maior será a barreira energética de adsorção. Assim, para o MCM-41 (TEOS) e para o PABA-MCM-41 (CCA), é possível observar que os valores da E_a foram superiores para a adsorção do Naf e do B[k]F, respectivamente, ou seja, esses apresentaram uma menor velocidade adsorção,

conforme foi mostrado nos seus respectivos valores de k_2 e h_i encontrados. No entanto, para MCM-41 (TEOS), podemos observar que o valor da E_a do Naf está bem próximo do valor encontrado para o B[k]F, assim como, os valores encontrados para o B[b]F e B[a]P estão mais próximos ainda um do outro. Já para o PABA-MCM-41 (CCA), o valor da E_a do B[k]F está mais próximo do encontrado para B[a]P.

TABELA 4.25 – Energia de ativação e fator de frequência de Arrhenius calculados na adsorção da mistura dos HPAs pelos materiais mesoporosos em diferentes temperaturas

Material mesoporoso	HPA	E_a (kJ mol ⁻¹)	A (g μg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
MCM-41 (TEOS)	Naf	94,19	$3,48 \times 10^{13}$	0,884
	B[b]F	10,13	$1,46 \times 10^2$	0,791
	B[k]F	65,04	$1,01 \times 10^{11}$	0,741
	B[a]P	12,57	$9,23 \times 10^2$	0,825
MCM-41 (CCA)	Naf	29,92	$2,26 \times 10^3$	0,169
	B[b]F	9,16	92,00	0,760
	B[k]F	64,26	$4,87 \times 10^{10}$	0,975
	B[a]P	34,02	$9,28 \times 10^5$	0,624
PABA-MCM-41 (CCA)	Naf	15,81	$5,35 \times 10^1$	-
	B[b]F	30,75	$8,83 \times 10^4$	0,584
	B[k]F	82,81	$1,92 \times 10^{12}$	0,930
	B[a]P	58,77	$1,17 \times 10^9$	0,700
MCM-41-NH ₂ (CCA)	Naf	12,59	5,71	0,561
	B[b]F	57,54	$6,05 \times 10^8$	0,787
	B[k]F	28,14	$5,42 \times 10^2$	0,730
	B[a]P	31,49	$4,89 \times 10^3$	0,581

E_a é a energia de ativação e A é o fator de frequência de Arrhenius.

Se olharmos para os valores da E_a encontrados na adsorção da mistura dos HPAs pelo MCM-41 (CCA), podemos observar que o maior valor encontrado foi para o B[k]F, seguido do B[a]P e do Naf, porém estes valores estão próximos um dos outros, e estes resultados estão em acordo com os valores cinéticos obtidos para estes HPAs, os quais apresentaram uma cinética mais lenta do que B[b]F, o qual apresentou um baixo valor de E_a .

Em contrapartida, para o MCM-41-NH₂ (CCA), é possível observar que o valor da E_a encontrado para o B[b]F foi maior do que os valores encontrados para o Naf, B[k]F e B[a]P, sendo que para estes 3 HPAs os valores da E_a estão bem próximos, no entanto, os valores de k_2 encontrados para estes 4 HPAs foram bem próximos um dos outros, o que não explica a obtenção desse maior valor de E_a para o B[b]F.

Por fim, diante dos resultados obtidos, sugerimos que os resultados encontrados para os valores da energia de ativação (E_a) foram baixos, em comparação aos valores maiores que são encontrados em processos de quimiossorção (40–800 kJ mol⁻¹), assim, valores baixos de E_a indicam que a velocidade inicial de adsorção é pouco influenciada com a elevação da temperatura, o que de fato foi confirmado com os resultados de k_2 e h_i encontrados nas temperaturas estudadas, bem como, a curva de Arrhenius apresenta uma baixa inclinação, conforme também foi observado na FIGURA 4.83. Já para os valores do fator de frequência de Arrhenius (A), os quais estão associados aos choques entre as moléculas dos HPAs com os sítios ativos do material mesoporoso adsorvente (COSTA et al., 2014 e 2015), podemos observar que seus valores aumentaram com o aumento do valor da energia de ativação, logo, sugerimos que isto acontece devido ao fato de que quanto maior for a E_a de um processo adsorptivo, menor será a velocidade inicial de adsorção, logo esse processo necessitará de mais choques efetivos entre as moléculas dos HPAs com os sítios ativos do material adsorvente para que seja alcançado o equilíbrio de adsorção. Mesmo que a elevação da temperatura não tenha influenciado significativamente nos valores das quantidades adsorvidas no equilíbrio (q_e), nem também na velocidade inicial de adsorção, é possível afirmar, segundo os resultados cinéticos obtidos a partir da variação da temperatura, e também, de acordo com os nossos trabalhos publicados anteriormente (COSTA et al., 2014 e 2015), que o processo de adsorção se torna

mais espontâneo à medida que é elevada a temperatura, sugerindo um aumento da desordem do sistema na interface adsorbato/adsorvente em um sistema endotérmico (COSTA et al., 2014 e 2015).

4.6.8 – Isotermas de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção pode ser realizado a partir da construção das isotermas de adsorção, visto que este é um passo muito importante para o entendimento do processo adsorptivo, pois permite identificar a relação entre a quantidade adsorvida de um analito com a sua solução no equilíbrio (VIDAL et al., 2011). Diante disto, geralmente, os dados experimentais de adsorção são descritos em termos de isotermas de adsorção, e os modelos de isotermas mais comumente utilizados na literatura são os modelos de Freundlich e Langmuir (COSTA et al., 2015 e 2017).

O modelo de isoterma de Freundlich é comumente utilizado em processos de adsorção em que não está restrita a formação de uma monocamada, bem como, sugere uma adsorção não-linear, com uma distribuição heterogênea dos sítios energéticos ativos e da interação entre as moléculas adsorvidas (COSTA et al., 2014, 2015 e 2017; SANTOS et al., 2013). Logo, o modelo de isoterma de Freundlich é representado pela seguinte equação:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (\text{Equação 17})$$

em que K_F ($L g^{-1}$) é capacidade de adsorção e n é a intensidade de adsorção.

Já o modelo de isoterma de Langmuir é representado pela Equação 18, e este modelo sugere que o processo de adsorção ocorre de uma maneira não-linear em superfícies homogêneas, bem como também ocorre a formação de uma monocamada na adsorção, a partir da interação entre as moléculas adsorvidas do analito nos sítios ativos do material adsorvente. Esse modelo

também assume energias uniformes de adsorção na superfície (COSTA et al., 2014, 2015 e 2017; SANTOS et al., 2013).

$$q_e = \frac{Q_{max}bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{Equação 18})$$

em que Q_{max} é a quantidade máxima de adsorção ($\mu\text{g g}^{-1}$) e b ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$) é uma constante relacionada com a energia de adsorção.

Além do mais, o modelo de isoterma é uma forma de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável, e isto é feito a partir do cálculo de um fator de separação adimensional (R_L) dado pela seguinte equação (WANG et al., 2017):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o}, \quad (\text{Equação 19})$$

em que C_o é a concentração inicial dos HPAs ($\mu\text{g L}^{-1}$) e b ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$) é a constante de Langmuir. Assim, a adsorção é considerada desfavorável se o valor de $R_L > 1$, linear para $R_L = 1$, irreversível para $R_L = 0$ e favorável para $0 < R_L < 1$.

A FIGURA 4.84 apresenta as isotermas de adsorção construídas com os dados experimentais e pelos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir obtidos da adsorção da solução individual dos HPAs pelos materiais mesoporosos MCM-41 (TEOS), MCM-41 (CCA), PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA). Logo, os parâmetros de adsorção obtidos pelos dois modelos de isotermas estão apresentados na TABELA 4.26. A partir da análise da FIGURA 4.84 e da TABELA 4.26, é possível observar que os dados experimentais se ajustaram ao modelo de isoterma de Langmuir, pois os valores dos coeficientes de correlação linear (r^2), para este modelo, foram maiores do que os valores obtidos pelo modelo de Freundlich, o que mostra que o equilíbrio de adsorção é regido por uma adsorção homogênea nos sítios ativos dos materiais mesoporosos.

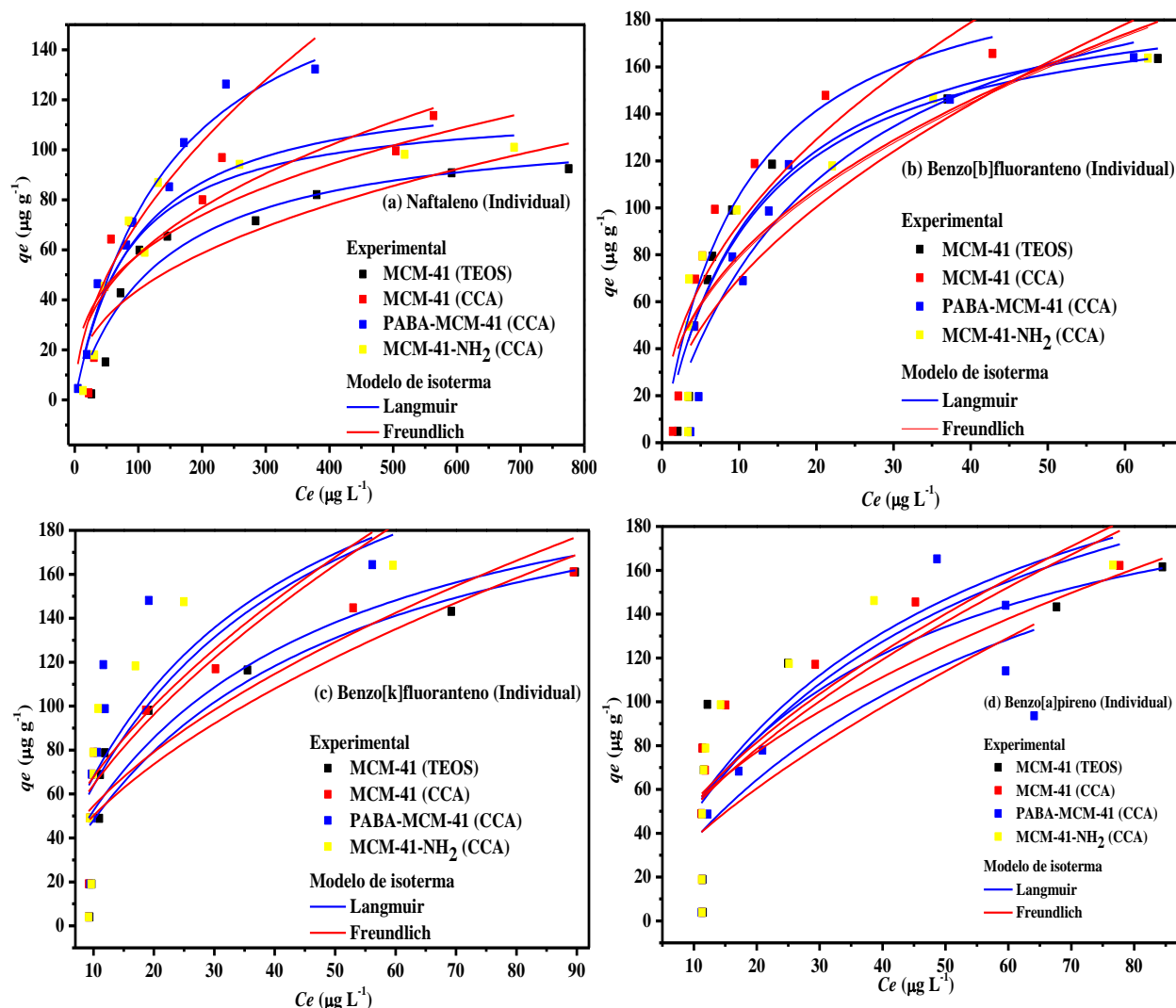


FIGURA 4.84 – Correlação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir na adsorção da solução individual dos HPAs Naftaleno (a), Benzo[b]fluoranteno (b), Benzo[k]fluoranteno (c) e Benzo[a]pireno (d) pelos materiais mesoporosos.

Assim, para o MCM-41 (TEOS), em que o valor da quantidade máxima de adsorção (Q_{max}) foi maior na adsorção do B[k]F em comparação aos outros HPAs, sendo que os valores de Q_{max} encontrados podem ser arranjados em ordem decrescente da seguinte maneira: B[k]F > B[a]P > B[b]F > Naf. Também, é possível observar que esta mesma ordem foi encontrada para o PABA-MCM-41 (CCA) e para o MCM-41-NH₂ (CCA). No entanto, para o MCM-41 (CCA), o B[a]P apresentou uma valor de Q_{max} maior do que o valor obtido B[k]F.

Os valores de Q_{max} encontrados indicam que o MCM-41 (CCA), sintetizado a partir da sílica amorfa extraída das cinzas das cascas de arroz, foi mais eficiente na adsorção dos HPAs do que o MCM-41 (TEOS), sintetizado a partir da utilização do tetraetilortossilicato (TEOS), justificando a importância da utilização das cinzas das cascas de arroz na síntese dos materiais mesoporosos. Em adição, podemos observar que a obtenção do PABA-MCM-41 (CCA), a partir da funcionalização do MCM-41 (CCA) puro, levou a um aumento dos valores de Q_{max} para o Naf, B[b]F e B[k]F, bem como, para os HPAs B[k]F e B[a]P para o MCM-41-NH₂ (CCA). Já para os valores encontrados de b , o qual é relacionado à energia de adsorção, podemos observar que os valores encontrados, para todos os materiais mesoporosos, foram maiores para a adsorção do B[b]F, sendo que o maior valor foi visto para MCM-41 (CCA).

TABELA 4.26 – Comparação dos dados de equilíbrio obtidos pelos modelos de isoterma de adsorção de Freundlich e Langmuir na adsorção da solução individual dos HPAs pelos materiais mesoporosos.

Material mesoporoso	HPA	Freundlich			Langmuir		
		K_F (L g ⁻¹)	n	r^2_F	Q_{max} (μg g ⁻¹)	b (L μg ⁻¹)	r^2_L
MCM-41 (TEOS)	Naf	6,57	2,42	0,800	111,07	0,007	0,904
	B[b]F	29,35	2,30	0,811	199,54	0,083	0,919
	B[k]F	14,05	1,81	0,764	230,17	0,026	0,806
	B[a]P	15,76	1,89	0,625	226,87	0,029	0,652
MCM-41 (CCA)	Naf	9,12	2,49	0,783	128,19	0,011	0,882
	B[b]F	31,55	2,13	0,843	214,63	0,096	0,942
	B[k]F	15,89	1,87	0,729	233,35	0,029	0,784
	B[a]P	12,88	1,66	0,674	272,79	0,022	0,716
PABA-MCM-41 (CCA)	Naf	6,15	1,88	0,952	190,77	0,007	0,976
	B[b]F	20,96	1,91	0,822	229,20	0,047	0,898
	B[k]F	18,52	1,78	0,449	270,86	0,033	0,510
	B[a]P	7,61	1,45	0,641	256,49	0,017	0,677
MCM-41-NH ₂ (CCA)	Naf	11,65	2,87	0,749	118,32	0,012	0,906
	B[b]F	28,61	2,27	0,787	193,87	0,085	0,839
	B[k]F	16,70	1,71	0,554	278,64	0,030	0,618
	B[a]P	13,85	1,69	0,629	273,54	0,023	0,685

As isotermas de adsorção construídas a partir dos dados de adsorção da mistura dos HPAs pelos materiais mesoporosos, bem como, os parâmetros de adsorção obtidos pelos dois modelos de isotermas estão apresentados na FIGURA 4.85 e na TABELA 4.27, respectivamente. Logo, pode ser visto, assim como foi observado para a solução individual dos HPAs, que os dados experimentais também se ajustaram ao modelo de isoterma de Langmuir, visto que os valores dos coeficientes de correlação linear (r^2), para este modelo, foram maiores do que os valores obtidos pelo modelo de Freundlich. Porém, é perceptível que os valores de Q_{max} encontrados na adsorção individual dos HPAs foram maiores do que os valores obtidos a partir da adsorção da mistura dos mesmos, e isto se deve ao fato da adsorção simultânea dos HPAs, o que leva a uma competição entre estes HPAs pelos sítios de adsorção do material adsorvente.

A partir da análise da TABELA 4.27, é possível observar, para o MCM-41 (TEOS) e para o MCM-41 (CCA), que o valor de Q_{max} foi maior na adsorção do B[a]P, sendo que os valores de Q_{max} obtidos na adsorção dos outros HPAs estiveram bem próximos um dos outros. No entanto, para o PABA-MCM-41 (CCA) e para o MCM-41 (CCA), os valores maiores foram obtidos na adsorção do B[b]F, sendo que estes valores também estiveram bem próximos aos encontrados para os demais HPAs adsorvidos pelo seu respectivo material adsorvente. Também foi observado que a funcionalização do MCM-41 (CCA), para a obtenção do PABA-MCM-41 (CCA), levou a um aumento dos valores de Q_{max} , porém, o mesmo não foi observado para os resultados obtidos para o MCM-41-NH₂, cujo valor de Q_{max} foi maior apenas na adsorção do B[b]F. Por fim, podemos observar que os valores de Q_{max} encontrados para o MCM-41 (CCA) foram maiores do que os valores obtidos para o MCM-41 (TEOS), sendo que os maiores valores de b foram encontrados na adsorção do

B[b]F pelos materiais mesoporosos MCM-41 (CCA), MCM-41 (TEOS) e PABA-MCM-41 (CCA), respectivamente.

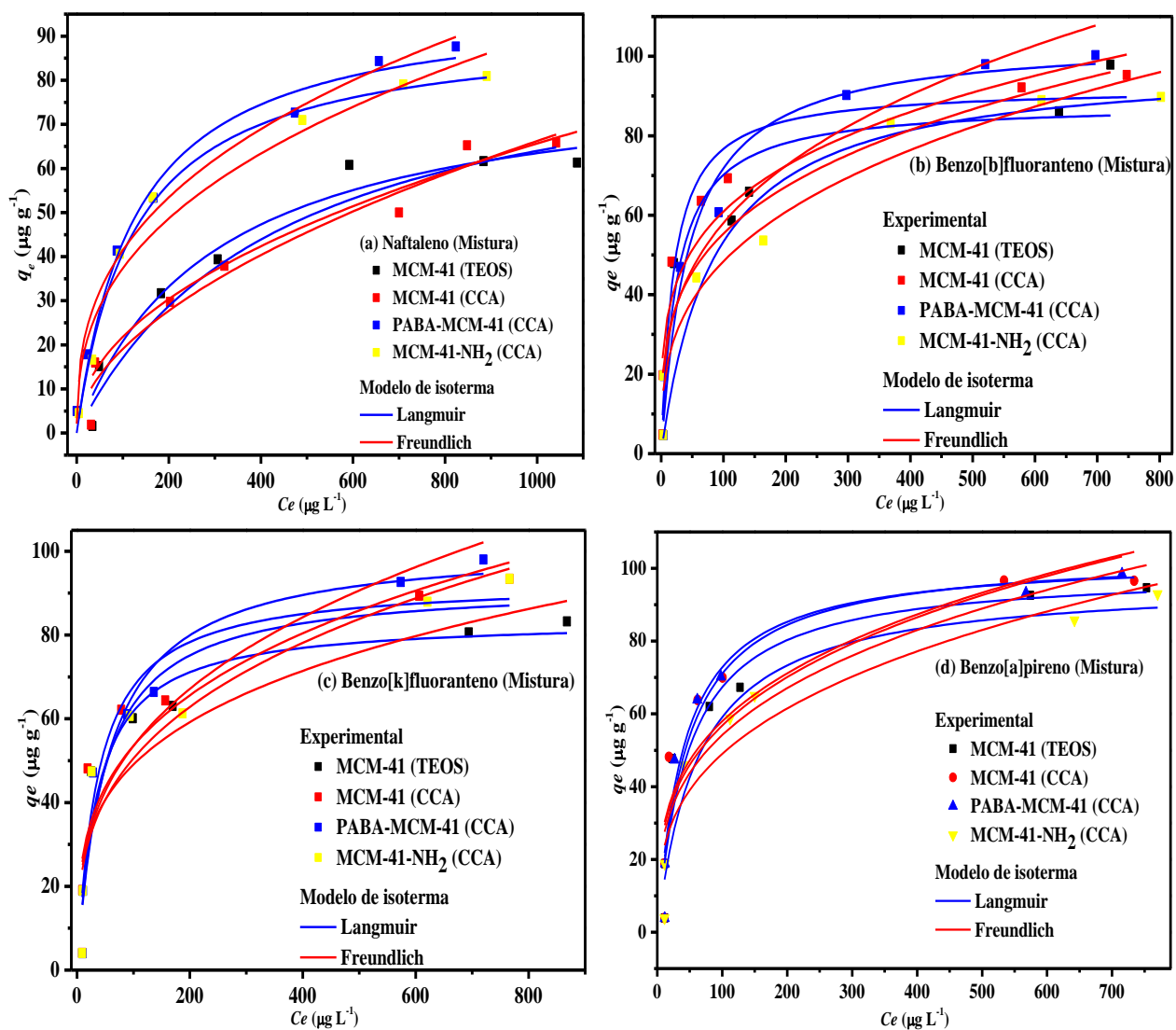


FIGURA 4.85 – Correlação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir na adsorção da mistura dos HPAs Naftaleno (a), Benzo[b]fluoranteno (b), Benzo[k]fluoranteno (c) e Benzo[a]pireno (d) pelos materiais mesoporosos.

TABELA 4.27 – Comparação dos dados de equilíbrio obtidos pelos modelos de isoterma de adsorção de Freundlich e Langmuir na adsorção da mistura dos HPAs pelos materiais mesoporosos.

Material mesoporoso	HPA	Freundlich			Langmuir		
		K_F (L g ⁻¹)	n	r^2_F	Q_{max} (µg g ⁻¹)	b (L µg ⁻¹)	r^2_L
MCM-41 (TEOS)	Naf	2,09	1,98	0,928	82,24	0,003	0,970
	B[b]F	15,35	3,59	0,916	88,11	0,039	0,900
	B[k]F	14,08	3,69	0,798	83,74	0,028	0,913
	B[a]P	13,12	3,25	0,821	99,36	0,021	0,918
MCM-41 (CCA)	Naf	1,58	1,85	0,952	92,09	0,002	0,948
	B[b]F	19,41	4,03	0,889	92,13	0,049	0,951
	B[k]F	13,84	3,41	0,825	92,92	0,027	0,888
	B[a]P	14,85	3,38	0,783	103,00	0,024	0,901
PABA-MCM-41 (CCA)	Naf	7,64	2,72	0,987	98,19	0,008	0,985
	B[b]F	13,40	3,14	0,939	104,49	0,022	0,968
	B[k]F	11,85	3,05	0,871	101,79	0,018	0,945
	B[a]P	14,00	3,29	0,795	104,02	0,022	0,936
MCM-41-NH ₂ (CCA)	Naf	6,44	2,62	0,949	92,02	0,008	0,996
	B[b]F	10,61	3,03	0,952	98,73	0,012	0,931
	B[k]F	11,88	3,18	0,860	92,20	0,022	0,901
	B[a]P	10,83	3,05	0,872	96,55	0,016	0,957

A TABELA 4.28 apresenta os resultados dos valores de R_L encontrados a partir da adsorção dos HPAs em solução individual, bem como, na mistura dos mesmos pelos materiais mesoporosos. Logo, podemos observar, para ambas as soluções dos HPAs e para todos os materiais adsorventes, que os valores R_L encontrados estão entre faixa de valores de $0 < R_L < 1$, confirmando que o processo de adsorção desses HPAs ocorre por um mecanismo favorável. Em adição, é possível observar que os valores de R_L obtidos na adsorção do B[b]F foram menores para todos os materiais adsorventes na solução individual, bem como, para o MCM-41 (TEOS) e para o MCM-41 (CCA) na mistura. Pois, quanto mais próximo de zero for o valor de R_L , mais favorável será a adsorção, ou seja, o processo tende a ser irreversível, devido a forte interação entre os sítios ativos do material adsorvente com os elétrons π dos anéis aromáticos dos HPAs.

TABELA 4.28 – Valores do fator de separação adimensional (R_L) obtidos dos dados de equilíbrio na adsorção dos HPAs pelos materiais mesoporosos.

Material mesoporoso	HPA	Individual	Mistura
		R_L	
MCM-41 (TEOS)	Naf	0,42	0,63
	B[b]F	0,06	0,11
	B[k]F	0,16	0,15
	B[a]P	0,15	0,19
MCM-41 (CCA)	Naf	0,31	0,71
	B[b]F	0,05	0,09
	B[k]F	0,15	0,16
	B[a]P	0,19	0,17
PABA-MCM-41 (CCA)	Naf	0,42	0,38
	B[b]F	0,10	0,19
	B[k]F	0,13	0,22
	B[a]P	0,23	0,19
MCM-41-NH ₂ (CCA)	Naf	0,29	0,38
	B[b]F	0,06	0,29
	B[k]F	0,14	0,19
	B[a]P	0,18	0,24

4.6.9 – Reutilização dos materiais mesoporosos

A reutilização de um material adsorvente é uma característica muito importante, principalmente do ponto de vista econômico, pois estes podem ser regenerados e reutilizados nos demais processos adsorptivos. Diante disto, a FIGURA 4.86 apresenta os resultados obtidos dos ciclos de reutilizações do MCM-41 (TEOS) na adsorção da mistura dos HPAs.

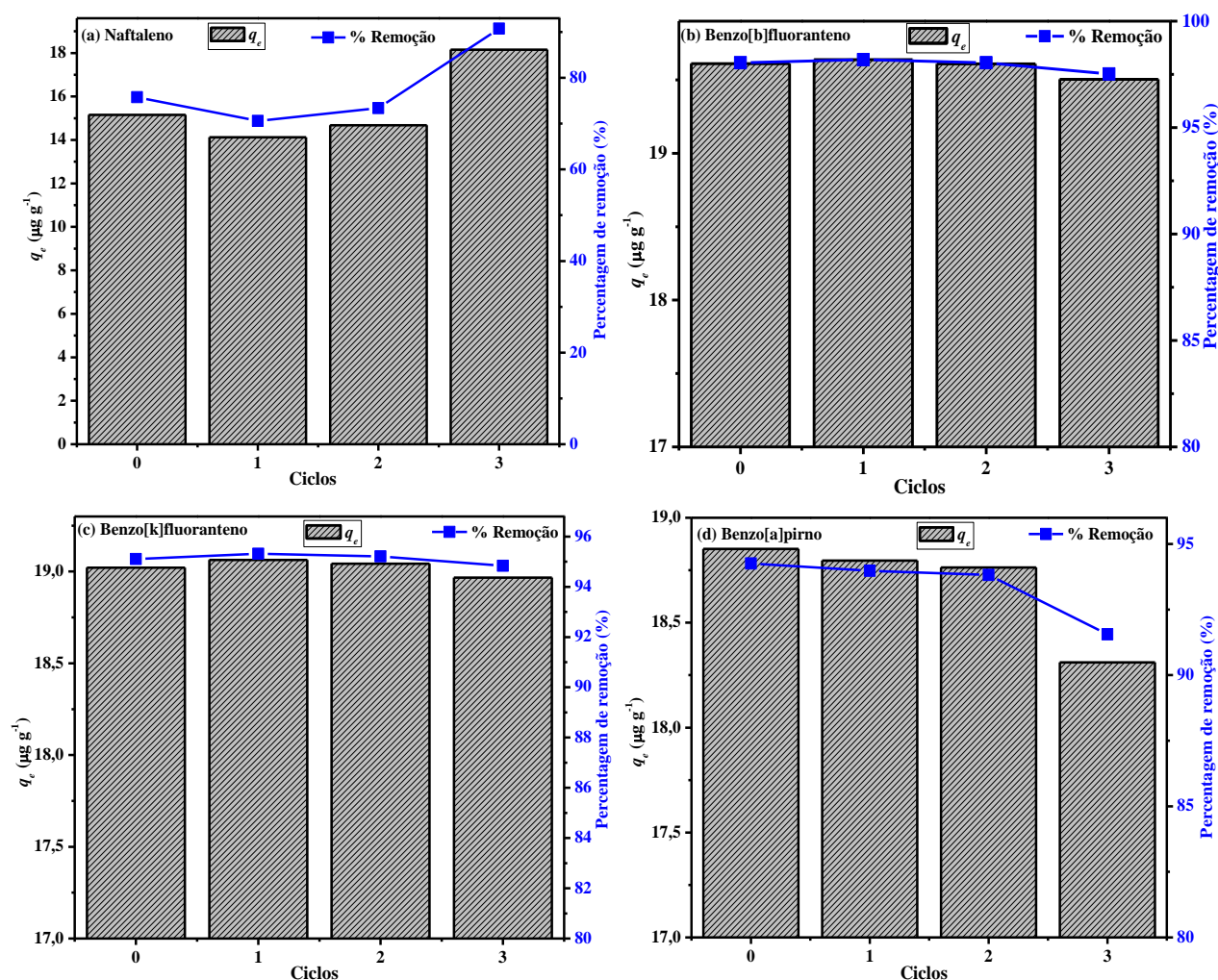


FIGURA 4.86 – Ciclos de adsorção do MCM-41 (TEOS) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 50 mg do material adsorvente, 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm.

Podemos observar, na adsorção do Naf (FIGURA 4.86a), que eficiência de adsorção diminuiu no 1º ciclo de adsorção, porém há um aumento da eficiência

a partir do 1º ciclo. Já na adsorção do B[b]F e B[k]F (FIGURAS 4.86b e 4.86c), é possível observar um ligeiro aumento da eficiência de adsorção nos dois primeiros ciclos, porém ocorre uma diminuição da eficiência no 3º ciclo. Em contrapartida, na adsorção do B[a]P (FIGURA 4.86d), é possível observar uma diminuição da eficiência de adsorção em todos os ciclos testados, sendo que a maior queda foi observada no último ciclo.

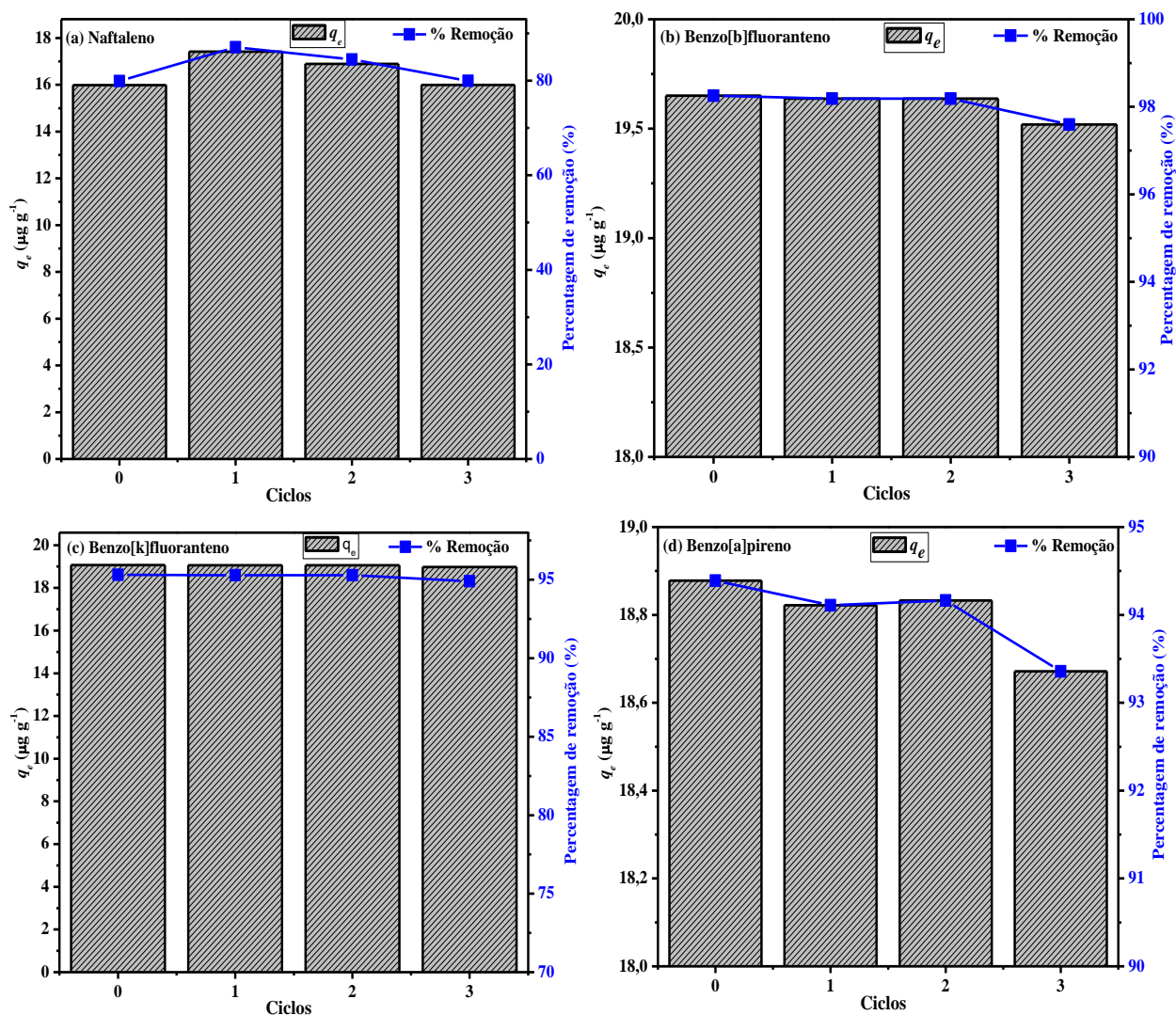


FIGURA 4.87 – Ciclos de adsorção do MCM-41 (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 50 mg do material adsorvente, 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm.

Já os ciclos de reutilizações obtidos para o MCM-41 (CCA), estão apresentados na FIGURA 4.87, em que podemos observar, na adsorção do Naf

(FIGURA 4.87a), um aumento da eficiência de adsorção no 1º ciclo, porém ocorre uma diminuição para os demais ciclos, em que a eficiência de adsorção obtida no último ciclo é bem próxima do valor obtido no ensaio inicial. Já na adsorção do B[b]F e B[k]F (FIGURAS 4.87b e 4.87c), podemos observar que os valores praticamente não mudaram para os dois primeiros ciclos, porém houve uma ligeira diminuição no último ciclo. Por último, na adsorção do B[a]P (FIGURA 4.87d), é possível observar uma diminuição da eficiência de adsorção em todos os ciclos testados, em comparação ao material inicial, porém essa diminuição foi mais acentuada no 3º ciclo de adsorção.

A FIGURA 4.88 apresenta os resultados obtidos dos ciclos de reutilizações do PABA–MCM–41 (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs. Assim, na adsorção do Naf (FIGURA 4.88a), houve um aumento da eficiência de adsorção nos ciclos 1 e 3, porém, no 2º ciclo este valor está bem próximo da eficiência encontrado para o material inicial. Já na adsorção do B[b]F e B[a]P (FIGURAS 4.88b e 4.88d), podemos observar que a eficiência de adsorção praticamente não mudou nos dois primeiros ciclos, porém houve uma ligeira diminuição dessa eficiência no 3º ciclo. Na adsorção do B[k]F (FIGURA 4.88c), é possível observar um aumento da eficiência de adsorção em todos os ciclos de adsorção, isto em comparação ao material inicial.

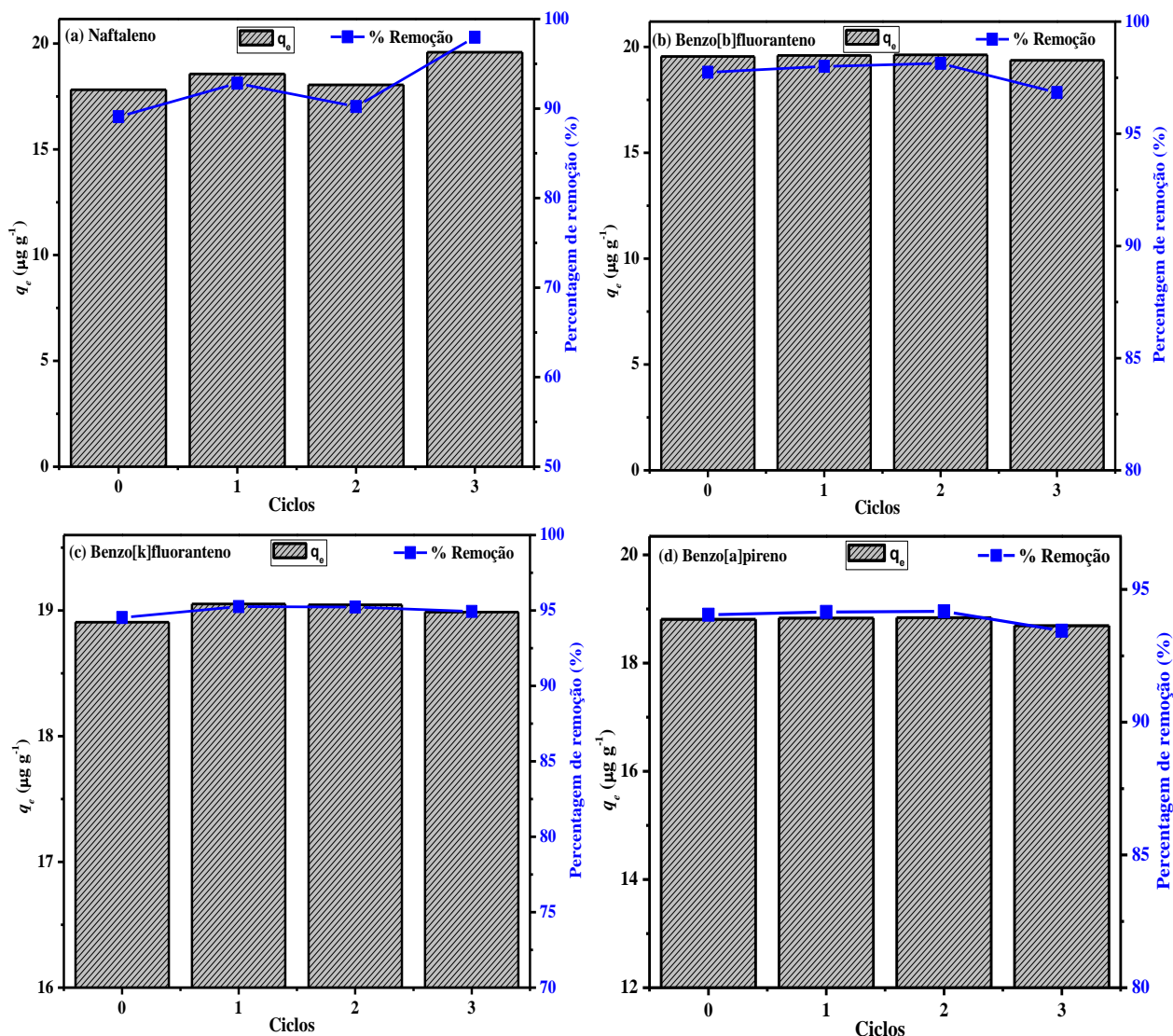


FIGURA 4.88 – Ciclos de adsorção do PABA–MCM–41 (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 50 mg do material adsorvente, 5 mL de solução dos HPAs ($200 \mu\text{g L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,6$), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm.

Por fim, para o teste de reutilização do MCM–41– NH_2 (CCA) (FIGURA 4.89), é possível observar, na adsorção do Naf (FIGURA 4.89a), uma ligeira diminuição da eficiência de adsorção com o aumento de ciclos. No entanto, na adsorção do B[b]F, B[k]F e B[a]P (FIGURAS 4.89b, 4.89c e 4.89d), podemos observar que os valores de eficiência não sofreram alterações nos dois primeiros ciclos, no entanto, houve uma pequena diminuição no último ciclo testado. De maneira geral, é possível afirmar que todos os materiais mesoporosos testados neste trabalho não apresentaram perdas significativas de

eficiência de adsorção a partir de suas reutilizações, isto diante dos ciclos de adsorção testados, o que são bons resultados para uma aplicação destes materiais em sistemas de remediação de poluentes xenobióticos, assim como os HPAs.

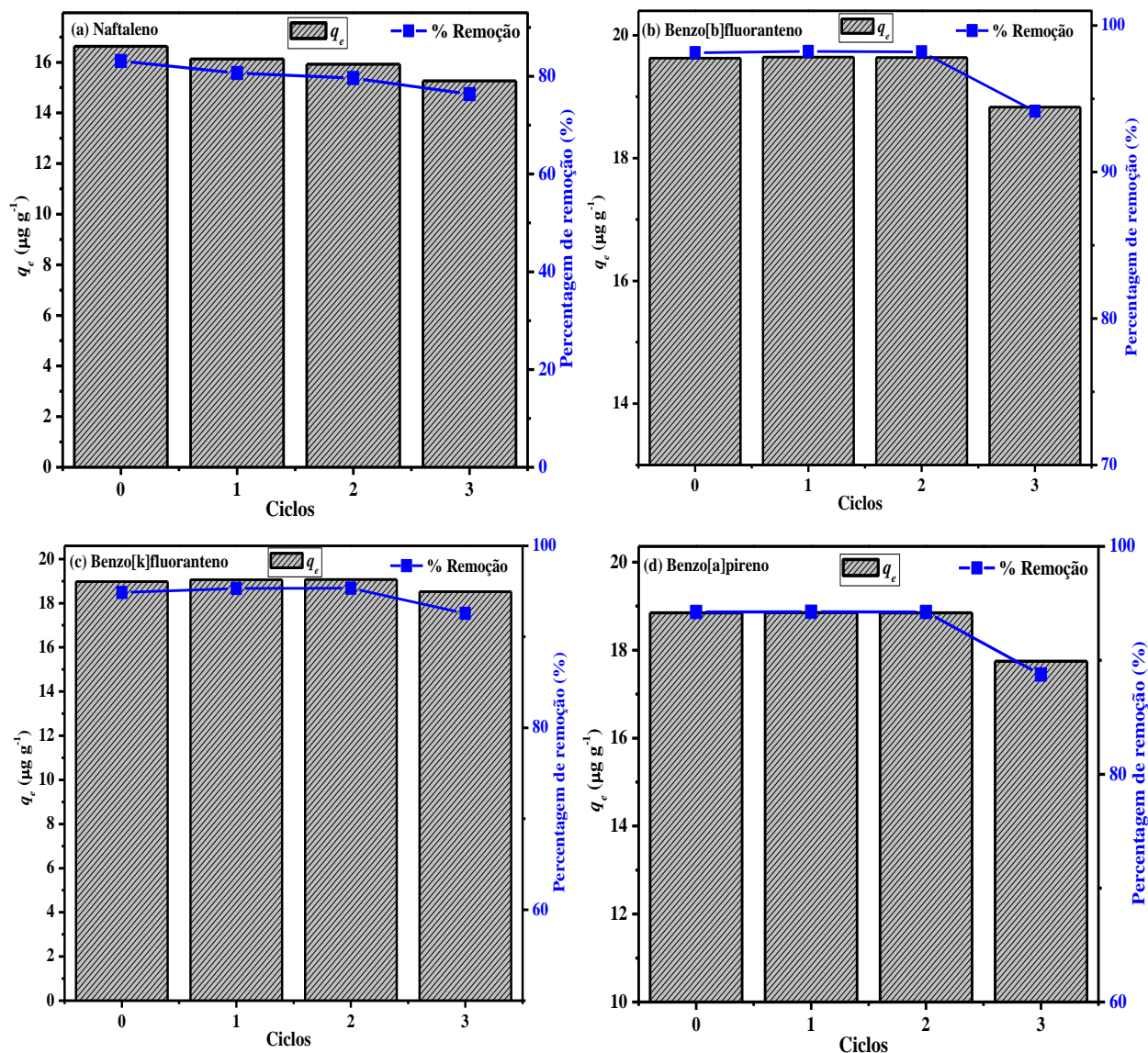


FIGURA 4.89 – Ciclos de adsorção do MCM-41-NH₂ (CCA) na adsorção da mistura dos HPAs Naf (a), B[b]F (b), B[k]F (c) e B[a]P (d). Condições: 50 mg do material adsorvente, 5 mL de solução dos HPAs (200 $\mu\text{g L}^{-1}$, pH = 5,6), tempo de contato = 24 h e agitação = 150 rpm.

4.7 – Ensaios de transporte através membranas poliméricas

4.7.1 – Transporte de vapor de água (WVT)

Uma maneira de estimar a mobilidade das cadeias poliméricas em uma matriz é a partir da realização dos ensaios de transporte de vapor de água (WVT). Assim, os resultados obtidos da variação temporal da massa para as membranas poliméricas de poli(sulfona) pura (PSf), poli(sulfona) acrilato (PSf–Ac) e das membranas poliméricas de matriz mista (MMMs) de poli(sulfona) acrilato (PSf–Ac) com MCM–41–NH₂ (CCA) estão apresentados na FIGURA 4.90, já os valores de WVT e permeação (P) estão apresentados na TABELA 4.29. A partir da análise da TABELA 4.29, é possível observar que os valores de WVT e P diminuíram significativamente para a membrana de PSf funcionalizada com cloreto de acrilóila, o que dificultou a permeação do vapor de água através desta membrana. Isto já era de se esperar, pois conforme observado na análise de MEV para a membrana de PSf–Ac, a mesma apresentou uma estrutura assimétrica de camada superior densa, o que dificulta a permeação do vapor de água. Isto pode estar relacionado à ocupação do volume livre do PSf pelas moléculas do grupo funcionalizante acrilóila.

No entanto, os valores de WVT e de P, para as MMMs obtidas a partir da incorporação do MCM–41–NH₂ (CCA) no PSf–Ac, é possível observar que estes valores foram maiores do que os encontrados para a membrana de PSf–Ac pura, e isto se deve ao aumento de caminhos preferenciais para o transporte de vapor de água com a incorporação do material mesoporoso, conforme foi visto nos resultados de MEV obtidos para as MMMs, em que foi possível observar o aparecimento de vazios interfaciais rodeados por poros ao redor das partículas de MCM–41–NH₂ (CCA) incorporadas no PSf–Ac, visto que estes vazios aumentaram com o aumento da percentagem de MCM–41–NH₂

(CCA) incorporado, logo, aumentando também o transporte de vapor de através dos poros do material mesoporosos presente nas MMMs.

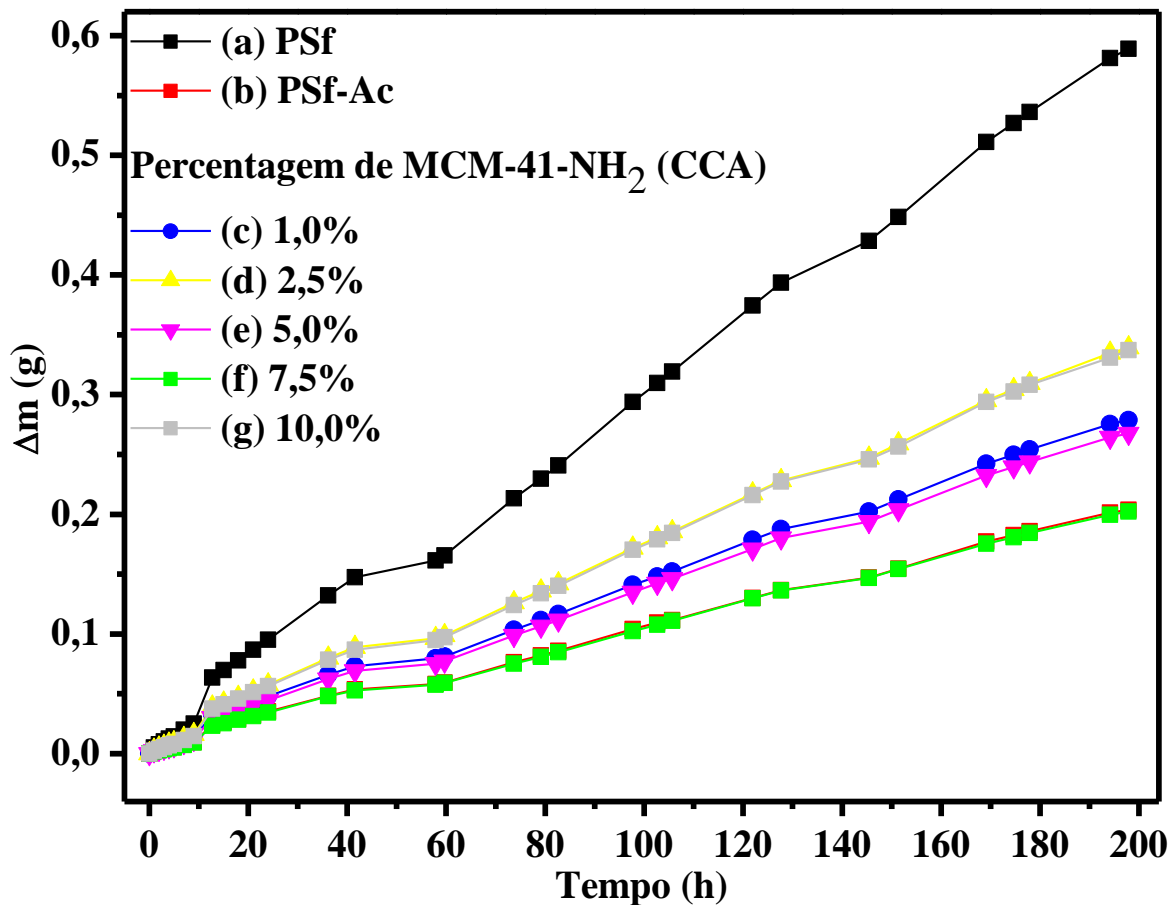


FIGURA 4.90 – Variação temporal da massa obtida para as membranas poliméricas de PSf pura, PSf-Ac e das MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂ (CCA).

Diante dos resultados de WVT e P obtidos para as MMMs à base de PSf-Ac (TABELA 4.29), bem como dos seus resultados de transição vítrea (T_g) (TABELA 4.17), buscou-se correlacionar os valores de WVT e P com os resultados da T_g obtidos para as MMMs. Pois, espera-se que para maiores valores de T_g , tenha-se menores valores de WVT e P, isto porque quanto maior for o valor de T_g , menor será a mobilidade das cadeias poliméricas da fase amorfa, assim, dificultando o processo de transporte de vapor de água através da membrana polimérica.

TABELA 4.29 – Valores das medidas de transporte de vapor de água e permeação obtidos para as membranas poliméricas de PSf pura, PSf-Ac e das MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂ (CCA).

Membrana polimérica		WVT (g h ⁻¹ m ⁻²)	Permeação x 10 ⁻¹¹ (g Pa ⁻¹ s ⁻¹ m ⁻¹)
Polímero (%, p/v)	MCM-41-NH ₂ (CCA) (%, p/p)		
PSf (20)	–	3,63	6,28
PSf-Ac (20)	–	1,40	0,94
PSf-Ac (20)	1,0	1,91	0,96
PSf-Ac (20)	2,5	2,38	1,14
PSf-Ac (20)	5,0	1,87	1,13
PSf-Ac (20)	7,5	1,42	1,15
PSf-Ac (20)	10,0	2,34	1,34

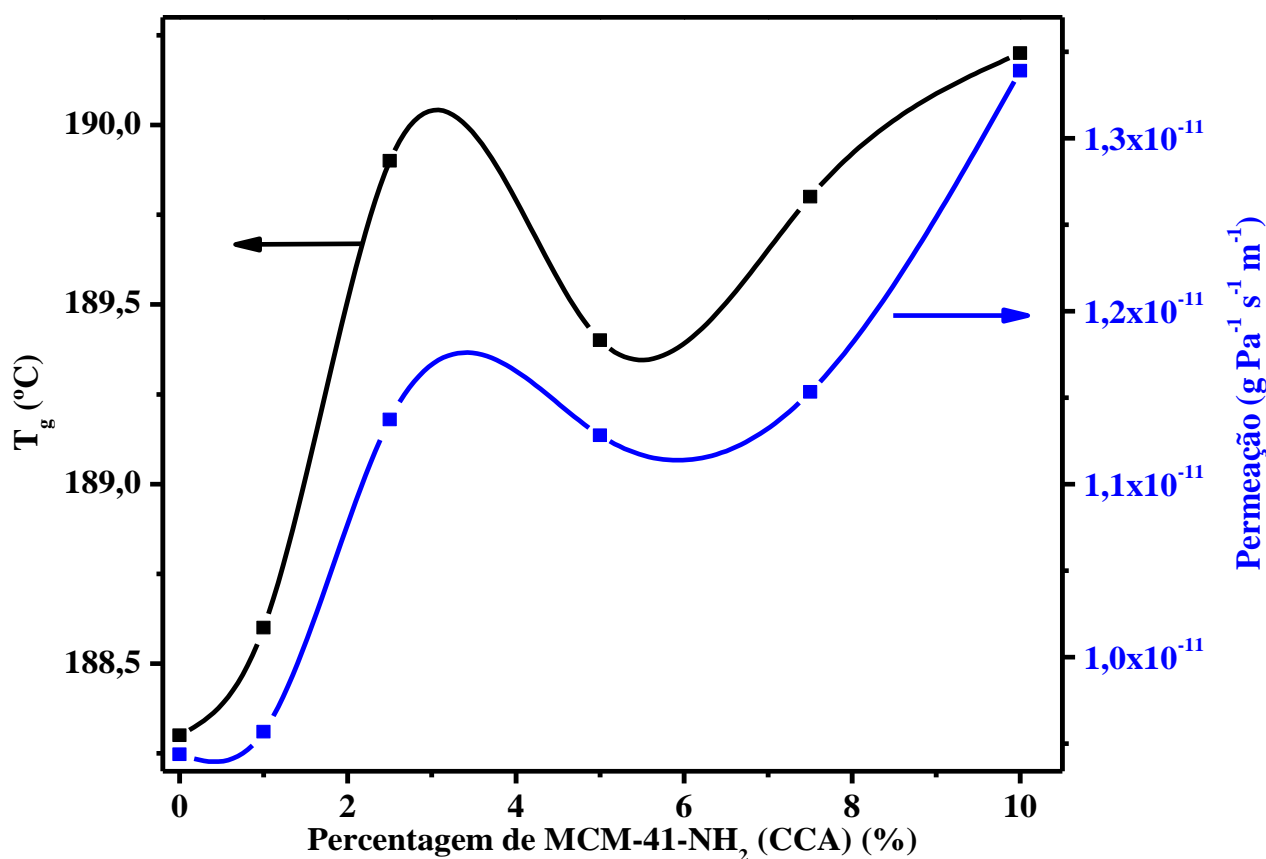


FIGURA 4.91 – Correlação entre as medidas de permeação e transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PSf-Ac e das MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂ (CCA).

No entanto, segundo a FIGURA 4.91, a qual apresenta uma correlação entre os valores de P e T_g das MMMs, podemos observar uma relação direta entre os valores de P e T_g, em que é possível observar um aumento do valor de P com o

aumento da T_g , mostrando que a incorporação do MCM-41-NH₂ (CCA) no PSf-Ac tem uma influência maior no transporte de vapor de água do que a matriz polimérica, pois, conforme a curva de TGA mostrada para MCM-41-NH₂ (CCA) (FIGURA 4.32), em que foi possível mostrar uma afinidade do material mesoporoso pela água, assim explicando esse aumento não esperado dos valores de WVT e P com o aumento da T_g , logo, os valores de WVT e P foram influenciados pela presença dos poros do material mesoporosos nas MMMs.

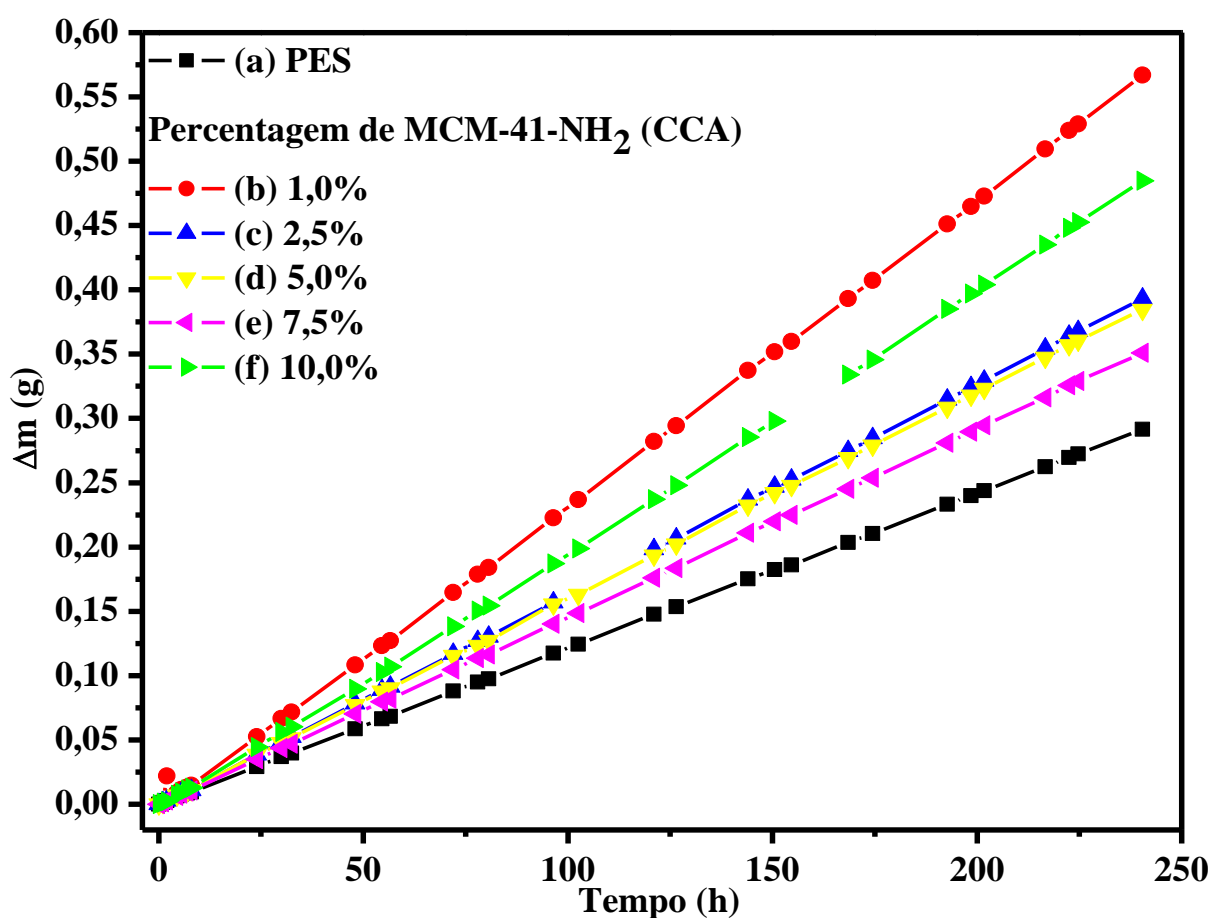


FIGURA 4.92 – Variação temporal da massa obtida para a membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA).

A FIGURA 4.92 apresenta os resultados obtidos da variação temporal da massa para a membrana polimérica de poli(éter sulfona) pura (PES) e das membranas poliméricas de matriz mista (MMM) de poli(éter sulfona) (PES) com o PABA-MCM-41 (CCA); os valores de WVT e P estão

apresentados na TABELA 4.30. A partir da análise da TABELA 4.30, é possível observar que os valores de WVT para as MMMs foram maiores do que o valor obtido para a membrana de PES pura, o mesmo também foi observado para os valores de P, exceto na MMM com 1,0% de PABA–MCM–41 (CCA). E isto aconteceu pelos mesmos motivos atribuídos para as MMMs à base de PSf–Ac, ou seja, devido ao aumento do número de caminhos preferenciais para o transporte de vapor de água com a incorporação do material mesoporoso, em que o aparecimento de vazios interfaciais rodeados por poros ao redor das partículas de PABA–MCM–41 (CCA) incorporadas no PES foi observado nas análises de MEV.

TABELA 4.30 – Valores das medidas de transporte de vapor de água e permeação obtidos para a membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA).

Membrana polimérica		WVT (g h ⁻¹ m ⁻²)	Permeação x 10 ⁻¹¹ (g Pa ⁻¹ s ⁻¹ m ⁻¹)
Polímero (%, p/v)	PABA–MCM–41 (CCA) (%, p/p)		
PES (20)	–	1,68	2,03
PES (20)	1,0	3,25	1,93
PES (20)	2,5	2,27	2,17
PES (20)	5,0	2,27	2,45
PES (20)	7,5	2,04	2,22
PES (20)	10,0	2,83	2,70

Diante disto, bem como, da análise da FIGURA 4.93, a qual apresenta uma correlação entre os valores de P e T_g das MMMs, podemos observar uma relação inversa entre os valores de P e T_g, exceto para a MMM com 1,0% de PABA–MCM–41 (CCA), pois quando o valor da T_g diminui, o valor de P aumenta, e de forma contrária, quando a T_g aumenta, o valor de P diminui. E isto acontece pelo mesmo motivo citado anteriormente, ou seja, em valores de T_g baixos, é de se esperar uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, assim, favorecendo o processo de transporte de vapor de água através destas MMMs.

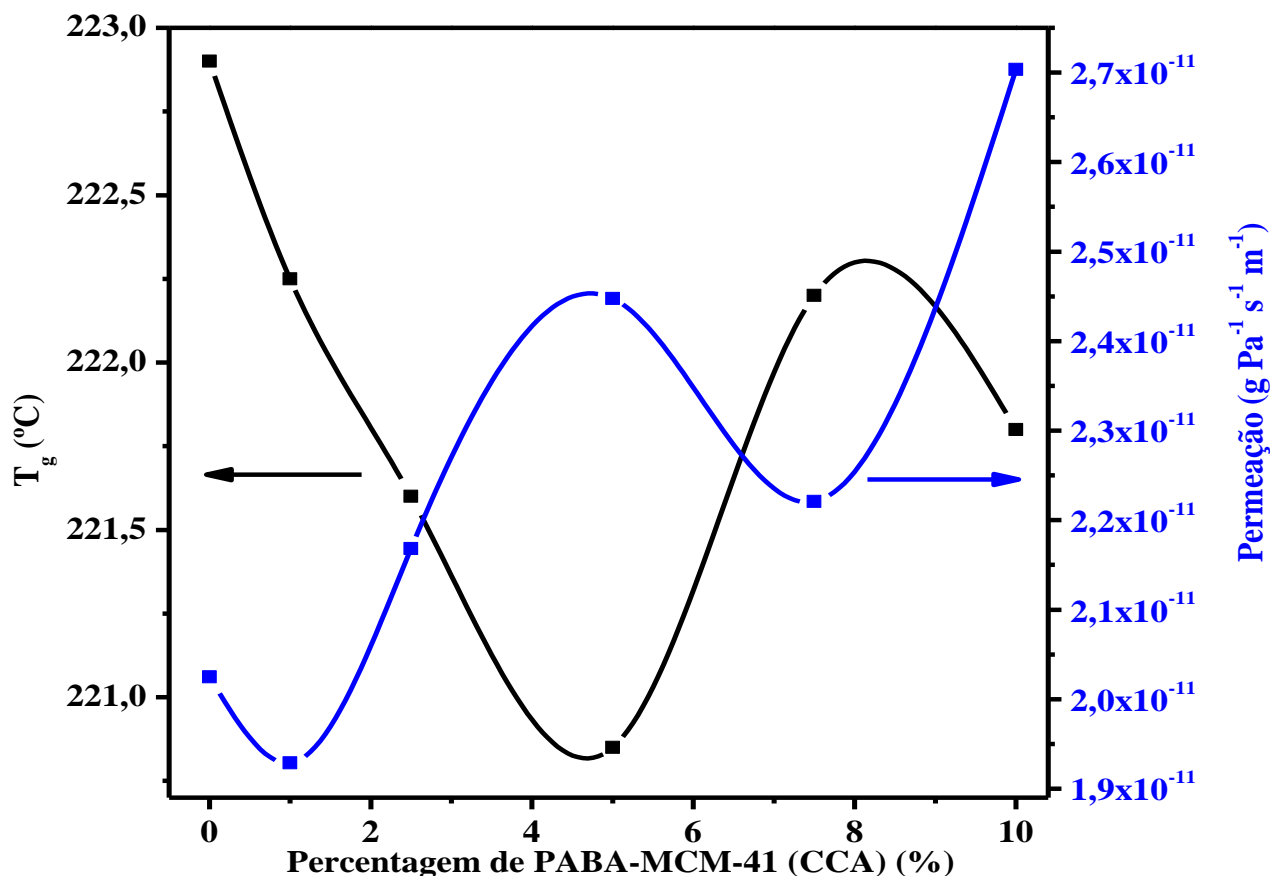


FIGURA 4.93 – Correlação entre as medidas de permeação e transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA).

4.7.2 – Sorção estática de água

Os resultados de sorção estática de água obtidos para as membranas poliméricas de PSf pura, PSf-Ac e das MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂ (CCA), os quais foram expressos em grau de inchamento, estão apresentados na TABELA 4.31. Assim, é possível observar uma diminuição do grau de inchamento após a funcionalização do PSf com cloreto de acrilóila, e esta diminuição pode estar relacionado à ocupação de parte do volume livre das cadeias poliméricas do PSf que estava antes livre. Esse mesmo comportamento também foi observado para as MMMs com teor de MCM-41-NH₂ (CCA) entre 1,0–7,5%, isto em comparação ao PSf-Ac puro, em que parte do seu volume livre é ocupado pelas partículas do material mesoporoso incorporado. No entanto, é possível observar, para o teor de 10,0%, que o valor do grau de

inchamento foi maior do que as demais MMMs, e isto pode ser relacionado ao fato das moléculas de água ocuparem os poros do material mesoporoso. Diante disto, é perceptível o aumento do grau de inchamento com o aumento do teor de 1,0 para 10,0% de MCM-41-NH₂ (CCA).

TABELA 4.31 – Valores de sorção estática de água obtidos para as membranas poliméricas de PSf pura, PSf-Ac e das MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂ (CCA).

Membrana polimérica		Grau de inchamento (%)
Polímero (% p/v)	MCM-41-NH ₂ (CCA) (% p/p)	
PSf (20)	–	6,07
PSf-Ac (20)	–	4,31
PSf-Ac (20)	1,0	1,46
PSf-Ac (20)	2,5	3,55
PSf-Ac (20)	5,0	3,87
PSf-Ac (20)	7,5	3,62
PSf-Ac (20)	10,0	6,30

Assim, ao correlacionarmos os valores de grau de inchamento com os valores da T_g para estas MMMs (FIGURA 4.94), podemos observar que esta correlação apresentou o mesmo comportamento visto na correlação entre os valores de P e de T_g para estas mesmas MMMs (FIGURA 4.91), principalmente para os teores entre 1,0–10,0%, em que é possível observar também uma relação direta entre os valores de grau de inchamento e T_g. Assim, se o aumento da T_g, acarretou em um aumento da permeação do vapor de água, é de se esperar que a quantidade de água aprisionada no volume livre da matriz polimérica, bem como nos poros do MCM-41-NH₂ (CCA) também seja maior, o que de fato foi observado. Assim, é possível sugerir que a incorporação do MCM-41-NH₂ (CCA) no PSf-Ac tem uma influência significativa no aprisionamento de moléculas de água em seus poros.

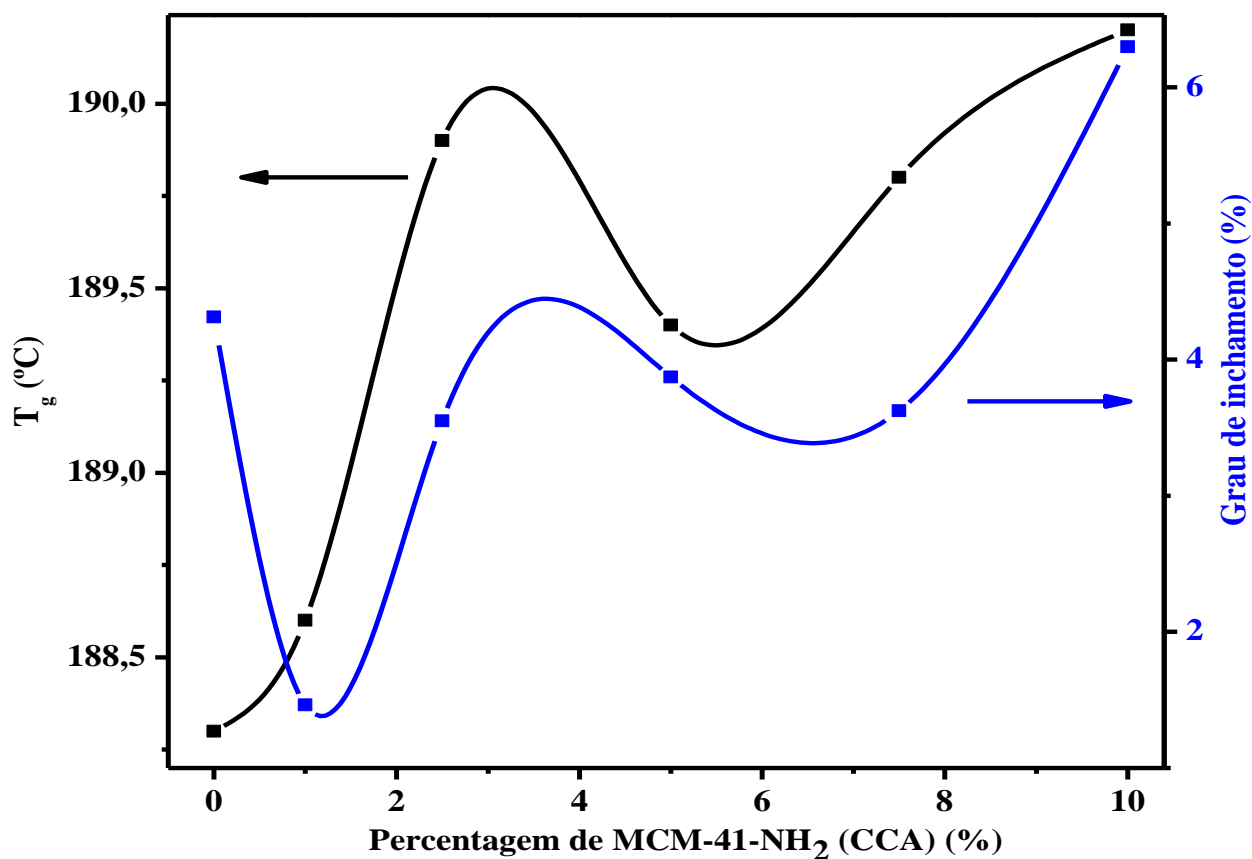


FIGURA 4.94 – Correlação entre as medidas de sorção estática de água e transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PSf-Ac pura e das MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂ (CCA).

Já a TABELA 4.32 apresenta os resultados obtidos de sorção estática de água para a membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA). Assim, é possível observar uma diminuição do grau de inchamento após a adição de 1,0% de PABA-MCM-41 (CCA) na matriz polimérica do PES, e isto pode estar relacionado, como dito anteriormente, à ocupação de parte do volume livre das cadeias poliméricas do PES. No entanto, é possível observar, para os teores de 2,5; 7,5 e 10,0%, que o valor do grau de inchamento foi maior do que os valores encontrados para as demais MMMs, e isto pode ser também relacionado ao fator das moléculas de água ocuparem os poros do material mesoporoso incorporado nas MMMs.

TABELA 4.32 – Valores de sorção estática de água obtidos para a membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA).

Membrana polimérica		Grau de inchamento (%)
Polímero (%) p/v	PABA–MCM–41 (CCA) (%) p/p	
PES (20)	–	1,78
PES (20)	1,0	0,49
PES (20)	2,5	7,69
PES (20)	5,0	1,60
PES (20)	7,5	3,46
PES (20)	10,0	2,51

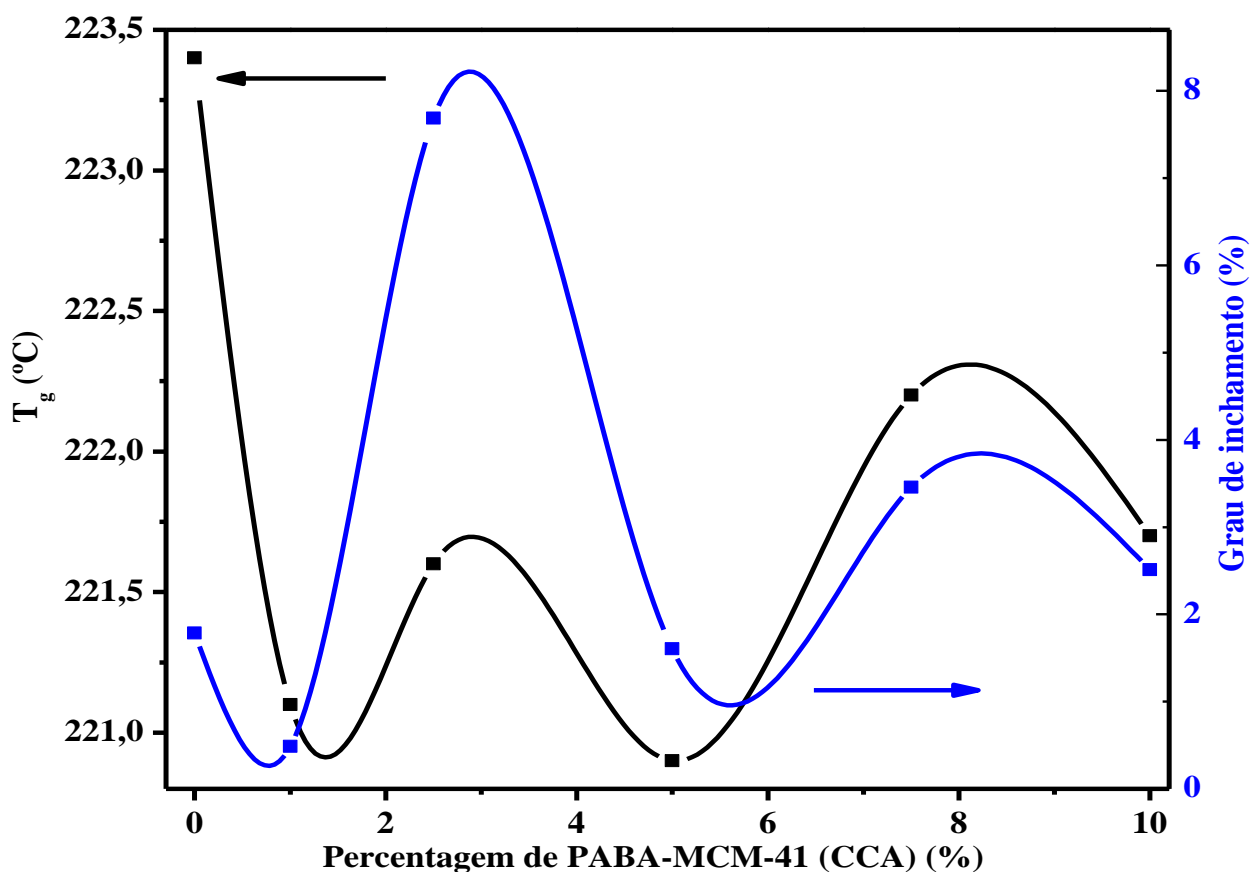


FIGURA 4.95 – Correlação entre as medidas de sorção estática de água e transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e das MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA).

A FIGURA 4.95 apresenta a correlação dos valores de grau de inchamento com os valores da T_g para estas MMMs, em que podemos observar

que também há uma relação direta entre os valores de grau de inchamento e T_g , ou seja, um aumento da T_g , leva a um aumento da quantidade de água aprisionada no volume livre da matriz polimérica, bem como nos poros do PABA–MCM–41 (CCA). Porém, refletiu em menores valores de permeação (P) de vapor de água, conforme mostrado na FIGURA 4.93, isto devido ao forte aprisionamento das moléculas de água pelos grupos silanóis e PABA–Si do material mesoporoso nas MMMs.

4.7.3 – Permeação dos HPAs

A permeação dos HPAs através das MMMs à base de PSf e PES foi realizada visando investigar a influência dos materiais mesoporosos incorporados nas MMMs a partir dos experimentos de permeação. Assim, a FIGURA 4.96 apresenta os resultados obtidos da variação da concentração dos HPAs do lado da solução de alimentação no decorrer do tempo para as MMMs à base de PSf. Assim, é possível observar uma diminuição da concentração dos HPAs com o aumento do tempo de operação, sendo que o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 24 h de operação para todos os HPAs e para todas MMMs. No entanto, podemos observar que as concentrações finais do lado de alimentação dos HPAs B[b]F e B[k]F foram praticamente iguais para as membranas de PSf e PSf–Ac, porém, para o B[a]P, a concentração final do PSf–Ac foi bem maior. Também, é possível observar que a concentração final da membrana pura de PSf–Ac foi maior do que os valores encontrados para as MMMs com 5,0; 7,5 e 10,0% de MCM–41–NH₂ (CCA) incorporado, na permeação do B[b]F, bem como, nos teores de 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0% para o B[k]F e B[a]P.

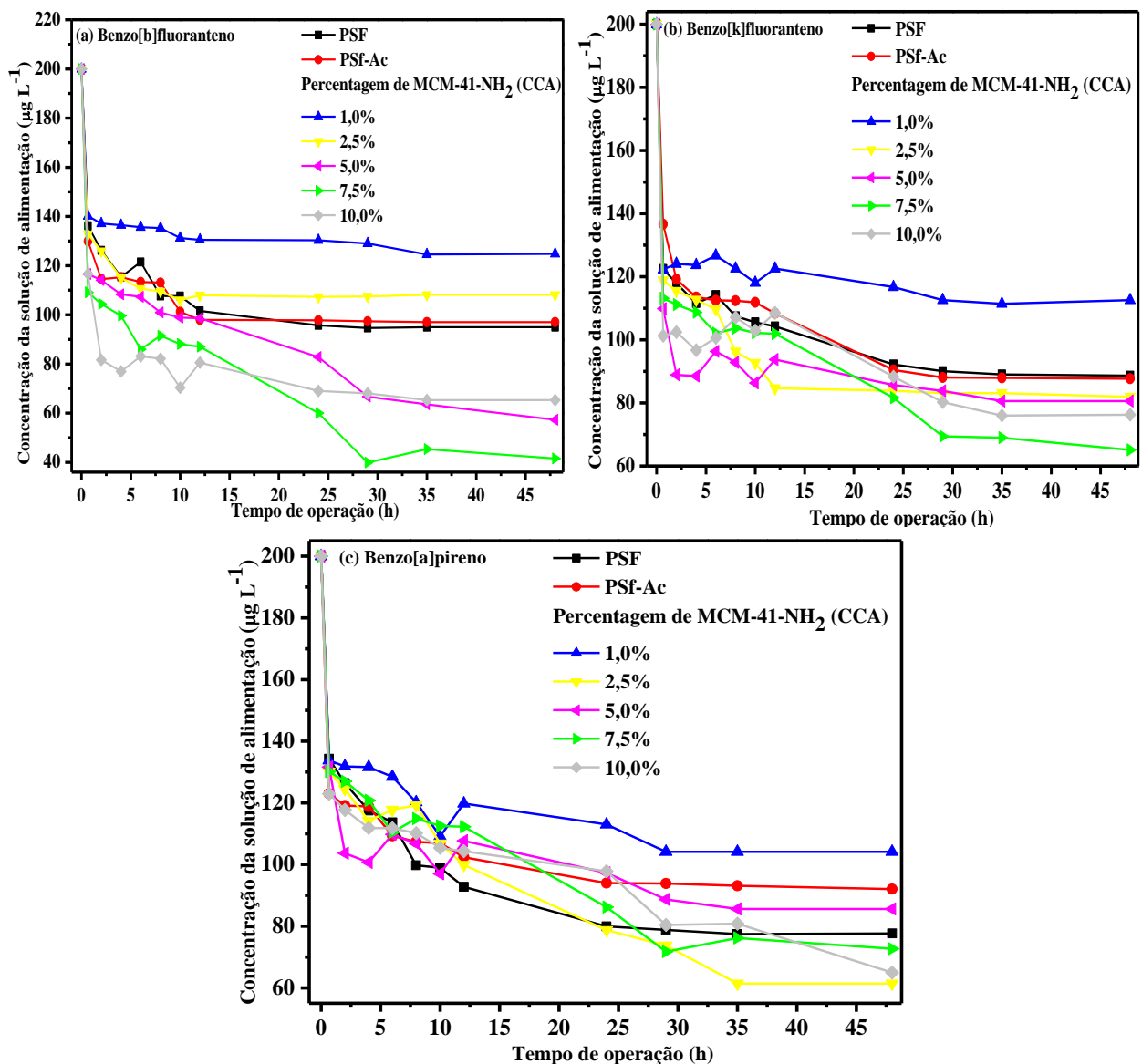


FIGURA 4.96 – Concentração da solução dos HPAs B[b]F (a), B[k]F(b) e B[a]P(c) do lado da solução de alimentação para MMMs de PSf com o MCM-41-NH₂ (CCA). Condições: Concentração inicial = 200 µg L⁻¹; pH = 5,6; temperatura = 25 °C; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm.

De maneira contrária ao observado para a solução do lado de alimentação, a concentração dos HPAs do lado permeado aumentou com o aumento do tempo de operação, conforme podemos visualizar nas FIGURAS 4.97 e 4.98, respectivamente, para a permeação nas membranas puras (PSf e PSf-Ac) e para as MMMs com o MCM-41-NH₂ (CCA) incorporado.

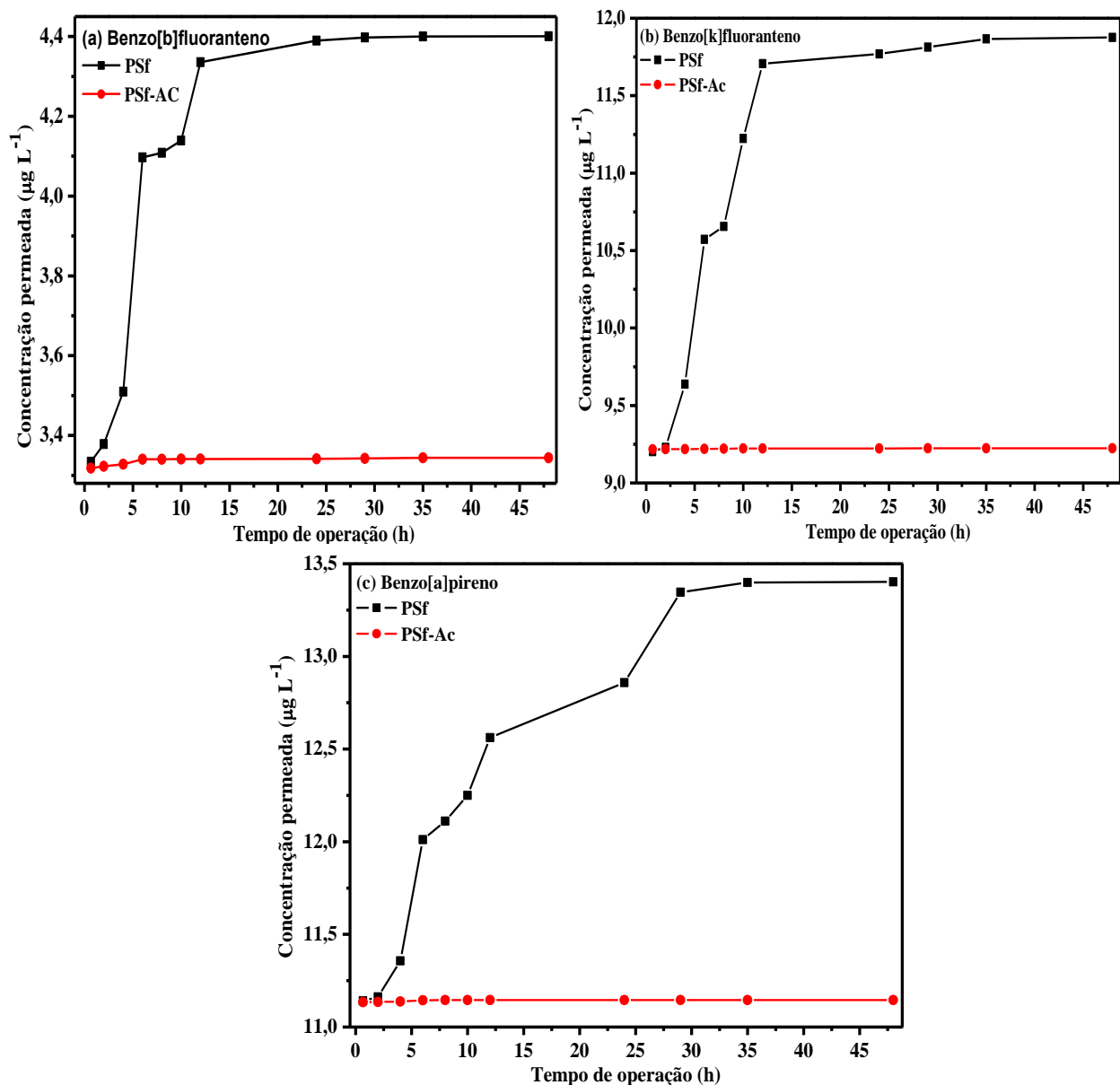


FIGURA 4.97 – Concentração da solução dos HPAs B[b]F (a), B[k]F(b) e B[a]P(c) do lado permeado para as membranas poliméricas puras de PSf e PSf-Ac. Condições: Concentração inicial = $200 \mu\text{g L}^{-1}$; pH = 5,6; temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm.

A partir da análise da FIGURA 4.97 é possível observar que os valores de concentração permeados dos HPAs através da membrana de PSf foram maiores em comparação à membrana de PSf-Ac, e isto pode ser relacionado, também, à ocupação de parte do volume livre das cadeias poliméricas do PSf que estava antes livre, com os grupos acrilóila adicionados, assim, dificultando a permeação dos HPAs. Porém, podemos observar, para o B[k]F, que

concentração final da solução do lado de alimentação foi ligeiramente maior para a membrana de PSf em comparação à de PSf-Ac, logo, era de se esperar que o valor de concentração final permeado através da PSf fosse menor, ao contrário do que foi visto, e isto se deve ao fato de que uma quantidade desse HPA permeou através desta membrana, uma parte foi retida e outra quantidade foi adsorvida pela mesma. Assim, a percentagem de adsorção das MMMs pelos HPAs serão melhor discutidas.

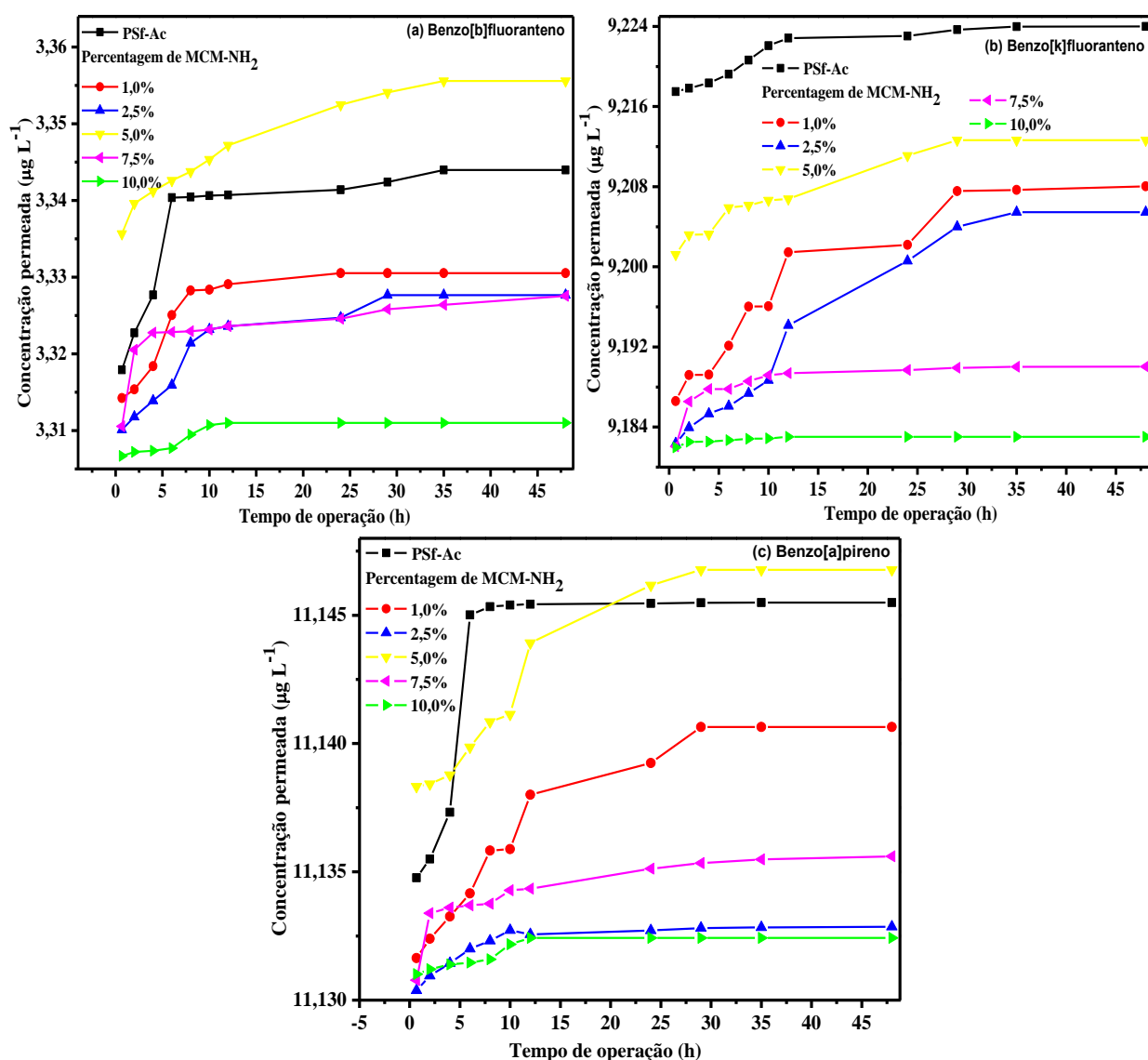


FIGURA 4.98 – Concentração da solução dos HPAs B[b]F (a), B[k]F(b) e B[a]P(c) do lado permeado para as MMMs de PSf com o MCM-41-NH₂ (CCA). Condições: Concentração inicial = 200 µg L⁻¹; pH =5,6; temperatura = 25 °C; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm.

De maneira análoga, a FIGURA 4.98, apresenta os valores de concentração dos HPAs permeados através das MMMs, assim é possível observar que os valores máximos de concentração permeadas foram menores para as MMMs com o MCM-41-NH₂ (CCA) incorporado em comparação ao PSf-Ac puro, exceto para o teor de 5,0% para o B[b]F e B[a]P, sendo que o menor valor de concentração permeada foi observado com 10,0% de MCM-41-NH₂ (CCA). Em adição, é visto que o tempo de equilíbrio de permeação foi alcançado em aproximadamente 24 h de operação.

A partir da diferença entre as concentrações dos HPAs obtidas do lado de alimentação e do lado permeado foi possível determinar a concentração que foi adsorvida pelas membranas poliméricas, conforme mostrado na FIGURA 4.99. A partir da análise da FIGURA 4.99b (B[k]F), é possível observar que o PSf-Ac apresentou um valor máximo de concentração adsorvida maior do que o valor obtido para a de PSf, ao contrário do que foi observado para os HPAs B[b]F e B[a]P, respectivamente, nas FIGURAS 4.99a e 4.99c para estas membranas. Logo, é possível afirmar que mesmo que uma membrana polimérica apresente uma menor concentração permeada, não necessariamente ela também terá maior valor de concentração adsorvida, conforme foi observado para as membranas de PSf e PSf-Ac para os HPAs B[b]F e B[a]P. Bem como, foi visto para a MMM com teor de 1,0% para todos os HPAs e para a de 2,5% de MCM-41-NH₂ (CCA) na adsorção do B[b]F em comparação as membranas puras de PSf e PSf-Ac. O contrário também foi observado para a MMM com teor de 5,0% na adsorção do B[b]F e do B[a]P em comparação à PSf-Ac, ou seja, aquela apresentou concentrações máximas permeada e adsorvida maiores que está. Por fim, foi possível observar as MMMs com teor de 5,0; 7,5 e 10,0% na adsorção do B[b]F, com 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0% para o B[k]F e com 2,5; 7,5 e 10,0% para o B[a]P apresentaram maiores valores concentrações adsorvidas do que os valores encontrados para as membranas puras de PSf e PSf-Ac. Sendo

que o maior valor foi obtido para o teor de 7,5% na adsorção do B[b]F e do B[k]F e para 2,5% na adsorção do B[a]P.

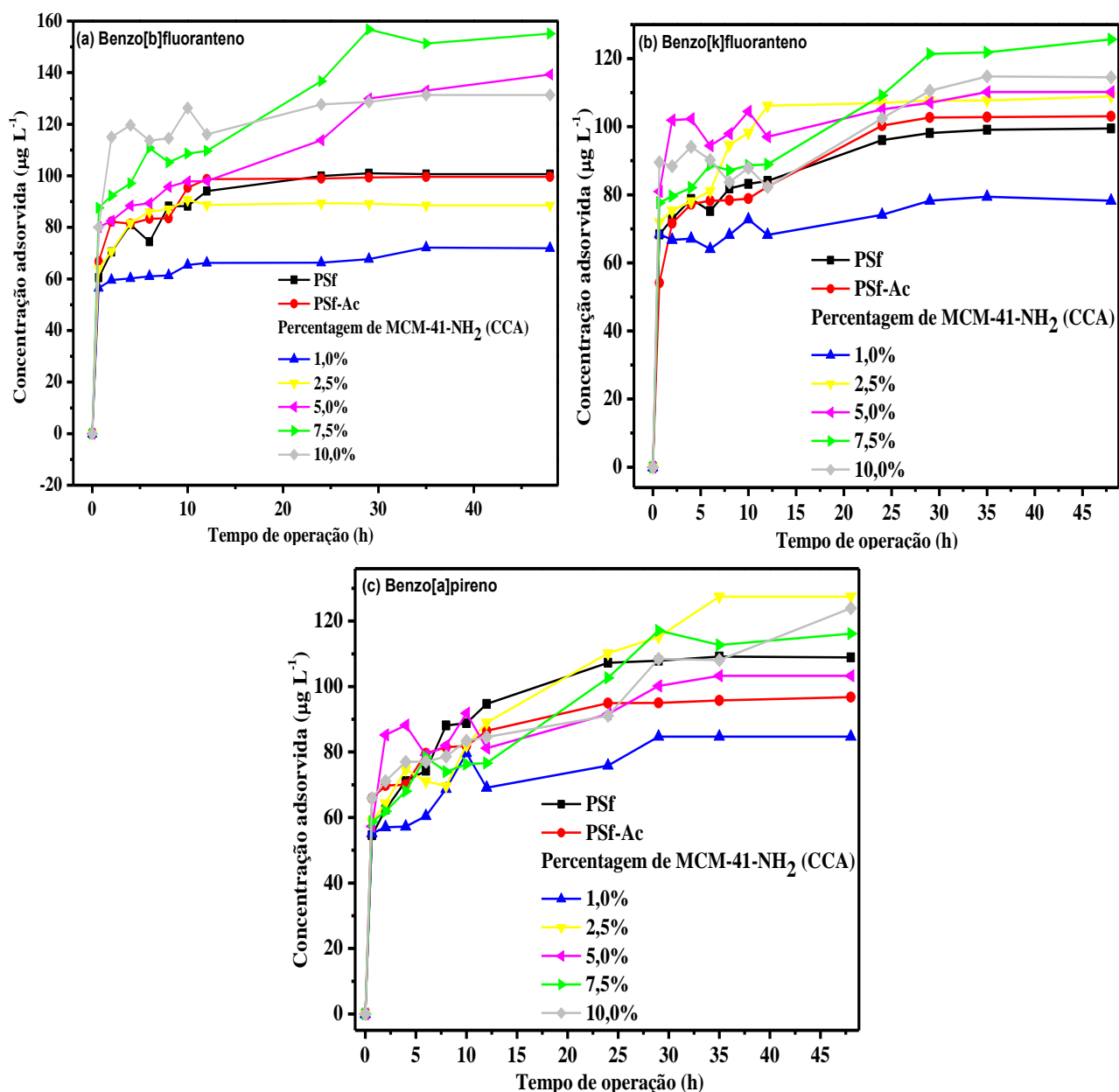


FIGURA 4.99 – Concentração adsorvida dos HPAs B[b]F (a), B[k]F(b) e B[a]P(c) pelas membranas polímerica puras de PSf e PSf-Ac e pelas as MMMs de PSf com o MCM-41-NH₂ (CCA). Condições: Concentração inicial = 200 $\mu\text{g L}^{-1}$; pH =5,6; temperatura = 25 °C; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm.

Diante destes resultados obtidos, é possível afirmar que a preparação das MMMs a partir da incorporação do MCM-41-NH₂ (CCA) como material de preenchimento ajudou na diminuição da permeação, bem como, no

aumento da adsorção dos HPAs, principalmente, nos teores discutidos acima. Visto que a permeação foi diminuída a partir da ocupação de parte do volume livre das cadeias poliméricas do PSf–Ac pelas mesopartículas incorporadas. Já a eficiência de adsorção dos HPAs foi influenciada devido às interações eletrostáticas entre a superfície das MMMs com as nuvens de elétrons π dos HPAs na interface membrana/solução. Logo, é possível observar que o equilíbrio de adsorção da mistura dos HPAs foi alcançado em aproximadamente 29 h de operação, e este equilíbrio se deve à saturação dos sítios ativos presentes nas MMMs com as moléculas dos HPAs na interface membrana/solução, resultando no aumento da retenção destes HPAs no lado da solução de alimentação e, portanto, diminuído a permeação dos mesmos através destas MMMs.

A partir dos resultados apresentados acima, foi possível calcular as taxas de permeação (TP) e de retenção (TR), bem como, a percentagem de remoção da mistura dos HPAs pelas membranas poliméricas testadas, assim, os resultados obtidos estão apresentados na TABELA 4.33. Assim, é possível observar que os valores da TP encontrados para a mistura dos HPAs, para todas as membranas poliméricas, obedeceram a mesma ordem crescente dos valores, ou seja, esses podem ser ordenados de forma crescente: $B[b]F < B[k]F < B[a]P$. E este comportamento pode ser correlacionado ao que foi observado na adsorção desses HPAs pelos materiais mesoporosos, ou seja, devido ao efeito hidrofóbico e aos valores de coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), assim o composto mais solúvel na solução, o $B[b]F$, tende a ficar disperso na solução de alimentação e, assim, tendendo a apresentar um menor valor de permeação, de acordo como foi observado. De forma contrária, um composto menos solúvel na solução, no caso do $B[a]P$, tende a formar interações hidrofóbicas mais fortes, as quais são estabilizadas na solução, assim, facilitando sua permeação através da membrana polimérica, conforme os resultados obtidos.

Assim, é possível observar, para os três HPAs, que os respectivos valores de *TP* encontrados para o PSf foram maiores do que os observados para o PSf-Ac, mostrando que a funcionalização do PSf ajudou na retenção dos HPAs, no entanto, estes valores foram ligeiramente maiores do que os encontrados para as MMMs preparadas a partir da incorporação do MCM-41-NH₂ (CCA) no PSf-Ac, exceto para o teor de 5,0% na permeação do B[b]F e do B[a]P. Logo, podemos afirmar que a incorporação do material mesoporoso no PSf-Ac ajudou significativamente na retenção dos HPAs nos ensaios de permeação realizados.

De maneira contrária, a taxa de retenção (*TR*) é inversamente proporcional à taxa de permeação (*TP*), logo, a *TR* foi diretamente influenciada pelo efeito hidrofóbico dos HPAs, assim, de acordo com os resultados de *TR* apresentados na TABELA 4.33, podemos observar que os valores de *TR* diminuíram com o aumento da *TP*. Sendo que a membrana de PSf-Ac apresentou valores de *TR* maiores do que os observados para a PSf, isto para os seus respectivos HPAs, no entanto, os valores de *TR* encontrados para as MMMs foram superiores aos encontrados para a membrana de PSf-Ac, exceto para o teor de 5,0% na retenção dos HPAs B[b]F e B[a]P.

TABELA 4.33 – Valores das taxas de permeação e retenção e percentagem de remoção da mistura dos HPAs pelas membranas poliméricas de PSf pura, PSf–Ac e das MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH₂ (CCA).

Membrana polimérica		HPA	Taxa de permeação (%)	Taxa de retenção (%)	Percentagem de remoção (%)
Polímero (%) p/v	MCM–41–NH ₂ (CCA) (%) p/p				
PSf	–	B[b]F	2,200	97,800	51,457
		B[k]F	5,938	94,062	52,863
		B[a]P	6,701	93,299	58,370
PSf–Ac	0,0	B[b]F	1,672	98,328	50,646
		B[k]F	4,612	95,388	54,036
		B[a]P	5,573	94,427	51,256
PSf–Ac	1,0%	B[b]F	1,665	98,335	36,571
		B[k]F	4,604	95,396	41,009
		B[a]P	5,570	94,430	44,860
PSf–Ac	2,5%	B[b]F	1,664	98,336	45,039
		B[k]F	4,603	95,397	57,072
		B[a]P	5,566	94,434	67,495
PSf–Ac	5,0%	B[b]F	1,678	98,322	70,854
		B[k]F	4,606	95,394	57,767
		B[a]P	5,573	94,427	54,688
PSf–Ac	7,5%	B[b]F	1,664	98,336	78,893
		B[k]F	4,595	95,405	65,871
		B[a]P	5,568	94,432	61,521
PSf–Ac	10,0%	B[b]F	1,656	98,345	66,788
		B[k]F	4,592	95,409	60,021
		B[a]P	5,566	94,434	65,611

Já para os valores de percentagem de remoção, é possível tecer a mesma ideia dada para os valores de concentrações adsorvidas encontrados, isto porque esses valores foram calculados diretamente a partir das concentrações adsorvidas dos HPAs, assim, é possível afirmar que mesmo que uma membrana polimérica apresente uma menor taxa de permeação (*TP*), não necessariamente ela também terá maior valor de percentagem de remoção, e o contrário também é válido. Assim, é possível observar que a membrana de PSf apresentou maiores valores de percentagem de remoção do B[b]F e do B[a]P do que a PSf–Ac, no entanto, os valores da *TP* encontrados para a de PSf–Ac foram menores. O mesmo comportamento também foi observado para as MMMs com teor de 1,0%, na adsorção de todos os HPAs, e na MMM com 2,5% de incorporação na adsorção do B[b]F. Já para as demais MMMs, é possível observar que os valores de percentagem de remoção foram maiores do que os encontrados para a membrana de PSf–Ac. Assim, de maneira geral, é possível afirmar que a incorporação do MCM–41–NH₂ (CCA) nas MMMs melhorou nas propriedades de permeação dos HPAs, ou seja, na obtenção de menores taxas de permeação e valores significativos de adsorção.

A FIGURA 4.100 apresenta a correlação entre os valores da *TP* dos HPAs e da T_g para as MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH₂ (CCA), logo, observou-se uma relação inversa entre estes valores, em que a diminuição da *TP*, a qual é um dos objetivos deste trabalho, foi ocasionada pelo aumento da T_g , pois quanto maior for o valor de T_g , menor será a mobilidade das cadeias poliméricas da fase amorfa, assim, dificultando o processo de permeação dos HPAs através da membrana polimérica. E de forma contrária, o aumento da *TP* ocorreu com a diminuição da T_g , pois essa diminuição facilita a permeação dos HPAs através da membrana polimérica, porém, isto só ocorreu na MMM com teor de 5,0% de MCM–41–NH₂ (CCA). Assim, é importante mencionar, que a taxa de permeação (*TP*) foi influenciada pela mobilidade das cadeias

poliméricas das MMMs e que a incorporação do material mesoporoso nas MMMs dificultou essa mobilidade, e dessa maneira, dificultou também a permeação dos HPAs.

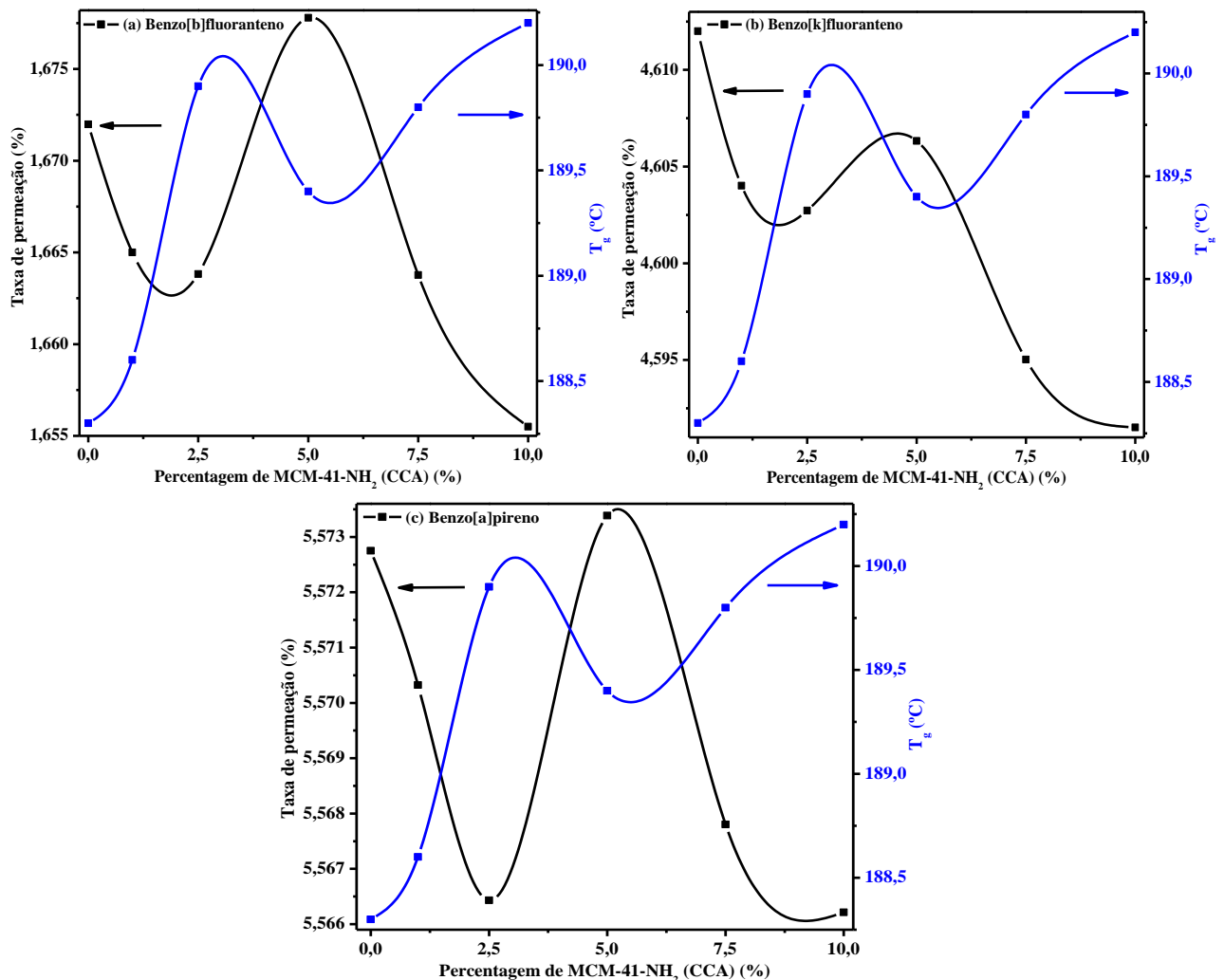


FIGURA 4.100 – Correlação entre a taxa de permeação (TP) da mistura dos HPAs e a transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PSf–Ac e das MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH₂ (CCA).

De maneira análoga aos valores da TP , a T_g também influenciou na taxa de retenção (TR), conforme mostrado na FIGURA 4.101, a qual apresenta uma correlação entre os valores da TR e da T_g para as MMMs de PSf–Ac com o MCM–41–NH₂ (CCA). Assim, podemos observar uma relação direta entre esses valores, em que o aumento da TR ocorreu à custa do aumento da T_g , pelos mesmos motivos discutidos acima, a única exceção foi para MMM com teor de

5,0% de MCM-41-NH₂ (CCA). Assim, podemos afirmar que a taxa de retenção (*TR*) também foi influenciada pela mobilidade das cadeias poliméricas das MMMs e que a incorporação do material mesoporoso nas MMMs aumentou a *TR* dos HPAs.

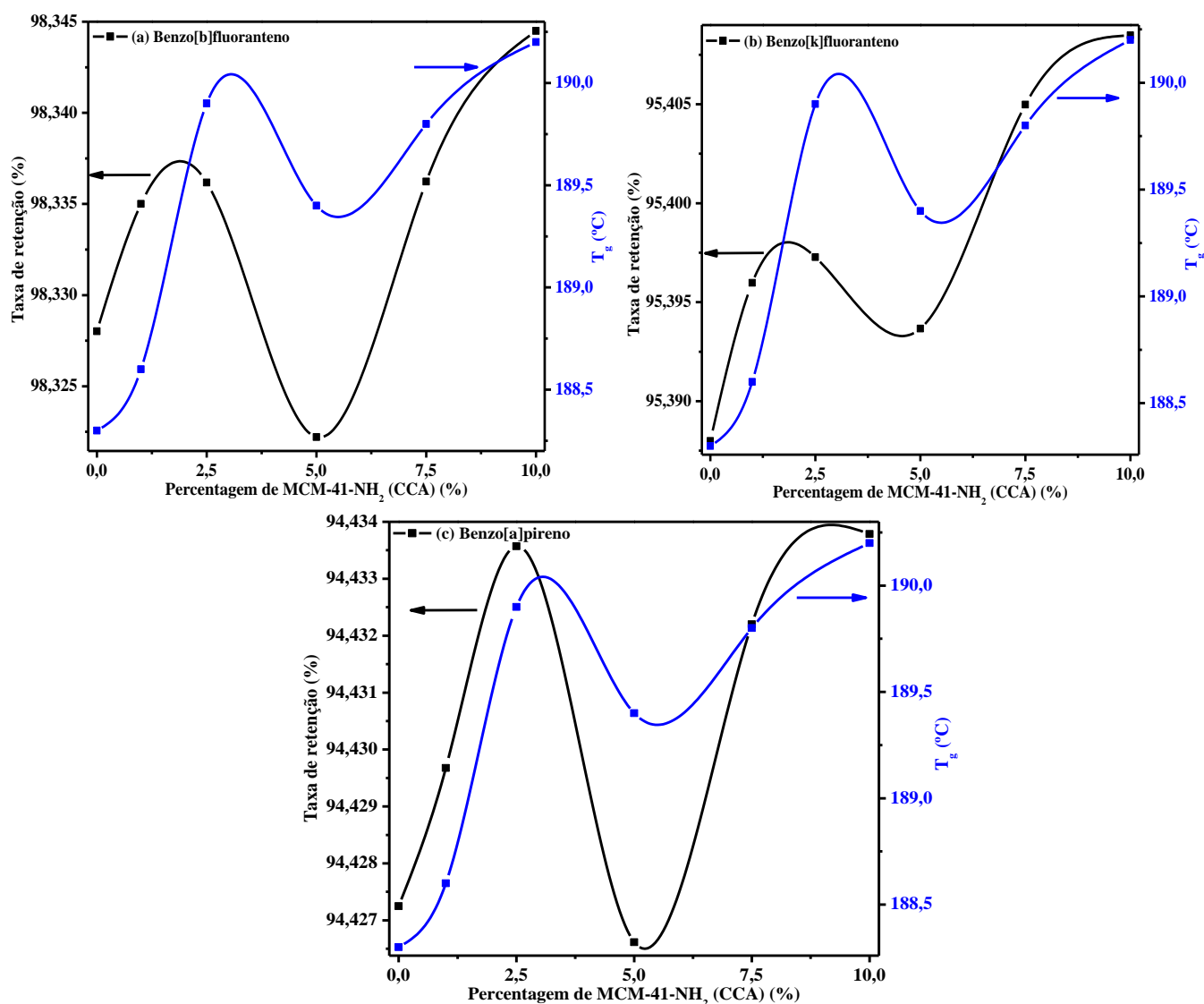


FIGURA 4.101 – Correlação entre a taxa de retenção (*TP*) da mistura dos HPAs e a transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PSf-Ac e das MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂ (CCA).

A FIGURA 4.102 apresenta a correlação entre os valores da percentagem de remoção dos HPAs e da T_g para as MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂ (CCA).

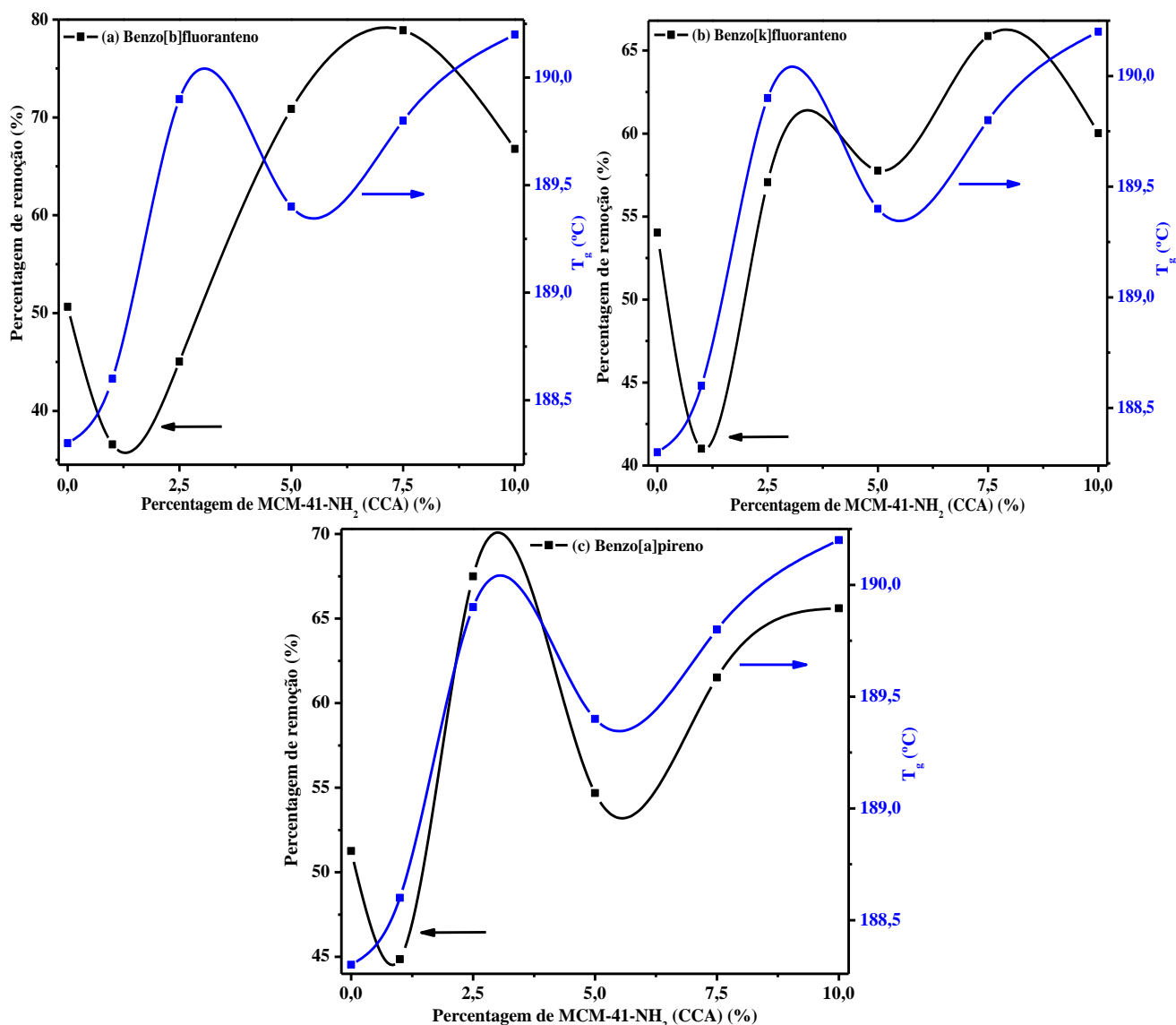


FIGURA 4.102 – Correlação entre a percentagem de remoção da mistura dos HPAs e a transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PSf-Ac e das MMMs de PSf-Ac com o MCM-41-NH₂ (CCA).

Analisando as FIGURAS 4.102a e 4.102b, na adsorção do B[b]F e do B[k]F, é possível observar que os valores da percentagem de remoção não têm uma correlação com os valores da T_g , assim, na MMM com 1,0% de MCM-41-NH₂ (CCA), podemos sugerir que a matriz polimérica tem mais contribuição na adsorção dos HPAs do que o material mesoporoso. No entanto, para os demais teores de incorporação, o material mesoporoso tem mais contribuição na adsorção desses HPAs. Por último, na adsorção do B[a]P (FIGURA 4.102c), ocorreu uma correlação direta entre os valores da percentagem de remoção e da

T_g , exceto, como para os demais HPAs, para o teor de 1,0% de MCM-41-NH₂ (CCA). Assim, podemos dizer que a compatibilidade entre a matriz polimérica e o material mesoporoso contribuiu significativamente na adsorção da mistura dos HPAs.

A FIGURA 4.103 apresenta os resultados obtidos da variação da concentração dos HPAs do lado da solução de alimentação no decorrer do tempo para as MMMs à base de PES. A partir da análise da FIGURA 4.103, é possível observar uma diminuição da concentração dos HPAs com o aumento de tempo de operação, assim como foi observado para as MMMs à base de PSf, em que o tempo de equilíbrio encontrado também ficou em torno de 24 h de operação para todas as MMMs e todos os HPAs. No entanto, ao contrário do observado para as MMMs à base de PSf, podemos visualizar que as concentrações finais do lado de alimentação dos HPAs para a membrana de PES pura foi menor do que os valores obtidos para as MMMs com o PABA-MCM-41 (CCA).

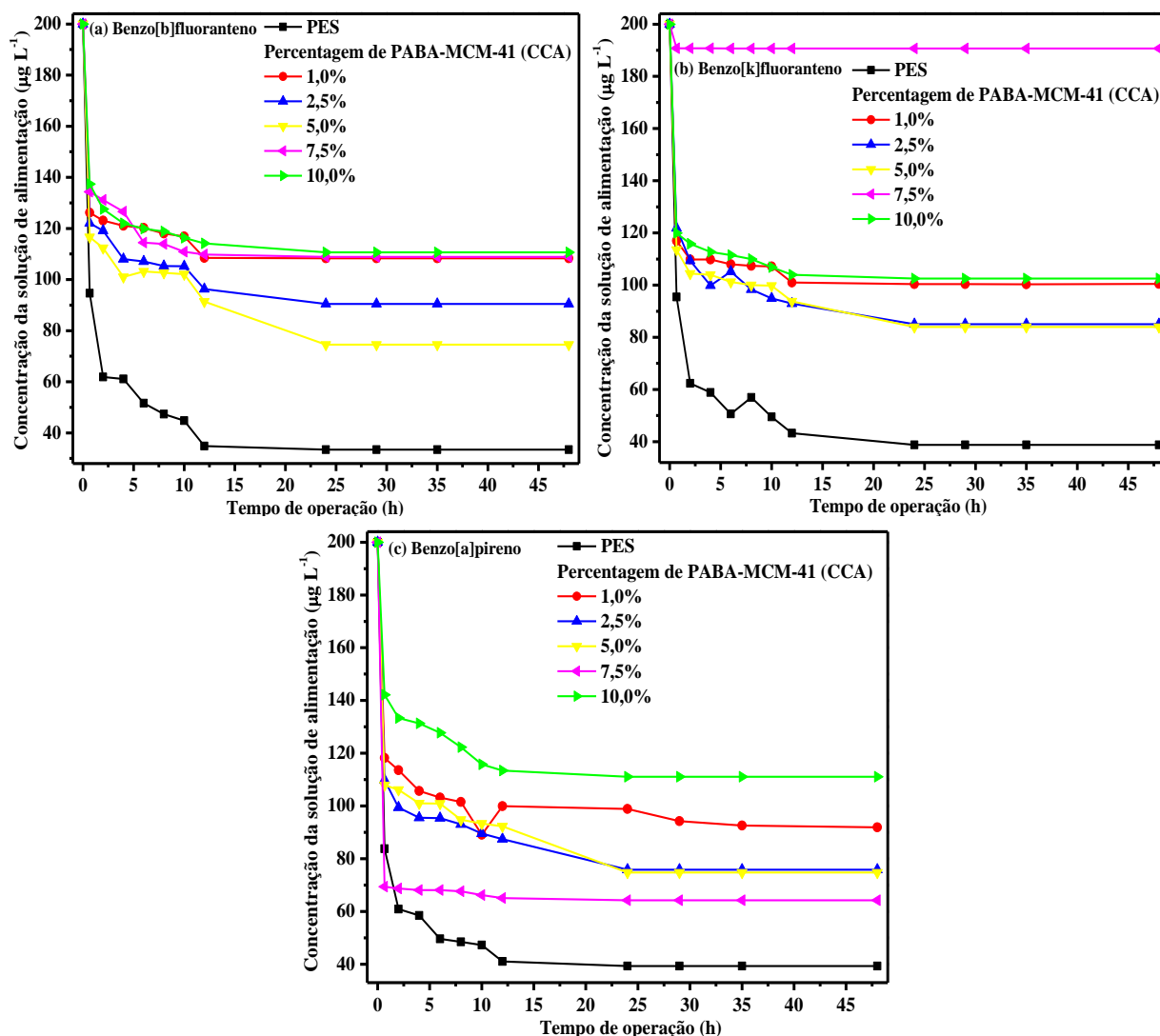


FIGURA 4.103 – Concentração da solução dos HPAs B[b]F (a), B[k]F (b) e B[a]P (c) do lado da solução de alimentação para as MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA). Condições: Concentração inicial = 200 $\mu\text{g L}^{-1}$; pH = 5,6; temperatura = 25 °C; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm.

Já a FIGURA 4.104 apresenta os valores das concentrações dos HPAs do lado da solução permeada através destas mesmas MMMs, logo houve um aumento da concentração permeada com o aumento do tempo de operação, visto que o tempo de equilíbrio também foi alcançado em 24 h. Assim, podemos observar que as concentrações finais permeadas através da membrana de PES pura, para todos os HPAs, foram menores do que os valores encontrados para as MMMs com o PABA–MCM–41 (CCA), porém, podemos observar que os

valores obtidos para a membrana de PES estão bem próximos aos encontrados para a MMM com teor de 7,5% de incorporação.

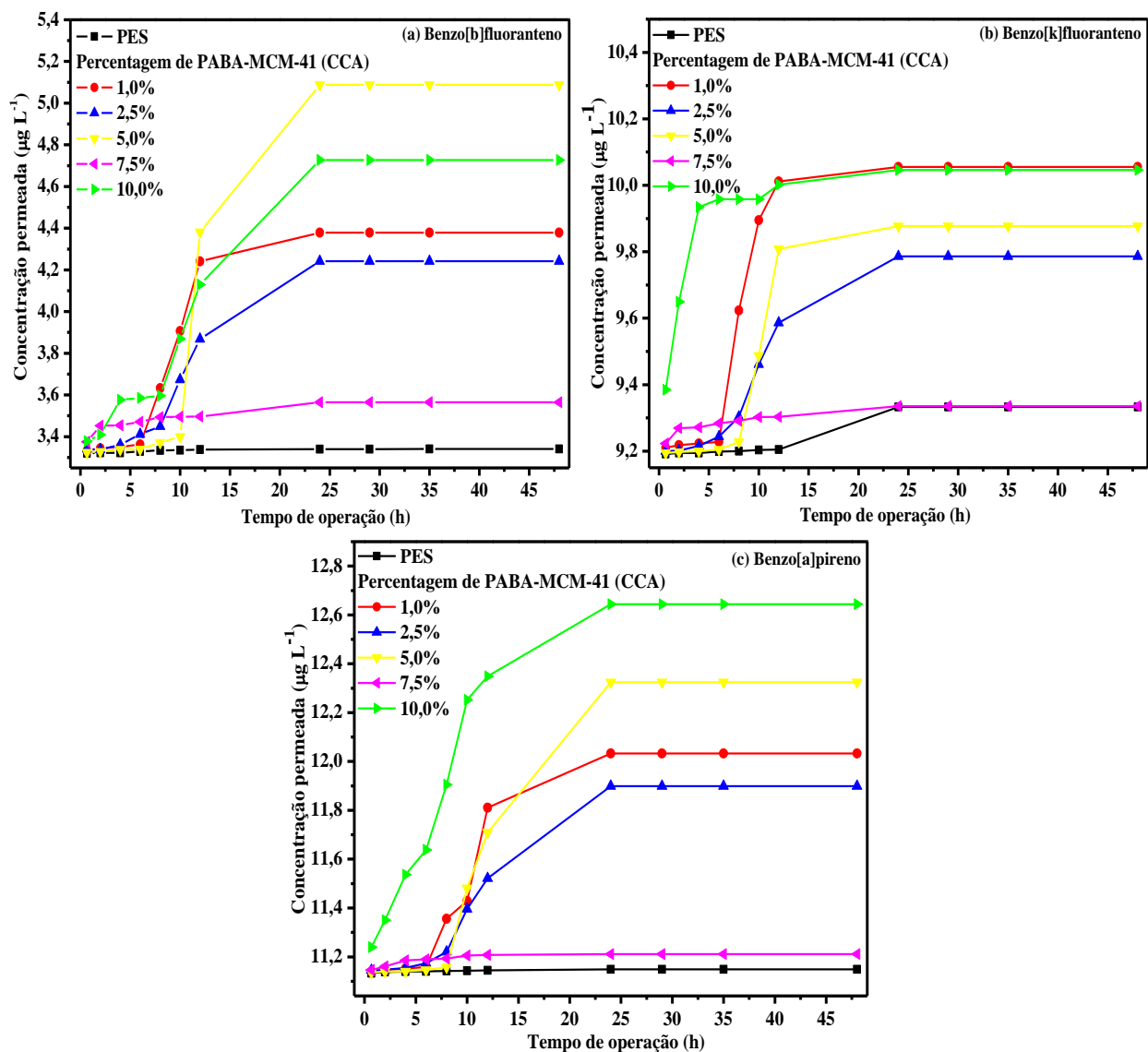


FIGURA 4.104 – Concentração da solução dos HPAs B[b]F (a), B[k]F (b) e B[a]P (c) do lado permeado para as MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA). Condições: Concentração inicial = 200 $\mu\text{g L}^{-1}$; pH = 5,6; temperatura = 25 °C; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm.

Diante desses resultados obtidos, podemos sugerir que a ocupação de parte do volume livre das cadeias poliméricas do PES, pelas mesopartículas do PABA-MCM-41 (CCA) facilitou a permeação dos HPAs através destas MMMs, o que não era objetivo em si, e isto ocorreu pelo fato do aparecimento de vazios interfaciais rodeados por poros ao redor das mesopartículas

incorporadas no PES, conforme observado nas análises de MEV. No entanto, esses resultados serão interpretados a partir dos resultados de adsorção apresentados abaixo.

Assim, a FIGURA 4.105 apresenta os resultados das concentrações adsorvidas da mistura dos HPAs pela membrana pura de PES, bem como, pelas MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA), sendo que estes resultados foram obtidos a partir da diferença entre as concentrações dos HPAs encontradas no lado de alimentação e do lado permeado.

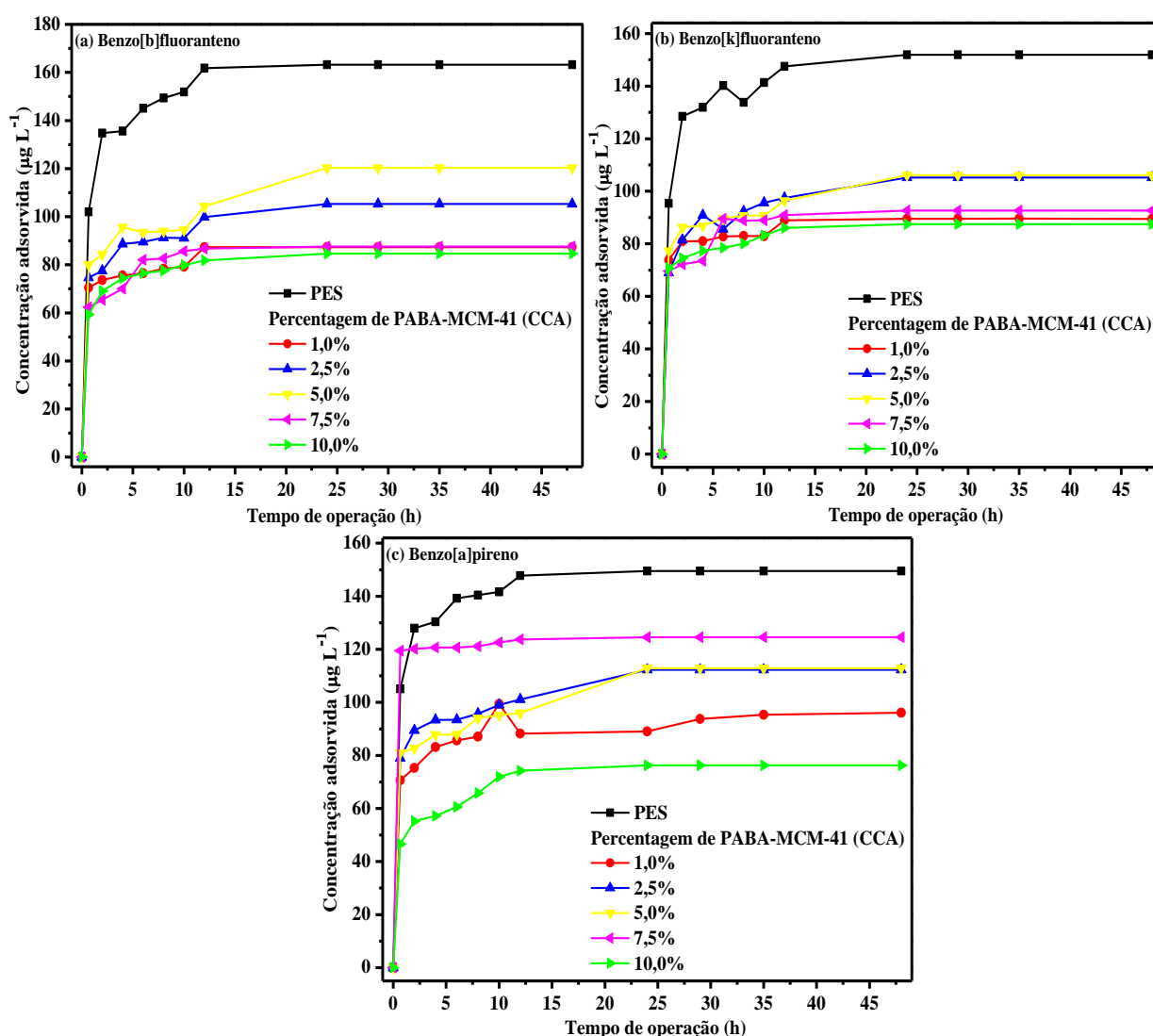


FIGURA 4.105 – Concentração adsorvida dos HPAs B[b]F (a), B[k]F (b) e B[a]P (c) pelas MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA). Condições: Concentração inicial = $200 \mu\text{g L}^{-1}$; pH = 5,6; temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; tempo de contato = 48 h e agitação = 150 rpm.

Logo, é possível observar, para todos os HPAs, que a membrana pura de PES apresentou valores de concentrações máximas maiores dos encontrados para as MMMs com o PABA–MCM–41 (CCA), no entanto, é importante mencionar que as MMMs também apresentaram valores de adsorções relevantes, isto em comparação com a de PES pura, sendo que o tempo de equilíbrio de adsorção foi alcançado em aproximadamente 24 h para todas as membranas. Em suma, a preparação das MMMs a partir da incorporação do PABA–MCM–41 (CCA) como material de preenchimento pouco interferiu no transporte dos HPAs. Visto que houve um ligeiro aumento da permeação destes HPAs a partir da ocupação de parte do volume livre das cadeias poliméricas do PES pelas mesopartículas incorporadas, bem como, uma diminuição da adsorção dos HPAs. Porém, esses resultados poderão ser mais esclarecedores a partir da interpretação dos valores das taxas de permeação e retenção e da percentagem de remoção.

A TABELA 4.34 apresenta os resultados das taxas de permeação (*TP*) e de retenção (*TR*), bem como, a percentagem de remoção da mistura dos HPAs pelas membranas poliméricas testadas. Analisando a TABELA 4.34, é possível observar que os valores da *TP* encontrados para a mistura dos HPAs obedeceram a mesma ordem crescente observada para as membranas à base de PSf, a qual foi: B[b]F < B[k]F < B[a]P, devido ao efeito hidrofóbico destes HPAs na solução. Assim, observou-se, para todos os HPAs, que os respectivos valores da *TP* encontrados para a membrana de PES pura foram menores do que os valores obtidos para as MMMs, mostrando assim que a incorporação do PABA–MCM–41 (CCA) no PES facilitou um pouco a permeação desses HPAs através destas MMMs. Porém, podemos observar que os valores obtidos para a MMM com 7,5% de incorporação não foram tão superiores aos encontrados para a membrana de PES pura, assim como para os demais teores.

Já para os valores da taxa de retenção (*TR*), a qual é inversamente proporcional à taxa de permeação (*TP*), foi observado que os resultados

encontrados para a membrana de PES pura foram maiores do que os resultados obtidos para as MMMs, exceto para a MMM com 7,5% de PABA–MCM–41 (CCA), em que os valores da *TR* obtidos para esta MMM estão próximos aos encontrados para a de PES pura. Em contrapartida, para os valores de percentagem de remoção, é possível afirmar com a incorporação do PABA–MCM–41 (CCA) influenciou de forma negativa na adsorção da mistura dos HPAs, em que é possível observar que os valores de porcentagem de remoção encontrados para a membrana de PES pura foram superiores aos encontrados para as MMMs. Logo, de forma geral, podemos dizer que a incorporação do PABA–MCM–41 (CCA) no PES pouco influenciou nas taxas de permeação e de retenção, no entanto, acarretou significativamente na diminuição da percentagem de remoção dos HPAs pelas MMMs, isto, devido ao aumento dos vazios interfaciais das MMMs após a incorporação das mesopartículas no PES.

Assim, visando melhorar o entendimento dos resultados de permeação dos HPAs obtidos dos ensaios com as MMMs de PES com o PABA–MCM–41 (CCA), os resultados de *TP*, *TR* e percentagem de remoção foram correlacionados com os resultados da T_g e do WVT obtidos para estas MMMs.

TABELA 4.34 – Valores das taxas de permeação e retenção e percentagem de remoção da mistura dos HPAs pela membrana polimérica de poli(éter sulfona) pura (PES) e pelas MMMs de poli(éter sulfona) com PABA–MCM–41 (CCA).

Membrana polimérica		HPA	Taxa de permeação (%)	Taxa de retenção (%)	Percentagem de remoção (%)
Polímero (%) p/v	PABA–MCM–41 (CCA) (%) p/p				
PES	0,0	B[b]F	1,670	98,330	83,004
		B[k]F	4,666	95,334	79,676
		B[a]P	5,574	94,426	79,190
PES	1%	B[b]F	2,190	97,810	44,628
		B[k]F	5,028	94,972	47,095
		B[a]P	6,016	93,984	51,103
PES	2,5%	B[b]F	2,121	97,879	53,781
		B[k]F	4,893	95,107	55,317
		B[a]P	5,949	94,051	59,680
PES	5%	B[b]F	2,544	97,456	61,746
		B[k]F	4,939	95,061	55,833
		B[a]P	6,162	93,838	60,160
PES	7,5%	B[b]F	1,783	98,217	44,604
		B[k]F	4,668	95,332	48,597
		B[a]P	5,606	94,394	65,988
PES	10%	B[b]F	2,364	97,636	43,333
		B[k]F	5,023	94,977	46,050
		B[a]P	6,322	93,678	40,696

A FIGURA 4.106 apresenta a correlação dos resultados da *TP* dos HPAs com os valores da T_g obtidos para as MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA), assim, foi observado uma relação inversa entre estes valores, exceto para o teor de 2,5%, em que o aumento da *TP* para as MMMs ocorreu devido a diminuição da T_g com o incorporação do PABA-MCM-41 (CCA) no PES, ou seja, devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas da fase amorfa, assim, facilitando o processo de permeação dos HPAs através das MMMs, no entanto, esse fenômeno foi menos sentido para a MMM com 7,5% de incorporação.

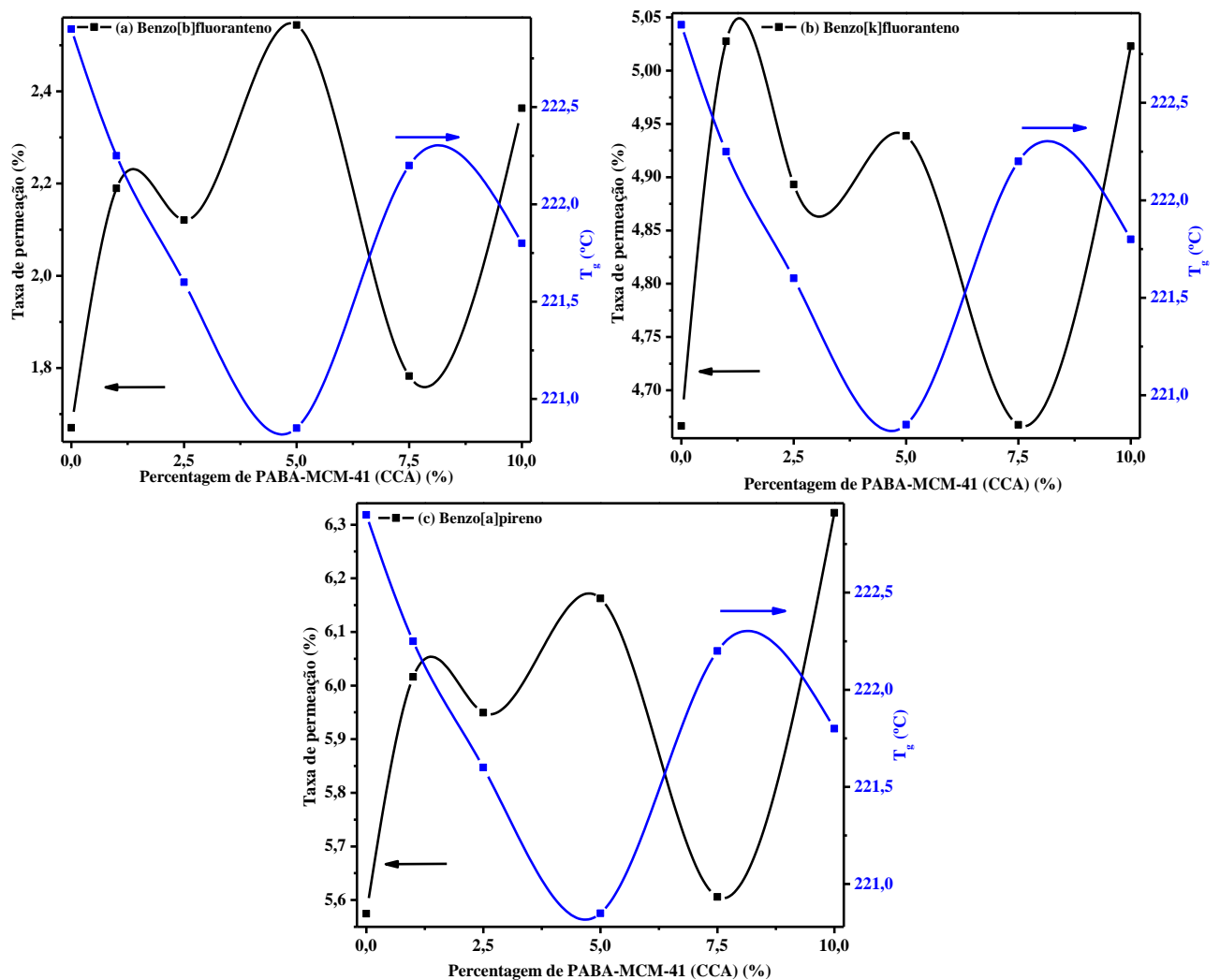


FIGURA 4.106 – Correlação entre a taxa de permeação (*TP*) da mistura dos HPAs e a transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e para as MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA).

De forma contrária, segundo a FIGURA 4.107, é possível observar uma relação direta entre os valores da TP e do WVT , pois, se por um lado, a diminuição da T_g levou a um aumento da TP , essa diminuição também acarretou em um aumento no transporte de vapor de água. Logo, o aumento desses valores se deve, como já dito anteriormente, ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, bem como, do número de caminhos preferenciais com a incorporação do material mesoporoso, facilitando assim a permeação dos HPAs e o transporte de vapor de água através destas MMMs.

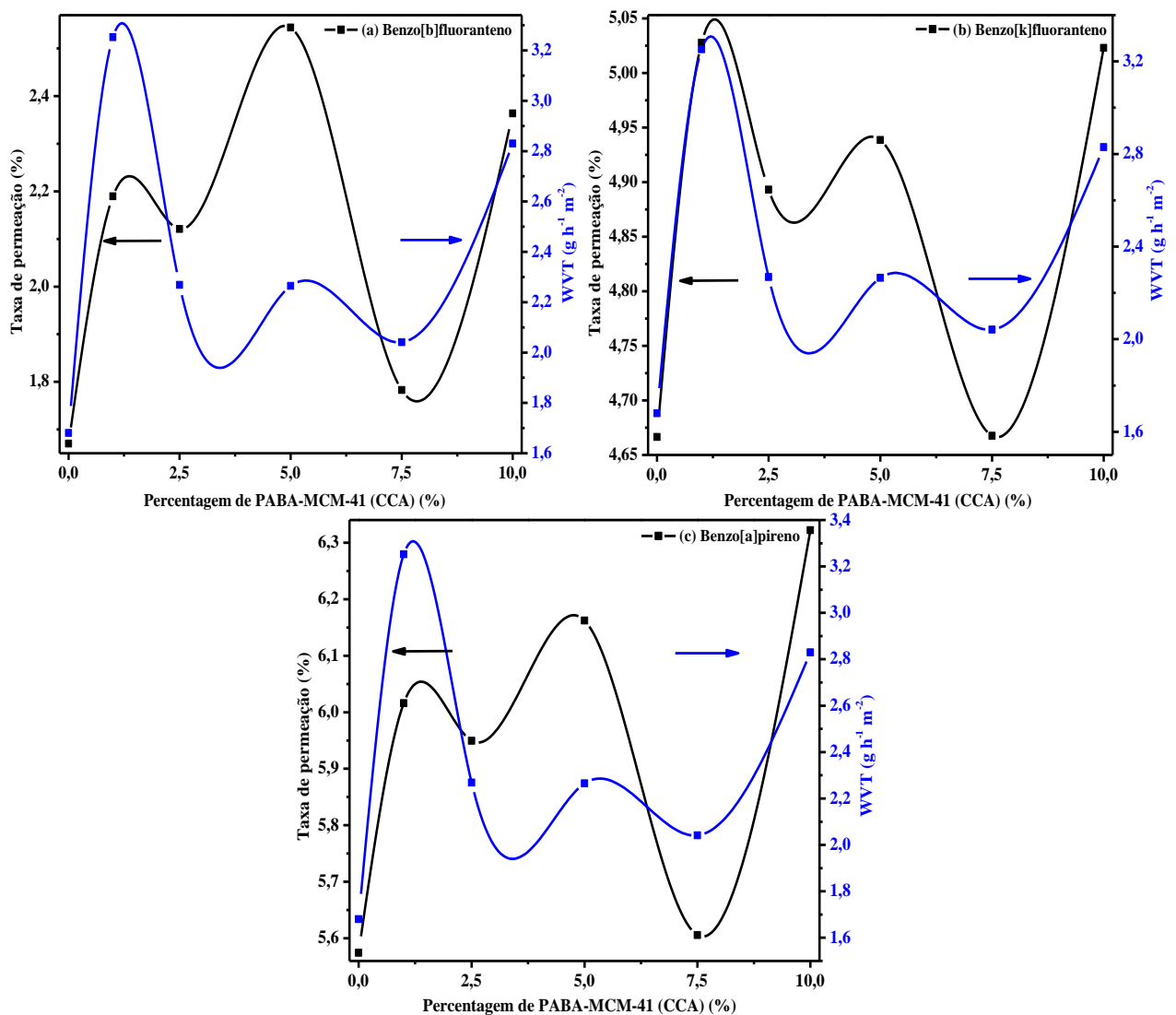


FIGURA 4.107 – Correlação entre a taxa de permeação (TP) da mistura dos HPAs e o transporte de vapor de água (WVT) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e para as MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA).

De maneira semelhante aos valores da TP , a taxa de retenção (TR) também foi influenciada pelos valores da T_g , conforme podemos observar na FIGURA 4.108, na qual há uma relação direta entre os valores da TR e da T_g , exceto para o teor de 2,5%, e que a diminuição da TR ocorreu à custa do decaimento da T_g . No entanto, a diminuição da T_g foi menos sentida para a MMM com 7,5% de PABA-MCM-41 (CCA), assim, essa diminuição na taxa de retenção (TR) foi influenciada diretamente pelo aumento da taxa de permeação (TP) dos HPAs.

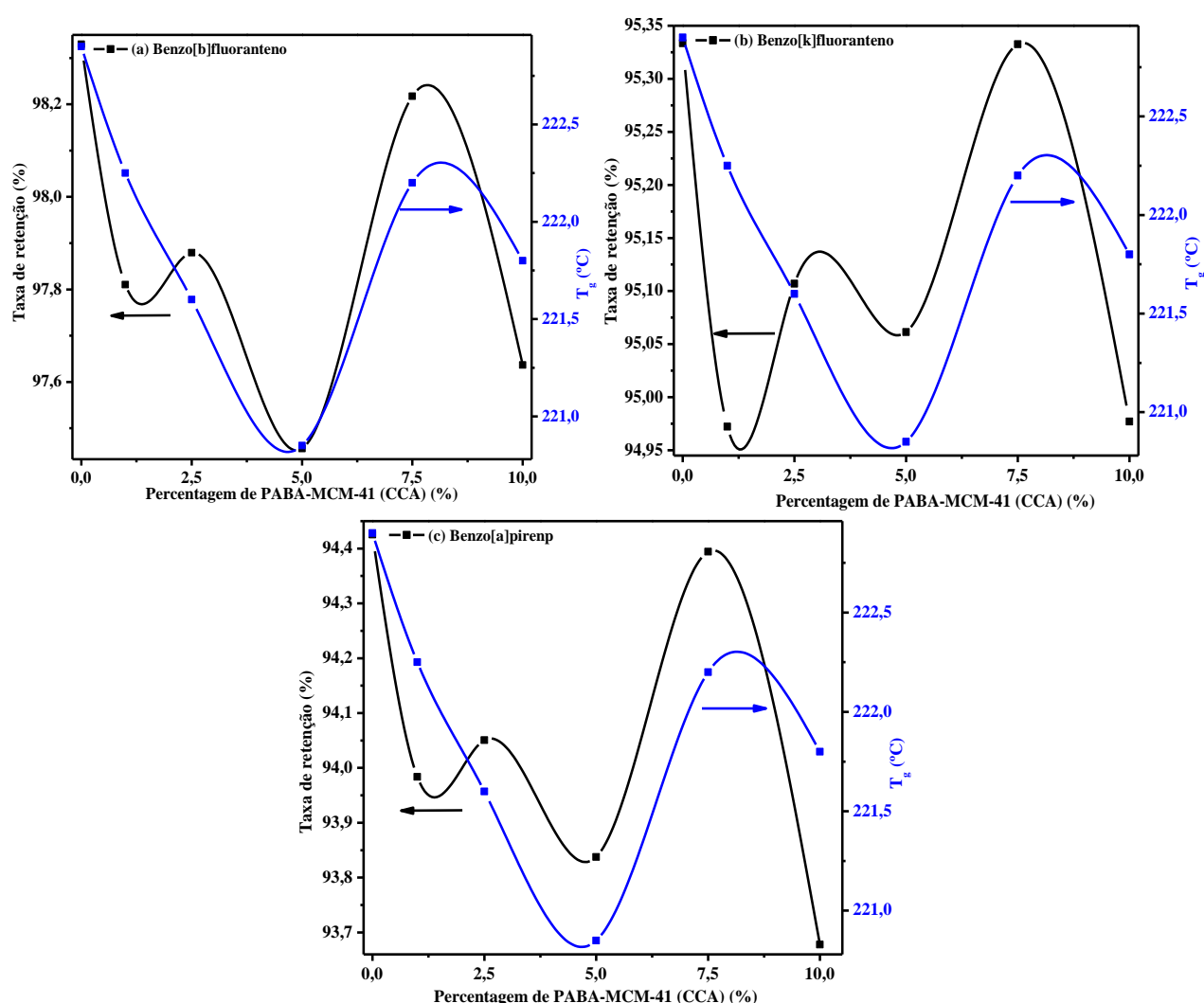


FIGURA 4.108 – Correlação entre a taxa de retenção (TR) da mistura dos HPAs e a transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e para as MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA).

Logo, como os valores da *TP* estão diretamente relacionados com os valores de *WVT*, é de se esperar um comportamento inverso se fizermos uma correlação entre os valores da *TR* e os de *WVT*, o que de fato foi observado a partir da análise da FIGURA 4.109, a qual mostra uma correlação entre estes valores encontrados para as membranas poliméricas à base de PES.

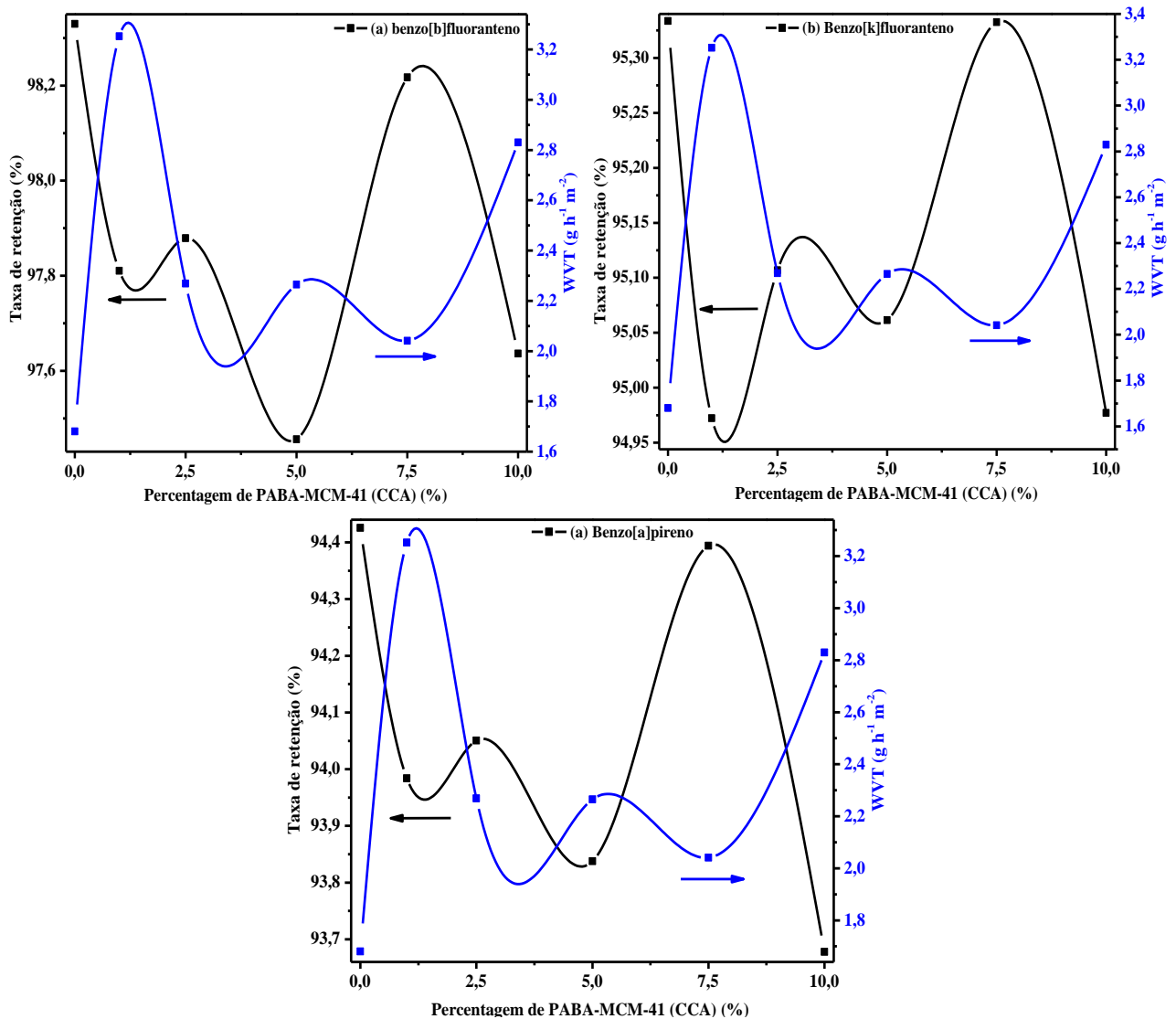


FIGURA 4.109 – Correlação entre a taxa de retenção (*TR*) da mistura dos HPAs e o transporte de vapor de água (*WVT*) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e para as MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA).

Por fim, as FIGURAS 4.110 e 4.111 apresentam as correlações entre os valores da percentagem de remoção dos HPAs e os valores da T_g e do *WVT*, respectivamente. A partir da análise da FIGURA 4.110, é possível

observar, para alguns casos, que os valores da percentagem de remoção não têm uma correlação definida com os valores da T_g , pois, é de se esperar que tenhamos maiores percentagens de remoção em valores maiores de T_g , assim como, menores valores de percentagem de remoção em menores valores de T_g , isto devido, respectivamente, a uma maior ou menor facilidade de permeação dos HPAs através das cadeias poliméricas das MMMs. Logo, esse comportamento foi observado na adsorção dos HPAs B[b]F e B[k]F, nas MMMs com 1,0 e 10,0% de teor, bem como, na adsorção do B[a]P nos teores de 1,0; 7,5 e 10,0%, mostrando que para estes casos a matriz polimérica tem mais contribuição na adsorção dos HPAs do que o material mesoporoso.

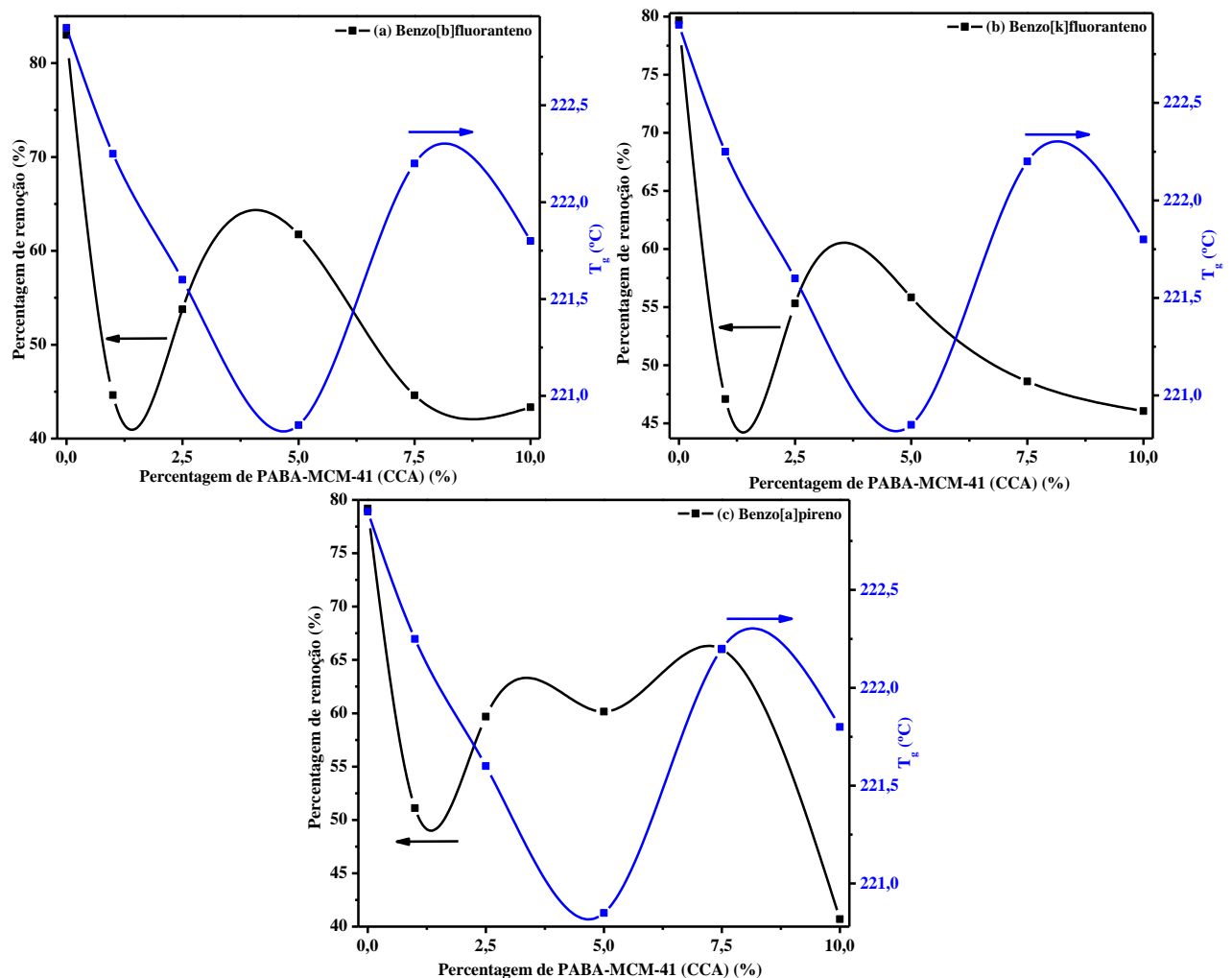


FIGURA 4.110 – Correlação entre a percentagem de remoção da mistura dos HPAs e a transição vítrea (T_g) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e para as MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA).

No entanto, para os demais teores de incorporação, podemos observar uma relação inversa entre os valores de percentagem de remoção e os valores da T_g , sugerindo assim, que o material mesoporoso tem uma contribuição maior na adsorção desses HPAs do que a matriz polimérica.

A partir da análise da FIGURA 4.111, é possível observar que os valores da percentagem de remoção dos HPAs se correlacionam inversamente com os valores da T_g encontrados para estas membranas, exceto na adsorção do B[b]F e do B[k]F pela MMM com 7,5% de teor. Este comportamento já era de se esperar, pois, como os valores de WVT e da TP são diretamente proporcionais, e em contrapartida, os valores da TP são, ou deveriam ser, inversamente proporcionais aos de percentagem de remoção, logo, também era de se esperar este comportamento inverso obtido a partir da correlação entre os dados de percentagem de remoção e de WVT. Logo, diante dos resultados de permeação obtidos para as membranas puras de PSf e PES, bem como, para as MMMs à de PSf e PES, podemos afirmar que as propriedades de permeação foram mais influenciadas a partir da incorporação do MCM-41-NH₂ (CCA) no PSf-Ac do a adição do PABA-MCM-41 (CCA) no PES, haja vista que os melhores resultados de TP , TR e percentagem de remoção foram obtidos para as MMMs à base de PSf, no entanto, foi possível observar que as membranas puras de PSf e PES tiveram desempenhos parecidos.

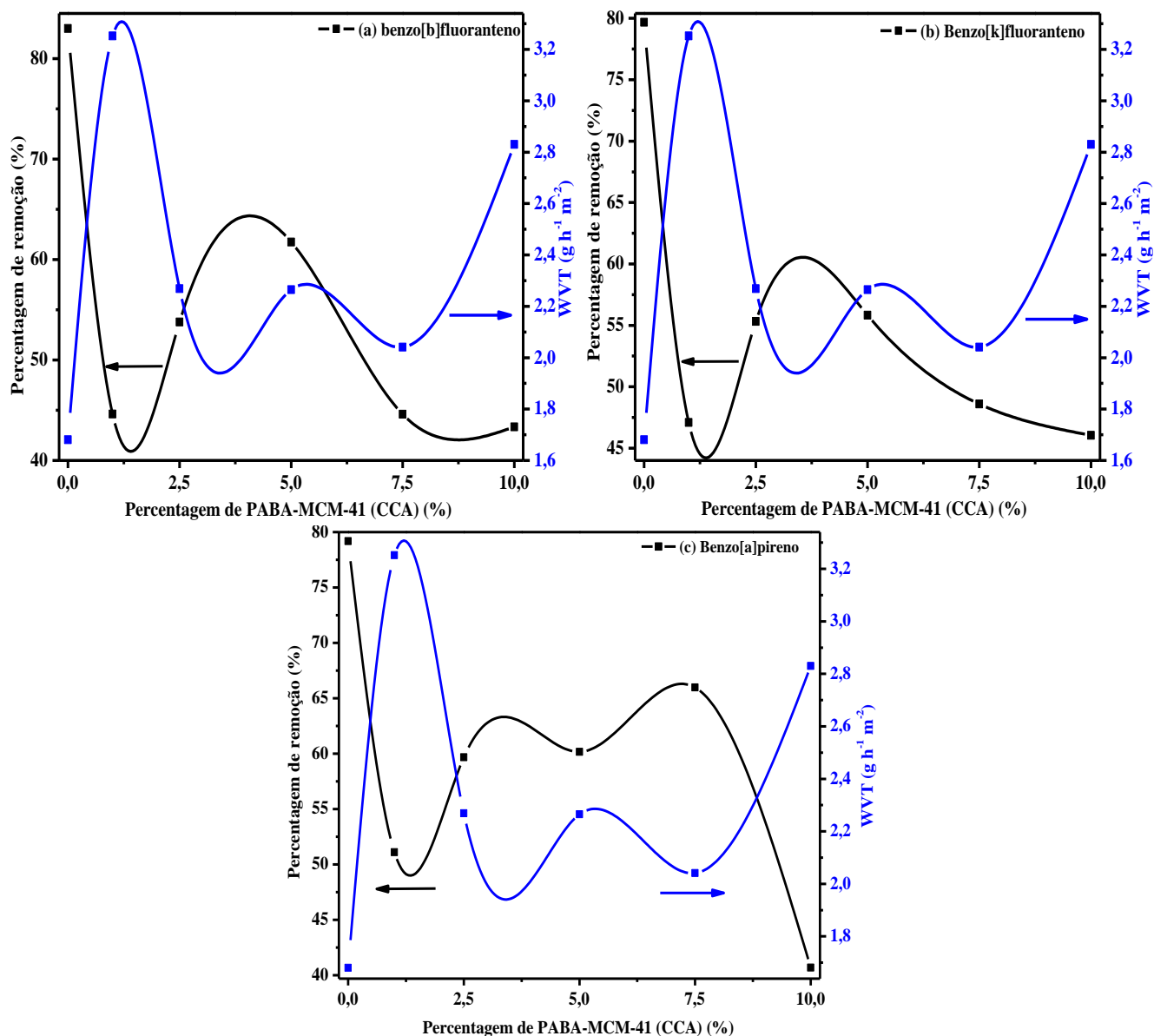


FIGURA 4.111 – Correlação entre a percentagem de remoção da mistura dos HPAs e o transporte de vapor de água (WVT) obtidas para a membrana polimérica de PES pura e para as MMMs de PES com o PABA-MCM-41 (CCA).

5 – CONCLUSÕES

Os espectros FTIR e a análise da composição química mostraram que os componentes orgânicos presentes nas cascas de arroz são provenientes, principalmente, da celulose, da hemicelulose e da lignina, assim como a sílica é o principal componente inorgânico das mesmas. Também foi possível observar que o tratamento ácido não alterou a estrutura molecular das cascas, bem como houve um aumento da percentagem de SiO_2 e da estabilidade térmica das mesmas. As cascas de arroz apresentam uma natureza cristalina, devido à presença de padrões de difração correspondentes à celulose I, no entanto as cinzas das mesmas apresentaram padrões de difração amorfos, devido à presença de sílica de natureza amorfa, segundo as análises de DRX.

Os parâmetros de calcinação das cascas, tempo e temperatura, escolhidos foram A2-700 e C2-700 e as CCA obtidas apresentaram uma natureza de sílica amorfa, com características de um pó fino e de cor branca, com isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1, e elevados valores de área superficial. Os melhores parâmetros de extração da sílica amorfa precipitada foram os ensaios A-4-4 e C-4-4, com rendimentos de 99,37 e 97,12%, respectivamente.

O método hidrotérmico mostrou-se eficiente na síntese dos materiais mesoporosos, bem como o processo de remoção do surfactante CTABr foi realizado de maneira satisfatória, haja vista que os materiais mesoporosos sintetizados apresentaram curvas termogravimétricas e as principais bandas características da formação do quadro de sílica amorfa condensada, observadas por FTIR, típicas de materiais mesoporosos da família *M41S*, com alta área superficial, conforme mostram as análises de SAXS e de adsorção de N_2 . Também é possível afirmar que a síntese do material mesoporoso a partir da

sílica amorfa extraída das CCA da variedade agulhinha como fonte alternativa de sílica ocorreu de maneira satisfatória.

A técnica de vazamento de solução e evaporação de solvente (*casting*) foi eficiente para a preparação das membranas poliméricas. Os resultados de FTIR ATR comprovaram a obtenção das membranas poliméricas puras, bem como das MMMs a partir da incorporação dos materiais mesoporosos, as quais apresentaram uma boa dispersão das mesopartículas incorporadas, evidenciado pela homogeneidade apresentada nas imagens fotográficas digitais mostradas.

As análises de DRX mostraram que as membranas poliméricas preparadas apresentaram estrutura amorfa, sendo que as MMMs apresentaram ordenamento a baixo ângulo, segundo as análises de SAXS. As análises de DSC mostraram que ocorreu um pequeno aumento nos valores da T_g das MMMs à base de PSf, no entanto, o mesmo não foi observado para as demais MMMs.

Os ensaios de adsorção dos HPAs pelos materiais mesoporosos mostraram que houve um aumento da quantidade adsorvida (q_e) com o aumento da concentração inicial desses HPAs, da quantidade do adsorvente, do tempo de contato e da temperatura, porém o melhor valor de pH foi o inicial. A cinética de adsorção foi relativamente rápida e seguiu o modelo não-linear de pseudo-segunda ordem e as isotermas obtidas foram mais adequadas ao modelo teórico de Langmuir.

Os valores da quantidade adsorvida (q_e) encontrados no equilíbrio cinético para a mistura dos HPAs Naf, B[b]F, B[k]F e B[a]P obedeceram a mesma ordem crescente, para todos os materiais adsorventes testados: Naf < B[a]P < B[k]F < B[b]F, isto ocasionado pelo efeito hidrofóbico dos HPAs. Ao compararmos os resultados encontrados para os materiais mesoporosos funcionalizados PABA-MCM-41 (CCA) e MCM-41-NH₂ (CCA) com os do

MCM-41 (CCA) puro, é possível observar, na adsorção do Naf, que o PABA-MCM-41 (CCA) e o MCM-41-NH₂ (CCA) foram mais eficientes do que MCM-41 (CCA) puro, no entanto, para os demais HPAs, os materiais mesoporosos funcionalizados foram mesmos eficientes do que o puro.

Por fim, diante dos resultados de permeação obtidos para as membranas puras de PSf e PES, bem como para as MMMs à de PSf e PES, é possível afirmar que as propriedades de transporte foram mais influenciadas a partir da incorporação do MCM-41-NH₂ (CCA) no PSf-Ac do que a adição do PABA-MCM-41 (CCA) no PES, haja vista que os melhores resultados de *TP*, *TR* e percentagem de remoção foram obtidos para as MMMs à base de PSf, no entanto foi possível observar que as membranas puras de PSf e PES tiveram desempenhos parecidos.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAM, F.; APPATURI, J. N.; KHANAM, Z.; THANKAPPAN, R.; & NAWI, M. A. M.; “Utilization of tin and titanium incorporated rice husk silica nanocomposite as photocatalyst and adsorbent for the removal of methylene blue in aqueous medium”. *Appl. Surf. Sci.*, **264**: 718, 2013.
- ADAM, F.; & KUEH, C.; “Heterogeneous para-phenylamino sulfonic acid ligand functionalized on MCM-41 derived from rice husk ash: Selective mono-alkylated products of tert-butylation of phenol”. *Appl. Catal. A Gen.*, **489** (1): 162, 2015.
- ADAM, F.; & KUEH, C. W.; “Phenyl-amino sulfonic solid acid-MCM-41 complex: A highly active and selective catalyst for the synthesis of mono-alkylated products in the solvent free tert-butylation of phenol”. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45** (2): 713, 2014.
- AHMED, A. E.; & ADAM, F.; “Indium incorporated silica from rice husk and its catalytic activity”. *Microporous Mesoporous Mater.*, **103** (1–3): 284, 2007.
- AKCHA, F.; IZUEL, C.; VENIER, P.; BUDZINSKI, H.; BURGEOT, T.; & NARBONNE, J.-F.; “Enzymatic biomarker measurement and study of DNA adduct formation in benzo[a]pyrene-contaminated mussels, *Mytilus galloprovincialis*”. *Aquat. Toxicol.*, **49**: 269, 2000.
- ALBERTI, G.; CASCIOLA, M.; MASSINELLI, L.; & BAUER, B.; “Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160 °C)”. *J. Membr. Sci.*, **185**: 73, 2001.
- ALI, I. O.; HASSAN, A. M.; SHAABAN, S. M.; & SOLIMAN, K. S.; “Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb^{2+} onto unmodified and surfactant-modified zeolite”. *Sep. Purif. Technol.*, **83** (1): 38, 2011.
- ALMASI, D.; IZMAN, S.; ASSADIAN, M.; GHANBARI, M.; & ABDUL KADIR, M. R.; “Crystalline ha coating on peek via chemical deposition”. *Appl. Surf. Sci.*, **314**: 1034, 2014.
- ALMEIDA, C. A. P.; DEBACHER, N. A.; DOWNS, A. J.; COTTET, L.; & MELLO, C. A. D.; “Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay”. *J. Colloid Interface Sci.*, **332** (1): 46, 2009.
- AN, D.; GUO, Y.; ZHU, Y.; & WANG, Z.; “A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas”. *Chem. Eng. J.*, **162** (2): 509, 2010.
- AN, D.; GUO, Y.; ZHU, Y.; & WANG, Z.; “A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas”. *Chem. Eng. J.*, **162** (2): 509, 2010.

AN, D.; GUO, Y.; ZOU, B.; ZHU, Y.; & WANG, Z.; “A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash”. *Biomass and Bioenergy*, **35** (3): 1227, 2011.

ANDRADE, P. F.; “Preparação e Caracterização De Nanopartículas De Prata e De Nanocompósitos Poliméricos Antimicrobianos”. Campinas, instituto de Química da UNICAMP - UNICAMP, 2013. Tese de doutorado, 147 p., [s.d.].

ANDRADE, P. F.; FARIA, A. F. DE; OLIVEIRA, S. R.; ARRUDA, M. A. Z.; & GONÇALVES, M. DO C.; “Improved antibacterial activity of nanofiltration polysulfone membranes modified with silver nanoparticles”. *Water Res.*, **81**: 333, 2015.

APPATURI, J. N.; ADAM, F.; & KHANAM, Z.; “A comparative study of the regioselective ring opening of styrene oxide with aniline over several types of mesoporous silica materials”. *Microporous Mesoporous Mater.*, **156**: 16, 2012.

ARAÚJO, R. S.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; & RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; “Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity”. *Microporous Mesoporous Mater.*, **108** (1–3): 213, 2008.

ARJMANDI, M.; & PAKIZEH, M.; “Mixed matrix membranes incorporated with cubic-MOF-5 for improved polyetherimide gas separation membranes: Theory and experiment”. *J. Ind. Eng. Chem.*, **20** (5): 3857, 2014.

ASTM; “Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials”. **96–94**: 1, 1995.

ATES, S.; DIZMAN, C.; AYDOGAN, B.; KISKAN, B.; TORUN, L.; & YAGCI, Y.; “Synthesis, characterization and thermally activated curing of polysulfones with benzoxazine end groups”. *Polymer (Guildf.)*, **52** (7): 1504, 2011.

ATHINARAYANAN, J.; PERIASAMY, V. S.; ALHAZMI, M.; ALATIAH, K. A.; & ALSHATWI, A. A.; “Synthesis of biogenic silica nanoparticles from rice husks for biomedical applications”. *Ceram. Int.*, **41** (1): 275, 2015.

BAI, Y.; SCHABERG, M. S.; HAMROCK, S. J.; TANG, Z.; GOENAGA, G.; PAPANDREW, A. B.; & ZAWODZINSKI, T. A.; “Density Measurements and Partial Molar Volume Analysis of Different Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells”. *Electrochim. Acta*, **242**: 307, 2017.

BAKER, R. W.; “Membrane Technology and Applications”. 2nd Ed. California: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

BALATI, A.; SHAHBAZI, A.; AMINI, M. M.; & HASHEMI, S. H.; “Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using

silica-based organic–inorganic nanohybrid material”. *J. Water Reuse Desalin.*, **5** (1): 50, 2015.

BAO, Y.; YAN, X.; DU, W.; XIE, X.; PAN, Z.; ZHOU, J.; & LI, L.; “Application of amine-functionalized MCM-41 modified ultrafiltration membrane to remove chromium (VI) and copper (II)”. *Chem. Eng. J.*, **281**: 460, 2015.

BASU, S.; CANO-ODENA, A.; & VANKELECOM, I. F. J.; “MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations”. *Sep. Purif. Technol.*, **81** (1): 31, 2011.

BERNARDO, P.; et al.; “Effect of physical aging on the gas transport and sorption in PIM-1 membranes”. *Polymer (Guildf.)*, **113**: 283, 2017.

BERTELLE, S.; GUPTA, T.; ROIZARD, D.; VALLIÈRES, C.; & FAVRE, E.; “Study of polymer-carbon mixed matrix membranes for CO₂ separation from flue gas”. *Desalination*, **199** (1–3): 401, 2006.

BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J. B. Q. DE; & NEVES, G. A.; “Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento”. *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.*, **15** (6): 639, 2011.

BLEDZKI, A. K.; MAMUN, A. A.; & VOLK, J.; “Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties”. *Compos. Sci. Technol.*, **70** (5): 840, 2010.

BRAGA, R. M.; BARROS, J. M. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; M. AQUINO, F. DE; JULIO, J. C.; & SANTIAGO, R. C.; “Kinetic study of template removal of MCM-41 derived from rice husk ash”. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **111** (2): 1013, 2013.

BRASIL; “Ministério da Saúde”. Portaria MS N^o 2914 12 Dezembro 2011, **2011**: 32, 2011.

BROCKETT, C. L.; CARBONE, S.; ABDELGAIED, A.; FISHER, J.; & JENNINGS, L. M.; “Influence of contact pressure, cross-shear and counterface material on the wear of PEEK and CFR-PEEK for orthopaedic applications”. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **63**: 10, out. 2016.

BRUNETTI, A.; SCURA, F.; BARBIERI, G.; & DRIOLI, E.; “Membrane technologies for CO₂ separation”. *J. Memb. Sci.*, **359** (1–2): 115, 2010.

CAFIERO, L.; IANNACE, S.; & SORRENTINO, L.; “Microcellular foams from high performance miscible blends based on PEEK and PEI”. *Eur. Polym. J.*, **78**: 116, 2016.

CARMONA, V. B.; OLIVEIRA, R. M.; SILVA, W. T. L.; MATTOSO, L. H. C.; & MARCONCINI, J. M.; “Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization”. *Ind. Crops Prod.*, **43** (1): 291, 2013.

- CELLI, A.; MARCHESE, P.; VANNINI, M.; BERTI, C.; FORTUNATI, I.; SIGNORINI, R.; & BOZIO, R.; “Synthesis of novel fullerene-functionalized polysulfones for optical limiting applications”. *React. Funct. Polym.*, **71** (6): 641, 2011.
- CHATTERJEE, M.; HAYASHI, H.; & SAITO, N.; “Role and effect of supercritical fluid extraction of template on the Ti (IV) active sites of Ti-MCM-41”. **57**: 143, 2003.
- CHAUHAN, R. P.; & KUMAR, A.; “Radon resistant potential of concrete manufactured using Ordinary Portland Cement blended with rice husk ash”. *Atmos. Environ.*, **81**: 413, 2013.
- CHEN, Y.; WEI, M.; & WANG, Y.; “Upgrading polysulfone ultrafiltration membranes by blending with amphiphilic block copolymers: Beyond surface segregation”. *J. Memb. Sci.*, **505**: 53, 2016.
- CHIARAKORN, S.; AREEROB, T.; & GRISDANURAK, N.; “Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk”. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **8** (1–2): 110, 2007.
- CHIAVOLA, A.; BACIOCCHI, R.; & GAVASCI, R.; “Biological treatment of PAH-contaminated sediments in a Sequencing Batch Reactor”. *J. Hazard. Mater.*, **184** (1–3): 97, dez. 2010.
- CHOI, S. D.; BAEK, S. Y.; & CHANG, Y. S.; “Influence of a large steel complex on the spatial distribution of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined by passive air sampling using membrane-enclosed copolymer (MECOP)”. *Atmos. Environ.*, **41** (29): 6255, 2007.
- CHUNG, T. S.; CHAN, S. S.; WANG, R.; LU, Z.; & HE, C.; “Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C60 mixed matrix membranes”. *J. Memb. Sci.*, **211** (1): 91, 2003.
- CHUNG, T. S.; JIANG, L. Y.; LI, Y.; & KULPRATHIPANJA, S.; “Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation”. *Prog. Polym. Sci.*, **32** (4): 483, 2007.
- CLARIZIA, G.; ALGIERI, C.; REGINA, A.; & DRIOLI, E.; “Zeolite-based composite PEEK-WC membranes: Gas transport and surface properties”. *Microporous Mesoporous Mater.*, **115** (1–2): 67, 2008.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; & BONATO, P. S.; “Fundamentos de cromatografia.” Editorada Unicamp, 456 p., 2006.
- CONAMA,; “Resolução n 357, 18 de março de 2005”. *Diário Of.*, (53): 58, 2005.
- CORMA, A.; MARTÍNEZ, A.; MARTÍNEZ-SORIA, V.; & MONTÓN, B.; “Hydrocraing of Vacuum Gasoil on The Novel Mesoporous MCM-41

- Aluminosilicate Catalyst”. *J. Catal.*, **153**: 25, 1995.
- COSTA, A. A.; WILSON, W. B.; WANG, H.; CAMPIGLIA, A. D.; DIAS, J. A.; & DIAS, S. C. L.; “Comparison of BEA, USY and ZSM-5 for the quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples”. *Microporous Mesoporous Mater.*, **149** (1): 186, 2012.
- COSTA, J. A. S.; “Utilização de um novo material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM- 41 na remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)”. São Cristóvão, Programa De Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe - UFS, 2013. Dissertação de Mestrado, 88 p., 2013.
- COSTA, J. A. S.; GARCIA, A. C. F. S.; SANTOS, D. O.; SARMENTO, V. H. V.; PORTO, A. L. M.; MESQUITA, M. E. DE; & ROMÃO, L. P. C.; “A new functionalized MCM-41 mesoporous material for use in environmental applications”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **25** (2): 197, 2014.
- COSTA, J. A. S.; GARCIA, A. C. F. S.; SANTOS, D. O.; SARMENTO, V. H. V.; PORTO, A. L. M.; MESQUITA, M. E. DE; & ROMÃO, L. P. C.; “A New Functionalized MCM-41 Mesoporous Material for Use in Environmental Applications”. *Artic. J. Braz. Chem. Soc.*, **25** (2): 197, 2014.
- COSTA, J. A. S.; GARCIA, A. C. F. S.; SANTOS, D. O.; SARMENTO, V. H. V.; MESQUITA, M. E. DE; & ROMÃO, L. P. C.; “Applications of inorganic-organic mesoporous materials constructed by self-assembly processes for removal of benzo[k]fluoranthene and benzo[b]fluoranthene”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **75**: 495, 2015.
- COSTA, J. A. S.; JESUS, R. A. DE; SILVA, C. M. P. DA; & ROMÃO, L. P. C.; “Efficient adsorption of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Si-MCM-41 mesoporous molecular sieve”. *Powder Technol.*, **308**: 434, 2017.
- COTTET, L.; ALMEIDA, C. A. P.; NAIDEK, N.; VIANTE, M. F.; LOPES, M. C.; & DEBACHER, N. A.; “Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media”. *Appl. Clay Sci.*, **95**: 25, 2014.
- COUTINHO, J. S.; “The combined benefits of CPF and RHA in improving the durability of concrete structures”. *Cem. Concr. Compos.*, **25** (1): 51, 2003.
- DAI, X.; QIU, F.; ZHOU, X.; LONG, Y.; LI, W.; & TU, Y.; “Amino-functionalized MCM-41 for the simultaneous electrochemical determination of trace lead and cadmium”. *Electrochim. Acta*, **144**: 161, 2014.
- DAI, Y.; NIU, J.; YIN, L.; XU, J.; & XU, J.; “Laccase-carrying electrospun fibrous membrane for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated water”. *Sep. Purif. Technol.*, **104**: 1, 2013.

- DAS, A. M.; ALI, A. A.; & HAZARIKA, M. P.; “Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk : Eco-friendly condition”. *Carbohydr. Polym.*, **112**: 342, 2014.
- DELLA, V.; KUHN, I.; & HOTZA, D.; “Rice husk ash as an element source for active silicaproductioin”. *Mater. Lett.*, **57** (4): 818, 2002.
- DELLA, V. P.; KÜHN, I.; & HOTZA, D.; “CARACTERIZAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA NA FABRICAÇÃO DE REFRATÁRIOS DE SÍLICA”. *Quim. Nova*, **24** (6): 778, 2001.
- DELLA, V. P.; KÜHN, I.; & HOTZA, D.; “Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais : Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica”. *Cerâmica Ind.*, **10** (2): 22, 2005.
- DHHS, U. S.; Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *In: Public Heal. Serv. Agency Toxic Subst. Dis. Regist.* p. 1–18.
- DIZMAN, C.; DEMIRKOL, D. O.; ATES, S.; TORUN, L.; SAKARYA, S.; TIMUR, S.; & YAGCI, Y.; “Photochemically prepared polysulfone/poly(ethylene glycol) amphiphilic networks and their biomolecule adsorption properties”. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, **88** (1): 265, 2011.
- DOROSTI, F.; OMIDKHAH, M. R.; PEDRAM, M. Z.; & MOGHADAM, F.; “Fabrication and characterization of polysulfone/polyimide-zeolite mixed matrix membrane for gas separation”. *Chem. Eng. J.*, **171** (3): 1469, 2011.
- DOYLE, A.; & HODNETT, B. K.; “Synthesis of 2-cyanoethyl-modified MCM-48 stable to surfactant removal by solvent extraction: Influence of organic modifier, base and surfactant”. *Microporous Mesoporous Mater.*, **58** (3): 255, 2003.
- FAO; “Rice Market Monitor”. **XVI** (1): 1, 2015.
- FAO; “Rice Market Monitor”. **XIX** (3): 1, 2016.
- FASOLO, W. V.; BASTOS, F. S.; & FERNANDES, L. D.; “Síntese de MCM-41 Apresentando Diferentes Tamanhos de Poros e Propriedades Ácidas”. *Rev. Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra*, **1**, 2006.
- FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL JR, U. L.; & JAHN, S. L.; “Applicability of Rice Husk Ash”. *Quim. Nova*, **28** (6): 1055, 2005.
- FREITAS, F. G.; SARMENTO, V. H. V.; SANTILLI, C. V.; & PULCINELLI, S. H.; “Controlling the growth of zirconia needles precursor from a liquid crystal template”. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **353** (1): 77, jan. 2010.
- GAO, A.; XIE, K.; SONG, X.; ZHANG, K.; & HOU, A.; “Removal of the heavy metal ions from aqueous solution using modified natural biomaterial

- membrane based on silk fibroin". *Ecol. Eng.*, **99**: 343, 2017.
- GHORBANI, F.; YOUNESI, H.; MEHRABAN, Z.; ELIK, M. S.; GHOREYSHI, A. A.; & ANBIA, M.; "Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41". *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **44** (5): 821, 2013.
- GIL, M.; JI, X.; LI, X.; NA, H.; HAMPSEY, J. E.; & LU, Y.; "Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications". *J. Memb. Sci.*, **234** (1–2): 75, 2004.
- GONG, Z.; ALEF, K.; WILKE, B. M.; & LI, P.; "Activated carbon adsorption of PAHs from vegetable oil used in soil remediation". *J. Hazard. Mater.*, **143** (1–2): 372, 2007.
- GU, S.; ZHOU, J.; LUO, Z.; WANG, Q.; & NI, M.; "A detailed study of the effects of pyrolysis temperature and feedstock particle size on the preparation of nanosilica from rice husk". *Ind. Crops Prod.*, **50**: 540, 2013.
- GUPTA, D.; & CHOUDHARY, V.; "Non-fluorinated hybrid composite membranes based on polyethylene glycol functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane [PPOSS] and sulfonated poly(ether ether ketone) [SPEEK] for fuel cell applications". *React. Funct. Polym.*, **73** (9): 1268, 2013.
- HAMMOUTI, S.; BEAUGIRAUD, B.; SALVIA, M.; MAUCLAIR, C.; PASCALE-HAMRI, A.; BENAYOUN, S.; & VALETTE, S.; "Elaboration of submicron structures on PEEK polymer by femtosecond laser". *Appl. Surf. Sci.*, **327**: 277, 2015.
- HEDAYATI, M.; SALEHI, M.; BAGHERI, R.; PANJEPOUR, M.; & NAEIMI, F.; "Tribological and mechanical properties of amorphous and semi-crystalline PEEK/SiO₂ nanocomposite coatings deposited on the plain carbon steel by electrostatic powder spray technique". *Prog. Org. Coatings*, **74** (1): 50, 2011.
- HELIN, H.; NA, L.; LINLIN, W.; HUI, Z.; GUANGXIA, W.; ZONGHUAN, Y.; XIANGWEI, L.; & LIANYI, T.; "Anti-fouling ultrafiltration membrane prepared from polysulfone-graft-methyl acrylate copolymers by UV-induced grafting method". *J. Environ. Sci.*, **20** (5): 565, 2008.
- HENDRIX, K.; KOECKELBERGHS, G.; & VANKELECOM, I. F. J.; "Study of phase inversion parameters for PEEK-based nanofiltration membranes". *J. Memb. Sci.*, **452**: 241, 2014.
- HINK, S.; ELSOE, K.; CLEEMANN, L. N.; HENKENSMEIER, D.; JANG, J. H.; KIM, H. J.; HAN, J.; NAM, S. W.; & LI, Q.; "Phosphoric acid doped polysulfone membranes with aminopyridine pendant groups and imidazole cross-links". *Eur. Polym. J.*, **72**: 102, 2015.

- HO, Y. .; & MCKAY, G.; “Pseudo-second order model for sorption processes”. *Process Biochem.*, **34** (5): 451, jul. 1999.
- HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; & FRÖBA, M.; “Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials”. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **45** (20): 3216, 2006.
- HU, Y.; HE, Y.; WANG, X.; & WEI, C.; “Efficient adsorption of phenanthrene by simply synthesized hydrophobic MCM-41 molecular sieves”. *Appl. Surf. Sci.*, **311**: 825, 2014.
- HUA, H.; LI, N.; WU, L.; ZHONG, H.; WU, G.; YUAN, Z.; LIN, X.; & TANG, L.; “Anti-fouling ultrafiltration membrane prepared from polysulfone-graft-methyl acrylate copolymers by UV-induced grafting method”. *J. Environ. Sci.*, **20** (5): 565, 2008.
- HUSAIN, S.; & KOROS, W. J.; “Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation”. **288**: 195, 2007.
- HWANG, T.; OH, J. S.; YIM, W.; NAM, J. DO; BAE, C.; KIM, H. I.; & KIM, K. J.; “Ultrafiltration using graphene oxide surface-embedded polysulfone membranes”. *Sep. Purif. Technol.*, **166**: 41, 2016.
- IARC; “IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures”. *Iarc Monogr. Eval. Carcinog. Risks To Humans*, **92**: 1, 2010.
- INTARAPRASIT, N.; & KONGKACHUICHAY, P.; “Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)/Analcime composite membrane for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)”. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **42** (1): 190, 2011.
- IONITA, M.; CRICA, L. E.; VASILE, E.; DINESCU, S.; PANDELE, M. A.; COSTACHE, M.; HAUGEN, H. J.; & IOVU, H.; “Effect of carboxylic acid functionalized graphene on physical-chemical and biological performances of polysulfone porous films”. *Polym. (United Kingdom)*, **92**: 1, 2016.
- ISMAIL, A. F.; OTHMAN, N. H.; & MUSTAFA, A.; “Sulfonated polyether ether ketone composite membrane using tungstosilicic acid supported on silica-aluminium oxide for direct methanol fuel cell (DMFC)”. *J. Memb. Sci.*, **329** (1–2): 18, 2009.
- ISMAIL, A. F.; RAHIM, R. A.; & RAHMAN, W. A. W. A.; “Characterization of polyethersulfone/Matrimid 5218 miscible blend mixed matrix membranes for O₂/N₂ gas separation”. *Sep. Purif. Technol.*, **63** (1): 200, 2008.
- IULIANELLI, A.; & BASILE, A.; “Sulfonated PEEK-based polymers in

- PEMFC and DMFC applications: A review". *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (20): 15241, 2012.
- IULIANELLI, A.; & BASILE, A.; "Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review". *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (20): 15241, 2012.
- JALALI, A.; SHOCKRAVI, A.; VATANPOUR, V.; & HAJIBEYGI, M.; "Preparation and characterization of novel microporous ultrafiltration PES membranes using synthesized hydrophilic polysulfide-amide copolymer as an additive in the casting solution". *Microporous Mesoporous Mater.*, **228**: 1, 2016.
- JOHAR, N.; AHMAD, I.; & DUFRESNE, A.; "Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk". *Ind. Crops Prod.*, **37** (1): 93, 2012.
- JOHAR, N.; AHMAD, I.; & DUFRESNE, A.; "Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk". *Ind. Crops Prod.*, **37** (1): 93, 2012.
- JOMEKIAN, A.; PAKIZEH, M.; SHAFIEE, A. R.; & MANSOORI, S. A. A.; "Fabrication or preparation and characterization of new modified MCM-41/PSf nanocomposite membrane coated by PDMS". *Sep. Purif. Technol.*, **80** (3): 556, 2011.
- JOMEKIAN, A.; PAKIZEH, M.; SHAFIEE, A. R.; & MANSOORI, S. A. A.; "Fabrication or preparation and characterization of new modified MCM-41/PSf nanocomposite membrane coated by PDMS". *Sep. Purif. Technol.*, **80** (3): 556, 2011.
- JYOTHI, M. S.; NAYAK, V.; PADAKI, M.; GEETHA BALAKRISHNA, R.; & SOONTARAPA, K.; "Aminated polysulfone/TiO₂ composite membranes for an effective removal of Cr(VI)". *Chem. Eng. J.*, **283**: 1494, 2016.
- KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; & SHULTZ, J.; "An improved method for production of silica from rice hull ash". *Bioresour. Technol.*, **85** (3): 285, 2002.
- KERAANI, A.; RABILLER-BAUDRY, M.; FISCHMEISTER, C.; DELAUNAY, D.; BAUDRY, A.; BRUNEAU, C.; & RENOUEAU, T.; "First elaboration of an olefin metathesis catalytic membrane by grafting a Hoveyda-Grubbs precatalyst on zirconia membranes". *Comptes Rendus Chim.*, 2017.
- KHAN, A. L.; CANO-ODENA, A.; GUTIÉRREZ, B.; MINGUILLÓN, C.; & VANKELECOM, I. F. J.; "Hydrogen separation and purification using polysulfone acrylate-zeolite mixed matrix membranes". *J. Memb. Sci.*, **350** (1–2): 340, 2010.
- KHAN, A. L.; KLAYSOM, C.; GAHLAUT, A.; & VANKELECOM, I. F. J.; "Polysulfone acrylate membranes containing functionalized mesoporous MCM-

41 for CO₂ separation”. *J. Memb. Sci.*, **436**: 145, 2013.

KIM, S.; PECHAR, T. W.; & MARAND, E.; “Poly(imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation”. *Desalination*, **192** (1–3): 330, 2006.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; & BOHN, A.; “Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material”. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **44** (22): 3358, 2005.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; & BECK, J. S.; “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism”. *Nature*, **359** (22): 710, 1992.

LAI, S. W.; LIN, H. L.; YU, T. L.; LEE, L. P.; & WENG, B. J.; “Hydrogen release from ammonia borane embedded in mesoporous silica scaffolds: SBA-15 and MCM-41”. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (19): 14393, 2012.

LAMICHHANE, S.; BAL KRISHNA, K. C.; & SARUKKALIGE, R.; “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review”. *Chemosphere*, **148**: 336, 2016.

LATIMER, J. S.; & ZHENG, J.; “The Sources, Transport, and Fate of PAHs in the Marine: PART II General Characteristics of PAHs”. John Wiley Sons, Ltd., 8, 2003.

LEE, J. J.; HUANG, K. L.; YU, Y. Y.; & CHEN, M. S.; “Laboratory retention of vapor-phase PAHs using XAD adsorbents”. *Atmos. Environ.*, **38** (36): 6185, 2004.

LEE, T.; OTHMAN, R.; & YEOH, F. Y.; “Development of photoluminescent glass derived from rice husk”. *Biomass and Bioenergy*, **59**: 380, 2013.

LI, G.; HUANG, Z.; LI, P.; XIN, C.; JIA, X.; WANG, B.; HE, Y.; RYU, S.; & YANG, X.; “Curing kinetics and mechanisms of polysulfone nanofibrous membranes toughened epoxy/amine systems using isothermal DSC and NIR”. *Thermochim. Acta*, **497** (1–2): 27, 2010.

LI, S.; CUI, Z.; ZHANG, L.; HE, B.; & LI, J.; “The effect of sulfonated polysulfone on the compatibility and structure of polyethersulfone-based blend membranes”. *J. Memb. Sci.*, **513**: 1, 2016.

LI, Y.; CHUNG, T. S.; HUANG, Z.; & KULPRATHIPANJA, S.; “Dual-layer polyethersulfone (PES)/BTDA-TDI/MDI co-polyimide (P84) hollow fiber membranes with a submicron PES-zeolite beta mixed matrix dense-selective layer for gas separation”. *J. Memb. Sci.*, **277** (1–2): 28, 2006.

LI, Y.; & YAN, B.; “Lanthanide (Tb³⁺, Eu³⁺) functionalized MCM-41 through modified meta-aminobenzoic acid linkage: Covalently bonding assembly, physical characterization and photoluminescence”. *Microporous Mesoporous*

Mater., **128** (1–3): 62, 2010.

LIU, T. H.; “Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk”. Mater. Sci. Eng. A, **364** (1–2): 313, 2004.

LIU, J. J.; WANG, X. C.; & FAN, B.; “Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment”. Bioresour. Technol., **102** (9): 5305, 2011.

LOPES, W. A.; & ANDRADE, J. B.; “Fontes, formação, reatividade e quantificação hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera”. Quim. Nova, **19** (5), 1996.

LÓPEZ-VIZCAÍNO, R.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; & RODRIGO, M. A.; “The use of a combined process of surfactant-aided soil washing and coagulation for PAH-contaminated soils treatment”. Sep. Purif. Technol., **88**: 46, mar. 2012.

LUK, B. T.; & ZHANG, L.; “Cell membrane-camouflaged nanoparticles for drug delivery”. J. Control. Release, **220**: 600, dez. 2015.

LUO, A.; & LIOR, N.; “Study of advancement to higher temperature membrane distillation”. Desalination, **419**: 88, 2017.

LUO, G.; KANG, L.; ZHU, M.; & DAI, B.; “Highly active phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized MCM-41 for the oxidesulfurization of dibenzothiophene”. Fuel Process. Technol., **118**: 20, 2014.

MAAGD, P. G.-J. DE; HULSCHER, D. T. E. M. TEN; HEUVEL, H. VAN DEN; OPPERHUIZEN, A.; & SIJM, D. T. H. M.; “Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: Aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry’s law constants”. Environ. Toxicol. Chem., **17** (2): 251, 1998.

MACEDONIO, F.; ALI, A.; & DRIOLI, E.; Membrane Distillation and Osmotic Distillation. Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng. [s.l: s.n.] .

MAHAJAN, R.; & KOROS, W. J.; “Factors Controlling Successful Formation of Mixed-Matrix Gas Separation Materials”. Ind. Eng. Chem. Res., **39**: 2692, 2000.

MARCILLA, A.; BELTRAN, M.; GÓMEZ-SIURANA, A.; MARTÍNEZ, I.; & BERENQUER, D.; “Evaluation of the efficiency of solvent extraction for template removal in the synthesis of MCM-41 type materials to be used as tobacco additives for smoke toxicity reduction”. Appl. Catal. A Gen., **378** (1): 107, 2010.

MARCILLA, A.; BELTRAN, M.; MARTINEZ, I.; & BERENQUER, D.; “Chemical Engineering Research and Design 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". *Chem. Eng. Res. Des.*, **89** (11): 2330, 2011.
- MIKHAILENKO, S. . D.; ZAIDI, S. M. . M. J.; & KALIAGUINE, S.; "Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes". *Catal. Today*, **67** (1–3): 225, 2001.
- MOHSHIM, D. F.; MUKHTAR, H.; & MAN, Z.; "A study on carbon dioxide removal by blending the ionic liquid in membrane synthesis". *Sep. Purif. Technol.*, 2017.
- NAIR, D. G.; FRAAIJ, A.; KLAASSEN, A. A. K.; & KENTGENS, A. P. M.; "A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes". *Cem. Concr. Res.*, **38**: 861, 2008.
- NAM, K.; RODRIGUEZ, W.; & KUKOR, J. J.; "Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction". *Chemosphere*, **45**: 11, 2001.
- NDAZI, B. S.; KARLSSON, S.; TESHAI, J. V.; & NYAHUMWA, C. W.; "Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels". *Compos. Part A*, **38**: 925, 2007.
- NECHIFOR, G.; VOICU, S. I.; NECHIFOR, A. C.; & GAREA, S.; "Nanostructured hybrid membrane polysulfone-carbon nanotubes for hemodialysis". *Desalination*, **241** (1–3): 342, 2009.
- NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; FERREIRA, L. F. V.; & OLIVEIRA, A. S.; "Avaliação da Contaminação Humana Por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAS) e Seus Derivados Nitrados (NHPAS): Uma Revisão Metodológica". *Quim. Nova*, **23** (6): 765, 2000.
- NEYERTZ, S.; & BROWN, D.; "Nanosecond-time-scale reversibility of dilation induced by carbon dioxide sorption in glassy polymer membranes". *J. Memb. Sci.*, **520**: 385, dez. 2016.
- NKANSAH, M. A.; CHRISTY, A. A.; BARTH, T.; & FRANCIS, G. W.; "The use of lightweight expanded clay aggregate (LECA) as sorbent for PAHs removal from water". *J. Hazard. Mater.*, **217–218**: 360, 2012.
- NOTO, V. DI; PIGA, M.; GIFFIN, G. A.; & PACE, G.; "Broadband electric spectroscopy of proton conducting SPEEK membranes". *J. Memb. Sci.*, **390–391**: 58, 2012.
- OLADOJA, N. A.; OLOLADE, I. A.; ALIMU, O. A.; AKINNIFESI, T. A.; & OLAREMU, G. A.; "Iron incorporated rice husk silica as a sorbent for hexavalent chromium attenuation in aqueous system". *Chem. Eng. Res. Des.*, **91** (12): 2691, 2013.
- OLCAY, A. N.; POLAT, M.; & POLAT, H.; "Ancillary effects of surfactants on

filtration of low molecular weight contaminants through cellulose nitrate membrane filters”. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **492**: 199, mar. 2016.

OLIVEIRA, A. C.; CARMO RANGEL, M. DO; FIERRO, J. L. G.; REYES, P.; & OPORTUS, M.; “Efeito do cromo nas propriedades catalíticas da MCM-41”. *Quim. Nova*, **28** (1): 37, 2005.

OLIVEIRA, L. M. R.; “Influência da Presença de Líquidos Iônicos no Comportamento Térmico, Termo-Mecânico e Nas Propriedades de Transporte em Membranas de Policarbonato Obtidas Via Casting”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar – UFSCar, 2014. Dissertação de mestrado, 148 p., 2014.

OMASTA, T. J.; WANG, L.; PENG, X.; LEWIS, C. A.; VARCOE, J. R.; & MUSTAIN, W. E.; “Importance of balancing membrane and electrode water in anion exchange membrane fuel cells”. *J. Power Sources*, 2017.

OSTBERG, G. M. K.; & SEFERIS, J. C.; “Annealing Effects on the Crystallinity of Polyetheretherketone (PEEK) and Its Carbon Fiber Composite”. **33**: 29, 1987.

OURIQUES, H. R. C.; “Transporte de Vapor de Água e Sorção de CO₂ em Filmes de Polisulfona: Efeito das Variáveis de Processamento e do Envelhecimento Físico”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar – UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 110 p., 2004.

ÖZCAN, A. S.; & ÖZCAN, A.; “Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite”. *J. Colloid Interface Sci.*, **276** (1): 39, 2004.

PAGE, D. S.; BOEHM, P. D.; DOUGLAS, G. S.; BENCE, A. E.; BURNS, W. A.; & MANKIEWICZ, P. J.; “Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments Record Past Human Activity : A Case Study in Prince William Sound , Alaska”. *Mar. Pollut. Bull.*, **38** (4): 247, 1999.

PANPA, W.; & JINAWATH, S.; “Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash”. *Appl. Catal. B Environ.*, **90** (3–4): 389, 2009.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; & KRIZ, G. S.; “Introduction to Spectroscopy”. 3^a ed. Washington D. C.: Thomson Learning, Inc. 680 p., 2001.

PECHAR, T. W.; KIM, S.; VAUGHAN, B.; MARAND, E.; BARANAUSKAS, V.; RIFFLE, J.; JEONG, H. K.; & TSAPATSI, M.; “Preparation and characterization of a poly(imide siloxane) and zeolite L mixed matrix membrane”. *J. Memb. Sci.*, **277** (1–2): 210, 2006.

PEDROZO, É. C.; “Estudo da Utilização de Cinza Da Casca do Arroz Residual em Concretos Estruturais: Uma Análise da Durabilidade Aos Cloretos”. [s.l.]

Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil Estudo da Universidade Federal de Santa Maria – Universidade Federal de Santa Maria, 2008. Dissertação de mestrado, 143 p., 2008.

PEDROZO, É. C.; “Estudo da utilização de cinza da casca do arroz residual em concretos estruturais: uma análise da durabilidade aos cloretos”. 143, 2008.

PEREZ, E. V.; BALKUS, K. J.; FERRARIS, J. P.; & MUSSELMAN, I. H.; “Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations”. *J. Memb. Sci.*, **328** (1–2): 165, 2009.

POERSCHMANN, J.; TROMMLER, U.; NYPLOVA, P.; MORGENSTERN, P.; & GÓRECKI, T.; “Complexation-flocculation of organic contaminants by the application of oxyhumolite-based humic organic matter”. *Chemosphere*, **70** (7): 1228, jan. 2008.

PUTRA, E. K.; PRANOWO, R.; SUNARSO, J.; INDRASWATI, N.; & ISMADJI, S.; “Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics”. *Water Res.*, **43** (9): 2419, 2009.

QING, W.; CHEN, J.; SHI, X.; WU, J.; HU, J.; & ZHANG, W.; “Conversion enhancement for acetalization using a catalytically active membrane in a pervaporation membrane reactor”. *Chem. Eng. J.*, **313**: 1396, 2017.

RAABE, J.; SOUZA FONSECA, A. DE; BUFALINO, L.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINI, J. M.; & TONOLI, G. H. D.; “Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers”. *Carbohydr. Polym.*, **114**: 424, 2014.

RABILLER-BAUDRY, M.; BOUZIN, A.; HALLERY, C.; GIRARD, J.; & LEPEROUX, C.; “Evidencing the chemical degradation of a hydrophilised PES ultrafiltration membrane despite protein fouling”. *Sep. Purif. Technol.*, **147**: 62, jun. 2015.

RAMBO, M. K. D.; CARDOSO, A. L.; BEVILAQUA, D. B.; RIZZETTI, T. M.; RAMOS, L. A.; KORNDÖRFER, G. H.; & MARTINS, A. F.; “Silica from rice Husk Ash as an additive for rice plant”. *J. Agron.*, **10** (3): 99, 2011.

RANA, S.; MALLICK, S.; MOHAPATRA, L.; VARADWAJ, G. B. B.; & PARIDA, K. M.; “A facile method for synthesis of Keggin-type cesium salt of iron substituted lacunary phosphotungstate supported on MCM-41 and study of its extraordinary catalytic activity”. *Catal. Today*, **198** (1): 52, 2012.

REAL, C.; ALCALA, M. D.; & CRIADO, J. M.; “Preparation of Silica from Rice Husks”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (8): 2012, 1996.

RIBEIRO, F. A. L.; & FERREIRA, M. M. C.; “QSPR models of boiling point, octanol-water partition coefficient and retention time index of polycyclic

- aromatic hydrocarbons”. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **663**: 109, 2003.
- RIVAS, J.; GIMENO, O.; LA CALLE, R. G. DE; & BELTRÁN, F. J.; “Ozone treatment of PAH contaminated soils: Operating variables effect”. *J. Hazard. Mater.*, **169** (1–3): 509, set. 2009.
- ROBERTSON, G. P.; MIKHAILENKO, S. D.; WANG, K.; XING, P.; GUIVER, M. D.; & KALIAGUINE, S.; “Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication”. *J. Memb. Sci.*, **219** (1–2): 113, 2003.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; & NIGAM, P.; “Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption.” *Bioresour. Technol.*, **85** (2): 119, nov. 2002.
- SAKULTHAEW, C.; COMFORT, S.; CHOKEJAROENRAT, C.; HARRIS, C.; & LI, X.; “A combined chemical and biological approach to transforming and mineralizing PAHs in runoff water”. *Chemosphere*, **117**: 1, dez. 2014.
- SAKULTHAEW, C.; COMFORT, S. D.; CHOKEJAROENRAT, C.; LI, X.; & HARRIS, C. E.; “Removing PAHs from urban runoff water by combining ozonation and carbon nano-onions”. *Chemosphere*, **141**: 265, dez. 2015.
- SAMAL, K.; DAS, C.; & MOHANTY, K.; “Development of hybrid membrane process for Pb bearing wastewater treatment”. *J. Water Process Eng.*, **10**: 30, 2016.
- SANTOS, D. O.; LOURDES NASCIMENTO SANTOS, M. DE; COSTA, J. A. S.; JESUS, R. A. DE; NAVICKIENE, S.; SUSSUCHI, E. M.; & MESQUITA, M. E. DE; “Investigating the potential of functionalized MCM-41 on adsorption of Remazol Red dye”. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20** (7): 5028, 2013.
- SATU NIEMELÄ, J. L.; & SUNDHOLM, F.; “Structural effects on free volume distribution in glassy polysulfones: molecular modelling of gas permeability”. *Polymer (Guildf.)*, **37** (18): 4155, 1996.
- SCHOLES, C.; SCHOLES, C. A.; KENTISH, S. E.; & STEVENS, G. W.; “Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications *Flue Gas Applications*”. (July 2015): 51, 2008.
- SCHWITALLA, A. D.; ZIMMERMANN, T.; SPINTIG, T.; KALLAGE, I.; & MÜLLER, W.-D.; Fatigue limits of different PEEK materials for dental implants. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616116304441>>. Acesso em: 8 jul. 2017.
- SEVELSTED, A.; STOKHOLM, J.; & BISGAARD, H.; “Risk of Asthma from Cesarean Delivery Depends on Membrane Rupture”. *J. Pediatr.*, **171**: 38, abr. 2016.

- SGRECCIA, E.; VONA, M. L. DI; & KNAUTH, P.; “Hybrid composite membranes based on SPEEK and functionalized PPSU for PEM fuel cells”. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36** (13): 8063, 2011.
- SHYLESH, S.; & SINGH, A.; “Synthesis, characterization, and catalytic activity of vanadium-incorporated, -grafted, and -immobilized mesoporous MCM-41 in the oxidation of aromatics”. *J. Catal.*, **228** (2): 333, 2004.
- SILVA, F. DE A. S. E.; & AZEVEDO, C. A. V. DE; “Versão do programa computacional Assisat para o sistema operacional Windows”. *Rev. Bras. Prod. Agroindustriais*, **4** (1): 71, 2002.
- SISINNO, C. L. S.; PEREIRA NETTO, A. D.; REGO, E. C. P. DO; & LIMA, G. D. S. V.; “Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos”. *Cad. Saude Publica*, **19** (2): 671, 2003.
- SOLER-ILLIA, G. J. D. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; & PATARIN, J.; “Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures”. *Chem. Rev.*, **102** (11): 4093, 2002.
- SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; & GONZÁLEZ, L. A.; “Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials”. *Chem. Eng. J.*, **264**: 899, 2014.
- SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; PECH-CANUL, M. I.; & GONZÁLEZ, L. A.; “Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials”. *Chem. Eng. J.*, **264**: 899, 2015.
- SOLVAY ADVANCED POLYMERS, L. L. C.; **Composiciones de Polisulfona Transparentes Y Retardantes De La Llama**, 2011. Disponível em: <<http://patentados.com/patente/composiciones-polisulfona-transparentes-retardantes-llama/>>. Acesso em: 22 jun. 2017
- SPERLING, L. H. (LESLIE H.); “Introduction to physical polymer science”. [s.l.] Wiley, 845 p., 2006.
- STRUZYŃSKA-PIRON, I.; BILAD, M. R.; LOCCUFIER, J.; VANMAELE, L.; & VANKELECOM, I. F. J.; “Influence of UV curing on morphology and performance of polysulfone membranes containing acrylates”. *J. Memb. Sci.*, **462**: 17, 2014.
- STRUZYŃSKA-PIRON, I.; BILAD, M. R.; LOCCUFIER, J.; VANMAELE, L.; & VANKELECOM, I. F. J.; “Influence of UV curing on morphology and performance of polysulfone membranes containing acrylates”. *J. Memb. Sci.*, **462**: 17, jul. 2014.

- SUHAIMI, H. S. M.; LEO, C. P.; & AHMAD, A. L.; “Preparation and characterization of polysulfone mixed matrix membrane incorporated with palladium nanoparticles in the inversed microemulsion for hydrogen separation”. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, **77**: 30, 2014.
- SUN, W.; JI, W.; HU, Q.; YU, J.; WANG, C.; QIAN, C.; HOCHU, G.; & GU, Z.; “Transformable DNA nanocarriers for plasma membrane targeted delivery of cytokine”. *Biomaterials*, **96**: 1, jul. 2016.
- TANEV, P. T.; & PINNAVAIA, T. J.; “Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties”. *Chem. Mater.*, **8** (8): 2068, 1996.
- TORRESI, E.; POLESEL, F.; BESTER, K.; CHRISTENSSON, M.; SMETS, B. F.; TRAPP, S.; ANDERSEN, H. R.; & PLÓSZ, B. G.; “Diffusion and sorption of organic micropollutants in biofilms with varying thicknesses”. *Water Res.*, 2017.
- TRAN, T. P. T.; BÉNÉZET, J. C.; & BERGERET, A.; “Rice and Einkorn wheat husks reinforced poly(lactic acid) (PLA) biocomposites: Effects of alkaline and silane surface treatments of husks”. *Ind. Crops Prod.*, **58**: 111, 2014.
- U.S. EPA.; “Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”. *EPA/600/R-*: 1, 1993.
- ULBRICHT, M.; RIEDEL, M.; & MARX, U.; “Novel photochemical surface functionalization of polysulfone ultrafiltration membranes for covalent immobilization of biomolecules”. *J. Memb. Sci.*, **120**: 239, 1996.
- UMAR, Z. D.; AZIZ, N. A. A.; ZULKIFLI, S. Z.; & MUSTAFA, M.; “Rapid biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using effective *Cronobacter sakazakii* MM045 (KT933253).” *MethodsX*, **4**: 104, 2017.
- UMEDA, J.; & KONDOH, K.; “High-purification of amorphous silica originated from rice husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal”. *Ind. Crop. Prod.*, **32** (3): 539, 2010.
- VIDAL, C. B.; BARROS, A. L.; MOURA, C. P.; LIMA, A. C. A. DE; DIAS, F. S.; VASCONCELLOS, L. C. G.; FECHINE, P. B. A.; & NASCIMENTO, R. F.; “Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica”. *J. Colloid Interface Sci.*, **357** (2): 466, 2011.
- VIDAL, C. B.; BARROS, A. L.; MOURA, C. P.; LIMA, A. C. A. DE; DIAS, F. S.; VASCONCELLOS, L. C. G.; FECHINE, P. B. A.; & NASCIMENTO, R. F.; “Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica”. *J. Colloid Interface Sci.*, **357** (2): 466, 2011.

- VINODH, R.; PURUSHOTHAMAN, M.; & SANGEETHA, D.; “Novel quaternized polysulfone/ZrO₂ composite membranes for solid alkaline fuel cell applications”. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36** (12): 7291, 2011.
- VOLLHARDT, K. P. C.; & SCHORE, N. E.; “Química Orgânica: estrutura e função”. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 1112 p., 2004.
- VU, D. Q.; KOROS, W. J.; & MILLER, S. J.; “Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves I. Preparation and experimental results”. *J. Memb. Sci.*, **211**: 311, 2003.
- VU, D. Q.; KOROS, W. J.; & MILLER, S. J.; “Effect of condensable impurity in CO₂/CH₄ gas feeds on performance of mixed matrix membranes using carbon molecular sieves”. *J. Memb. Sci.*, **221** (1–2): 233, 2003.
- WANG, H.; & COSTA, J. C. D. DA; “Membranes and fuel cells for fuel processing”. *Fuel Process. Technol.*, **161**, 2017.
- WANG, N.; JIN, R. N.; OMER, A. M.; & OUYANG, X. K.; “Adsorption of Pb(II) from fish sauce using carboxylated cellulose nanocrystal: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies”. *Int. J. Biol. Macromol.*, **102**: 232, 2017.
- WIACEK, A. E.; TERPIŁOWSKI, K.; JURAK, M.; & WORZAKOWSKA, M.; “Low-temperature air plasma modification of chitosan-coated PEEK biomaterials”. *Polym. Test.*, **50**: 325, 2016.
- XING, P.; ROBERTSON, G. P.; GUIVER, M. D.; MIKHAILENKO, S. D.; WANG, K.; & KALIAGUINE, S.; “Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes”. *J. Memb. Sci.*, **229** (1–2): 95, 2004.
- XIONG, B.; ZHANG, Y.; HOU, Y.; ARP, H. P. H.; REID, B. J.; & CAI, C.; “Enhanced biodegradation of PAHs in historically contaminated soil by *M. gilvum* inoculated biochar”. *Chemosphere*, **182**: 316, 2017.
- XU, C.; LIU, X.; XIE, B.; YAO, C.; HU, W.; LI, Y.; & LI, X.; “Preparation of PES ultrafiltration membranes with natural amino acids based zwitterionic antifouling surfaces”. *Appl. Surf. Sci.*, **385**: 130, 2016.
- XU, J.; NIU, J.; ZHANG, X.; LIU, J.; CAO, G.; & KONG, X.; “Sorption of triclosan on electrospun fibrous membranes: Effects of pH and dissolved organic matter”. *Emerg. Contam.*, **1** (1): 25, nov. 2015.
- XU, X.; SONG, C.; ANDRÉSEN, J. M.; MILLER, B. G.; & SCARONI, A. W.; “Preparation and characterization of novel CO₂ ‘molecular basket’ adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41”. *Microporous Mesoporous Mater.*, **62** (1–2): 29, 2003.
- XUE, S.; & YIN, G.; “Methanol permeability in sulfonated poly(etheretherketone) membranes: A comparison with Nafion membranes”.

Eur. Polym. J., **42** (4): 776, 2006.

YAN, X.; HE, G.; WU, X.; & BENZIGER, J.; “Ion and Water Transport in Ion Exchange Membranes”. J. Membr. Sci. J., **429**: 13, 2013.

YEH, S. K.; HSIEH, C. C.; CHANG, H. C.; YEN, C. C. C.; & CHANG, Y. C.; “Synergistic effect of coupling agents and fiber treatments on mechanical properties and moisture absorption of polypropylene-rice husk composites and their foam”. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., **68**: 313, 2015.

YIN, J.; KIM, E. S.; YANG, J.; & DENG, B.; “Fabrication of a novel thin-film nanocomposite (TFN) membrane containing MCM-41 silica nanoparticles (NPs) for water purification”. J. Memb. Sci., **423–424**: 238, 2012.

YU, H.; XUE, X.; & HUANG, D.; “Synthesis of mesoporous silica materials (MCM-41) from iron ore tailings”. Mater. Res. Bull., **44** (11): 2112, 2009.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.; GOYETTE, D.; & SYLVESTRE, S.; “PAHs in the Fraser River basin : a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition”. Org. Geochem., **33**: 489, 2002.

YUSÀ, V.; PASTOR, A.; & GUARDIA, M. DE LA; “Microwave-assisted extraction of OCPs , PCBs and PAHs concentrated by semi-permeable membrane devices (SPMDs)”. Anal. Chim. Acta, **540**: 355, 2005.

ZAIDI, S. M. J.; “Polymer Sulfonation – a Versatile Route To Prepare Proton-Conducting Membrane Material for Advanced Technologies”. Arab. J. Sci. Eng., **28** (2): 183, 2003.

ZAIDI, S. M. J.; “Polymer Sulfonation – a Versatile Route To Prepare Proton-Conducting Membrane Material for Advanced Technologies”. Arab. J. Sci. Eng., **28** (2): 183, 2003.

ZALAZNIK, M.; KALIN, M.; & NOVAK, S.; “Influence of the processing temperature on the tribological and mechanical properties of poly-ether-ether-ketone (PEEK) polymer”. Tribol. Int., **94**: 92, 2016.

ZELEDÓN-TORUÑO, Z. C.; LAO-LUQUE, C.; LAS HERAS, F. X. C. DE; & SOLE-SARDANS, M.; “Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite)”. Chemosphere, **67**: 505, 2007.

ZELEDÓN-TORUÑO, Z. C.; LAO-LUQUE, C.; LAS HERAS, F. X. C. DE; & SOLE-SARDANS, M.; “Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite)”. Chemosphere, **67** (3): 505, 2007.

ZHANG, G.; LI, W. Y.; CHERIGUI, M.; ZHANG, C.; LIAO, H.; BORDES, J. M.; & CODDET, C.; “Structures and tribological performances of PEEK (poly-ether-ether-ketone)-based coatings designed for tribological application”. Prog. Org. Coatings, **60** (1): 39, 2007.

ZHANG, H.; DING, X.; CHEN, X.; MA, Y.; WANG, Z.; & ZHAO, X.; “A new method of utilizing rice husk: Consecutively preparing d-xylose, organosolv lignin, ethanol and amorphous superfine silica”. *J. Hazard. Mater.*, **291**: 65, 2015.

ZHANG, W.; GOGEL, V.; FRIEDRICH, K. A.; & KERRES, J.; “Novel covalently cross-linked poly(etheretherketone) ionomer membranes”. *J. Power Sources*, **155** (1): 3, 2006.

ZHONG, W.; HOU, J.; YANG, H.-C.; & CHEN, V.; “Superhydrophobic membranes via facile bio-inspired mineralization for vacuum membrane distillation”. *J. Memb. Sci.*, 2017.

ZHU, L. P.; XU, Y. Y.; WEI, X. Z.; & ZHU, B. K.; “Hydrophilic modification of poly(phthalazine ether sulfone ketone) ultrafiltration membranes by the surface immobilization of poly(ethylene glycol) acrylates”. *Desalination*, **242** (1–3): 96, 2009.

APÊNDICES

TABELA A.1 – Resultados da quantidade e do rendimento de sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz variedade agulhinha obtida em diferentes concentrações da solução extratora de NaOH e tempos de reação.

Identificação da amostra	NaOH (mol L ⁻¹)	Tempo (h)	Quantidade de sílica extraída (g)		Média (g)	Desvio padrão	Rendimento (η) (%)
			r ₁	r ₂			
A-1-1	1	1	4,6942	4,6906	4,6924	0,0025	93,55
A-1-2	1	2	4,8082	4,7807	4,7945	0,0194	95,70
A-1-4	1	4	4,7943	4,8989	4,8466	0,0740	96,60
A-4-1	4	1	4,5509	4,2657	4,4083	0,2017	89,54
A-4-2	4	2	4,0757	4,4345	4,2551	0,2537	86,10
A-4-4	4	4	4,9371	4,8927	4,9149	0,0314	99,37
A-8-1	8	1	4,2129	4,6431	4,4280	0,3042	89,92
A-8-2	8	2	4,1552	4,3652	4,2602	0,1485	86,62
A-8-4	8	4	4,0533	3,9266	3,9900	0,0896	80,88

TABELA A.2 – Resultados da quantidade e do rendimento de sílica amorfa extraída das cinzas da casca de arroz variedade cateto obtida em diferentes concentrações da solução extratora de NaOH e tempos de reação.

Identificação da amostra	NaOH (mol L ⁻¹)	Tempo (h)	Quantidade de sílica extraída (g)		Média (g)	Desvio padrão	Rendimento (η) (%)
			r ₁	r ₂			
C-1-1	1	1	4,4635	4,3826	4,4231	0,0572	88,63
C-1-2	1	2	4,8620	4,6160	4,7390	0,1739	94,31
C-1-4	1	4	4,6562	4,4984	4,5773	0,1116	92,48
C-4-1	4	1	4,7351	4,7863	4,7607	0,0362	95,53
C-4-2	4	2	4,7893	4,7988	4,7941	0,0067	95,69
C-4-4	4	4	4,9074	4,7741	4,8408	0,0943	97,12
C-8-1	8	1	4,9035	4,6485	4,7760	0,1803	95,82
C-8-2	8	2	4,5074	4,5864	4,5469	0,0559	92,33
C-8-4	8	4	4,1078	4,1301	4,1190	0,0158	83,65