

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Adsorventes para fenol em meio aquoso: o uso de caule de milho como *template*
porogênico**

CLARISSA HELENA ROSA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

Porto Alegre, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Adsorventes para fenol em meio aquoso: o uso de caule de milho como *template*
porogênico**

CLARISSA HELENA ROSA

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino "Trabalho de Conclusão
de Curso - QUI" do Curso de Química,
como requisito parcial para a obtenção do
grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos
Orientador

Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes
Co-orientador

Porto Alegre, 2015

Agradeço a Deus por ter-me presenteado com a vida.

A meus pais Gildo e Bernardete por todo amor e cuidado.

A meus irmãos Químicos Gilber e Diego por serem meus maiores exemplos de perseverança.

A minha afilhada Maria Eduarda por tornar mais leve os momentos de tensão.

E a meus orientadores João Henrique e Toni por terem aceitado partilhar comigo uma fração de seu conhecimento.

*"É que tem mais chã nos meus olhos
do que cansaço nas minhas pernas.
Mais esperança nos meus passos
do que tristeza nos meus ombros.
Mais estrada no meu coração
do que medo na minha cabeça."*

(Cora Coralina)

RESUMO

Devido à crescente demanda das indústrias químicas em reduzirem as concentrações de poluentes em seus efluentes antes que estes sejam lançados em corpos hídricos, tem-se estudado diversas maneiras de remover estes compostos. Uma das principais formas de fazê-lo é através da adsorção, processo no qual um adsorvente é empregado para remover o adsorbato. No entanto, em linhas gerais, adsorventes apresentam custo elevado. Por esta razão, há um grande interesse em empregar resíduos para atuarem como adsorventes, em especial os gerados na agroindústria.

No presente trabalho, amostras de sílica modificada com caule de milho foram sintetizadas via processo sol-gel utilizando quatro rotas catalíticas, sendo ácida, básica, *two-step* e não-hidrolítica. Os métodos de extração térmico e ultrassom também foram avaliados. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura foram as técnicas usadas para caracterizar o material. A área específica, o volume e o tamanho dos poros também foram medidos. O material foi então submetido a testes de adsorção para remoção de fenol em soluções aquosas.

Evidenciou-se que a escolha da rota catalítica usada no preparo dos adsorventes afeta as características morfológicas e texturais dos materiais, fazendo com que suas capacidades adsorptivas variem. Quanto aos métodos de extração, a calcinação removeu maior parte das fibras de caule de milho (90%). A rota *two-step* provou ser a mais eficiente na remoção de fenol em meio aquoso, apesar de apresentar baixos percentuais de remoção (28%) quando se considera o tempo despendido (15h). Em suma, a avaliação quanto à eficiência do adsorvente deve considerar todas as variáveis conjuntamente.

Provou-se, ainda, a eficiência de dois métodos analíticos para determinação de fenol em meio aquoso: método na região do ultravioleta e método direto colorimétrico com 4-aminoantipirina.

Palavras-chave: sílica, sol-gel, caule de milho, TEOS, fenol, adsorção.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sólido poroso e seus diferentes tipos de poros: (a), (b), (c) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndrico; (d) fechado; (e) rugosidade da superfície ^[13]	14
Figura 2 - Caule de milho ^[29]	19
Figura 3 - Estruturas das três principais componentes dos resíduos da agricultura ^[31]	20
Figura 4 - Estrutura molecular do fenol.....	20
Figura 5 - Formação do complexo colorido de antipirina	21
Figura 6 - Micrografia do caule de milho ^[31]	22
Figura 7 - As diferentes rotas sol-gel empregadas na síntese dos adsorventes	25
Figura 8 - Síntese da sílica modificada pela rota ácida	26
Figura 9 - Espectro de FTIR do caule de milho	30
Figura 10 - Espectro de FTIR da rota ácida.....	31
Figura 11 - Imagens ampliadas 1500x obtidas no MEV das amostras calcinadas (a) ácida, (b) básica, (c) <i>two-step</i> e (d) não-hidrolítica	32
Figura 12 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	33
Figura 13 - Curva analítica para quantificação de fenol em solução aquosa por espectrofotometria UV (270 nm).....	34
Figura 14 - Curva analítica para quantificação de fenol em solução aquosa pelo método colorimétrico direto (500 nm).....	35
Figura 15 - Gráficos do percentual de remoção de fenol para as quatro rotas catalíticas	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação quanto ao tamanho dos poros de um adsorvente ^[12]	13
Tabela 2 - Publicações sobre a utilização de resíduos na adsorção de fenol	15
Tabela 3 - Propriedades do fenol ^[32]	21
Tabela 4 - Composição química elementar dos adsorventes sintetizados	29
Tabela 5 - Bandas de FTIR.....	31
Tabela 6 - Características de textura dos adsorventes	33
Tabela 7 - Resultados do teste de adsorção de fenol	35
Tabela 8 - Comparação entre os dois métodos espectrofotométricos	38

LISTA DE ABREVIATURAS

4-AAP - 4-aminoantipirina

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ATR - Refletância Total Atenuada

BET - Método de Brunauer-Emmet-Teller

BJH - Método de Barret-Joyner-Halenda

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente

CORSAN - Companhia Riograndense de Saneamento

ETE - Estação de Tratamento de Efluentes

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

FURG-SAP - Universidade Federal do Rio Grande - Câmpus Santo Antônio da Patrulha

IR - Espectroscopia de Infravermelho

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR - Norma Brasileira

SISNAMA - Sistema Nacional do Meio Ambiente

TEOS - Tetraetoxisilano

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UV - Ultravioleta

Vis - Visível

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	9
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 Legislação Ambiental Brasileira.....	11
2.2 Tratamento de Efluentes Líquidos.....	12
2.3 Adsorção.....	12
2.3.1 Adsorventes.....	14
2.3.2 A sílica e o processo sol-gel.....	16
2.3.3 O resíduo agroindustrial: caule de milho.....	19
2.3.4 O adsorbato: fenol.....	20
METODOLOGIA.....	24
3.1 Reagentes e Instrumentos.....	24
3.2 Preparo dos Adsorventes.....	24
3.3 Caracterização dos Adsorventes.....	26
3.4 Preparo das Soluções de Fenol.....	27
3.5 Leituras em Espectrofotômetro.....	27
3.5.1 Método na Região do UV.....	27
3.5.2 Método Colorimétrico Direto com 4-AAP.....	27
3.6 Estudos de Adsorção.....	27
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 Preparo dos adsorventes.....	29
4.2 Caracterização dos adsorventes.....	29
4.2.1 Características químicas.....	29
4.2.2 Características morfológicas.....	32
4.2.3 Características texturais.....	33
4.3 Curvas analíticas de fenol.....	34
4.4 Testes de adsorção de fenol.....	35
4.5 Comparação entre os métodos espectrofotométricos.....	37
4.6 Conclusões.....	39
4.7 Perspectivas.....	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a indústria química tem enfrentado desafios no que diz respeito à descarga de efluentes e ao impacto ambiental associado. Cada vez mais, os órgãos fiscalizadores estão focando sua atenção para a prevenção da poluição e as legislações têm restringido gradativamente os limites de emissão desses poluentes nos corpos hídricos.

O fenol é um dos compostos amplamente utilizado em diversos setores industriais, tais como nos ramos farmacêutico, cosmético, têxtil, petroquímico, de tintas e polímeros, entre outros. Seu poder poluidor é demasiado, visto que é tóxico e possui baixa biodegradabilidade, tornando-se prejudicial aos organismos aquáticos, plantas e seres humanos mesmo em baixas concentrações.

Com isso, é crucial que sejam utilizados métodos de remoção desse poluente e seus análogos dos rejeitos industriais. Diferentes tecnologias são passíveis de serem utilizadas, as quais incluem as seguintes: oxidação eletroquímica, osmose reversa, coagulação química, tratamento biológico e adsorção. Dentre essas, a adsorção tem ganhado grande destaque devido à alta eficiência, fácil operação e potencial remoção de contaminantes em baixas concentrações.

O termo adsorção refere-se à transferência de uma substância de uma fase para outra, como, por exemplo, de um líquido para um sólido, possibilitando sua remoção. A substância a ser removida é chamada adsorbato e o sólido sobre o qual o adsorbato será depositado é chamado adsorvente.

Zeólitas, alumina ativada, argila, sílica gel e carvão ativado são exemplos de adsorventes comumente utilizados, sendo o último o mais comumente empregado, muito embora possua custo elevado e baixa seletividade no processo de adsorção. Baseado nisso, pesquisas para o desenvolvimento de materiais adsorventes de baixo custo e com alta eficiência têm ganhado atenção especial, principalmente na obtenção de adsorventes alternativos. Muitos são os trabalhos científicos que utilizam materiais que seriam descartados como resíduos, principalmente os da indústria, como possíveis adsorventes, a fim de obter materiais com alta eficiência e baixo custo.

Grande parte dos estudos encontrados na literatura relata sobre a utilização de resíduos agroindustriais sob a forma de carvões. Aí reside uma problemática: a lixiviação de compostos provenientes desses carvões para o meio aquoso, o que pode acarretar em erros analíticos durante a determinação espectrofotométrica do fenol.

Com base em todas essas considerações, o escopo do presente trabalho reside na avaliação da potencialidade de desenvolver resíduos de baixo custo para possível uso na adsorção de fenol.

Este trabalho contém uma revisão bibliográfica abordando aspectos referentes à adsorção, à utilização de resíduos agroindustriais como potenciais adsorventes e uma descrição detalhada dos procedimentos experimentais realizados. Finalmente, um último capítulo apresentará as principais conclusões extraídas do presente estudo.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica a seguir abordará a Legislação Ambiental Brasileira atual, uma breve apresentação sobre os tipos de tratamento de efluentes líquidos, o processo de adsorção de poluentes e versará também sobre a síntese de materiais adsorventes alternativos e seus usos.

2.1 Legislação Ambiental Brasileira

O Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) foi instituído em 31 de agosto de 1981, através da Lei nº 6.938^[1], e é composto por uma série de órgãos hierarquizados desde a Presidência da República até o município e tem como responsabilidade a proteção e melhoria da qualidade ambiental. O órgão colegiado de caráter consultivo e deliberativo do SISNAMA é o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA - vinculado ao Ministério do Meio Ambiente. Um dos atos cabíveis ao CONAMA é a emissão de Resoluções que estabelecem normas, critérios e padrões relativos à proteção ambiental e ao uso sustentável dos recursos ambientais^[2]. No âmbito do estado do Rio Grande do Sul, a Secretaria Estadual do Ambiente e Desenvolvimento Sustentável coordena o Conselho Estadual do Meio Ambiente - CONSEMA - que tem como função a aprovação e acompanhamento da implementação da Política Estadual do Meio Ambiente^[3].

Atualmente estão em vigor duas importantes Resoluções que estabelecem valor máximo permitido para o fenol, analito estudado neste trabalho:

- Resolução CONAMA 357/05^[4] (complementada e alterada pela Resolução 430/2011^[5]) que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Esta legislação estabelece o valor máximo para fenóis totais em águas doces como $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$;
- Resolução CONSEMA 128/06^[6], que dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Esta legislação, ainda mais restritiva, estabelece o valor máximo permitido de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenóis totais no lançamento de efluentes líquidos.

2.2 Tratamento de Efluentes Líquidos

Define-se efluente líquido como sendo o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico^[7]. Sua composição varia de acordo com o ramo de atividade industrial, e o tratamento a ser utilizado deve contemplar a remoção dos poluentes nele presentes, visando atender às legislações ambientais pertinentes. Os processos se dão em uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) e podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos, em função da natureza dos poluentes.

Abaixo estão listadas as principais etapas do tratamento de efluentes clássico^[8,9]:

- **Tratamento preliminar:** Consiste na remoção de sólidos grosseiros presentes no efluente, como pedaços de plástico, madeira, papel, etc. através de gradeamento ou peneiras. Essa separação física é fundamental para que não ocorra obstrução das canalizações ou bombas utilizadas no transporte do efluente.
- **Tratamento primário:** A forma mais utilizada para clarificar um efluente é através da sedimentação. Este processo ocorre pela adição de um produto químico com poder coagulante ao efluente, seguido da floculação das partículas sólidas e, então, da sua sedimentação, clarificando, assim, o efluente.
- **Tratamento secundário:** Objetiva remover a matéria orgânica dissolvida e em suspensão do efluente. Pode ser feita através de processos biológicos aeróbios (em presença de oxigênio) ou anaeróbios (ausência do mesmo).
- **Tratamento terciário:** Trata-se da remoção de poluentes específicos ou daqueles que não foram eficazmente removidos nas etapas anteriores. Dentre os possíveis processos encontra-se a eletrólise, a fotocatalise, a ozonização e a adsorção, sendo a última a técnica escolhida para o presente trabalho.

2.3 Adsorção

Genericamente, o termo sorção contempla dois processos distintos: absorção e adsorção. Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a adsorção é o enriquecimento de um ou mais componentes na vizinhança de interface. Em outras palavras, o termo adsorção é usado para descrever o processo no qual um composto presente em um fluido líquido ou gasoso migra espontaneamente para a superfície de um sólido^[10]. Denomina-se, então, adsorvente o material sólido no qual ocorre a adsorção e adsorbato (também chamado de adsorvato) a substância no estado adsorvido^[11].

Diversos são os fatores que podem influenciar no processo de adsorção, dentre os quais se podem citar:

- Natureza da interação (fisissorção ou quimissorção);
- Área superficial e volume dos poros do adsorvente;
- Tamanho da molécula do adsorbato;
- Tempo de contato entre as fases;
- Temperatura do processo.

Na superfície dos sólidos existem átomos ou grupos funcionais capazes de gerar interações intermoleculares entre o adsorvente e as moléculas na fase fluida, e, dependendo do tipo de força envolvida, ter-se-á um tipo de processo. Dentre eles estão a fisissorção e a quimissorção.

Diz-se que ocorre a fisissorção (adsorção física) quando estão presentes forças de Van der Waals. Normalmente, ao ser desorvida, a molécula mantém sua identidade e retorna à fase fluida na sua forma original. Já a quimissorção ocorre quando se formam ligações do tipo covalente entre o adsorvente e o adsorbato, tendendo o último a se acomodar em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato.

Definem-se poros como sendo as cavidades ou canais existentes no adsorvente. Quanto ao tamanho dos mesmos, podem ser classificados entre macro, meso e microporos. A Tabela 1 mostra a classificação dos adsorventes quanto ao tamanho dos poros^[12] e a Figura 1 exemplifica como podem se apresentar esses poros^[13].

Tabela 1 - Classificação quanto ao tamanho dos poros de um adsorvente^[12]

	Tamanho dos poros (nm)
Microporos	< 2
Mesoporos	De 2 a 50
Macroporos	> 50



Figura 1 - Sólido poroso e seus diferentes tipos de poros: (a), (b), (c) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndrico; (d) fechado; (e) rugosidade da superfície^[13].

As rugosidades da superfície, assim como os poros abertos possuem maior capacidade de interagir com os compostos a serem adsorvidos. Poros fechados são mais difíceis de serem acessados, já que estão no interior da estrutura.

2.3.1 Adsorventes

Um grande número de adsorventes vem sendo utilizados na remoção de poluentes no tratamento de água e efluentes. Cada um possui particularidades quanto ao tamanho dos poros, área específica, especificidade quanto ao adsorbato, além da variável custo. Alguns dos materiais mais utilizados estão descritos abaixo^[14].

- ***Sílica gel***

Pode ser classificada em três categorias, conforme sua densidade: baixa, intermediária e regular. Suas áreas específicas variam de 100-200, 300-350 a 750 m².g⁻¹, respectivamente. Muitas sílicas modificadas vêm sendo estudadas a fim de remover compostos específicos e aumentar a eficiência da adsorção.

- ***Alumina ativada***

A alumina ativada é obtida quando o óxido de alumínio parcialmente hidroxilado é aquecido, liberando moléculas de água, fazendo com que surjam poros na superfície do material. Possui área específica em torno de 200-300 m².g⁻¹.

- ***Zeólitas***

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos de ocorrência natural ou sintética. Sua estrutura apresenta canais e cavidades internas muito

superiores à sua área externa. Por esta razão, são consideradas adsorventes seletivos e versáteis, além de também serem importantes em outras áreas, como na de catálise.

- ***Carvão Ativado***

É, sem dúvida, o adsorvente mais amplamente utilizado em tratamento de águas e efluentes. Consiste na desidratação e calcinação de um material, seguido da ativação. Possui área específica de 600-2000 m².g⁻¹ e seu uso abrange a remoção de íons metálicos, surfactantes, pesticidas, substâncias húmicas, hidrocarbonetos halogenados, fenóis, etc. Apesar de seu uso ser muito difundido, possui custo relativamente elevado e não apresenta especificidade na adsorção quando se deseja remover algum composto específico.

- ***Adsorventes de Baixo Custo***

Com o propósito de prevenir a poluição ambiental, reduzir custo e aumentar a eficiência nos processos de adsorção, muita atenção tem sido voltada ao desenvolvimento de adsorventes de baixo custo^[15]. Esses consistem em uma variedade de adsorventes alternativos que utilizam resíduos principalmente da agroindústria e são testados na remoção de corantes, metais e diversos compostos orgânicos, dentre os quais se destacam o fenol e seus derivados. A Tabela 2 ilustra alguns exemplos de adsorventes produzidos a partir de resíduos com potencial aplicação na adsorção de fenóis, assim como a comparação destes com carvão comercial.

Tabela 2 - Publicações sobre a utilização de resíduos na adsorção de fenol.

Resíduo Adsorvente	Capacidade de Adsorção (mg.g⁻¹)	Referência
Casca de arroz	14,4	[16]
Carvão de polpa de beterraba	89,96	[17]
Carvão ativado comercial	47,7	[18]
Folha de tendu ^a	31,35	[19]
Carvão ativado de casca de arroz	27,58	[20]
Carvão de caule de bananeira	129,4	[21]
Quitina	21,5	[22]

^aTendu ou Coromandel (*Diospyrus melanoxylon*) é uma árvore florescente nativa da Índia e Sri Lanka. Suas folhas são enroladas junto às de tabaco para produzir uma espécie de cigarro indiano.

Quitosana (alginato de cálcio, CaCl ₂)	108,6	[23]
Carvão ativado de grão de milho	256	[24]
Quitosana recoberta com perlita ^b	192	[25]
Casca de banana	688,9	[26]

Como se pode verificar, a maioria desses estudos utiliza resíduos de origem vegetal. Para fins de adsorção, muitos desses resíduos são convertidos em carvão, tendo sua área específica aumentada por esse processo térmico e, conseqüentemente, incrementando os resultados. As capacidades de adsorção variam de 14,4 a 688,9 mg.g⁻¹, sendo que alguns desses materiais apresentam capacidade adsortiva maior do que quando comparado ao carvão ativado comercial estudado.

2.3.2 A sílica e o processo sol-gel

A sílica é um polímero inorgânico de grande abundância na natureza, apresentando grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície e grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, o que a torna muito interessante quanto às suas propriedades adsortivas.

A sílica amorfa pode ser preparada via processo sol-gel. O princípio deste método baseia-se na transformação de espécies contendo grupos alcóxidos (Si-OR) e silanóis (Si-OH) em compostos siloxanos (Si-O-Si).

Trata-se da formação de redes poliméricas através de reações que passam de um líquido para um sólido. Inicialmente, o precursor - que é geralmente um alcóxido de silício, alumínio, titânio ou zircônio - se encontra dissolvido na fase líquida. As reações de gelificação começam a ocorrer, formando um estado coloidal fluido (sol), que posteriormente passará a integrar as partículas, formando uma rede não fluida (gel)^[27].

As etapas do processo sol-gel englobam^[28]:

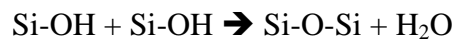
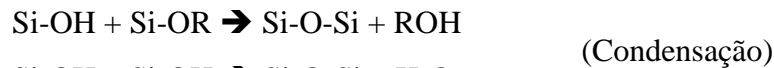
- a) Reações de hidrólise e condensação;
- b) Gelificação;
- c) Envelhecimento (cura);
- d) Secagem.

A seguir serão apresentados maiores detalhes sobre cada uma dessas etapas.

^b Perlita é um tipo de vidro vulcânico amorfo que possui poros preenchidos com água em seu interior.

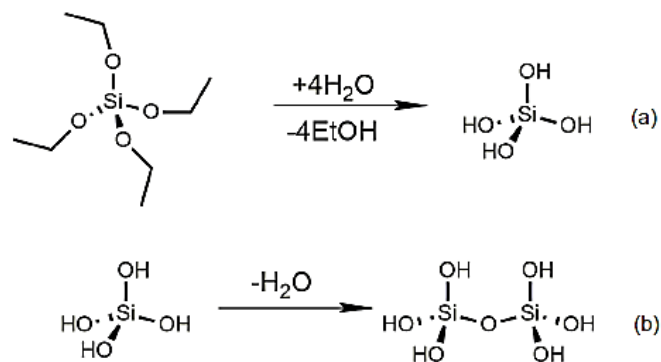
a) Reações de hidrólise e condensação:

As reações químicas de hidrólise e condensação de precursores moleculares e formação do sol são facilmente descritas conforme o Esquema 1.



Esquema 1 - Reações envolvidas no processo sol-gel

O tetraetoxissilano (TEOS) é um dos principais precursores alcóxido e sofre reações conforme explicitado abaixo (Esquema 2).



Esquema 2 - Reações de (a) hidrólise e (b) condensação do TEOS

b) Gelificação:

Trata-se da transição de um estado coloidal fluido (sol) para uma rede não fluida (gel). Neste processo, as partículas se aglomeram e condensam, tornando a viscosidade do sistema cada vez maior, até que o ponto de gelificação seja alcançado e uma rede contínua seja formada.

c) Envelhecimento (Cura):

A estrutura de gel formada na etapa anterior pode mudar com o tempo, dependendo da temperatura, solvente, condições de pH, etc. Rearranjos estruturais ainda continuam a ocorrer nessa etapa, visto que ainda possuem líquido no interior dos poros do material e que as reações envolvidas são reversíveis.

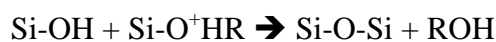
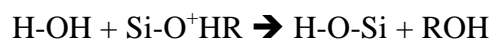
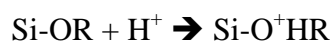
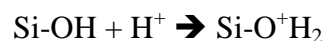
d) Secagem:

É o processo de remoção de líquido presente nos poros através do aumento de temperatura ou redução de pressão. Durante a secagem, o gel pode ser deformado devido à tensão causada na rede, já que o líquido que antes ocupava o interior do poro passa agora à superfície.

A síntese de sílica depende de diversos fatores, dentre os quais está o catalisador empregado. Dependendo da rota catalítica utilizada, diferentes espécies serão formadas e, por isso, o material apresentará diferenças em sua estrutura. A seguir serão apresentadas as quatro rotas catalíticas empregadas nesta investigação.

2.3.2.1 Catálise Ácida

Sob condições ácidas, o oxigênio dos grupos Si-OH ou Si-OR será rapidamente protonado, gerando um bom grupo de saída (água ou álcool). Isso tornará o átomo de silício mais suscetível ao ataque eletrofílico da água (hidrólise) ou de outro grupo silanol (condensação). Valores baixos de pH estimulam principalmente as reações de hidrólise, formando partículas muito pequenas e uma rede tridimensional reticulada. As reações envolvidas são demonstradas no Esquema 3:



Esquema 3 - Reações em meio ácido

2.3.2.2 Catálise Básica

Em condições básicas, as reações procedem através do ataque nucleofílico dos grupos OH⁻ ou Si-O⁻ ao átomo de silício. Os grupos de entrada OH⁻ ou Si-O⁻ são formados pela dissociação do H⁺ de uma molécula de água ou grupo Si-OH. O pH elevado promove principalmente as reações de condensação, gerando rapidamente partículas esféricas que precipitarão no meio reacional. As reações envolvidas são demonstradas no Esquema 4:



Esquema 4 - Reações em meio básico

2.3.2.3 *Catálise Two-step (catálise ácida seguida de básica)*

A catálise *two-step* é uma rota que utiliza, inicialmente, o catalisador ácido (HCl). Após transcorrido curto intervalo de tempo, é adicionado o catalisador básico (NH₄OH). O meio ácido, como dito anteriormente, irá favorecer reações de hidrólise e formará partículas pequenas. Já o aumento do pH fará com que ocorram as reações de condensação, formando partículas esféricas, que irão precipitar rapidamente. Esse processo tende a ser mais rápido e formar uma espécie de sílica com melhores propriedades adsortivas.

2.3.2.4 *Catálise Não-Hidrolítica com Ácido de Lewis*

A rota não-hidrolítica utiliza sais como precursores para a reação sol-gel juntamente com o alcóxido. A utilização de água nesse caso não se faz necessária e a síntese deve ser executada em atmosfera livre de ar. Essa característica é ponto chave para a heterogeneização de compostos sensíveis a oxigênio e umidade. O processo consiste na condensação entre um cloreto metálico e o alcóxido com a eliminação de haleto alquílico. Como o silício é menos reativo que os metais de transição, um ácido de Lewis (MCl₃, onde M é normalmente ferro ou alumínio) é necessário para catalisar as reações de condensação.

2.3.3 O resíduo agroindustrial: caule de milho

O milho (*Zea mays*) é um vegetal que possui o caule do tipo colmo, ou seja, caule não-ramificado que apresenta divisão em gomos em toda sua extensão. Entre os nós e os entrenós estão as folhas (Figura 2).



Figura 2 - Caule de milho^[29]

Em 2014/2015, produziram-se no mundo em torno de 990 milhões de toneladas de milho, conforme dados da FIESP^[30]. No entanto, a maior parte da planta é o caule que, após a colheita do milho, se torna resíduo, assim como a raiz e as folhas.

Sabe-se que os resíduos da agricultura são constituídos principalmente de fibras vegetais, tendo como componentes principais a hemicelulose, a celulose, a lignina, a pectina e extrativos, dos quais os três primeiros componentes são os de maior percentual^[31]. A Figura 3 ilustra as estruturas das três principais componentes das fibras vegetais.

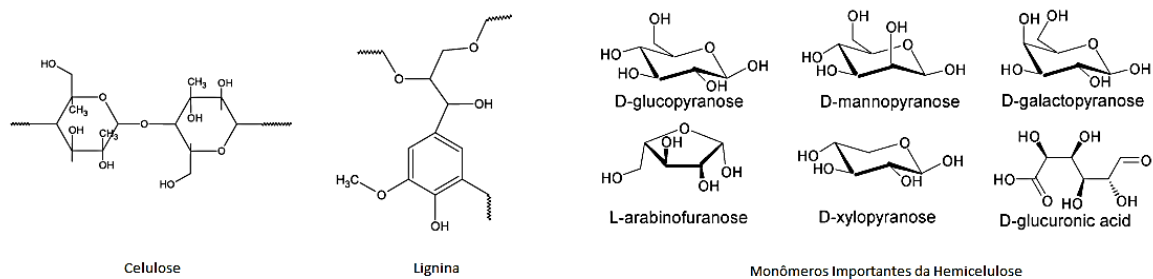


Figura 3 - Estruturas das três principais componentes dos resíduos da agricultura^[31]

2.3.4 O adsorbato: fenol

Os fenóis são compostos orgânicos que se caracterizam por apresentar um ou mais grupamentos hidroxila ligados a um anel aromático. Chama-se por fenol o composto mais simples dessa classe (C_6H_5OH). Entretanto, sua nomenclatura oficial segundo a IUPAC é hidroxibenzeno. A Figura 4 mostra a estrutura da molécula de fenol.

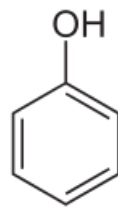


Figura 4 - Estrutura molecular do fenol

O hidroxibenzeno é um sólido branco cristalino, apresenta odor característico irritante às mucosas, é tóxico e corrosivo. Se ingerido, inalado ou absorvido pela pele, pode causar queimaduras, comprometer o funcionamento dos rins, fígado, sistema nervoso central e levar até à morte.

Tabela 3 - Propriedades do fenol^[32]

Massa Molar	94,11 g.mol ⁻¹
Solubilidade em H ₂ O	8,3 g/100 mL a 20°C
Ponto de fusão	40,5°C
Ponto de ebulição	181,7°C
Densidade	1,07 g.cm ⁻³

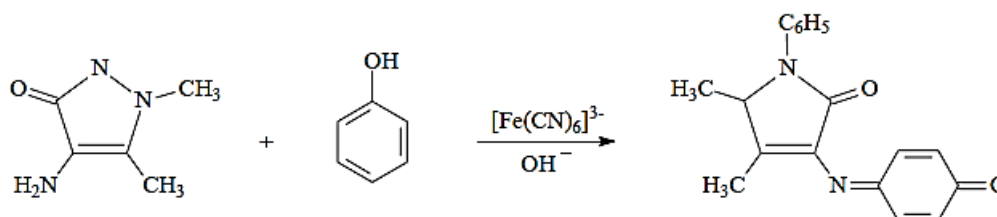
O fenol pode ser utilizado na preparação de medicamentos, de resinas e polímeros utilizados na indústria automotiva e de suprimentos, de adesivos e desinfetantes. Estão normalmente presentes nos efluentes gerados nas indústrias químicas e petroquímicas^[33].

2.3.4.1 Métodos de Determinação de Fenol em Meio Aquoso

As duas legislações citadas no item 2.1 realizam a determinação de fenol total em meio aquoso através do método colorimétrico direto com 4-aminoantipirina (4-AAP), conforme metodologia descrita na ABNT NBR 10740/89^[34] e extraída do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*^[35]. No entanto, as publicações em revistas científicas apresentam o ensaio através do método de leitura na região do Ultravioleta (UV). Abaixo se encontra uma breve descrição de cada método:

a) Método Colorimétrico Direto com 4-aminoantipirina

Este método é baseado na formação de um complexo colorido de antipirina, derivado da reação da 4-aminoantipirina (4-AAP) na presença de ferricineto de potássio ou persulfato de potássio em pH alcalino, cuja absorvância é lida a 500 nm. O limite de detecção deste método é 0,01 mg.L⁻¹. A reação química envolvida está demonstrada na Figura 5.

**Figura 5** - Formação do complexo colorido de antipirina

b) Método Espectrofotométrico na Região do UV

Este método é de simples execução e não requer a adição de outros reagentes, já que o fenol absorve na região do UV. As amostras são lidas diretamente em espectrofotômetro a 270 nm, comprimento de onda na região do UV no qual a absorbância é máxima.

Assim, nesta investigação, por questões de custo, utilizar-se-á o método no UV, mas também será testada a concordância entre os métodos.

Com base em todos esses dados, no presente trabalho far-se-á um estudo sobre a utilização de um resíduo da agroindústria - o caule de milho - na remoção de fenol em solução aquosa, através da utilização de adsorventes produzidos via processo sol-gel.

Justifica-se a escolha pelo caule de milho porque é sabido que este é um resíduo com estrutura lamelar homogênea, conforme a análise de microscopia eletrônica de varredura desenvolvida em estudo anterior^[31] (Figura 6).

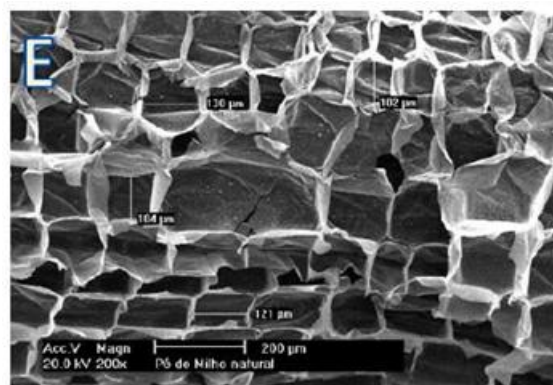


Figura 6 - Micrografia do caule de milho^[31]

Em uma investigação prévia a este trabalho, carvões de caule de milho foram testados como possíveis adsorventes de fenol, através do método colorimétrico direto com 4-AAP. A lixiviação de compostos presentes no material dificultaram a execução do método, já que a cor da solução, que antes era límpida, foi alterada para amarelada. Essa problemática induziu a busca por um material que imobilizasse as fibras do caule de milho em uma matriz rígida, evitando a lixiviação de compostos sem comprometer sua capacidade de adsorção. Também se decidiu fazer extrações para remover o caule de milho, a fim de verificar se é possível gerar uma sílica com porosidade potencial na adsorção de fenol. Neste caso, o caule de milho irá

atuar como um *template* porogênico, ou seja, um padrão estrutural de porosidade que será inserido como molde na rede de sílica a fim de gerar um material com a mesma porosidade.

Com isso, o objetivo geral deste trabalho será investigar as potencialidades e limitações do desenvolvimento de materiais adsorventes que utilizam caule de milho como *template* porogênico encapsulado em matriz de sílica pelo método sol-gel.

Os objetivos específicos serão:

- Avaliar o efeito da rota sol-gel na capacidade de adsorção de fenol do material resultante;
- Avaliar o efeito da rota de extração na capacidade de adsorção do fenol do material resultante;
- Correlacionar características estruturais, texturais e morfológicas com a capacidade adsorção do fenol do material resultante.

METODOLOGIA

O presente capítulo abordará a metodologia empregada na realização deste estudo, o detalhamento dos procedimentos experimentais, assim como as técnicas de análises empregadas. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Catálise e Polímeros da UFRGS e no Laboratório de Físico-Química da FURG-SAP.

3.1 Reagentes e Instrumentos

Para os estudos de adsorção em escala laboratorial foram necessários os seguintes reagentes e instrumentos:

Para a preparação dos adsorventes, tetraetoxissilano ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, TEOS, Merck, >98%) e tetracloreto de silício (SiCl_4 , Sigma-Aldrich, >99%) foram utilizados como fontes de silício. Ácido clorídrico (HCl, Nuclear, 38%), hidróxido de amônio (NH_4OH , Nuclear, 29%) e cloreto férrico (FeCl_3 , Merck, 98%) foram usados como catalisadores.

Para os testes de adsorção, preparou-se uma solução estoque aquosa de fenol 1000 mg.L^{-1} ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Synth, 99%) e as demais concentrações foram preparadas por diluição.

Para a determinação espectrofotométrica de fenol no visível, cloreto de amônio (NH_4Cl , Synth, 99,5%), hidróxido de amônio (NH_4OH , Nuclear, 28-30%), 4-AAP ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$, Sigma-Aldrich, >99%) e persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Synth, 99%) foram os reagentes usados para o desenvolvimento de cor na solução.

Como resíduo agroindustrial, empregou-se caule de milho proveniente de uma plantação em Santo Antônio da Patrulha/RS, seco em estufa a 105°C por 24h e triturado em um moinho de facas.

Uma mesa agitadora orbital com aquecimento Oxylab Oxy-304 foi utilizada para os testes de adsorção; um pHmetro Kasvi Modelo K39-1014B e um espectrofotômetro UV-Vis Dynamica Halo SB-10 foram utilizados para as determinações de fenol; uma mufla Quimis Q318M21 e um banho ultrassônico Cole-Parmer 08895-31 para as extrações.

3.2 Preparo dos Adsorventes

Quatro diferentes rotas foram empregadas para a preparação das amostras de adsorventes, usando tetraetoxissilano (TEOS) como fonte de silício no processo sol-gel, sendo assim designadas: rota catalisada por ácido (A), rota catalisada por base (B), rota *two-step* (TS) e rota não-hidrolítica (NH).

Na rota A empregou-se como catalisador o ácido clorídrico 0,5 M na proporção 1:2 HCl/TEOS.

Na rota B foi utilizado como catalisador o hidróxido de amônio 0,2 M na proporção 1:2 NH₄OH/TEOS.

Na rota TS primeiramente utilizou-se HCl 0,5 M (proporção 1:2 HCl/TEOS) e, após transcorrida uma hora, foi adicionado NH₄OH 0,2 M (proporção 1:2 NH₄OH/TEOS).

A rota NH utilizou TEOS e SiCl₄ e foi catalisada com FeCl₃ (1% da massa do produto final).

Nas rotas catalíticas A, B e TS foram adicionados 120 mg de caule de milho, seguindo-se com a adição de TEOS e, finalmente, o catalisador. À temperatura ambiente, a solução foi constantemente agitada até a gelificação ou precipitação. Os produtos obtidos foram secos à temperatura ambiente.

Na rota NH adicionou-se, sob atmosfera inerte (argônio), 120 mg de caule de milho, seguido de 3,8 mL de TEOS, 1,1 mL de SiCl₄ e, então, 40,7 mg do catalisador FeCl₃. A solução foi constantemente agitada a 70°C até gelificação e o produto foi seco sob vácuo por 9h.

Todas as rotas catalíticas foram maceradas em almofariz após a etapa de secagem. Para todas as rotas catalíticas acima foram produzidas também amostras não contendo caule de milho, para comparação durante os testes de adsorção.

Foram avaliados dois métodos de extração para remoção do *template*: térmico e por ultrassom. A extração térmica foi conduzida da temperatura ambiente a 600°C em mufla por 4h. A extração com ultrassom foi realizada utilizando etanol como solvente durante 15 min. Após, o sólido foi filtrado e seco em estufa.

Um resumo da síntese de cada adsorvente está mostrado na Figura 7.

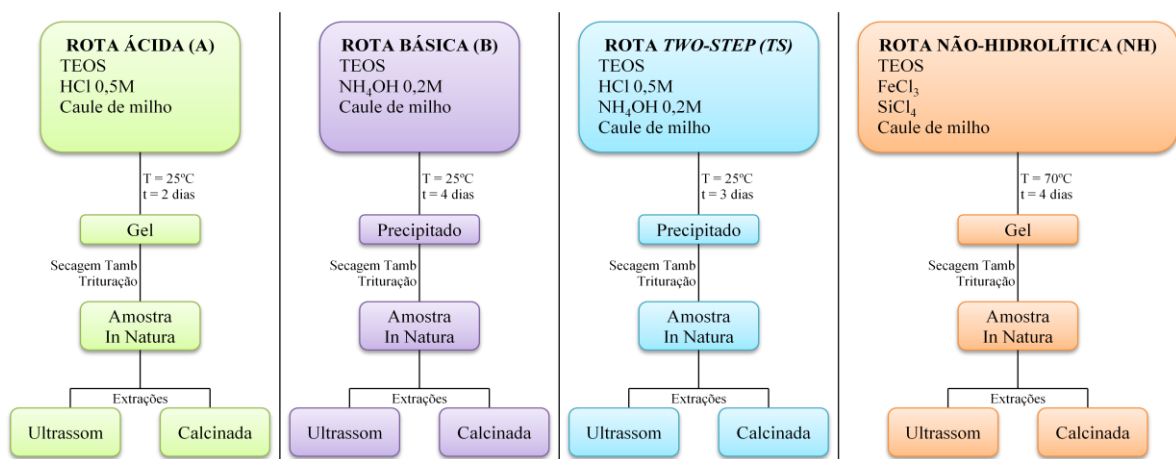


Figura 7 - As diferentes rotas sol-gel empregadas na síntese dos adsorventes

A Figura 8 exemplifica as etapas de síntese de uma das rotas (ácida), quando se tem inicialmente (a) a mistura de TEOS, caule de milho e HCl, (b) passando pela forma sol e, ao final, (c) a forma gel.

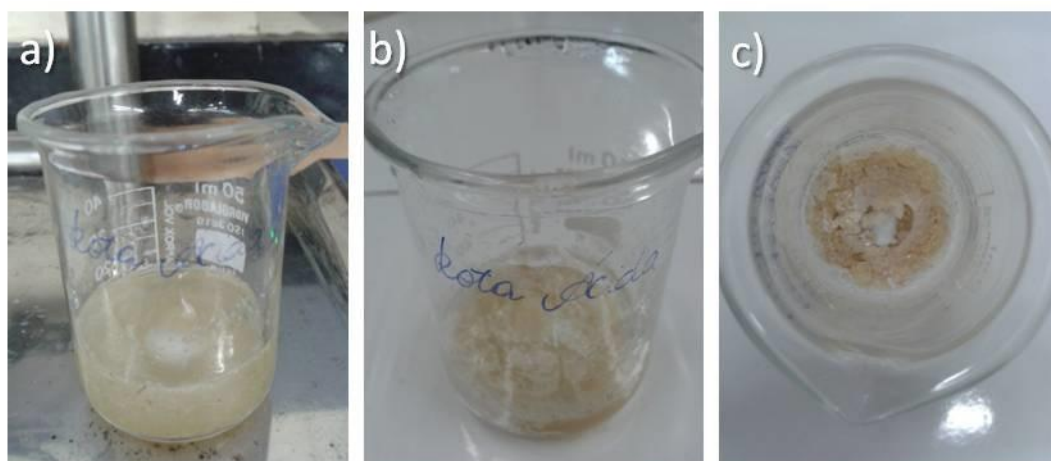


Figura 8 - Síntese da sílica modificada pela rota ácida

3.3 Caracterização dos Adsorventes

Para determinar a composição química elementar (CHN) dos adsorventes, utilizou-se o analisador Perkin Elmer M-CHNS/O modelo 2400 (Wellesley, MA, EUA).

Espectrometria de infravermelho (FTIR) foi a técnica utilizada para identificar os grupamentos funcionais presentes sobre a superfície dos adsorventes e seu envolvimento no processo de adsorção. Para tal, usou-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier PerkinElmer Spectrum 100 operando em modo ATR - refletância total atenuada. As medidas foram feitas somando-se 35 *scans* com resolução de 4 cm^{-1} .

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi usada para examinar a morfologia dos adsorventes. As amostras foram previamente depositadas sobre uma fita de carbono e então metalizadas com uma fina camada de ouro. As imagens foram obtidas em um microscópio JSM 6060 equipado com um detector Everhart-Thornley (elétrons secundários) e operou sob tensão de 5 kV.

A área específica foi determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a -196°C com pressão parcial de alcance de $0,2 < P/P_0 < 1,0$. O equipamento usado foi Micromeritics TriStar II 3020. Antes de cada análise, as amostras foram pré-aquecidas a 120°C por 12h sob vácuo. O volume total do poro foi medido pela dessorção em ponto único a $P/P_0 = 0,984$. O diâmetro dos poros foi determinado usando o método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

3.4 Preparo das Soluções de Fenol

Foi preparada uma solução estoque de fenol com concentração inicial de 1000 mg.L^{-1} e, a partir desta, foram obtidas as demais soluções utilizadas nos experimentos, através das diluições necessárias.

3.5 Leituras em Espectrofotômetro

A fim de comparação, as curvas analíticas de fenol foram feitas por dois métodos: na região do UV e na região do Visível com o método colorimétrico direto com 4-AAP. Quando necessário, algumas amostras foram diluídas para evitar erros de leitura devido à sua coloração intensa.

3.5.1 Método na Região do UV

As soluções foram transferidas para uma cubeta de quartzo e lidas em espectrofotômetro utilizando comprimento de onda de 270 nm.

3.5.2 Método Colorimétrico Direto com 4-AAP

Para desenvolver cor à solução, transferiu-se 15 mL da solução de fenol para um Béquer, pipetou-se 300 μL de solução de NH_4Cl 5%, alcalinizou-se o meio até $\text{pH } 10,0 \pm 0,2$ com NH_4OH concentrado. Então, adicionou-se 300 μL de solução de 4-AAP 2% e, por último, 225 μL de persulfato de potássio a 5%. Aguardou-se 15min, transferiram-se as amostras para uma cubeta de vidro e as mesmas foram lidas em espectrofotômetro utilizando comprimento de onda de 500 nm.

3.6 Estudos de Adsorção

Os testes de adsorção foram conduzidos adicionando-se 100 mg de adsorvente em um Erlenmeyer, no qual 20 mL de solução de fenol de concentração de 15 mg.L^{-1} foram adicionados. As misturas foram constantemente agitadas em uma mesa agitadora a 150 rpm a 30°C por 15h. Após, as amostras foram centrifugadas a 7500 rpm por 15 minutos e a concentração do poluente foi determinada a 270 nm em espectrofotômetro UV-Vis.

Para cada amostra fez-se uma prova em branco, utilizando a mesma massa de sílica modificada e 20 mL de água destilada (ao invés de solução de fenol), que seguiu o mesmo protocolo descrito anteriormente, com a finalidade de verificar se ocorreria lixiviação de algum composto proveniente do caule de milho.

Foram testadas também amostras sintetizadas em cada uma das quatro rotas catalíticas sem o caule de milho, a fim de comparar a eficiência dos materiais.

A capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio e o percentual de fenol adsorvido pelos adsorventes foram calculados utilizando a Equação 1, respectivamente.

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde R é o percentual de remoção de fenol (%) e C_0 e C_e são as concentrações de fenol inicial e no equilíbrio (mg.L^{-1}), respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresentará as análises de caracterização dos adsorventes sintetizados, os testes de adsorção e algumas considerações sobre os resultados encontrados.

4.1 Preparo dos adsorventes

A presença do caule de milho alterou a cinética das reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel, pois, em todas as rotas catalíticas, as amostras que continham o resíduo levaram maior tempo (em torno de um dia) para gelificar/precipitar do que as sílicas sem o mesmo.

4.2 Caracterização dos adsorventes

4.2.1 Características químicas

Inicialmente, realizou-se a caracterização dos adsorventes quanto à composição elementar baseada nos teores de C, N e H em % (m/m), conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química elementar dos adsorventes sintetizados

Rotas	Amostras	C (%)	H (%)	N (%)
Rota Ácida	Sem Milho	0,15	2,05	0,05
	In Natura	2,76	3,06	0,08
	Ultrassom EtOH	3,65	2,93	0,07
	Calcinação	0,18	0,49	0,05
Rota Básica	Sem Milho	1,15	1,08	0,17
	In Natura	2,66	1,24	0,30
	Ultrassom EtOH	5,77	1,33	0,15
	Calcinação	0,52	0,28	0,12
Rota <i>Two-step</i>	Sem Milho	0,59	1,14	0,17
	In Natura	2,28	1,41	0,16
	Ultrassom EtOH	3,66	1,75	0,10
	Calcinação	0,31	0,17	0,09
Rota Não-hidrolítica	Sem Milho	14,32	3,84	0,06
	In Natura	14,92	4,02	0,10
	Ultrassom EtOH	5,37	3,31	0,07
	Calcinação	0,33	0,48	0,08

Analisando a Tabela 4 é possível verificar que todas as amostras de sílica sem a presença do *template* dispõem de teor de carbono no material final, provavelmente decorrente de grupos etóxi residuais não reagidos.

Além disso, considerando os métodos de extração utilizados, verificou-se que o mais eficiente na remoção da parte orgânica é a calcinação, pois reduz consideravelmente o percentual de carbono na amostra.

As amostras extraídas em ultrassom com etanol apresentaram um aumento no percentual de carbono, provavelmente devido ao residual de álcool contido nos poros do material.

A rota não-hidrolítica apresentou percentual de carbono superior às demais, o que provavelmente é explicado pela sua capacidade em aprisionar maior quantidade de caule de milho em sua estrutura.

Foram analisados, através de FTIR, os grupamentos funcionais presentes o caule de milho seco, antes de incorporá-lo à sílica (Figura 9) e nas amostras de sílica sem milho, in natura, extraídas no ultrassom e calcinada para as quatro rotas catalíticas. Um exemplo de espectro das sílicas funcionalizadas (rota ácida) pode ser visto na Figura 10.

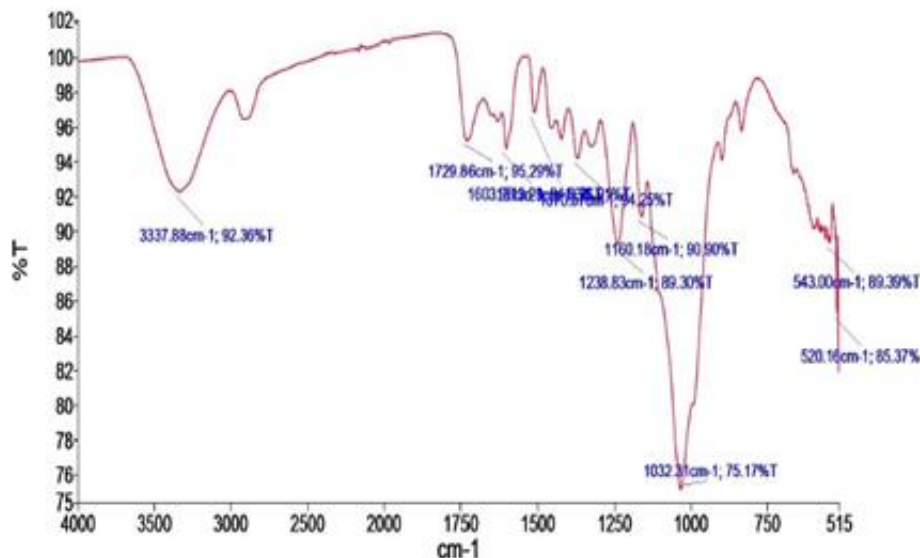


Figura 9 - Espectro de FTIR do caule de milho

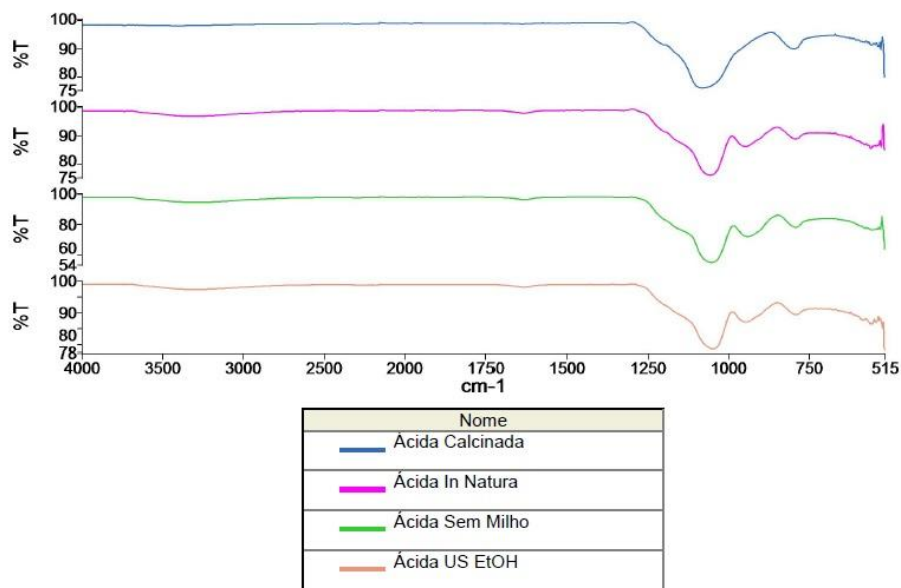


Figura 10 - Espectro de FTIR da rota ácida

Analisando a Figura 11, pode-se verificar a presença de uma banda característica de hidroxila evidenciada pela banda larga em torno de 3330 cm^{-1} . Este estiramento é devido aos grupos hidroxila da celulose, hemicelulose e lignina presentes no caule de milho, ou ainda, pela presença de água no material. Pode-se verificar também em torno de 2885 cm^{-1} a presença de estiramento C-H de grupos alquila da celulose, hemicelulose e lignina. Em 1730 cm^{-1} existe a presença da banda de carbonila, provavelmente oriunda de grupos éster dos monômeros da hemicelulose ou lignina. A banda em torno de 1032 cm^{-1} trata-se dos estiramentos (C-O)-C da celulose presente na estrutura do caule de milho.

Conforme a literatura^[36], as bandas características para sílica estão resumidas na Tabela 5.

Tabela 5 - Bandas de FTIR

Banda (cm^{-1})	Grupo Funcional
625-480	Si-O-Si
810-800	Si-OC ₂ H ₅
955-830	Si-OH
1090-1010	Si-O-Si
1650	O-H
3450-3300	O-H

Todas as rotas catalíticas resultaram em espectros similares ao da Figura 12, apresentando, de acordo com a Tabela 5, bandas discretas de O-H ($3450-3300$ e 1650 cm^{-1}), indicando a presença de água, bandas características de siloxano (Si-O-Si - 1050 cm^{-1}) e bandas de estiramento C-H ($810-800\text{ cm}^{-1}$) do material de partida (TEOS) que não reagiu. Em 1650 cm^{-1} observa-se uma leve saliência, que poderia sugerir a banda de carbonila. No entanto, o método ATR pode não ter sido suficiente para verificar alguns grupos funcionais do caule de milho, talvez devido ao fato de que as fibras estejam encapsuladas na sílica. Além disso, a ausência de algumas bandas do caule de milho nos espectros de sílica modificada pode indicar que este material foi removido da sílica através dos procedimentos de extração.

4.2.2 Características morfológicas

A Figura 11 mostra as micrografias das amostras calcinadas obtidas por MEV, com ampliação de 1500 vezes.

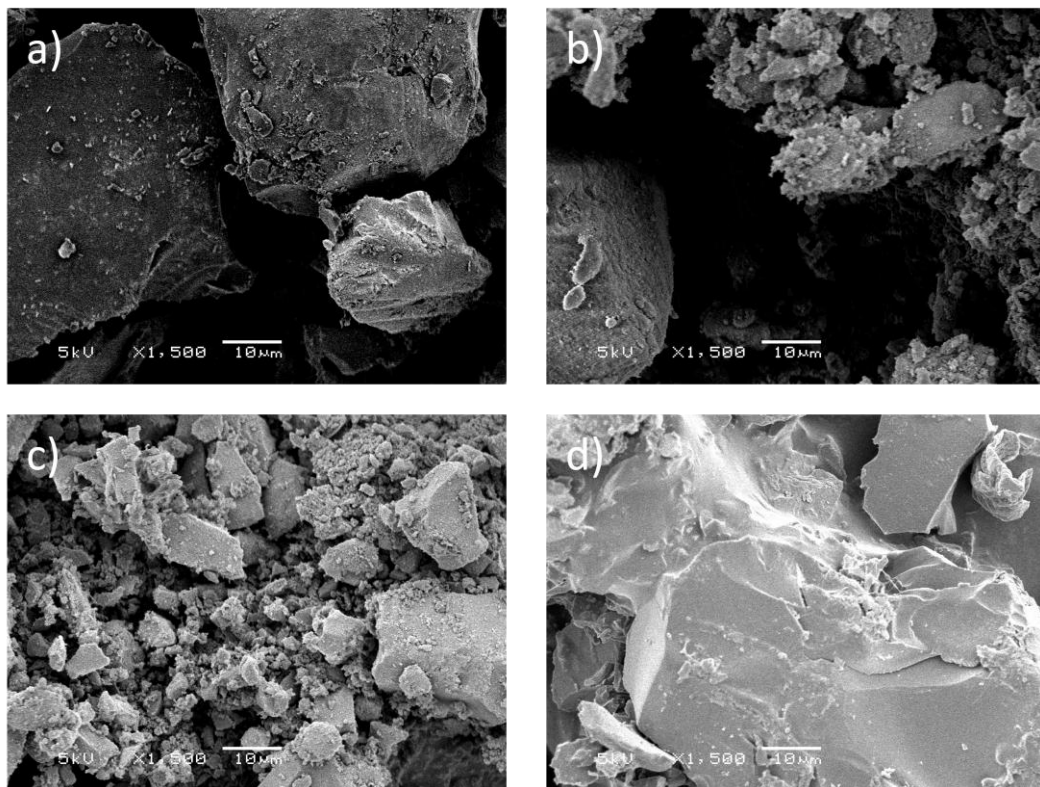


Figura 11 - Imagens ampliadas 1500x obtidas no MEV das amostras calcinadas (a) ácida, (b) básica, (c) *two-step* e (d) não-hidrolítica

Comparando-as entre si, pode-se concluir que as diferentes rotas produzem partículas de sílica com tamanhos diferentes. As rotas ácida e não-hidrolítica geraram partículas com

diâmetro superior e superfície homogênea e planar quando comparada aos materiais produzidos pelas outras rotas. As sílicas obtidas pelas rotas básica e *two-step* apresentaram menor diâmetro e maior rugosidade em sua superfície.

4.2.3 Características texturais

Na Tabela 6 constam os resultados das análises de área específica, volume e diâmetro dos poros dos materiais sintetizados, e na Figura 12 estão representadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂.

Tabela 6 - Características de textura dos adsorventes

Amostras	Área Específica (m ² .g ⁻¹)	Volume dos Poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro dos Poros (nm)
R. Ácida In Natura	505,4	0,300	3,30
R. Básica Calcinada	157,6	0,906	22,6
R. <i>Two-Step</i> Ultrassom EtOH	332,0	0,772	8,58
R. Não-Hidrolítica In Natura	304,2	0,150	2,87

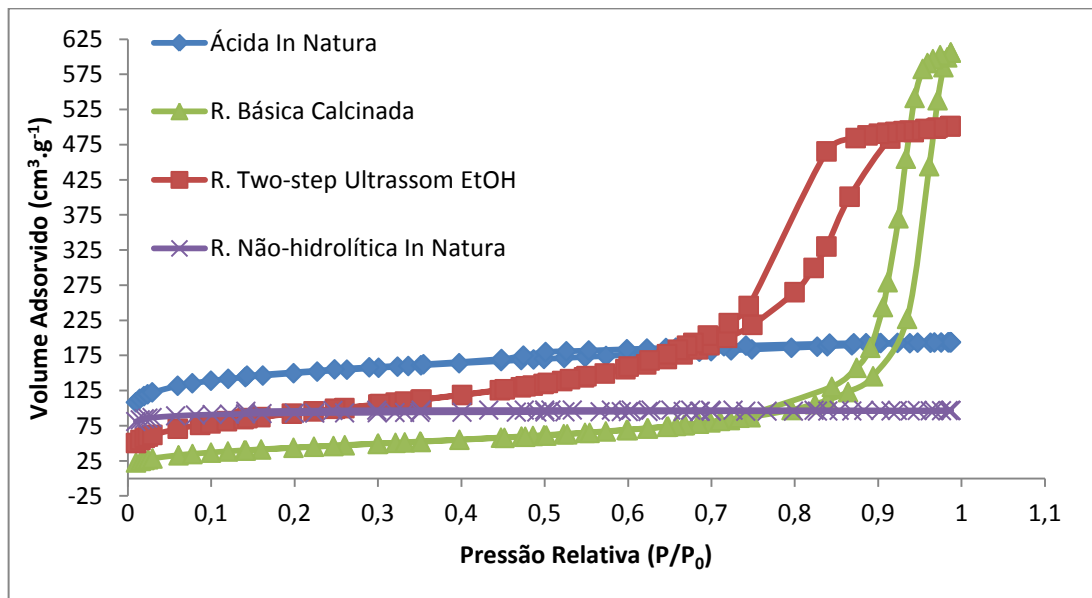


Figura 12 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂

Analisando as informações acima, percebe-se que a rota ácida apresentou elevada área específica, embora o volume e diâmetro dos poros sejam pequenos. Já a rota básica demonstrou comportamento inverso ao da primeira. A rota não-hidrolítica apresentou área

específica intermediária, mas volume e diâmetro dos poros muito baixos, enquanto a rota *two-step* possui valores medianos nos três quesitos.

Segundo a classificação da IUPAC^[37], as isotermas das rotas ácida e não-hidrolítica poderiam ser classificadas como tipo I, apresentando concavidade para baixo e se aproximando do limite $P/P_0 \rightarrow 1$. Esse tipo de isoterma é característico de materiais microporosos (< 2 nm), embora as rotas ácida e não-hidrolítica tenham apresentado tamanhos de poro superior a 2 nm (3,30 e 2,87 nm, respectivamente), o que caracteriza materiais mesoporosos. Isso pode ser explicado devido ao fato de que os materiais sintetizados possuem poros com tamanhos limítrofes entre duas faixas.

A rota *two-step* pode ser classificada do tipo IV, típica de materiais mesoporosos que, após estarem completamente preenchidos pelo gás, continuam adsorvendo em múltiplas camadas sobre a superfície do material.

Sobre a rota básica, é possível classificá-la como tipo II, clássica para macroporos. O segmento inicial da curva, côncavo para baixo, demonstra a formação de uma monocamada de N₂ sendo adsorvida na superfície da sílica. A segunda parte do segmento, convexa, se refere a múltiplas camadas do gás sendo adsorvido na superfície do material.

As histereses que aparecem nas isotermas das rotas básica e *two-step* são do tipo H1, que caracteriza a presença de poros no formato cilíndrico, retangular e/ou hexagonal.

4.3 Curvas analíticas de fenol

As Figuras 13 e 14 correspondem às curvas analíticas de fenol utilizando os métodos no UV, a 270 nm e no método colorimétrico direto com 4-AAP, a 500 nm, respectivamente.

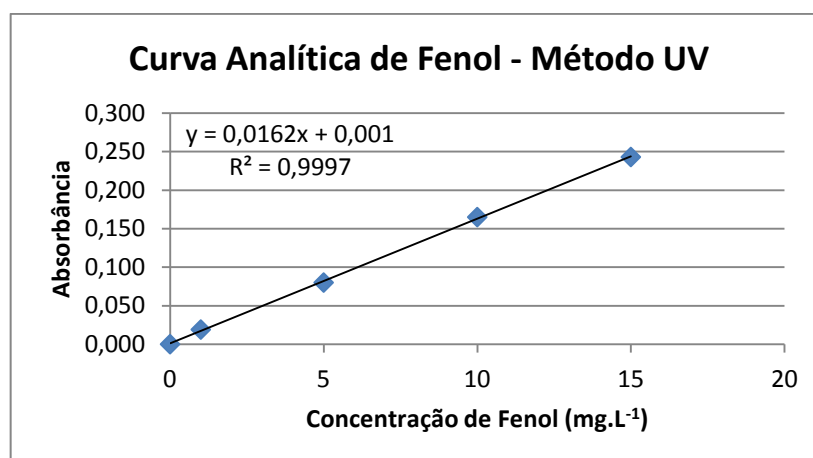


Figura 13 - Curva analítica para quantificação de fenol em solução aquosa por espectrofotometria UV (270 nm)

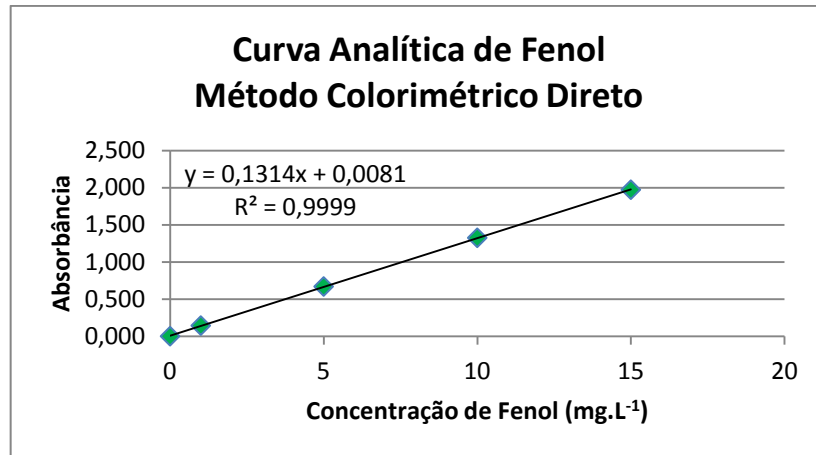


Figura 14 - Curva analítica para quantificação de fenol em solução aquosa pelo método colorimétrico direto (500 nm)

4.4 Testes de adsorção de fenol

Os testes de adsorção de fenol resultaram os valores de absorbância demonstrados na Tabela 7. A absorbância corrigida resultou da diferença entre as absorbâncias da amostra e da prova em branco. As concentrações finais resultaram da equação da reta da curva analítica de fenol pelo método na região do UV (Figura 13).

Tabela 7 - Resultados do teste de adsorção de fenol

	Absorbância	Absorbância Corrigida	Concentração Final	Remoção (%)
ROTA ÁCIDA				
PB sem milho	0,029			
Amostra sem milho	0,249	0,220	13,519	9,9
PB In Natura	0,068			
In Natura	0,284	0,216	13,272	11,5
PB Ultrassom com EtOH	0,027			
Ultrassom com EtOH	0,265	0,238	14,630	2,5
PB Calcinação	0,004			
Calcinação	0,245	0,241	14,815	1,2
ROTA BÁSICA				
PB sem milho	0,005			
Amostra sem milho	0,240	0,235	14,444	3,7
PB In Natura	0,122			
In Natura	0,359	0,237	14,568	2,9

PB Ultrassom com EtOH	0,041			
Ultrassom com EtOH	0,279	0,238	14,630	2,5
PB Calcinada	0,012			
Calcinada	0,244	0,232	14,259	4,9
ROTA TWO-STEP				
PB sem milho	0,004			
Amostra sem milho	0,244	0,240	14,753	1,6
PB In Natura	0,131			
In Natura	0,350	0,219	13,457	10,3
PB Ultrassom com EtOH	0,043			
Ultrassom com EtOH	0,219	0,176	10,802	28,0
PB Calcinada	0,019			
Calcinada	0,246	0,227	13,951	7,0
ROTA NÃO-HIDROLÍTICA				
PB sem milho	0,012			
Amostra sem milho	0,253	0,241	14,815	1,2
PB In Natura	0,160			
In Natura	0,396	0,236	14,506	3,3
PB Ultrassom com EtOH	0,090			
Ultrassom com EtOH	0,330	0,240	14,753	1,6
PB Calcinada	0,004			
Calcinada	0,244	0,240	14,753	1,6

Com os resultados da Tabela 7 foi possível obter o gráfico da Figura 15 que corresponde ao percentual de adsorção de fenol para cada amostra sintetizada nas rotas catalíticas.

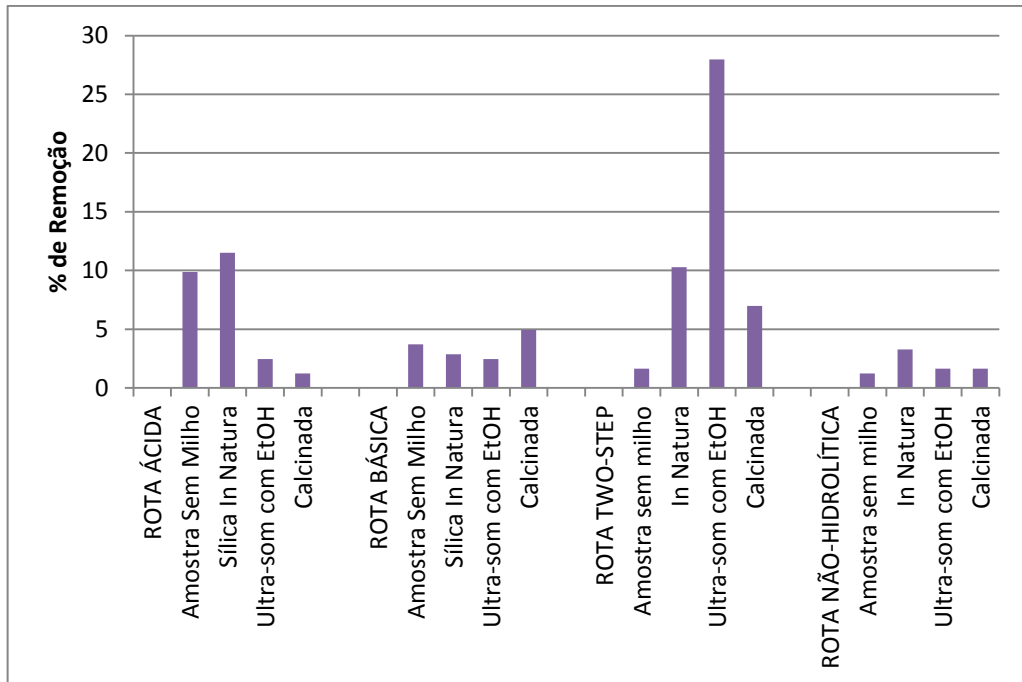


Figura 15 - Gráficos do percentual de remoção de fenol para as quatro rotas catalíticas

Na Figura 15 pode-se verificar que a rota *two-step* foi a que apresentou melhor capacidade de adsorção de fenol. Para cada rota, um método de extração foi mais eficiente, não coincidindo entre as rotas. As sílicas sem caule de milho apresentaram, nas rotas ácida e básica, capacidades adsorptivas quase tão boas quanto às amostras com o *template*. As amostras in natura (sem extrações) apresentaram bons resultados e, nas rotas ácida e não-hidrolítica, obtiveram as melhores remoções de fenol dentro de sua categoria.

4.5 Comparação entre os métodos espectrofotométricos

Para a rota que apresentou melhor capacidade de adsorção (rota *two-step*), desenvolveu-se cor conforme o método colorimétrico direto com 4-AAP descrito anteriormente e comparou-os aos obtidos pelo método na região do UV, obtendo-se os resultados demonstrados na Tabela 8. As concentrações finais são resultantes das equações das retas que cada método espectrofotométrico forneceu através das curvas analíticas.

Tabela 8 - Comparação entre os dois métodos espectrofotométricos

ROTA TWO-STEP (Método na Região do UV)				
Amostras	Absorbância	Absorbância Corrigida	Concentração Final (mg.L⁻¹)	Remoção (%)
PB sem milho	0,004			
Amostra sem milho	0,244	0,240	14,753	1,6
PB In Natura	0,131			
In Natura	0,350	0,219	13,457	10,3
PB Ultrassom com EtOH	0,043			
Ultrassom com EtOH	0,219	0,176	10,802	28,0
PB Calcinação	0,019			
Calcinação	0,246	0,227	13,951	7,0
ROTA TWO-STEP (Método Colorimétrico Direto com 4-AAP)				
Amostras	Absorbância	Absorbância Corrigida	Concentração Final (mg.L⁻¹)	Remoção (%)
PB sem milho	0,015			
Amostra sem milho	1,989	1,974	14,961	0,3
PB In Natura	0,040			
In Natura	1,638	1,598	12,100	19,3
PB Ultrassom com EtOH	0,020			
Ultrassom com EtOH	1,314	1,294	9,786	34,8
PB Calcinação	0,018			
Calcinação	1,992	1,974	14,961	0,3

Comparando-se os dois métodos, verificou-se que as diferenças nos percentuais de remoção são inferiores a 10%, o que pode ser considerado aceitável para concentrações maiores que 0,01 mg.L⁻¹, como nesse estudo.

4.6 Conclusões

Os presentes resultados permitiram concluir que foi possível utilizar o caule de milho como *template* porogênico nas rotas sol-gel, apesar de que o tempo de gelificação/precipitação foi alterado, quando se compara as amostras *in natura* com aquelas sem caule de milho.

Com as análises texturais pôde-se perceber que o tamanho dos poros atingiu valores de 2,9 a 22,6 nm, sendo então possível classificar os adsorventes sintetizados como materiais mesoporosos.

Referente aos métodos de extração, verificou-se que a calcinação é mais eficiente na remoção do caule de milho do que a extração em ultrassom usando o etanol como solvente. Isso está evidenciado nas análises elementares. No entanto, apenas em uma das rotas catalíticas (básica), a amostra calcinada apresentou melhor capacidade adsortiva.

Verificou-se também que a escolha da rota catalítica afeta consideravelmente a morfologia e a textura da sílica modificada. As rotas básica e *two-step* produziram partículas menores e mais rugosas, enquanto as rotas ácida e não-hidrolítica geraram partículas maiores e com superfícies mais homogêneas. No que tange às características texturais, a rota que produz material com elevada área específica não necessariamente produz poros grandes e volumosos.

Os testes de adsorção de fenol comprovaram que a rota mais eficiente na remoção do analito foi a *two-step*, amostra extraída no ultrassom com etanol, sendo que esta ainda apresentou baixa eficiência quando se leva em consideração o tempo necessário para o processo (15h). Tal comportamento é justificado pelo material apresentar volume e diâmetro dos poros elevados, ainda que essa amostra não possua a maior área específica obtida neste estudo.

Concluindo, a inter-relação existente entre a área específica, o volume e o tamanho do poro, a estruturação da superfície e o método de extração é fundamental na capacidade de adsorção das sílicas modificadas pela presença do caule de milho. Analisar uma dessas componentes isoladamente não é adequado, pois pode resultar em falsas conclusões.

Ademais, é aceitável utilizar os dois métodos espectrofotométricos (na região do UV e o método direto com 4-AAP) na determinação de fenol em meio aquoso, quando as concentrações forem superiores a 0,01 mg.L⁻¹.

4.7 Perspectivas

Visando otimizar o processo sol-gel, é interessante estudar as relações de proporção entre os reagentes e o *template* porogênico, o pH das misturas, o tempo de gelificação/precipitação, já que estas variáveis afetam as propriedades texturais e morfológicas do material sintetizado.

Ainda, outros métodos de caracterização poderão ser empregados para um melhor entendimento desta investigação das sílicas modificadas, como FTIR com pastilha de KBr.

Estudos posteriores de cinética deverão ser realizados a fim de se ajustar os valores experimentais aos modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem. Também, estudos referentes às isotermas de adsorção poderão auxiliar na compreensão dos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção de fenol em meio aquoso pela sílica modificada, objeto de estudo neste trabalho.

E, por fim, outros resíduos agroindustriais poderão ser testados com a finalidade de incrementar os percentuais de adsorção de fenol em meio aquoso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/16938.htm>. Acesso em: 18 maio 2015.
2. BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>>. Acesso em: 18 maio 2015.
3. RIO GRANDE DO SUL. **Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA)**. Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu=207>. Acesso em: 18 maio 2015.
4. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 18 maio 2015.
5. BRASIL. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 18 maio 2015.
6. CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (CONSEMA). **Resolução nº 128, de 2006**. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <https://www.univates.br/unianalises/media/imagens/Anexo_IV_61957_3.pdf>. Acesso em: 18 maio 2015.

7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 9800** : critérios para lançamentos de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1987. 6 p.
8. COMPANHIA RIOGRANDENSE DE SANEAMENTO (CORSAN). **Curso básico de tratamento de água e esgoto**. Porto Alegre: CORSAN, 2013.
9. DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Ângela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2005.
10. SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.
11. ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. Amsterdam: Elsevier: Academic Press, 2014. 636 p.
12. ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.
13. FERREIRA, O. P. et al. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 464-467, 2007.
14. BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment- a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277–296, 2010.
15. TRAN, V. S. et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 353-363, 2015.
16. MBUI, D. N. et al. Adsorption and detection of some phenolic compounds by rice husk ash of Kenyan origin. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, p. 978–984, 2002.

17. DURSUN, G.; CICEK, H.; DURSUN, A.Y. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 175–182, 2005.
18. SRIVASTAVA, V. C. et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, p. 89–104, 2006.
19. NAGDA, G. K.; DIWAN, A. M.; GHOLE, V. S. Potential of tendu leaf refuse for phenol removal in aqueous systems. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 5, p. 1–9, 2007.
20. KALDERIS, D. et al. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 42–50, 2008.
21. SATHISHKUMAR, M. et al. Porogen effect on characteristics of banana pith carbon and the sorption of dichlorophenols. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 320, p. 22–29, 2008.
22. BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater – a short review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 26–38, 2009.
23. NADAVALA, S. K. et al. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan–calcium alginate blended beads. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 482–489, 2009.
24. PARK, K. H. et al. Adsorption characteristics of phenol on novel corn grain-based activated carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 127, p. 1–8, 2010.
25. KUMAR, N. S. et al. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-coated perlite beads as biosorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 9238–9247, 2010.

26. SOTO, M. L. et al. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 1–27, 2011.
27. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
28. SCHUBERT, U.; HUSING, N. **Synthesis of inorganic materials**. New York: Wiley, 2012.
29. CAULE. In: Pixabay. Disponível em: <<http://pixabay.com/pt/de-milho-caule-agricultura-59157/>>. Acesso em 05 junho 2015.
30. FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (FIESP). **Boletins informativos: safra mundial de milho. 2015.** Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho-2/>>. Acesso em: 30 maio 2015.
31. ROSA, Diego da Silva. **Caracterização e avaliação do potencial de resíduos agrícolas como aditivos no processo de filtração da fumaça principal de cigarros**. 2013. 167 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2013.
- 32- PHENOL. In: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Phenol>>. Acesso em: 18 maio 2015.
33. KHAN, M. A. et al. Synthesis and characterization of polyaniline Zr(IV) molybdophosphate for the adsorption of phenol from aqueous solution. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 113, p. 499–517, 2014.
34. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 10740: água - determinação de fenol total - método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1989. 6 p.
35. RICE, E. W. et al. Clesceri: **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.

36. BOONAMNUAYVITAYA, V. et al. Synthesis and characterization of porous media produced by a sol-gel method. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 1686-1691, 2006.
37. SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas-solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.