



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍLICA MESOPOROSA SBA-15 MODIFICADA COM FERRO PARA
ADSORÇÃO DE FOSFATO EM ÁGUAS**

WANDERSON DA SILVA RORIZ

PELOTAS, 13 DE JUNHO DE 2025.

Wanderson da Silva Roriz

**SÍLICA MESOPOROSA SBA-15 MODIFICADA COM FERRO PARA
ADSORÇÃO DE FOSFATO EM ÁGUAS**

**Defesa de mestrado
apresentado ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de
Pelotas como requisito para
obtenção do título de Mestre
em Química.**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Daniela Bianchini

Co-Orientadora: Prof.^a Dr.^a Celia Francisca Centeno Da Rosa

PELOTAS, 13 DE JUNHO DE 2025.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

R787s Roriz, Wanderson da Silva

Sílica mesoporosa SBA-15 modificada com ferro para adsorção de fosfato em águas [recurso eletrônico] / Wanderson da Silva Roriz ; Daniela Bianchini, orientadora ; Celia Francisca Centeno da Rosa, coorientadora. — Pelotas, 2025.
104 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2025.

1. Sílica mesoporosa SBA-15. 2. Funcionalização com Fe(III). 3. Adsorção de fosfato. 4. Cinética de adsorção. 5. Mitigação da eutrofização da água. I. Bianchini, Daniela, orient. II. Rosa, Celia Francisca Centeno da, coorient. III. Título.

CDD 546.22

A BANCA EXAMINADORA, ABAIXO ASSINADA **APROVA** A DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, “**SÍLICA MESOPOROSA SBA-15 MODIFICADA COM FERRO PARA ADSORÇÃO DE FOSFATO EM ÁGUAS**”, DE AUTORIA DO ALUNO WANDERSON DA SILVA RORIZ, BANCA EXAMINADORA:



Documento assinado digitalmente

DANIELA BIANCHINI

Data: 18/09/2025 21:01:09-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof.^a Dr.^a DANIELA BIANCHINI (ORIENTADORA)



Documento assinado digitalmente

WILIAM BOSCHETTI

Data: 18/09/2025 17:44:24-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

PROF. DR. WILIAM BOSCHETTI (UFPEL)



Documento assinado digitalmente

EDILSON VALMIR BENVENUTTI

Data: 18/09/2025 22:50:50-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

PROF. DR. EDILSON VALMIR BENVENUTTI (UFRGS)

Agradecimentos

Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus, por me conceder força, saúde e sabedoria ao longo dessa jornada.

À minha orientadora, profa. Daniela Bianchini, por sua paciência, dedicação e por todo o conhecimento que me transmitiu ao longo dessa caminhada.

À minha coorientadora, profa. Celia Francisca Centeno da Rosa, pela orientação, apoio e contribuição fundamental ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À minha mãe, Alexandrina da Silva Roriz, mulher guerreira, minha base, meu exemplo de vida. Agradeço profundamente por todo o amor incondicional, pelas inúmeras renúncias feitas em favor da minha educação, pelas noites mal dormidas, pelas orações silenciosas e por cada palavra de incentivo nos momentos em que pensei em desistir. Sua força, coragem e fé me sustentaram até aqui. Tudo o que conquistei é reflexo do que aprendi com você. Este trabalho é, sobretudo, uma homenagem à sua luta e dedicação incansável. Aos meus irmãos, Hellen Roriz e Walber Roriz, por sempre estarem ao meu lado.

Aos meus tios, Sidney Pinho, Rubens Pinho e Celi Pinho, pelo carinho e apoio de sempre.

Ao amor da minha vida, Renata Seyffert, por sua compreensão, incentivo e por caminhar comigo em todos os momentos. À sua mãe, Deise Seyffert, e à sua irmã, Karoline Seyffert, por todo o acolhimento e apoio ao longo dessa jornada.

Ao Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuto, do Laboratório de Sólidos e Superfícies da UFRGS, pela realização das análises de fisissorção de N₂, fundamentais para a caracterização dos materiais.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL - FURG), pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que contribuíram significativamente para este trabalho.

Agradeço à Professora Dra. Ruth Hinrichs, do Departamento de Geologia do Instituto de Geociências da UFRGS, pela realização das análises de difração de raios X (DRX).

À Universidade Federal de Pelotas (UFPel), pela disponibilização da infraestrutura, dos laboratórios e da Central Analítica, fundamentais para a condução das análises experimentais.

Aos amigos Henrique Peres e Matheus Gularte, pelas valiosas discussões e contribuições na etapa de adsorção, que enriqueceram significativamente a compreensão e interpretação dos resultados.

Ao prof. Diogo La Rosa, pelo fornecimento dos reagentes utilizados na quantificação do fosfato, contribuição essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do laboratório LASIR, pelo acolhimento e por estarem sempre dispostos a ajudar.

Aos técnicos e professores da UFPel, que com generosidade estiveram presentes para orientar e esclarecer dúvidas.

E à CAPES, pelo apoio financeiro durante o período da bolsa, fundamental para a realização deste trabalho.

Resumo

RORIZ, Wanderson da Silva. **Sílica mesoporosa sba-15 modificada com ferro para adsorção de fosfato em águas**. Orientadora: Daniela Bianchini. 2025. 104f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de pós graduação em química - PPGQ, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

A mitigação da eutrofização, impulsionada pelo excesso de fosfato em corpos d'água, demanda o desenvolvimento de adsorventes seletivos, estáveis e de baixo custo. Neste estudo, a sílica mesoporosa SBA-15 foi funcionalizada com íons Fe(III) por impregnação, originando o material SBAFe(III), avaliado quanto à remoção de fosfato de soluções aquosas. A modificação promoveu incremento da área superficial de 675 para 743 m² g⁻¹, preservando a estrutura mesoporosa hexagonal com diâmetros médios de poros entre 5,4 e 5,7 nm, conforme demonstrado por DRX, FTIR, TGA, MEV e análises texturais BET/BJH. Os sítios ativos de ferro atingiram saturação a partir de 3,0 mg L⁻¹, assegurando forte ancoragem do Fe(III) na superfície da sílica. Nos ensaios de adsorção, a SBAFe(III) apresentou capacidade máxima de ~15,4 mg g⁻¹, atingindo equilíbrio em aproximadamente 55 min. A cinética foi satisfatoriamente descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem ($R^2 > 0,99$), indicando que o processo é controlado pela transferência de massa entre a solução e a superfície do material. A incorporação de ferro não comprometeu a estabilidade estrutural da SBA-15, ao contrário, favoreceu a interação específica com o fosfato por complexação eletrostática. Os resultados obtidos evidenciam que a SBAFe(III) combina estabilidade estrutural, desempenho adsortivo e potencial de regeneração, configurando-se como material promissor para tecnologias de tratamento de efluentes alinhadas aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente aqueles relacionados à preservação da qualidade da água e à mitigação da poluição difusa por nutrientes.

Palavras-chaves: Sílica mesoporosa SBA-15; Funcionalização com Fe(III); Adsorção de fosfato; Cinética de adsorção; Mitigação da eutrofização da água.

Abstract

RORIZ, Wanderson da Silva. **Mesoporous SBA-15 silica modified with iron for phosphate adsorption in water**. Advisor: Daniela Bianchini. 2025. 104 p. Master's Dissertation (Master in Chemistry) – Graduate Program in Chemistry – PPGQ, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2025.

Eutrophication, driven by excessive phosphate inputs into aquatic systems, demands the development of selective, stable, and cost-effective adsorbents. In this study, mesoporous silica SBA-15 was functionalized with Fe(III) ions via impregnation, yielding SBAFe(III), which was evaluated for phosphate removal from aqueous solutions. The modification increased the specific surface area from 675 to 743 m² g⁻¹ while preserving the ordered hexagonal mesoporous structure, with average pore diameters ranging from 5.4 to 5.7 nm, as confirmed by XRD, FTIR, TGA, SEM, and BET/BJH analyses. Iron loading reached saturation at 3.0 mg L⁻¹, ensuring strong anchoring of Fe(III) species onto the silica surface. Adsorption experiments revealed a maximum phosphate uptake of ~15.4 mg g⁻¹, with equilibrium achieved within 55 min. Kinetic modeling showed an excellent fit to the pseudo-first-order model ($R^2 > 0.99$), indicating that the process is predominantly governed by mass transfer from the solution to the adsorbent surface. Incorporation of Fe(III) did not compromise the structural integrity of SBA-15; instead, it enhanced specific interactions with phosphate through electrostatic complexation. These findings demonstrate that SBAFe(III) combines structural stability, moderate adsorption capacity, and regeneration potential, establishing it as a promising candidate for advanced wastewater treatment technologies aligned with the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs), particularly those addressing water quality preservation and nutrient pollution mitigation.

Keywords: Mesoporous silica SBA-15; Iron functionalization (Fe(III)); Phosphate adsorption; Adsorption kinetics; Water eutrophication mitigation.

sumário

1	Introdução.....	16
2	Objetivo.....	18
2.1	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO Da LITERATURA	19
3.1	Eutrofização.....	21
3.2	Sílica.....	22
3.2.1	Superfície da Sílica:compreendendo os Grupos Silanóis.....	23
3.2.2	Métodos de modificação da SBA-15: Métodos de Síntese e Aplicações.....	25
3.2.3	síntese pelo método sol-gel	26
3.2.4	sílicas nanoestruturadas.....	29
3.3	Modelagem Cinética da Adsorção em Soluções Aquosas: Avaliação por Pseudo-Ordens e Difusão Intrapartícula	32
3.4	Direcionadores de estruturas	33
3.4.1	Micelas e a Síntese de Materiais Mesoporosos:	33
3.5	Fosfato.....	37
3.5.1	O Fósforo no Ambiente: Essencialidade Biológica, Impactos Ambientais e Desafios para o Controle da Poluição	37
3.5.2	Fósforo nas Águas Residuais: Uma Ameaça à Saúde Ambiental	39
3.5.3	Combate à Poluição por Fósforo: Regulamentação e Responsabilidade	40
3.5.4	Recuperação de fósforo.....	41
3.5.5	Desfosforização das águas residuais, Métodos, vantagens e desafios.....	42
3.5.6	Precipitação Química de Fosfato de Ferro: Desafios e Avanços para Alcançar Limites Rigorosos na Remoção de Fósforo em Efluentes	43
3.6	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).....	44
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	45
4.1	Materiais	45
4.2	Síntese da SBA-15.....	45

4.2.1	Determinação de Fe(III) – Tiocianato de Amônio.....	45
4.2.2	Determinação de Fosfato – Molibdato de Amônio.	47
4.2.3	Modificação: Impregnação de Ferro na SBA.	48
4.2.4	Metodologia utilizada para estimar o valor de fosfato adsorvido.....	50
4.3	Instrumentação para caracterização:	51
4.3.1	Espectroscopia de Ultravioleta- Visível (UV-Vis)	51
4.3.2	Espectroscopia na região do Infravermelho.....	52
4.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA):.....	52
4.3.4	Difração de Raios X (DRX):.....	52
4.3.5	Análise por Fisissorção de Nitrogênio:	53
4.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):	53
5	Resultados e Discussão	54
5.1	Determinação de ferro III por espectrofotometria de complexação com Tiocianato de Amônio:.....	54
5.1.1	Efeito do pH no complexo	60
5.1.2	Efeito do tempo.....	61
5.1.3	Construção da curva de calibração:	62
5.2	Determinação espectrofotométrica de fosfato pelo método do azul de molibdênio.....	64
5.3	Modificação da sílica nanoestruturada SBA-15 com ferro (III)	67
5.3.1	Curva de saturação.....	69
5.3.2	Concentração ideal de Fe(III).....	70
5.3.1	Curva de saturação do íon fosfato.....	71
5.3.2	Cinética de adsorção dos íons fosfato	71
5.3.3	Estimativa da concentração de fosfato adsorvida.....	74
5.4	Caracterização do material modificado:.....	75
5.4.1	FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier:.....	76
5.4.2	Propriedades Térmicas (TGA):	77
5.4.3	Propriedades Texturais:.....	79
5.4.4	Propriedades estruturais:.....	82

5.4.5	Propriedades morfológicas:	84
5.5	Contribuições aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)	88
5.6	Sugestões para Trabalhos Futuros: Perspectivas e Aplicações	88
6	Conclusão	90
7	Referências	91
8	Apêndice	101
8.1	A - Curva de saturação de íons $Fe(III)$ em função do tempo. (Fig – 26)	101
8.2	B - Curvas de calibração $Fe(III)$. (Fig – 22)	102
8.3	C – Volume do ligante SCN^- . (Fig – 20)	103
8.4	D – Efeito do pH na estabilização do complexo Fe/SCN . (Fig – 21)	104

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura da sílica com grupos silanóis associados por ligações de hidrogênio e água adsorvida. (Montenegro, 2016).....	23
Figura 2 - Estrutura da sílica com os grupos silanóis isolados (1), silanóis geminais (2) e grupos siloxanos (3). (Montenegro, 2016)	24
Figura 3 - Reação de hidrólise do precursor inorgânico (1) e reações de policondensação representadas nas equações 2a e 2b. Adaptado (CEZAR AUGUSTO DIDÓ, 2018).....	27
Figura 4 - Variação da acidez do silício e basicidade do oxigênio (BENVENUTTI et al., 2009)	29
Figura 5 - Modelo de formação de micelas pelo aumento da concentração de surfactante (Daltin. Decio, 2012).....	30
Figura 6 - Mecanismo de formação de poros adaptada de (Hoffmann et al., 2006)	31
Figura 7 - Estrutura surfactante catiônico.(Daltin. Decio, 2012)	34
Figura 8 - estrutura surfactante aniônico.(Daltin. Decio, 2012)	34
Figura 9 - Estrutura surfactante anfótero.(Daltin. Decio, 2012)	34
Figura 10 - Estrutura surfactante não-iônico.(Daltin. Decio, 2012)	35
Figura 11 - Estrutura do copolímero Pluronic P123®. Adaptado de (CEZAR AUGUSTO DIDÓ, 2018).....	36
Figura 12 - Esquema do ciclo biogeoquímico do fósforo, ilustrando os processos de intemperismo de rochas fosfatadas, absorção de íons fosfato por organismos autotróficos, transferência trófica, mineralização de matéria orgânica e lixiviação para corpos hídricos. (Elaborado pelo autor).....	39
Figura 13 – Estrutura do ortofosfato (Elaborado pelo autor).....	40
Figura 14 -Esquema representando a construção da curva de calibração do Fe(III) (Elaborado pelo autor).....	46
Figura 15 - Esquema representando a construção da curva de calibração do fosfato (Elaborado pelo autor).....	48
Figura 16 – Metodologia utilizada para impregnação de Ferro na SBA. (Elaborado pelo autor).....	49
Figura 17 - Metodologia utilizada para adsorção de fosfato na SBAFe(III). A quantidade de fosfato adsorvido pelo material foi calculada por diferença entre a concentração inicial e final de fosfato na solução(Elaborado pelo autor).	51
Figura 18 - Reação de complexação de tiocianato com Fe(III).	56
Figura 19 - Espectros de absorção molecular do complexo Fe(III)-tiocianato.	57
Figura 20 - Efeito da variação do volume do ligante tiocianato na formação do complexo hexatiocianatoferrato(III).	59
Figura 21 - Efeito do pH no sistema Fe(III)-tiocianato.....	60

Figura 22 - Curva de calibração do Fe(III) obtida a partir da triplicata.	63
Figura 23 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo fosfomolibdênio-azul.	65
Figura 24 - Curva de calibração obtida a partir das triplicatas, complexo fosfomolibdênio-azul.....	66
Figura 25 - (a) Teor de ferro esperado na SBA-15. (b) teor de ferro esperado nas amostras SBA-15, onde há um equilíbrio desse teor estimado em 2 mg/L.	68
Figura 26 - Curva de saturação de íons ferro III em função do tempo.	69
Figura 27 - SBA-15 com diferentes concentrações de ferro modifica, para adsorção de fosfato.	70
Figura 28 - Curva de saturação de Fosfato.	71
Figura 29 - Modelos cinéticos de Intrapartícula (QT); Pseudo-segunda ordem (T/QT).....	73
Figura 30 - Cinética de pseudo-primeira-ordem, curva que mostra o ajuste do modelo.....	74
Figura 31 - Espectros de FTIR da SBA pura; SBA + Fe(III) e SBA + Fe(III) + Fosfato.	77
Figura 32 - TGA do material SBA; SBA + Fe(III); SBA + Fe(III) + Fosfato.	78
Figura 33 - Propriedades texturais dos materiais SBA-15, SBA-Fe(III) e SBA-Fe(III)-Fosfato, a) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ ; b) curvas de distribuição do diâmetro de poros.....	80
Figura 34 - Planos cristalográficos SBA-15 (Dongyuan Zhao, 1998)	82
Figura 35 - Difratoograma do SBA-15, SBA-Fe(III) e SBA-Fe(III)-Fosfato.	83
Figura 36 - a) SBA-15 pura, ×10000 b) Micrografia das amostras de SBA-15 pura, ×20000.	84
Figura 37 - a) SBAFe(III), ×10000 b) Micrografia das amostras de SBA-Fe(III), ×20000.....	85
Figura 38 - a) SBA-Fe(III)-Fosfato, ×10000 b) Micrografia das amostras de SBAFe(III)-Fosfato, ×20000.	85

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Absorbância em função do tempo de estabilização do complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	62
Tabela 2 - Equação do valor estimado da concentração de fosfato na solução após a adsorção em SBA-15 modificada com Fe(III).	75
Tabela 3 - valor estimado de fosfato adsorvido na SBA modificada com Fe(III).	75
Tabela 4 - Propriedades texturais da SBA e da SBA modificadas.	81
Tabela 5 - Análise comparativa das capacidades de adsorção de alguns adsorventes de fosfato em água, encontrados na literatura (2012-2021).	86

Lista de Abreviaturas e Siglas

a_0	Parâmetro de rede
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DRX	Difração de Raios X (<i>XRD – X-ray Diffraction</i>)
EO	<i>Ethylene Oxide</i> (Óxido de Eteno)
FTIR	<i>Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no infravermelho)
K_e	Constante de estabilidade termodinâmica (<i>Equilibrium constant</i>)
LOD	<i>Limit of Detection</i> (Limite de Detecção)
LOQ	<i>Limit of Quantification</i> (Limite de Quantificação)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>SEM – Scanning Electron Microscopy</i>)
P123	Copolímero tribloco Pluronic P123 (EO20–PO70–EO20)
PO	<i>Propylene Oxide</i> (Óxido de Propeno)
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio (<i>Equilibrium adsorption capacity</i> , mg/g)
q_t	Quantidade adsorvida no tempo (<i>Quantity adsorbed over time</i>)
R^2	Coeficiente de determinação
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous-15</i>
SCN^-	Íon Tiocianato (<i>Thiocyanate ion</i>)
SDA	<i>Structure-Directing Agent</i> (Agente direcionador de estrutura)
t	Tempo (min, seg)
TEOS	Tetraetilortossilicato (<i>Tetraethyl orthosilicate</i>)
2θ	Ângulo de difração (<i>Diffraction angle</i> °)
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta–Visível (<i>Ultraviolet–Visible Spectroscopy</i>)
V_p	Volume de poros (<i>Pore volume</i> , cm ³ /g)
ν	Estiramento (<i>Stretching vibration</i>)
β	Largura à meia altura do pico (<i>Full Width at Half Maximum – FWHM</i>)
λ	Comprimento de onda (nm)

1 INTRODUÇÃO

A eutrofização, um processo que resulta no crescimento excessivo de algas e outras plantas aquáticas devido ao enriquecimento de nutrientes, é um dos principais desafios ambientais nos corpos d'água ao redor do mundo. Este fenômeno é amplamente causado pela presença excessiva de íons fosfato (PO_4^{3-}). Fontes comuns de fosfatos incluem águas industriais e domésticas, bem como fertilizantes e detergentes. A eutrofização pode levar a consequências ecológicas e econômicas graves, como a depleção de oxigênio na água, morte de peixes, perda de biodiversidade, e impactos negativos na qualidade da água potável (Dorgham, 2014).

Para mitigar os efeitos da eutrofização, é crucial desenvolver métodos eficazes para a remoção de íons fosfato de águas contaminadas. Nesse contexto, a SBA-15 modificada com Ferro III Fe(III), surge como uma solução promissora. A SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*) é uma sílica mesoporosa, sintetizada pela primeira vez em 1998, conhecida por sua estrutura hexagonal de poros cilíndricos com diâmetros entre 5 e 30 nm (Dongyuan Zhao, 1998). Estas características conferem à SBA-15 uma alta área superficial específica, geralmente superior a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e um grande volume de poros, o que a torna ideal para diversas aplicações, incluindo a adsorção de poluentes. Além disso, a SBA-15 apresenta uma excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, permitindo seu uso em condições rigorosas.

A modificação da SBA-15 com íons Fe(III) resulta em um aumento significativo da capacidade de adsorção de fosfato. O ferro em seu estado de oxidação +3 apresenta elevada afinidade pelos ânions fosfato, promovendo a formação de compostos estáveis que facilitam a remoção desses íons da solução aquosa (BABÁ BARROSO et al.). A funcionalização foi realizada por meio do método de impregnação, no qual a SBA-15 foi tratada com soluções de um sal de Fe(III), permitindo a adsorção dos íons na superfície da sílica. Posteriormente, o material passou por etapas de secagem, e, quando necessário, de calcinação, visando a remoção de solventes residuais e a estabilização dos íons impregnados, possivelmente na forma de óxidos.

Supõem-se que o processo de adsorção de íons fosfato pela SBA-15 modificada com Fe(III) baseia-se na reação dos íons fosfato com os sítios de ferro na superfície do material. Este mecanismo de adsorção é altamente eficaz em condições de pH ácido e neutro, em que a disponibilidade de Fe(III) para formar os compostos é maior. Além do pH, a capacidade de adsorção é influenciada por fatores como a concentração inicial de íons fosfato, a temperatura da solução e o tempo de contato.

A SBA-15 modificada com Fe(III) apresenta potencial para ser regenerada e reutilizada, o que pode representar uma vantagem significativa em termos de sustentabilidade e custo-efetividade. A regeneração poderia ser realizada por meio de processos simples, como a lavagem com soluções alcalinas, que poderiam remover os fosfatos adsorvidos e restaurar a capacidade de adsorção do material (González-Rodríguez et al., 2021).

A aplicação da SBA-15 modificada com Fe(III) em sistemas de tratamento de água pode representar uma abordagem promissora para a mitigação da eutrofização, contribuindo potencialmente para a proteção dos ecossistemas aquáticos. Este material pode ser aplicado em uma variedade de contextos, desde o tratamento de efluentes industriais e agrícolas até a purificação de águas residuais urbanas. Além de sua eficiência na remoção de fosfatos, a SBA-15 modificada com Fe(III) pode ser adaptada para a captura de outros contaminantes, ampliando seu potencial de aplicação em diferentes cenários de tratamento de água.

Em suma, este trabalho apresenta a SBA-15 modificada com Fe(III) como uma alternativa para reduzir os efeitos da eutrofização causada pelo excesso de fosfatos em ambientes aquáticos. Suas propriedades estruturais excepcionais, combinadas com a alta afinidade do Fe(III) pelo fosfato, fazem deste material uma escolha promissora para o desenvolvimento de tecnologias avançadas de tratamento de água e remediação de ambientes aquáticos. Portanto, este estudo visa avaliar o material modificado SBA-Fe(III) de modo a torná-lo uma alternativa viável dentre as possibilidades de uso da SBA-15, com o intuito de contribuir para a proteção dos recursos hídricos e a saúde dos ecossistemas aquáticos.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é investigar a eficácia da SBA-15 modificada com Fe(III) na remoção de fosfatos em água, visando mitigar os efeitos da eutrofização.

2.1 Objetivos específicos

- a) Modificar a superfície da SBA-15 com Fe(III) através do método de impregnação;
- b) Caracterizar os materiais quanto às suas propriedades estruturais, morfológicas, texturais e térmicas;
- c) Avaliar a capacidade de adsorção de íons fosfato pela SBA-15 modificada com Fe(III).

3 REVISÃO DA LITERATURA

A eutrofização é um processo ambiental resultante do acúmulo excessivo de nutrientes em corpos d'água, principalmente fosfatos e nitratos, que leva ao crescimento descontrolado de algas. Este fenômeno tem implicações graves para os ecossistemas aquáticos, causando a redução da oxigenação da água, morte de espécies aquáticas e perda da biodiversidade (Dorgham, 2014). A principal causa da eutrofização é o aporte elevado de nutrientes, especialmente o fosfato (PO_4^{3-}), originado de diversas fontes, como fertilizantes agrícolas, esgoto doméstico e efluentes industriais. O fosfato, sendo um nutriente essencial para o crescimento das plantas aquáticas, se torna prejudicial em concentrações elevadas, desencadeando a proliferação excessiva de algas (Zamparas; Kyriakopoulos, 2021). Quando essas algas se decompõem, consomem oxigênio da água, afetando a vida aquática e o equilíbrio do ecossistema.

Atualmente, diversas metodologias são utilizadas para mitigar os efeitos da eutrofização em ambientes aquáticos. Entre as técnicas mais comuns, destaca-se o tratamento químico, que envolve a utilização de compostos como sais de alumínio ou ferro para precipitar os fosfatos e removê-los da água (Thistleton et al., 2002). Embora eficaz, esse processo é frequentemente associado a custos elevados e à geração de subprodutos tóxicos, que podem alterar o ecossistema aquático de maneira indesejável. Outra abordagem é o tratamento biológico, que utiliza microrganismos para degradar ou transformar os fosfatos, uma alternativa ambientalmente amigável, mas que muitas vezes é lenta e dependente de condições ambientais específicas (Tian et al., 2021). Além disso, sistemas de filtração física, como filtros de areia ou carvão ativado, são comumente empregados para remover partículas e fosfatos, embora sua eficácia seja limitada em altas concentrações de fosfato, além de serem custosos e de difícil manutenção.

Considerando as limitações dessas metodologias, o presente estudo propõe uma abordagem para a remoção de fosfatos em águas residuárias por meio da adsorção em um material inorgânico, a SBA-15 modificada com Fe(III). A SBA-15 é uma sílica mesoporosa amplamente utilizada em processos de adsorção devido à sua alta área superficial. Essas propriedades tornam a SBA-15 um

material promissor para adsorver íons fosfato, mas sua superfície relativamente inerte limita sua capacidade de adsorção inicial. Assim, a modificação da SBA-15 com ferro (Fe(III)) visa superar essa limitação, pois o ferro tem a capacidade de formar complexos estáveis com o íon fosfato, aumentando significativamente a capacidade de adsorção do material.

A modificação da SBA-15 com ferro é realizada por meio de um processo de precipitação, que permite a incorporação do ferro na superfície da sílica sem comprometer sua estrutura mesoporosa. O Fe(III) interage com os íons fosfato, formando compostos ferro-fosfato, que são mais facilmente adsorvidos pelo material. A escolha do ferro como modificador é justificada por sua abundância, baixo custo e facilidade de precipitação, tornando a abordagem não apenas eficiente, mas também economicamente viável.

A adsorção de fosfato pela SBA-15 modificada com ferro oferece uma solução promissora para a remoção desse poluente em águas residuárias. A combinação da alta capacidade de adsorção da SBA-15 com a capacidade do ferro de formar complexos com o fosfato resulta em um material com grande potencial para tratar águas contaminadas por fosfato de forma eficiente e de baixo custo. Além disso, a modificação com ferro garante que o material seja capaz de adsorver o fosfato de forma rápida, o que contribui para a viabilidade do processo em larga escala. Em comparação com as metodologias tradicionais, como o tratamento químico e biológico, a utilização de materiais adsorventes modificados com ferro pode representar uma alternativa mais eficaz, sustentável e econômica, sem a geração de subprodutos tóxicos (Gualberto, 2009).

A modificação da SBA-15 com ferro para adsorção de fosfato se apresenta como uma abordagem inovadora e potencialmente eficiente para o tratamento de águas residuárias, com a vantagem adicional de ser uma alternativa sustentável e de baixo custo. O desenvolvimento desse material pode não apenas contribuir para a mitigação dos impactos da eutrofização, mas também proporcionar uma solução acessível e prática para a remoção de fosfato em diferentes cenários ambientais.

3.1 Eutrofização

A eutrofização, um processo natural que se desenrola lentamente nos ecossistemas aquáticos, assume um caráter preocupante quando acelerado pelas atividades humanas. Esse desequilíbrio ecológico se manifesta através do crescimento excessivo de plantas e algas, potencialmente nocivas, impulsionado por um excesso de nutrientes como fósforo e nitrogênio.

Os principais fatores determinantes da eutrofização incluem a atividade humana, que acelera significativamente esse processo. O lançamento de esgotos domésticos, efluentes industriais e fertilizantes agrícolas, ricos em nutrientes, contribui de maneira substancial para a eutrofização. Além disso, a eutrofização pode ser iniciada com concentrações de fósforo na água a partir de 0,02 mg/L (Sasabuchi et al., 2023).

A produtividade biológica de corpos hídricos está diretamente relacionada ao seu nível trófico, o qual reflete a disponibilidade de nutrientes e a intensidade da atividade fotossintética. Sistemas oligotróficos caracterizam-se por baixa concentração de nutrientes, resultando em águas límpidas e baixa produtividade primária. Em contraste, ambientes mesotróficos apresentam níveis intermediários de produtividade, enquanto os eutróficos exibem uma abundância de nutrientes sobretudo fósforo, nitrogênio e potássio (NPK) que supera os níveis naturais de equilíbrio ecológico (Downing; McCauley, 1992).

A eutrofização de ecossistemas aquáticos desencadeia uma série de alterações físico-químicas e biológicas que comprometem sua estabilidade. A elevada carga de nutrientes promove o crescimento excessivo de macrófitas aquáticas e microorganismos fotossintetizantes, como as cianobactérias, reduzindo a penetração da luz solar e afetando processos fotossintéticos em camadas mais profundas. Consequentemente, observa-se uma queda acentuada nos níveis de oxigênio dissolvido, impulsionada pela intensa atividade de bactérias heterotróficas durante a decomposição da biomassa acumulada. Este processo não apenas altera os índices de demanda química (DQO) e bioquímica de oxigênio (DBO), mas também favorece episódios de anoxia,

resultando na morte de organismos sensíveis, como peixes e macroinvertebrados aquáticos (Dorgham, 2014).

Além disso, a fotossíntese em excesso pode provocar um aumento significativo do pH da água, promovendo a formação de amônia na forma livre (NH_3), altamente tóxica para a fauna aquática. Esse conjunto de alterações culmina na redução da biodiversidade local, uma vez que espécies menos adaptáveis são eliminadas em favor de organismos oportunistas, resultando em uma simplificação da comunidade biológica e perda de serviços ecossistêmicos (Benício, 2022).

3.2 Sílica

Dentre os materiais inorgânicos, as sílicas (SiO_2) se distinguem como componentes essenciais da crosta terrestre, representando de 60% a 70% de sua composição. Sua natureza amorfa, desprovida de uma estrutura cristalina ordenada, confere-lhes características singulares que as tornam protagonistas em diversas aplicações científicas (Jin, 2019).

Em termos gerais, as sílicas apresentam baixa acidez de Brønsted, demonstrando pouca capacidade de transferir íons hidrogênio para o meio. Além disso, apresentam área superficial que varia entre 200 e 800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, oferecendo uma superfície para interações com espécies adsorvidas (Liang et al., 2017).

A versatilidade das sílicas decorre da capacidade do átomo de silício (Si) de formar ligações covalentes com quatro átomos de oxigênio (O), resultando em uma estrutura tetraédrica. Sua robustez é atribuída à força das ligações Si-O, que são mais fortes do que as ligações C-O encontradas em compostos orgânicos, garantindo maior estabilidade estrutural. (Greenwood; Earnshaw, 2016) A superfície da sílica é caracterizada pela presença de grupos silanol (Si-OH), que constituem sítios fundamentais para modificações químicas. A funcionalização desses grupos permite a ancoragem de diferentes espécies químicas, atribuindo novas propriedades físico-químicas ao material (William D. Callister, Jr., David G. Rethwish).

A sílica é amplamente utilizada em diversas indústrias devido às suas propriedades físico-químicas. Na fabricação de vidros, confere rigidez, transparência e resistência química. Sua capacidade isolante a torna ideal para isolantes térmicos, utilizados em construções e eletrodomésticos. Em materiais cerâmicos, a sílica contribui para resistência, dureza e estabilidade térmica. Além disso, é aplicada em catalisadores, abrasivos, purificação de água e na indústria farmacêutica.

As propriedades únicas da sílica incluem sua superfície hidrofílica, resultado da presença de grupos silanóis. Esses grupos conferem à sílica uma forte afinidade por moléculas de água, o que a torna ideal para aplicações que envolvem a adsorção de água, como podemos observar na Figura 1.

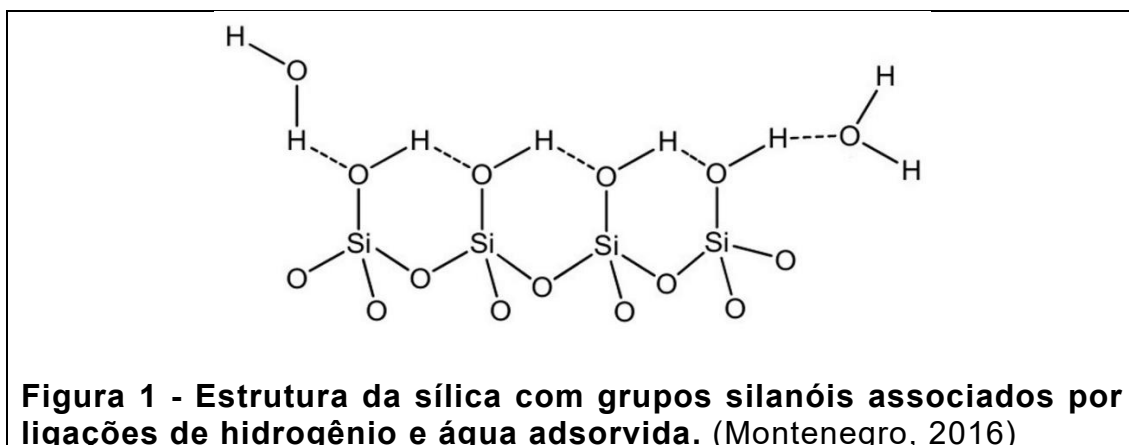


Figura 1 - Estrutura da sílica com grupos silanóis associados por ligações de hidrogênio e água adsorvida. (Montenegro, 2016)

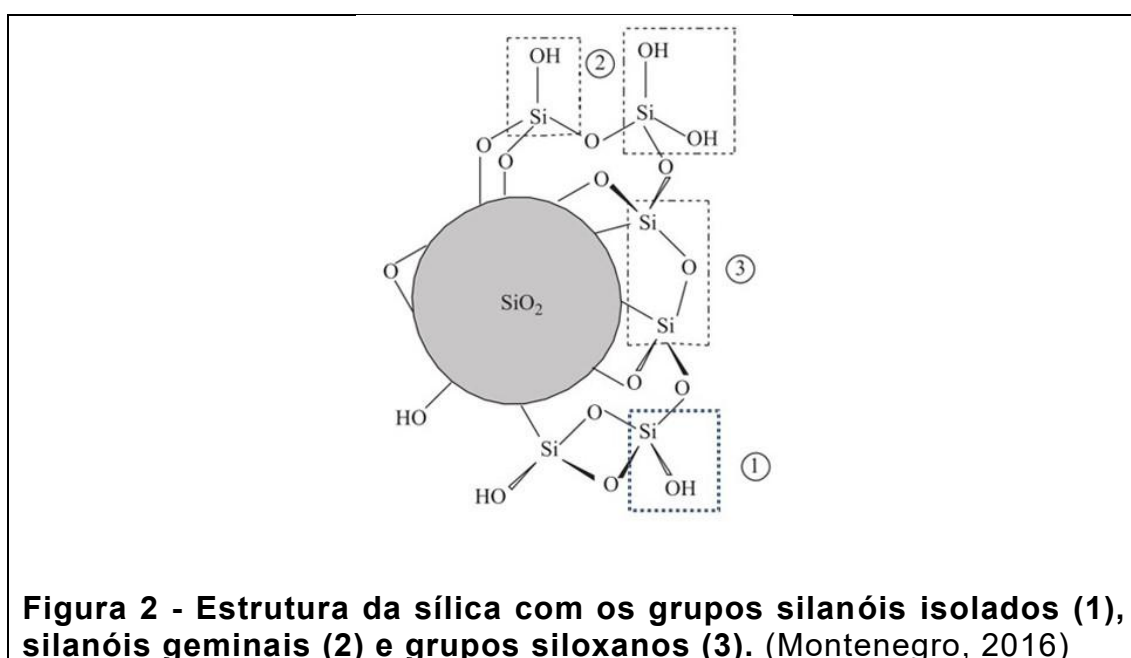
3.2.1 SUPERFÍCIE DA SÍLICA: COMPREENDENDO OS GRUPOS SILANÓIS

A superfície da sílica é composta por grupos silanóis (Si-OH), moléculas que influenciam significativamente suas propriedades e aplicações. Estes grupos podem ser encontrados em dois tipos principais:

1. **Silanóis isolados (Si-OH):** Como o próprio nome sugere, esses grupos estão presentes individualmente na superfície, os silanóis isolados estão longe um do outro. São formados quando a sílica é desidroxilada em temperaturas altas e os silanóis vicinais são removidos pelo calor, deixando na superfície alguns isolados, representados pela ligação Si-OH (1).

2. **Silanóis geminais (HO-Si-OH):** Nestes grupos, duas hidroxilas estão ligadas a um átomo de silício, formando a estrutura HO-Si-OH- (2). Podem estar presentes em baixas temperaturas. Quando a sílica é aquecida ocorre a desidroxilação deles também, podendo formar silanóis isolados em altas temperaturas.

Pontes de siloxanos (Si-O-Si): Nesses grupos, dois átomos de silício estão ligados através de um átomo de oxigênio, formando cadeias -Si-O-Si- que contribuem para a estrutura da sílica (3). Estes grupos estão indicados na Figura 2, abaixo.



A presença de silanóis na superfície da sílica confere características hidrofílicas, permitindo a adsorção de água por fisissorção. Para conferir novas propriedades a aplicações específicas, a superfície da sílica pode ser modificada por tratamento térmico ou desidroxilação (Cheng et al., 2020). O tratamento térmico remove a água superficial, aumentando a concentração de grupos silanóis isolados e siloxanos sob altas temperaturas. A desidroxilação, realizada em temperaturas mais altas, elimina grupos silanóis, criando sítios ativos para reações químicas, sendo particularmente útil em aplicações catalíticas.

3.2.2 MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DA SBA-15: MÉTODOS DE SÍNTESE E APLICAÇÕES

A SBA-15 se destaca por sua alta área superficial, poros ordenados e estabilidade térmica. Para ampliar ainda mais suas funcionalidades, a modificação da sílica surge como uma ferramenta poderosa, abrindo portas para o desenvolvimento de materiais com propriedades inovadoras e aplicações promissoras.

Na síntese direta (hidrotérmica), considerada um método clássico, os precursores e a sílica são co-condensados simultaneamente na presença de um surfactante durante o processo de auto-organização, anterior à etapa hidrotérmica. Essa abordagem permite que a modificação seja feita de forma uniforme na matriz durante a formação da estrutura mesoporosa, o que pode favorecer a estabilidade térmica e a dispersão dos centros ativos.

A substituição isomórfica é um mecanismo de incorporação em que os átomos de silício Si(IV) da rede da sílica são substituídos por íons metálicos, como Al(III), Ti(IV), Fe(III), entre outros (Morey et al., 1999).

A impregnação é uma técnica pós-síntese amplamente empregada na preparação de catalisadores suportados. Nessa abordagem, a fase ativa contendo os íons metálicos é dispersa sobre o suporte mesoporoso por meio da impregnação com uma solução precursora (Cecilia et al., 2016).

Por fim, a deposição química em fase vapor (CVD), consiste em um método pós-síntese no qual precursores gasosos inorgânicos ou organometálicos são sublimados a vácuo e depositados sobre a superfície da SBA-15 (Milagre et al., 2020).

3.2.3 SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL

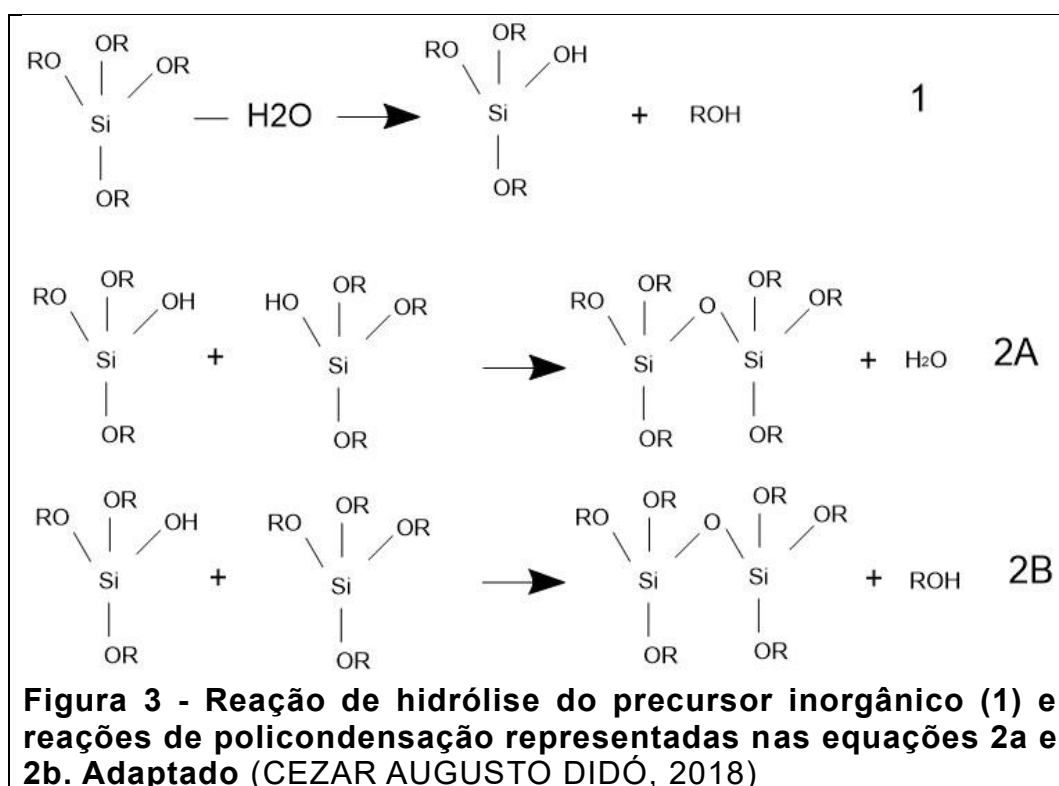
O método sol-gel é uma técnica de síntese de sílicas que envolve a transição de uma solução coloidal ("sol") para uma rede sólida tridimensional ("gel") por meio de reações de hidrólise e condensação de precursores, como alcóxidos de silício. Essa abordagem permite um controle refinado sobre propriedades fundamentais para aplicações em adsorção, como área superficial, volume e diâmetro de poros, além de possibilitar a incorporação de modificações químicas durante a própria etapa de síntese. Em comparação a outros métodos, a sílica precipitada apresenta partículas com tamanho heterogêneo e porosidade desordenada, sendo adequada para aplicações menos exigentes em relação ao controle estrutural. A sílica pirogênica, obtida por hidrólise em fase gasosa a altas temperaturas, é caracterizada por alta pureza e partículas ultrafinas, mas com baixa organização porosa e área superficial inferior em comparação às sílicas mesoporosas. (Benvenuti et al., 2009)

Materiais à base de sílica sintetizados por meio do método de polimerização inorgânica sol-gel são de grande interesse devido às suas propriedades ópticas de transparência na faixa do visível, além da resistência mecânica e estabilidade térmica características da sílica amorfa. Ademais, com esse método de síntese, é possível obter sílicas com variadas propriedades texturais, como tamanho dos poros, volume e área superficial, devido à lenta condensação de precursores inorgânicos a temperaturas baixas. (Benvenuti et al., 2009)

A sílica amorfa é composta por unidades tetraédricas de SiO_4 distribuídas aleatoriamente na rede, com ligações saturadas grupos siloxanos (Si-O-Si) no interior (Bulk) da sílica e grupos silanóis (Si-OH) na superfície. O método sol-gel aplicado à sílica gel foi inicialmente explorado por Graham (T.Graham) que utilizou um silano derivado do SiCl_4 , resultando em um material transparente semelhante ao vidro após a exposição ao ar em presença de etanol. Graham utilizou o termo sol-gel em 1864 durante seu estudo do estado sol das sílicas.

Desde então, o uso do método sol-gel para a síntese de sílica tem sido estudado amplamente.

O método sol-gel é uma metodologia de síntese conhecida como "one-pot" no qual opera a baixas temperaturas, sendo amplamente utilizada na fabricação de diversos materiais inorgânicos. As propriedades texturais dos materiais resultantes, como área específica, diâmetro, geometria e volume dos poros, podem ser ajustadas alterando os parâmetros de síntese, incluindo tipo de precursor, temperatura, quantidade de reagentes e solventes, pH do meio, tipo de catalisador, entre outros (Erigoni; Diaz, 2021).



Durante a etapa de hidrólise, os grupamentos alcóxido (O-R) do precursor inorgânico começam a reagir com a água, formando assim grupos silanóis (Si-OH)(1). Na etapa de condensação, os grupos silanóis interagem entre si, criando pontes de siloxano (Si-O-Si) a formação dessas pontes resulta na liberação de água (2a). Alternativamente, esses grupos silanóis podem reagir com grupos alcóxidos, produzindo siloxanos e álcool (2b) como indica a Figura 3. Esse processo resulta em uma rede complexa de ligações siloxânicas, que é

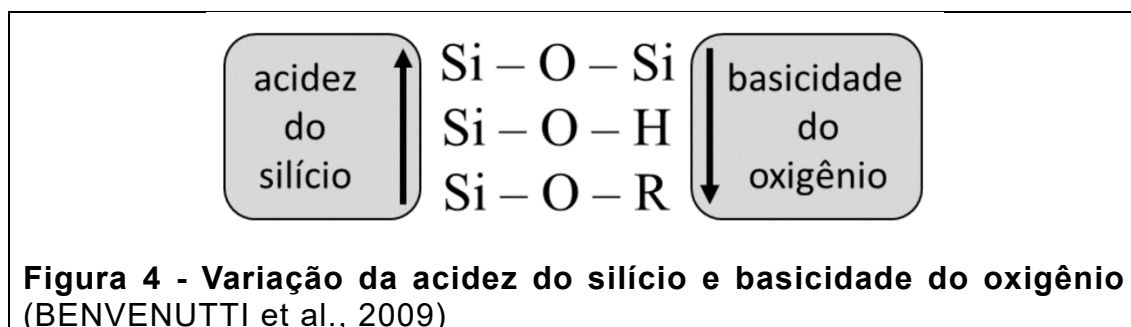
fundamental para a estrutura final do material (Barczak; McDonagh; Wencel, 2016).

Na etapa de condensação, formam-se os oligômeros em um processo conhecido como sol. A fase de gel ocorre quando esses oligômeros se interconectam, criando uma rede tridimensional que contém as moléculas do solvente em seus interstícios. Para acelerar as reações de gelificação dos alcóxidos, que normalmente são lentas, é comum a adição de catalisadores. Os principais catalisadores utilizados são os ácidos de Brønsted, onde o ataque eletrofílico do catalisador ocorre no oxigênio mais básico do alcóxido (Si-O-R), contudo o uso de bases também é muito comum. (Erigoni; Diaz, 2021) A MCM-41 é obtida em meio básico já a SBA-41 é obtida em meio ácido. Estes catalisadores desempenham um papel crucial ao aumentar a taxa de formação de ligações, promovendo uma gelificação mais rápida e eficiente, e resultando em uma estrutura de gel mais robusta e bem definida (Barczak; McDonagh; Wencel, 2016).

A utilização de catalisadores pode acelerar a hidrólise dos precursores siloxânicos, influenciando a estrutura final do material. Na catálise básica, a presença de íons hidróxido (OH^-) aumenta a polarização da ligação Si-OR , facilitando a quebra e promovendo uma hidrólise mais rápida. Já na catálise nucleofílica, agentes nucleofílicos, como ânions ou moléculas ricas em elétrons, atacam diretamente os centros de silício, especialmente em ligações Si-O-Si , rompendo a rede e gerando novos sítios reativos. Em ambos os casos, a hidrólise nos oligômeros ocorre de maneira acelerada, favorecendo a formação de estruturas mais ramificadas. Como resultado, o gel cresce de forma mais esférica e apresenta propriedades texturais distintas, como maior porosidade e menor densidade de entrelaçamento.

As esferas geradas são interconectadas, formando mesoporos intersticiais que interagem entre as primeiras partículas criadas. Portanto, a catálise em meio ácido de Brønsted resulta em materiais microporosos (com poros menores que 2 nm), enquanto a catálise nucleofílica básica leva à formação de materiais mesoporosos (com poros de 2 a 50 nm) (Pirez et al., 2018). Essa diferenciação é crucial para a aplicação final dos materiais, já que a

porosidade influencia diretamente as propriedades de adsorção, reatividade e estabilidade dos materiais produzidos, como podemos visualizar na Figura 4.



3.2.4 SÍLICAS NANOESTRUTURADAS.

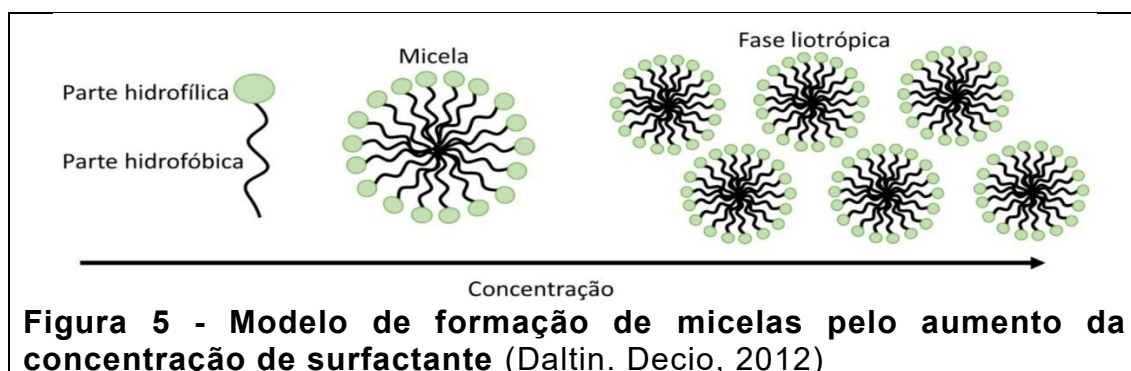
Em 1992, em um período marcado por intensos avanços tecnológicos e científicos, a *Mobil Oil Research* alcançou um marco significativo ao sintetizar uma nova classe de materiais à base de sílica com poros organizados, conhecida como MCM (Kresge, 1992). Esta descoberta ocorreu em um contexto de crescente demanda por materiais com propriedades específicas e otimizadas, impulsionando a inovação em diversas áreas industriais e científicas.

Uma inovação fundamental introduzida pela *Mobil Oil Research* foi o uso de um surfactante de cadeia longa como agente direcionador de estrutura (*structure-directing agent*, SDA). Esse surfactante atuava como molde para a formação de poros ordenados, permitindo, em seguida, a adição de um precursor inorgânico para gerar a fase amorfa de sílica em meio catalítico básico. Esse avanço resultou no desenvolvimento dos materiais MCM (*Mobil Composition of Matter*), uma família de sílicas mesoporosas caracterizadas por estruturas altamente organizadas (Kresge; Roth, 2013). Entre esses materiais destacam-se o MCM-50, com estrutura lamelar; o MCM-48, com estrutura cúbica tridimensional; e o amplamente estudado MCM-41, que apresenta uma organização hexagonal de poros unidimensionais.

A introdução desses materiais representou uma revolução na área de materiais mesoporosos, devido à sua alta área superficial, uniformidade dos poros e capacidade de adsorção. O MCM-41, por exemplo, tornou-se um catalisador e suporte catalítico essencial, devido à sua estrutura altamente ordenada e grande estabilidade térmica, encontrando amplas aplicações em catálise, adsorção e como suporte para fármacos.

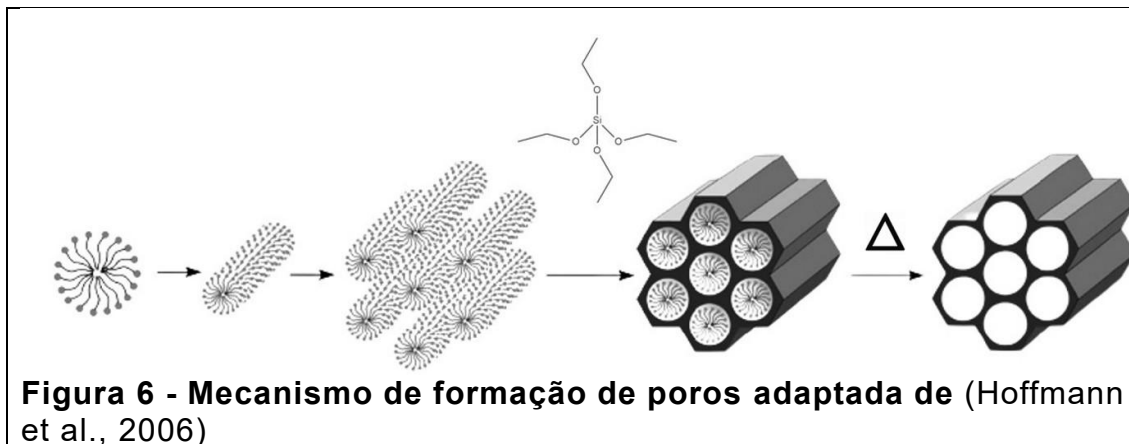
O processo de síntese desenvolvido pela *Mobil Oil Research* envolveu a auto-organização do surfactante em micelas, que serviram como moldes para a deposição de sílica. A subsequente remoção do surfactante, por calcinação ou extração ácida, resultou na formação de uma rede porosa ordenada. Este método inovador permitiu o controle preciso sobre o tamanho e a forma dos poros, abrindo novas possibilidades para o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas ajustadas para variadas aplicações (Kresge, 1992).

A inovação na síntese desses materiais foi o uso de agregados supramoleculares de surfactantes iônicos, especificamente cadeias longas de alquiltrimetilamônio, como agentes direcionadores de estrutura (SDA). Os surfactantes possuem características anfifílicas e, à medida que sua concentração em solução aumenta, ocorre a formação de micelas como visto na Figura 5.



Este processo busca equilibrar as forças intermoleculares, resultando na formação de uma fase de cristal líquido liotrópico. Através de interações supramoleculares, essas micelas induzem a formação de estruturas ordenadas durante a condensação do precursor inorgânico, como observa-se na Figura 6. Este método inovador possibilitou a síntese de materiais com propriedades texturais altamente controladas, como tamanho, geometria e volume dos poros,

essenciais para aplicações avançadas em catálise e adsorção (Kresge; Roth, 2013).



A formação desses materiais pode ser descrita por dois modelos distintos, conforme delineado pelos pesquisadores da Mobil. O primeiro modelo sugere que a fase liotrópica de cristal líquido do surfactante se estabelece antes da incorporação da sílica. No segundo modelo, em baixas concentrações de SDA, ocorre uma autocooperação sinérgica entre o SDA e a fonte de sílica, culminando na formação das estruturas ordenadas.

Os compostos do tipo MCM-41 destacam-se por sua excepcional área superficial, em torno de $1200 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$, e por sua estrutura de poros altamente ordenados, com arranjo hexagonal. A distribuição de poros nesses materiais é unimodal, variando entre 1,5 e 10 nm (Kresge; Roth, 2013). Este controle preciso sobre o tamanho e a morfologia dos poros é alcançado devido ao papel crucial dos surfactantes como agentes moldadores na síntese sol-gel. A interação entre os surfactantes e os precursores de sílica facilita a formação de uma rede porosa com propriedades ajustáveis, tornando esses materiais ideais para uma ampla gama de aplicações.

Além disso, a estrutura hexagonal dos poros confere uma maior estabilidade mecânica e térmica, aumentando a durabilidade do material sob condições extremas. Esta combinação de alta área superficial, porosidade controlada e estabilidade torna os materiais MCM-41 extremamente valiosos em processos catalíticos, onde a eficiência e a seletividade são fundamentais. (Kresge; Roth, 2013) A pesquisa e o desenvolvimento contínuos

nesta área prometem avanços adicionais, melhorando ainda mais as propriedades dos materiais e ampliando suas aplicações em tecnologias emergentes e sofisticadas.

3.3 Modelagem Cinética da Adsorção em Soluções Aquosas: Avaliação por Pseudo-Ordens e Difusão Intrapartícula

A cinética de adsorção em soluções aquosas é fundamental para compreender a velocidade e o mecanismo de retenção de espécies químicas na superfície de adsorventes. A concentração do adsorvato em solução é comumente monitorada por espectrofotometria UV-Vis, permitindo a construção de perfis de adsorção em função do tempo.

O modelo de pseudo-primeira ordem, proposto por Lagergren (Ho, 2004), assume que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios livres, sendo descrito pela equação:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

onde q_t é a quantidade adsorvida no tempo t , q_e no equilíbrio, e k_1 a constante de velocidade (min^{-1}). Este modelo é geralmente associado a processos de fisissorção.

O modelo de pseudo-segunda-ordem, desenvolvido por Ho e McKay (Ho; Mckay, 1999), considera a formação de ligações químicas como etapa limitante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

com k_2 representando a constante de velocidade ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$). O ajuste a este modelo indica controle por quimissorção.

Além da interação superficial, a adsorção pode ser limitada pela difusão do adsorvato para o interior dos poros. O modelo de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Morris (Wu; Tseng; Juang, 2009), é descrito por:

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C$$

onde k_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-0,5}$) e C indica a resistência da camada limite externa. A linearidade do gráfico avalia a contribuição da difusão intrapartícula ao processo global.

A análise cinética permite, portanto, distinguir entre fisissorção e quimissorção, identificar limitações de transporte e orientar a otimização de adsorventes.

3.4 Direcionadores de estruturas

Surfactantes são moléculas anfifílicas compostas por uma cabeça polar (hidrofílica) e uma cauda apolar (hidrofóbica), conferindo-lhes a capacidade de reduzir a tensão superficial em interfaces. Dependendo da carga da cabeça polar, classificam-se em iônicos (aniônicos, catiônicos ou zwitteriônicos) ou não iônicos. Surfactantes iônicos se dissociam em solução aquosa, enquanto surfactantes não iônicos, como os baseados em polietilenoglicóis, permanecem neutros. (Daltin, Decio, 2012)

Em busca de minimizar o desfavorecimento energético em interações, as moléculas dos surfactantes se agregam espontaneamente em solução, formando diferentes arranjos chamados de micelas. A menor concentração na qual a micela se forma é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Abaixo dessa concentração, os surfactantes estão presentes como monômeros livres.

3.4.1 MICELAS E A SÍNTESE DE MATERIAIS MESOPOROSOS:

Os surfactantes desempenham um papel crucial na síntese de materiais mesoporosos, como a sílica SBA-15. Sua capacidade de se organizar em micelas direciona a formação de poros uniformes e bem definidos na estrutura do material.

Tipos de Surfactantes Utilizados na Síntese de Materiais Mesoporosos:

Catiônicos: São os mais utilizados na síntese de materiais da família M41S, como o brometo de tetraalquilamônio, Figura 7.

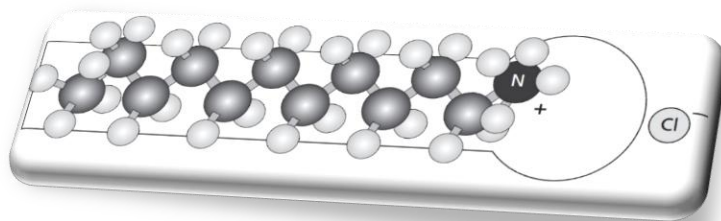


Figura 7 - Estrutura surfactante catiônico.(Daltin. Decio, 2012)

Aniônicos: Possuem menor aplicação, mas podem ser utilizados em alguns casos, Figura 8.

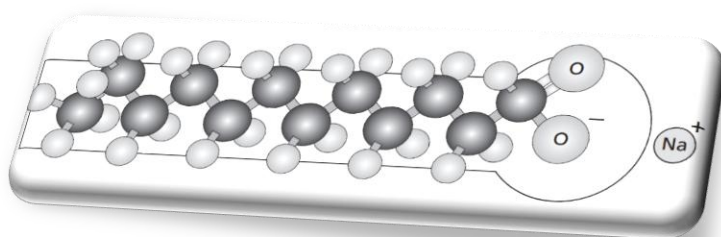


Figura 8 - estrutura surfactante aniônico.(Daltin. Decio, 2012)

Anfóteros: Apresentam carga variável (positiva, neutra ou negativa) dependendo das condições de síntese, Figura 9.

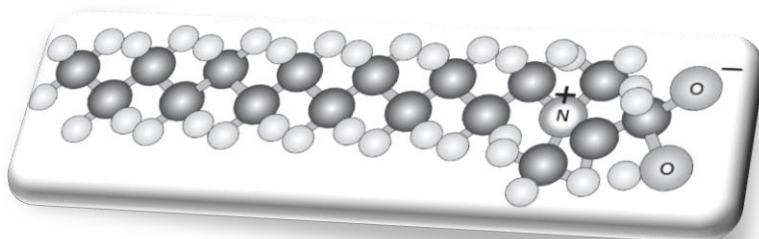
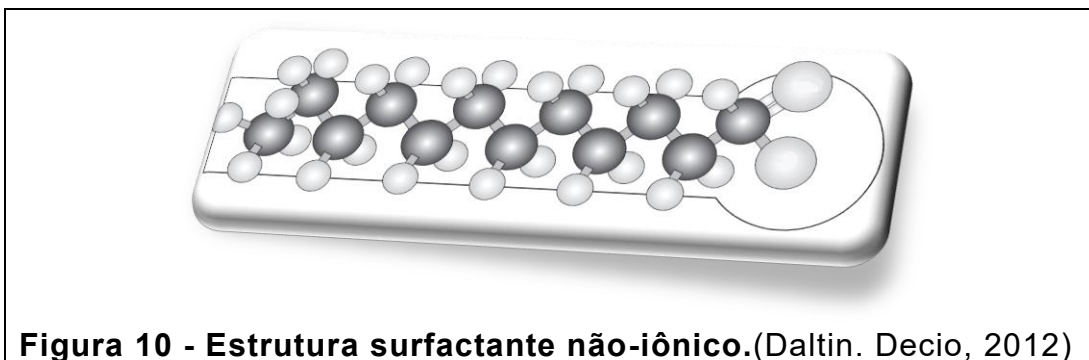


Figura 9 - Estrutura surfactante anfótero.(Daltin. Decio, 2012)

Não iônicos: São compostos por polioxietilenoglicóis e cadeias alifáticas, alquilaromáticas ou polioxidopropileno, Figura 10.



A família de surfactantes copoliméricos PEO-PPO-PEO, comercialmente conhecidos como Plurônicos, destaca-se por suas propriedades singulares. Além das características típicas de surfactantes em solução, esses copolímeros exibem comportamento termossensível, capacidade de auto-organização em micelas e fases ordenadas, ampla solubilidade em meios aquosos e orgânicos, e elevada biocompatibilidade (Streck; Da Cruz; Fonseca, 2020). Essas propriedades os tornam especialmente relevantes em aplicações biomédicas e no direcionamento de síntese de materiais mesoporosos, como a SBA-15.

Em 1998, foram descobertos novos materiais de sílica mesoporosa, denominados SBA (Santa Barbara Amorphous)(Dongyuan Zhao, 1998), com o SBA-15 sendo o mais estudado e destacado entre eles. O SBA-15 possui uma estrutura de poros ordenada em arranjo hexagonal, sintetizada por meio de um copolímero não iônico sob condições de catálise ácida e a baixas temperaturas. O copolímero utilizado, Pluronic P123®, é constituído por um bloco central de poli(óxido de propileno) (PPO) e blocos laterais de poli(óxido de etileno) (PEO), com a fórmula molecular $(\text{PEO})_{20}(\text{PPO})_{70}(\text{PEO})_{20}$.(Dongyuan Zhao, 1998) A estrutura única de Pluronic P123® facilita a formação de micelas que direcionam a organização da sílica em uma rede tridimensional de mesoporosos uniformes. Essa síntese controlada resulta em materiais com alta área superficial específica, distribuição de tamanho de poros uniforme e estabilidade térmica elevada, características representadas na Figura 11.

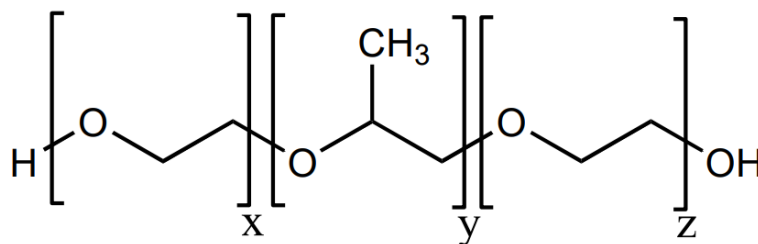


Figura 11 - Estrutura do copolímero Pluronic P123®. Adaptado de (CEZAR AUGUSTO DIDÓ, 2018)

O material SBA-15 exibe uma área superficial específica que varia entre 600 e 1000 m²/g e possui poros com diâmetros que podem oscilar entre 2 e 12 nm. As paredes deste material são relativamente espessas, medindo de 3 a 6 nm, o que lhe confere uma estabilidade térmica e mecânica superior em comparação ao MCM-41, que possui paredes mais delgadas, entre 0,5 e 1,5 nm. A estrutura de poros cilíndricos alinhados do SBA-15 facilita a difusão de moléculas maiores, tornando-o particularmente adequado para aplicações em catálise, adsorção e como suporte de fármacos. A síntese do SBA-15, geralmente realizada sob condições de catálise ácida com o copolímero Pluronic P123®, resulta em uma estrutura altamente ordenada e replicável (Chaudhary; Sharma, 2017). Além disso, o SBA-15 é notável por sua elevada resistência à degradação química, o que o torna ideal para processos industriais que envolvem ambientes severos.

O mecanismo de formação do material do tipo SBA-15 envolve várias etapas críticas que garantem a obtenção de sua estrutura altamente ordenada. Inicialmente, o surfactante polimérico, Pluronic P123®, é dissolvido em uma solução ácida a uma temperatura controlada entre 40 e 50 °C. Nesta etapa, as moléculas do surfactante se organizam espontaneamente, formando micelas, que servem como moldes para a estrutura porosa do SBA-15.

Após a formação das micelas, o tetraetilortossilicato (TEOS) é adicionado à solução. O TEOS atua como o precursor da sílica, e sua adição desencadeia a hidrólise e a subsequente condensação, resultando na formação de partículas inorgânicas de sílica ao redor das micelas (Chaudhary; Sharma, 2017). Durante este processo, a solução reacional contém tanto a fase líquida quanto as partículas de sílica que começam a se organizar em torno das micelas.

A seguir, a mistura é submetida a um processo de envelhecimento, onde a temperatura e o tempo de reação são cuidadosamente controlados para permitir o crescimento e a organização das partículas de sílica em uma estrutura hexagonal bem definida. Este estágio é crucial para assegurar que os poros se formem de maneira uniforme e ordenada.

Após o envelhecimento, o material resultante é filtrado para remover o excesso de reagentes e solventes. Em seguida, o material é seco para eliminar qualquer resíduo de água, preparando-o para a etapa final de calcinação. A calcinação é realizada a altas temperaturas, tipicamente entre 500 e 600 °C, onde o surfactante é completamente removido, deixando para trás a estrutura porosa de sílica pura (Chaudhary; Sharma, 2017).

Este processo resulta na formação do SBA-15, caracterizado por sua elevada área superficial, estabilidade térmica e mecânica, e porosidade bem definida. A estrutura do SBA-15, com seus poros cilíndricos e ordenados, é altamente eficiente para aplicações em catálise, adsorção e como suporte de fármacos, devido à sua capacidade de facilitar a difusão de moléculas maiores e sua resistência a ambientes químicos severos.

3.5 Fosfato

3.5.1 O FÓSFORO NO AMBIENTE: ESSENCIALIDADE BIOLÓGICA, IMPACTOS AMBIENTAIS E DESAFIOS PARA O CONTROLE DA POLUIÇÃO

O fósforo, um elemento crucial para a vida, assume um papel vital no desenvolvimento das plantas, atuando como um dos principais macronutrientes ao lado do nitrogênio e do potássio. Sua influência no crescimento vegetal está intimamente ligada ao processo de fotossíntese, onde inicia-se a conversão do dióxido de carbono em carboidratos.

O Brasil, ocupando o sétimo lugar no *ranking* mundial de produção de concentrado de rochas fosfáticas. Enquanto isso, a China é líder na produção, seguida do Marrocos e Estados Unidos (Geological Survey, 2025).

A obtenção do concentrado de rochas fosfáticas se dá por meio da mineração das rochas fosfáticas, seguida do ataque com ácido sulfúrico, resultando no líquido concentrado (Shaymardanova M.A; S, 2024). Este, por sua vez, serve como matéria-prima para a síntese do ácido fosfórico, um dos principais constituintes de fertilizantes agrícolas (Pantano et al., 2016).

Cerca de 90% da aplicação do fosfato se destina à produção de fertilizantes agrícolas, evidenciando sua extrema importância na segurança alimentar. No entanto, essa intensa demanda por fosfato acarreta danos ao ciclo biogeoquímico do fósforo: a exploração do mineral supera em muito o tempo necessário para a formação das rochas fosfáticas (Henrique Keller, 2021).

Previsões alarmantes estimam a escassez das jazidas de fósforo para os próximos 50 a 100 anos, o que exige a busca por alternativas de recuperação de fosfato com urgência. Os impactos na produção de alimentos mundial em caso de carência do nutriente são alarmantes, e a constituição de países monopólios das reservas de fósforo (90% em apenas 8 países, com 70% pertencendo ao Marrocos e Saara Ocidental) agrava o cenário (Geological Survey, 2025).

O ciclo do fósforo é um processo biogeoquímico fundamental que descreve o movimento do fósforo através da litosfera, biosfera e hidrosfera. Inicialmente, o intemperismo de rochas fosfatadas libera íons fosfato (PO_4^{3-}) no solo, onde são absorvidos por plantas e incorporados aos tecidos biológicos. Esses compostos fosfatados são então transferidos ao longo da cadeia alimentar por herbívoros e carnívoros. Após a morte dos organismos, a decomposição microbiana mineraliza o fósforo, devolvendo-o ao solo ou à água. Parte do fósforo é carregada por lixiviação para ambientes aquáticos, onde pode ser assimilada por organismos aquáticos ou, eventualmente, sedimentar-se, formando novos depósitos geológicos (Tian et al., 2021). Este ciclo é notavelmente lento, com o retorno do fósforo à litosfera ocorrendo em escalas de tempo geológicas, como observa-se na Figura 12.

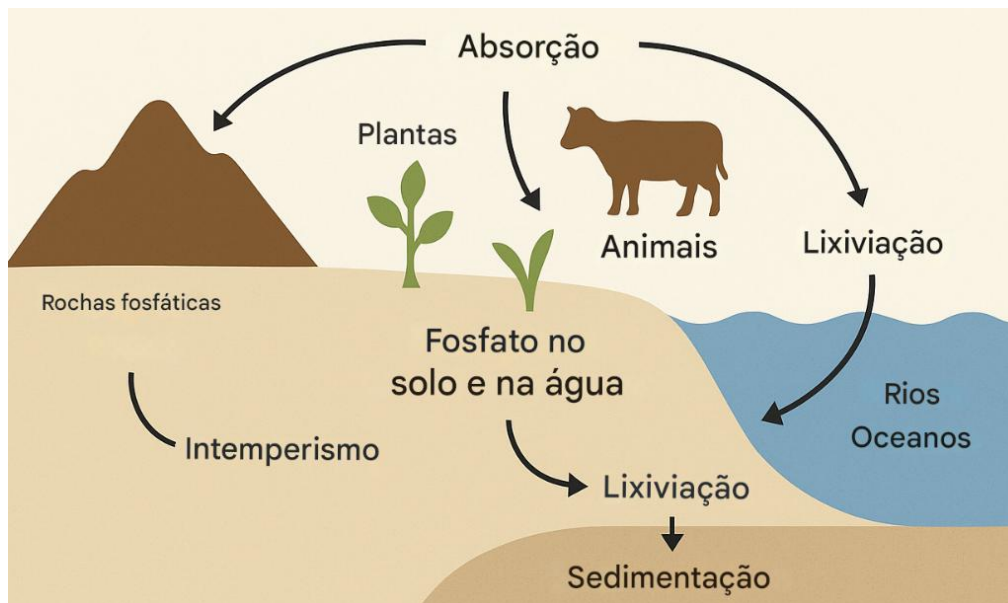


Figura 12 - Esquema do ciclo biogeoquímico do fósforo, ilustrando os processos de intemperismo de rochas fosfatadas, absorção de íons fosfato por organismos autotróficos, transferência trófica, mineralização de matéria orgânica e lixiviação para corpos hídricos. (Elaborado pelo autor).

3.5.2 FÓSFORO NAS ÁGUAS RESIDUAIS: UMA AMEAÇA À SAÚDE AMBIENTAL

A grande concentração de fosfato em efluentes é reflexo das ações antropogênicas, provenientes principalmente de esgotos domésticos, indústrias e da agricultura. O fósforo presente nas águas residuais pode ser encontrado na forma de ortofosfatos, cuja estrutura é mostrada na Figura 13.

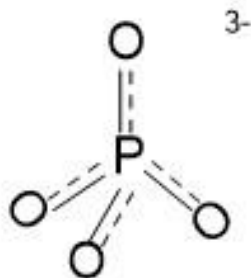


Figura 13 – Estrutura do ortofosfato (Elaborado pelo autor)

- **Esgotos Domésticos:** Estima-se que a produção diária de fosfato nos esgotos domésticos por habitante seja de 1,5 g, com a concentração de fósforo na forma inorgânica variando de 2 a 3 mg/L e na forma orgânica de 0,5 a 1 mg/L diariamente (Conama Resolução 359/05, 2010).
- **Esgotos Industriais:** P dem apresentar altos níveis de fósforo, relacionados ao tipo de processo industrial ou à lavagem de máquinas e utensílios com detergentes ricos em fósforo (Conama Resolução 359/05, 2010).

3.5.3 COMBATE À POLUIÇÃO POR FÓSFORO: REGULAMENTAÇÃO E RESPONSABILIDADE

A Resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) N° 359, 29/04/2005, estabelece limites na quantidade de fósforo presente em detergentes em pó para comercialização nacional. Por outro lado, a resolução CONAMA N° 359/05 (Conama Resolução 359/05, 2010) estabelece valores de fósforo total diferentes para cada tipo de corpo receptor e classe de água:

- **Corpo receptor:** Classifica-se em ambiente lótico (rios) e lântico (lagos).
- **Classes de água:** Classificam a água pelo seu padrão de qualidade, com limites individuais para a quantidade de fósforo presente:

- **Classe 1:** Abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado (fluoretação). Limite de fósforo: 0,1 mg/L em corpos lóticos e 0,2 mg/L em corpos lênticos (Conama Resolução 359/05, 2010).
- **Classe 2:** Abastecimento para consumo humano após tratamento convencional (floculação, decantação, filtração, correção de pH, desinfecção e fluoretação). Limite de fósforo: 0,5 mg/L em corpos lóticos e 1,0 mg/L em corpos lênticos (Conama Resolução 359/05, 2010).
- **Classe 3:** Abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado (clarificador de contato, pré-oxidação, flotação) Limite de fósforo de acordo com a legislação brasileira, a concentração máxima de fosfato permitido para água de consumo humano é de 0,030 mg L⁻¹(Conama Resolução 359/05, 2010).

3.5.4 RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO

A recuperação do fósforo é um aspecto fundamental da sustentabilidade ambiental, uma vez que esse elemento é essencial à vida e insubstituível na agricultura, mas provém majoritariamente de jazidas de rochas fosfáticas, que são recursos não renováveis e com previsão de esgotamento nas próximas décadas (Geological Survey, 2025). O fósforo está presente no ambiente em diversas formas químicas, tanto inorgânicas, como os íons fosfato (PO_4^{3-}), ortofosfato, pirofosfato e polifosfatos, quanto orgânicas, como os fosfolipídios, ácidos nucleicos, fitatos e fosfomonoésteres, que compõem a matéria orgânica dos solos e resíduos biológicos. Essas diferentes formas apresentam distintas mobilidades e disponibilidades para as plantas, o que influencia diretamente sua ciclagem e aproveitamento. Dada a importância do fosfato para a produção agrícola, é crucial explorar soluções para mitigar os impactos ambientais decorrentes do uso inadequado desse nutriente, buscando métodos eficazes de recuperação e reutilização.

A recuperação do fósforo através da precipitação química com magnésio e cálcio resulta em um precipitado útil para diversas aplicações industriais (Ye et al., 2017). No entanto, quando são utilizados sais de alumínio e ferro, a

reutilização do fósforo torna-se extremamente difícil. Isso ocorre devido à forte estabilidade das ligações formadas entre estes íons metálicos e os íons fosfato, o que complica o processo de reaproveitamento (Matias, 2010). Além disso, o precipitado gerado com esses metais é tóxico para plantas e organismos vivos, o que inviabiliza seu uso em contextos agrícolas. Esse cenário demonstra a necessidade de desenvolver métodos alternativos que possibilitem uma recuperação mais eficiente e segura do fósforo, evitando a geração de subprodutos nocivos e garantindo a viabilidade da reutilização do nutriente em sistemas produtivos.

O tratamento biológico possibilita a recuperação do fósforo pela biomassa, permitindo sua reutilização através da aplicação direta do lodo no solo. No entanto, a presença de metais pesados, patógenos e micropoluentes no lodo apresenta desafios significativos que comprometem essa abordagem (Ye et al., 2016).

A necessidade de desenvolver tecnologias avançadas e práticas de manejo para superar esses desafios, promovendo uma recuperação de fósforo segura e economicamente viável. Estudos recentes sugerem que estratégias de recuperação baseadas em processos combinados, integrando métodos químicos e biológicos, podem oferecer soluções promissoras para a gestão sustentável deste recurso essencial.

3.5.5 DESFOSFORIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUAIS, MÉTODOS, VANTAGENS E DESAFIOS.

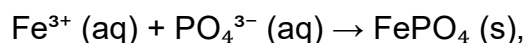
Os métodos convencionais utilizados para a remoção de fósforo em sistemas de tratamento de águas residuárias incluem a decantação primária, os filtros biológicos e o processo de lodos ativados. A decantação primária é empregada para remover partículas suspensas, contudo, sua eficiência na remoção de fósforo dissolvido é bastante limitada. Os filtros biológicos utilizam microrganismos capazes de absorver o fósforo durante o tratamento, embora a eficiência desse método possa variar significativamente em função das

condições operacionais. Já o sistema de lodos ativados baseia-se na atividade de microrganismos para promover a remoção do fósforo, sendo que fatores como a carga orgânica, o tempo de retenção e a oxigenação influenciam diretamente a eficiência do processo.

Apesar de amplamente empregados, os métodos convencionais de remoção de fósforo apresentam limitações significativas. Frequentemente, não conseguem reduzir as concentrações de fósforo a níveis inferiores a 0,1 mg/L, limite estabelecido por legislações (Conama Resolução 359/05) ambientais em diversos países. Além disso, técnicas como o tratamento por lodos ativados demandam elevados investimentos em energia e infraestrutura, elevando consideravelmente os custos operacionais. Outro desafio associado é a geração de grandes volumes de lodo residual, cuja disposição adequada implica custos adicionais e preocupações ambientais.

3.5.6 PRECIPITAÇÃO QUÍMICA DE FOSFATO DE FERRO: DESAFIOS E AVANÇOS PARA ALCANÇAR LIMITES RIGOROSOS NA REMOÇÃO DE FÓSFORO EM EFLUENTES

A precipitação química, representada pela equação:



Este método é comumente empregado na remoção de fosfato de águas residuárias, alcançando eficiências que resultam em concentrações residuais entre 1 e 2 mg/L. No entanto, em muitos países, a legislação exige níveis inferiores a 0,1 mg/L, o que demanda o desenvolvimento de técnicas aprimoradas. O método é considerado convencional para concentrações de fosfato acima de 2 mg/L, mas se mostra inadequado para atender aos limites mais rigorosos estabelecidos (Gualberto, 2009).

A precipitação química se destaca como um método convencional para o tratamento de águas e efluentes, proporcionando a remoção de matéria orgânica suspensa e coloidal, resultando em um efluente clarificado. A principal desvantagem desse método é a grande quantidade de insumos químicos necessários, resultando em um tratamento caro. Além disso, a eficiência do processo é bastante limitada quando o fósforo está presente em baixas

concentrações, o que compromete a viabilidade econômica e ambiental do método.

3.6 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)

O conceito de desenvolvimento sustentável tem sido amplamente discutido no cenário internacional como resposta aos desafios ambientais, sociais e econômicos da sociedade contemporânea. Em 2015, a Organização das Nações Unidas (ONU) consolidou essa agenda global por meio da formulação dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), um conjunto de 17 metas interdependentes que visam erradicar a pobreza, proteger o meio ambiente e assegurar paz e prosperidade para todos, até 2030. Os ODS abrangem uma ampla gama de temas, incluindo educação de qualidade, igualdade de gênero, inovação tecnológica, proteção da vida terrestre e marinha, além da gestão sustentável dos recursos naturais e do combate às mudanças climáticas.

Dentre esses objetivos, destaca-se a importância de ações voltadas à melhoria da qualidade da água, à gestão eficiente dos resíduos, à conservação dos ecossistemas e à promoção de práticas de produção e consumo responsáveis. Nesse contexto, a pesquisa voltada ao desenvolvimento de novos materiais para o tratamento de águas residuárias apresenta grande potencial de contribuição. A busca por tecnologias que promovam a remoção de contaminantes de forma eficaz e sustentável alinha-se às diretrizes estabelecidas pelos ODS, especialmente aquelas relacionadas à preservação dos recursos hídricos e à minimização dos impactos ambientais gerados pelas atividades humanas (Gil, 2017).

A proposta deste trabalho, ao investigar o uso de sílica mesoporosa modificada com ferro para a adsorção de fosfato em águas residuárias, insere-se nesse esforço global. A geração de conhecimentos e soluções inovadoras para problemas associados à contaminação de corpos d'água pode, portanto, contribuir com o avanço em direção aos compromissos assumidos pela comunidade internacional no âmbito da Agenda 2030, promovendo o desenvolvimento científico em harmonia com os princípios da sustentabilidade.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes: tetraetilortossilicato (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich), copolímero tribloco Pluronic P123 (Sigma-Aldrich), cloreto férrico (Dinâmica Ltda), solução de ácido ascórbico 1 % (m/v) (Synth), tiocianato de amônio (Berzog), tartarato de antimônio e potássio (ACS Científica), ácido clorídrico P.A. (Dinâmica), hidróxido de sódio em micro-pérolas P.A. (NEON), molibdato de amônio 5 % (m/v) (Êxodo) e fosfato de potássio monobásico anidro (Dinâmica).

4.2 Síntese da SBA-15

Para a realização desta pesquisa, foi utilizado um material de SBA-15 previamente sintetizado. A preparação da SBA-15 seguiu o método descrito por Zhao (Dongyuan Zhao, 1998), no qual o tetraetilortossilicato (TEOS) foi empregado como precursor de sílica e o copolímero tribloco Pluronic P123 como agente direcionador de estrutura. Na síntese, a mistura reacional composta por TEOS, P123 e solução aquosa de ácido clorídrico 2 mol/L foi submetida à hidrólise e condensação sob agitação controlada a 40 °C por 24 horas. Posteriormente, a mistura foi transferida para uma estufa e envelhecida a 100 °C por mais 24 horas, promovendo a organização da estrutura mesoporosa. O sólido resultante foi filtrado, lavado com água destilada e seco a 100 °C. A remoção do *template* polimérico foi realizada por calcinação a 550 °C por 5 horas, obtendo-se assim a SBA-15 mesoporosa. O material foi caracterizado previamente quanto às propriedades estruturais, texturais, morfológicas e superficiais, de acordo com as metodologias usuais.

4.2.1 DETERMINAÇÃO DE FE(III) – TIOCIANATO DE AMÔNIO.

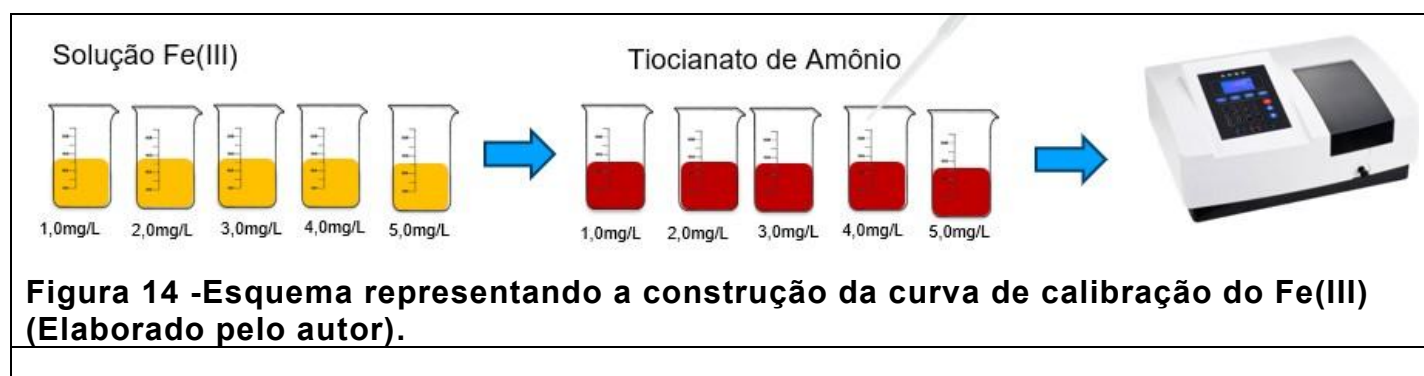
Preparo das Soluções:

- Solução estoque de Fe(III): Pesou-se 24,30 mg de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e dissolveu-se em 100 mL de água destilada em balão volumétrico, obtendo-se uma solução estoque com concentração de aproximadamente 50 mg/L de Fe(III).
- Solução de tiocianato de amônio: Preparou-se uma solução aquosa de tiocianato de amônio (NH_4SCN) 0,3 mol/L.
- Solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L: Preparou-se uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol/L.

Procedimento:

A partir da solução estoque de Fe(III), foram preparadas soluções padrão com concentrações de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg/L de Fe(III) em balões volumétricos de 10 mL (De Berg; Maeder; Clifford, 2016) Em cada balão, foram adicionados 600 μL de solução de tiocianato de amônio, para garantir o excesso do reagente e favorecer a formação do complexo colorido, e 50 μL de solução de ácido clorídrico, para ajuste do pH da solução. Em seguida, o volume foi completado com água destilada até 10 mL.

Após homogeneização, as soluções foram deixadas em repouso por 60 minutos para o desenvolvimento completo da cor. As absorbâncias das soluções foram medidas em um espectrofotômetro UV-Vis, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e um comprimento de onda de 460 nm para a máxima absorção do complexo ferro-tiocianato como indica a Figura 14.



Como branco, utilizou-se uma solução contendo todos os reagentes, exceto a solução padrão de Fe(III)t.

4.2.2 DETERMINAÇÃO DE FOSFATO – MOLIBDATO DE AMÔNIO.

Preparo das Soluções:

- Solução estoque de fosfato: Preparou-se uma solução padrão de fosfato com concentração de 100 mg/L de fósforo (P).
- Reagente de molibdato-antimônio: Preparou-se um reagente misto contendo 4,0 g molibdato de amônio e 0,1 g tartarato de antimonio e potássio, que foi avolumado para o equivalente a 500 mL de água destilada. Após 5 min, este reagente, ao reagir com o fosfato em meio ácido, forma um complexo heteropoliácido de fósforo-molibdênio com coloração azul intensa.
- Solução de ácido ascórbico: Preparou-se uma solução aquosa de ácido ascórbico 30 g e 1 mL de acetona para estabilização da solução para o equivalente a 400 mL de água destilada. O ácido ascórbico atua como agente redutor, convertendo o complexo heteropoliácido em sua forma reduzida, intensificando a cor azul.
- Solução de ácido sulfúrico: Preparou-se uma solução aquosa de ácido sulfúrico concentrado 5,5 mol/L. O ácido sulfúrico fornece o meio pH adequado para a formação do complexo heteropoliácido.

Procedimento:

A partir da solução estoque de fosfato, foram preparadas soluções padrão com concentrações de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg/L de fósforo (P) em balões volumétricos de 10 mL (Usepa Institution). Em cada balão, foram adicionados 80 µL do reagente combinado de molibdato-antimônio, para garantir o excesso necessário para a formação do complexo colorido, e 40 µL de solução de ácido ascórbico, que atua favorecendo a formação do complexo reduzido. Posteriormente, adicionou-se 0,2 mL de solução de ácido sulfúrico, assegurando a conversão completa do fósforo em ortofosfato (Garcez, 2004).

A absorbância das soluções foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e um comprimento de onda de 880 nm (solução de cor azul). Como branco, utilizou-se uma solução contendo todos os reagentes, exceto a solução padrão de fosfato como indicado na Figura 15.

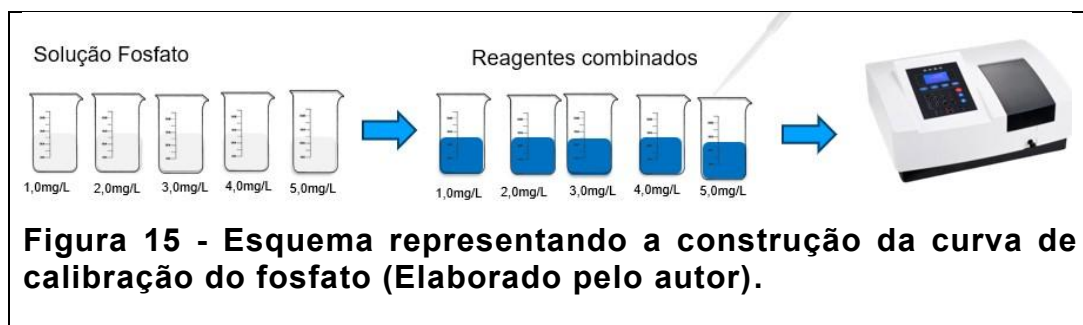


Figura 15 - Esquema representando a construção da curva de calibração do fosfato (Elaborado pelo autor).

4.2.3 MODIFICAÇÃO: IMPREGNAÇÃO DE FERRO NA SBA.

A modificação da SBA-15 foi realizada por impregnação úmida. Em um balão volumétrico, 100 mg de SBA-15 foram suspensos em uma solução aquosa contendo diferentes concentrações de sal de Fe(III). A suspensão foi submetida à agitação magnética por uma hora para garantir a homogeneização. Em seguida, a suspensão foi centrifugada e o sólido foi filtrado em filtro analítico poroso, como indica a Figura 16 abaixo.

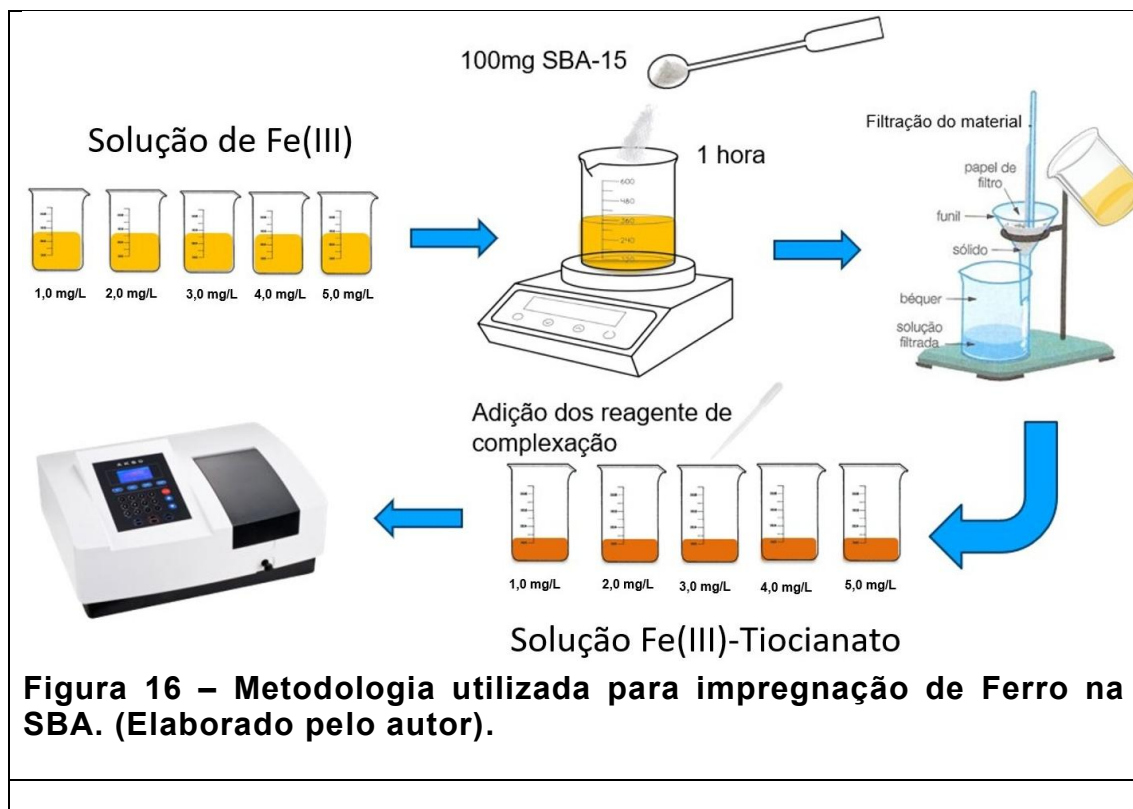


Figura 16 – Metodologia utilizada para impregnação de Ferro na SBA. (Elaborado pelo autor).

O teor de ferro incorporado à SBA-15 foi determinado por espectrofotometria UV-Vis, de acordo com as metodologias descritas nas seções anteriores. A absorbância das soluções filtradas foi medida e, por meio da curva de calibração previamente construída, foi possível determinar a concentração de ferro na solução e, estimar, a quantidade de ferro incorporada à SBA-15.

Após a etapa de impregnação de ferro na SBA-15, foi realizado um processo de otimização para definir as melhores condições de modificação do material visando a adsorção de fosfato. Entre as variáveis estudadas, temos a concentração do sal de Fe(III) na solução de impregnação, o tempo de contato e o pH do meio. Como resultado dessa otimização, a metodologia escolhida consistiu na impregnação da SBA-15 com Fe(III), empregando uma concentração de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg/L, sob o tempo de agitação de 60 minutos. O material obtido sob essas condições foi denominado SBAFe(III) e foi utilizado nos experimentos de adsorção subsequentes.

Em seguida, foi conduzido um estudo da cinética de adsorção de fosfato utilizando o material SBAFe(III). As amostras foram submetidas à interação com soluções aquosas de fosfato sob agitação controlada, variando-se o tempo de

contato para avaliação da taxa de adsorção. A quantidade de fosfato adsorvido foi monitorada em diferentes tempos, permitindo a construção de curvas cinéticas. Para a modelagem da cinética de adsorção, foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula de Weber–Morris, cujas equações são apresentadas a seguir:

Modelo de pseudo-primeira ordem:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

Modelo de pseudo-segunda ordem:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Modelo de difusão intrapartícula (Weber–Morris):

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C$$

onde:

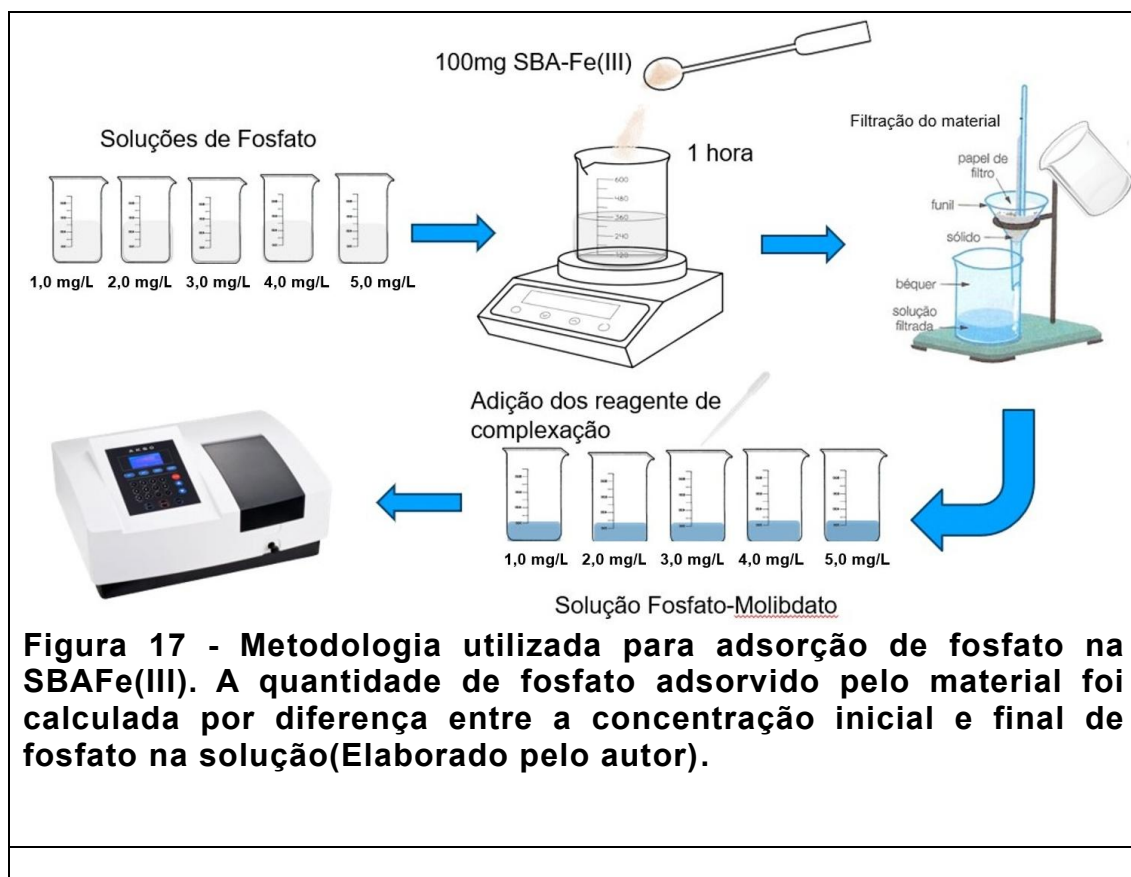
- Q_t é a quantidade de fosfato adsorvido no tempo t (mg/g),
- q_e é a quantidade de adsorção no equilíbrio (mg/g),
- K_1 é a constante de taxa da pseudo-primeira-ordem (min^{-1}),
- K_2 é a constante da pseudo-segunda-ordem ($\text{g/mg} \cdot \text{min}^{-1}$),
- k_{id} é a constante de taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$),
- C é o valor associado à espessura da camada limite.

A aplicação desses modelos permitiu avaliar os mecanismos de adsorção predominantes e identificar se a difusão intrapartícula foi o estágio que controla o processo.

4.2.4 METODOLOGIA UTILIZADA PARA ESTIMAR O VALOR DE FOSFATO ADSORVIDO

Para quantificar a capacidade de adsorção de fosfato da sílica modificada com ferro, foram preparadas soluções aquosas contendo 1 mg/L de fosfato, que foram distribuídas em béqueres. A cada solução, adicionou-se 50 mg do material

modificado com Fe(III) e a mistura foi submetida à agitação magnética constante por uma hora para garantir o contato entre o adsorvente e o adsorvato. Após o período de agitação, a suspensão foi centrifugada e o sobrenadante foi filtrado para a remoção das partículas sólidas. O teor de fosfato remanescente na solução foi determinado por espectrofotometria UV-Vis, após a formação de um complexo colorido com o reagente específico para fosfato, como indicado na Figura 17 mostrada a seguir.



4.3 Instrumentação para caracterização:

4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA- VISÍVEL (UV-VIS)

As soluções contendo íons Fe(III) e fosfato, preparadas em água destilada, foram submetidas à análise espectrofotométrica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) a fim de identificar e quantificar as espécies presentes. Os espectros de absorção foram adquiridos em um espectrofotômetro UV-Vis Bel UV-M51, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A varredura espectral foi realizada na faixa de 190 a 1100 nm, permitindo a

detecção de possíveis transições eletrônicas características dos íons metálicos e de quaisquer complexos formados.

4.3.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A caracterização da superfície das amostras foi realizada por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os espectros de transmitância foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige 21, na região do infravermelho médio ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$). Para a preparação das pastilhas, aproximadamente 5 mg de cada amostra foram homogeneizados com 100 mg de brometo de potássio (KBr) previamente seco e pulverizado. A mistura foi prensada com o auxílio de uma prensa hidráulica (Shimadzu - modelo SSP-10A), para obter uma pastilha transparente, que foi posteriormente analisada. Foram realizadas 32 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas na Central Analítica do CCQFA-UFPeI.

4.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA):

As curvas termogravimétricas dos materiais foram obtidas em um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram submetidas a um programa de aquecimento linear, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde a temperatura ambiente a partir de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. A atmosfera inerte de nitrogênio foi utilizada para evitar reações de oxidação das amostras durante o experimento. A perda de massa das amostras em função da temperatura foi monitorada continuamente, permitindo a determinação da temperatura de início e fim de cada evento térmico, bem como a perda de massa associada a cada evento. As análises foram realizadas na Central Analítica do CCQFA-UFPeI.

4.3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX):

As amostras em pó foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Siemens D500. A radiação incidente utilizada

foi a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), gerada a partir de um tubo de raios X operando a 40 kV e 1,75 mA. Os difratogramas foram obtidos na configuração Bragg-Brentano, com varredura contínua no ângulo 2θ de 0,5 a 3,5 graus. A análise dos difratogramas permitiu a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras. As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios X (LDRX), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.3.5 ANÁLISE POR FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO:

A caracterização textural das amostras foi realizada por análise de adsorção/dessorção de nitrogênio molecular a 77 K (ponto de ebulição do nitrogênio líquido) em um analisador de área superficial e porosidade Micromeritics Tristar II 3020 KR. Antes da análise, as amostras foram submetidas a um tratamento de degasagem a 200 °C sob vácuo por 12 horas para a remoção de adsorvatos fisicamente adsorvidos. As isotermas de adsorção/dessorção obtidas foram utilizadas para calcular a área superficial específica pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), que se baseia na teoria da adsorção multicamada. A distribuição de tamanho de poros foi determinada pelos métodos BJH (Barrett, Joyner e Halenda) para mesoporos e para microporos. As análises por fisissorção de N_2 foram realizadas no Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS), no Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV):

A morfologia superficial das amostras foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6610LV. As amostras foram analisadas sob alto vácuo, utilizando um feixe de elétrons acelerado a 15 kV para gerar imagens com alta resolução. A obtenção de imagens com diferentes ampliações (10.000x e 20.000x) permitiu a visualização de detalhes morfológicos em diferentes escalas.

Para a análise por MEV, as amostras foram fixadas em *stubs* de alumínio utilizando fita condutora de carbono. A fim de evitar o acúmulo de carga durante a análise e melhorar a condutividade elétrica, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro por *sputtering*, utilizando um metalizador Denton Vacuum Desk V. As condições de metalização foram as seguintes: corrente de 20 mA e tempo de deposição de 120 segundos.

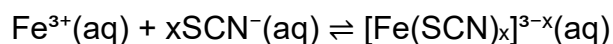
As imagens de MEV foram adquiridas no Centro Especializado em Microscopia Eletrônica (CEME-Sul) da Fundação Universidade de Rio Grande (FURG). A análise das imagens permitiu a caracterização da morfologia das amostras, incluindo a identificação de características como tamanho de partícula, forma, rugosidade e presença de defeitos superficiais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, apresentamos os resultados obtidos na quantificação e caracterização de diferentes espécies químicas, com destaque para compostos de ferro e fosfato, além de materiais porosos como a SBA-15. A discussão dos resultados será estruturada em três eixos principais: a quantificação e caracterização de Fe(III), a quantificação e caracterização de fosfato e, por fim, a caracterização da SBA-15. Cada seção abordará as técnicas analíticas empregadas, os desafios encontrados e os resultados obtidos, permitindo uma análise detalhada e comparativa das diferentes espécies químicas e materiais estudados.

5.1 Determinação de ferro III por espectrofotometria de complexação com Tiocianato de Amônio:

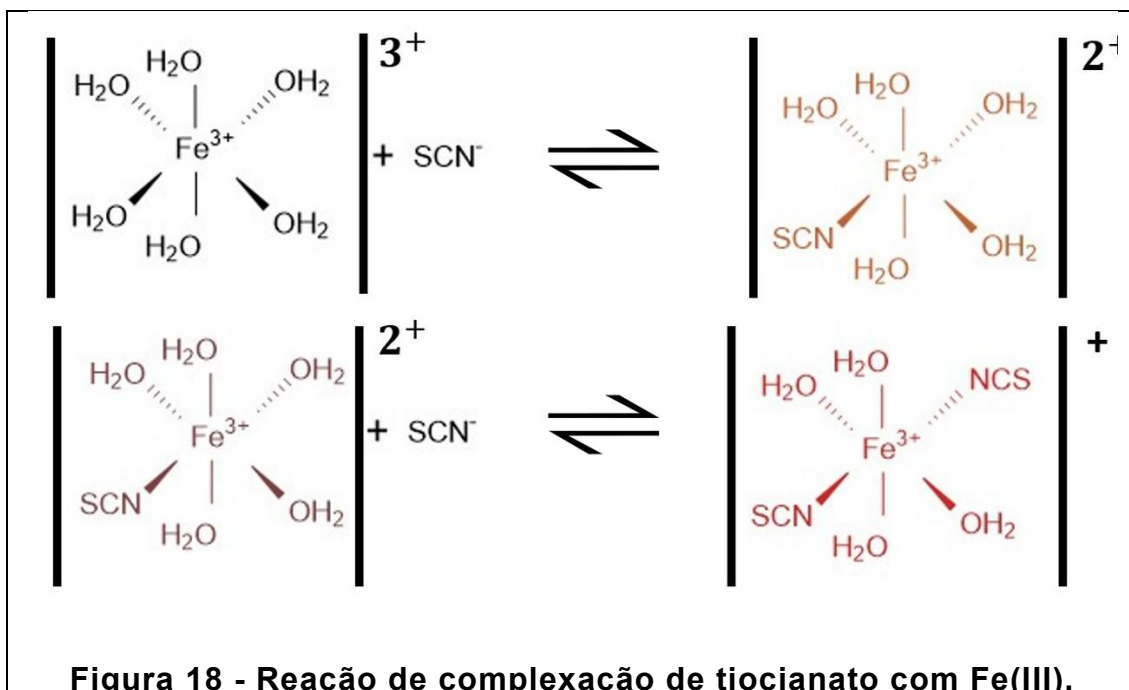
A determinação de Fe(III) baseia-se na reação entre o íon Fe^{3+} e o ânion tiocianato (SCN^-) em meio levemente ácido, formando um complexo intensamente colorido. A formação do complexo hexatiocianatoferrato(III), $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, é favorecida por interações eletrostáticas e por ligações de retrodoação *d*- π entre o metal e os ligantes tiocianato (De Berg; Maeder; Clifford, 2016b). A reação pode ser representada de forma geral pela equação:



Onde "x" corresponde ao número de ligantes SCN^{-} coordenados ao ferro, dependendo das condições experimentais, especialmente da concentração de tiocianato. Sob excesso de SCN^{-} , a formação do complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ é favorecida, garantindo maior intensidade de cor e estabilidade para as determinações espectrofotométricas.

A formação do complexo hexatiocianatoferrato(III) ocorre através da coordenação de íons tiocianato (SCN^{-}) ao íon Fe(III) . A ligação entre o átomo de enxofre do tiocianato e o íon metálico é predominantemente covalente coordenada, resultando em uma espécie química com propriedades eletrônicas distintas do íon metálico livre. As transições eletrônicas *d-d* do íon Fe(III) no campo ligante do tiocianato conferem ao complexo uma intensa coloração vermelha, característica que permite sua quantificação por espectrofotometria de absorção molecular.

A intensidade da coloração vermelha depende da concentração de tiocianato presente no meio. Quanto maior for a concentração de SCN^{-} , mais moléculas se coordenam ao Fe(III) , formando complexos com maior quantidade do ligante tiocianato coordenado hexatiocianatoferrato(III) e intensificando a cor da solução. Essa relação direta entre concentração e intensidade da coloração é fundamental para a análise quantitativa do Fe(III) por espectrofotometria, a reação abaixo (Figura 18) ilustra bem como ocorre o processo de complexação:



O limite de detecção (LOD) para a quantificação de Fe(III) utilizando a técnica de tiocianato de amônio é geralmente de 0,1 mg/L, enquanto o limite de quantificação (LOQ) é em torno de 0,3 mg/L (Hassan et al., 2024).

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) obtidos neste estudo para a determinação de Fe(III) por meio da complexação com tiocianato de amônio foram calculados com base na razão entre o desvio padrão das medidas ($s = 0,0009834$) e a inclinação da curva analítica ($b = 0,0722$). Aplicando as equações:

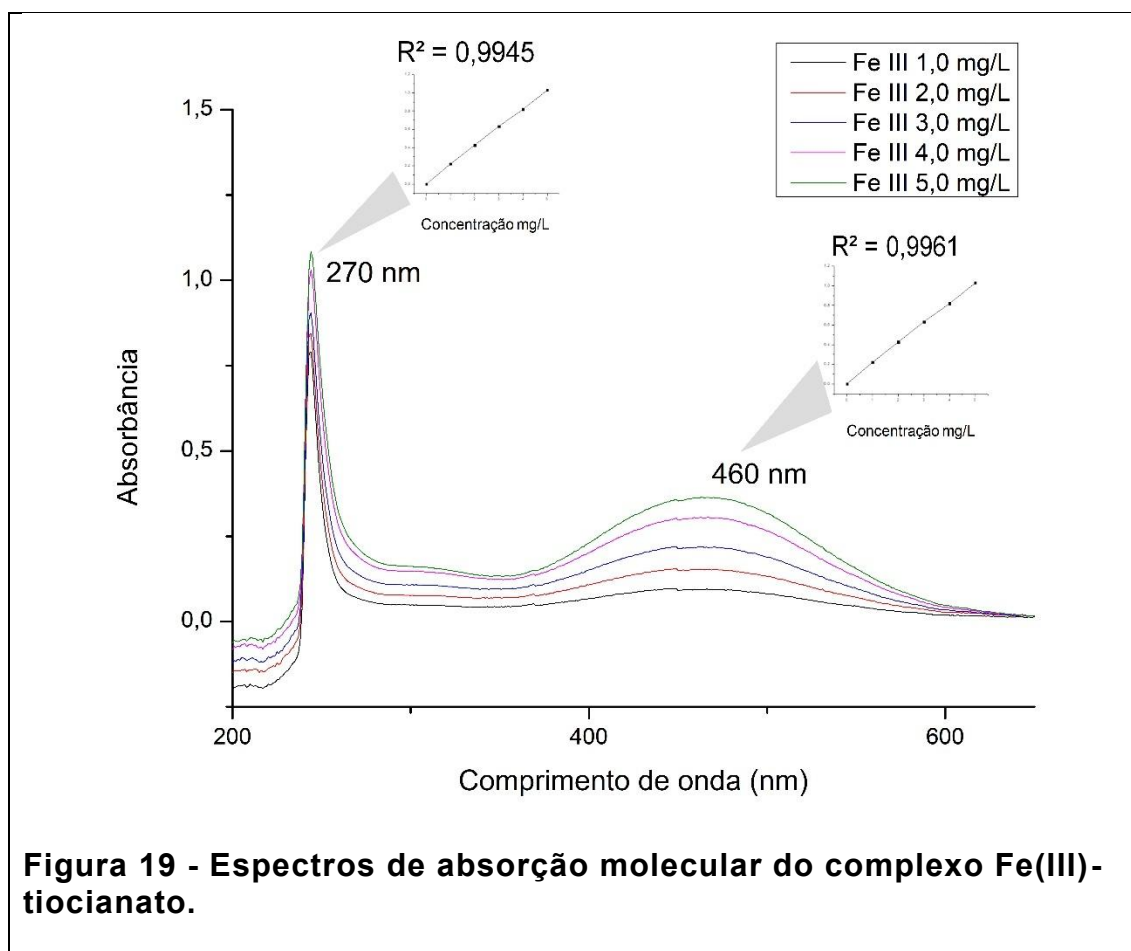
$$\text{LOD} = \frac{3 \cdot 0,0009834}{0,0722} = 0,04087 \text{ mg/L}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \cdot 0,0009834}{0,0722} = 0,1362 \text{ mg/L}$$

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram de 0,0409 mg/L e 0,1362 mg/L, respectivamente. Esses valores indicam uma sensibilidade superior em comparação aos reportados por Hassan et al. (2024), que encontraram LOD de 0,1 mg L⁻¹ e LOQ de 0,3 mg L⁻¹ utilizando a mesma metodologia. A menor magnitude dos limites obtidos sugere que o procedimento analítico empregado neste trabalho apresenta desempenho aprimorado na

detecção de baixas concentrações de Fe(III), o que pode estar relacionado à otimização das condições experimentais, à pureza dos reagentes ou à calibração instrumental mais refinada.

A escolha do comprimento de onda de máxima absorção para a quantificação espectrofotométrica do Fe(III) é crucial para garantir a precisão e a sensibilidade da análise. Com base na literatura, realizamos uma varredura espectral na região do visível, entre 400 e 500 nm, onde são esperadas as transições eletrônicas *d-d* características do íon Fe(III) complexado pelo tiocianato (Hassan et al., 2024). Nossos resultados confirmaram a ocorrência do máximo de absorção em 460 nm, como mostrado na Figura 19.

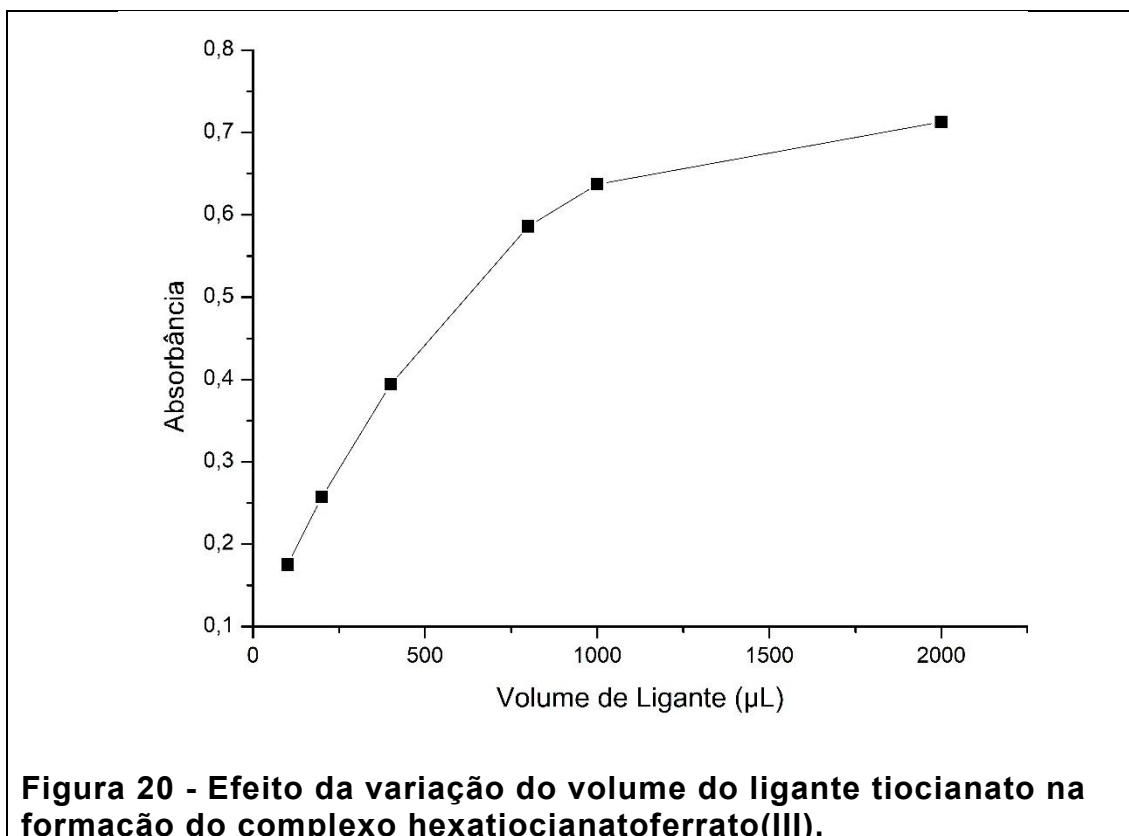


Essa região espectral é preferencial para a quantificação do ferro III, pois as transições eletrônicas *d-d* são diretamente relacionadas à concentração do íon metálico, proporcionando uma resposta analítica linear e sensível. A escolha do comprimento de onda de 460 nm, em detrimento de outros como 270 nm, se

justifica pela maior intensidade do sinal analítico e pela menor probabilidade de interferências de outras espécies absorventes na região do ultravioleta.

O íon Fe(III) forma uma série de complexos coloridos com o íon tiocianato (SCN^-), cuja estequiometria varia em função da concentração dos ligantes. A formação desses complexos envolve um equilíbrio químico, onde as espécies predominantes são do tipo $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-x}$ ($n = 1, 2, \dots, 6$). Em baixas concentrações de tiocianato, o complexo monotiocianato $[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ é predominante. Aumentando a concentração de tiocianato, o complexo ditiocianato $[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ torna-se mais estável. Em grande excesso de tiocianato, o complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ é a espécie predominante. A formação desses complexos é favorecida pela alta afinidade do Fe(III) por ligantes com átomos de enxofre, como o tiocianato (De Berg; Maeder; Clifford, 2016).

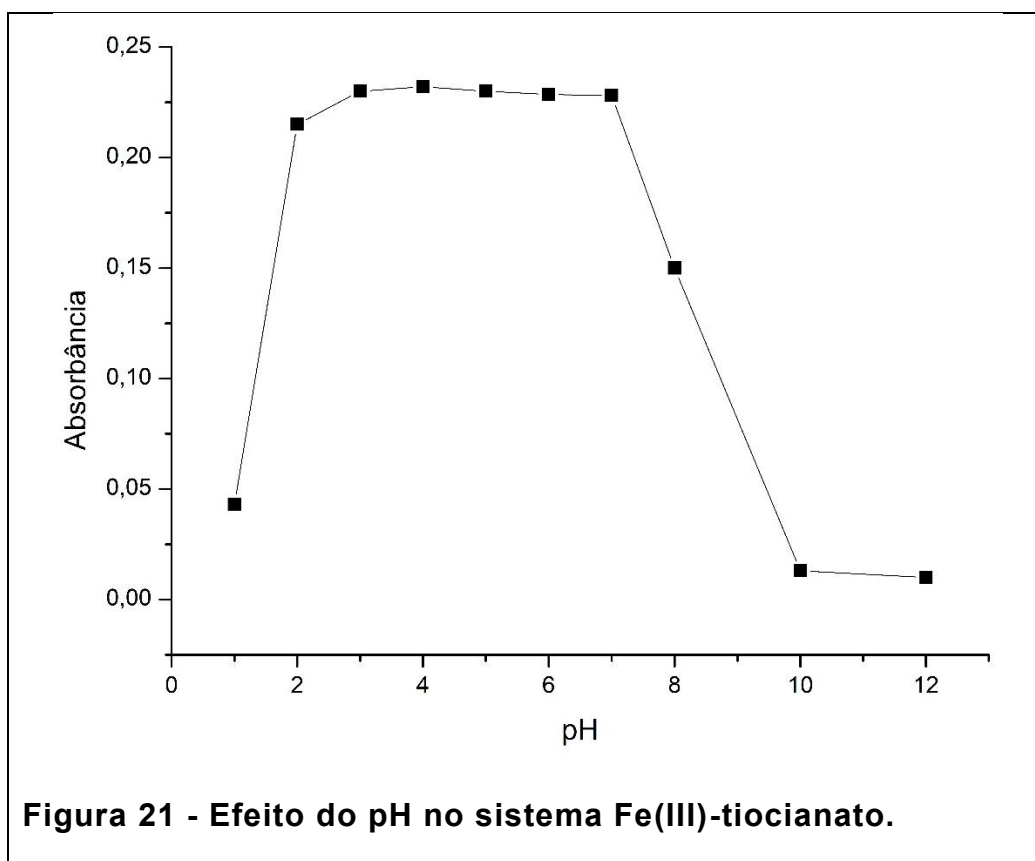
A fim de otimizar a sensibilidade e a precisão da análise espectrofotométrica do Fe(III), foram realizados experimentos variando o volume de solução de tiocianato adicionado. Os resultados indicaram que o aumento do volume de tiocianato promove um incremento na intensidade da cor da solução, devido à formação de complexos com maior número de ligantes tiocianatos coordenados ao íon Fe(III) como observado na Figura 20.



A análise dos dados experimentais revelou que o volume de 800 µL de solução de tiocianato proporcionou a melhor relação sinal-ruído utilizando uma concentração de 5,0 mg/L de Fe(III), essa concentração foi escolhida por representar o limite superior da faixa de calibração utilizada na análise. Ao garantir que a absorbância dessa concentração permanecesse abaixo de 1, conforme recomendado pela Lei de Beer-Lambert, assegurou-se que todas as concentrações inferiores também estariam dentro da faixa linear da curva analítica, permitindo a obtenção de dados confiáveis e reproduzíveis. Nessa condição, a formação do complexo hexatiocianatoferato(III) é favorecida, resultando em uma alta absorvidade molar e, conseqüentemente, em uma maior sensibilidade da análise.

5.1.1 EFEITO DO PH NO COMPLEXO

Inicialmente, observa-se um aumento gradual da absorbância à medida que o pH aumenta, indicando a formação do complexo. A partir do pH 4,0 a absorbância atinge um platô, indicando que a formação do complexo está completa e que a espécie absorvente está predominantemente na forma complexada. Ao aumentar o pH além desse ponto, a absorbância pode diminuir, possivelmente devido à precipitação do Fe(III) em meio básico. A faixa de pH entre 3,0 e 6,0 é considerada ideal para a determinação espectrofotométrica do Fe(III) com o ligante tiocianato, pois nesse intervalo a absorbância é máxima e a estabilidade do complexo é elevada como mostra a Figura 21.



Valores de pH inferiores a 4,0 podem levar à protonação do tiocianato, diminuindo sua capacidade de coordenação ao íon metálico. Por outro lado, valores de pH superiores a 7,0 podem favorecer a formação de hidróxido de Fe(III), o qual apresenta uma solubilidade muito baixa, removendo os íons ferro do equilíbrio químico de formação do complexo. e diminuindo a intensidade da cor do complexo. Portanto, a utilização de um agente tamponante se faz necessário para quantificação deste complexo como o utilizado neste trabalho, o agente tamponante de acetato de sódio mantém o sistema com um pH entre 4,0 e 6,0 possibilitando uma melhor quantificação.

5.1.2 EFEITO DO TEMPO

As condições experimentais para a formação do complexo hexatiocianatoferrato(III) foram otimizadas para garantir a máxima estabilidade e reprodutibilidade. Foram utilizadas concentrações de Fe(III) de 1 mg/L, e o pH da solução foi estabilizado em 4,5 utilizando um agente tamponante. Este pH foi escolhido com base em sua capacidade de favorecer a formação do complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, além de evitar a precipitação de compostos indesejados, como o hidróxido de Fe(III).

Este processo resulta na formação do complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, que requer um período prolongado para assegurar a estabilidade do complexo e atingir a intensidade de cor desejada. Aproximadamente 60 minutos são necessários para que a reação atinja o equilíbrio químico e o complexo se mantenha estável, como pode ser observado na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Absorbância em função do tempo de estabilização do complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

Tempo/Min	Absorbância a 460 nm
5	0,11
30	0,1297
60	0,1341
90	0,131
120	0,128

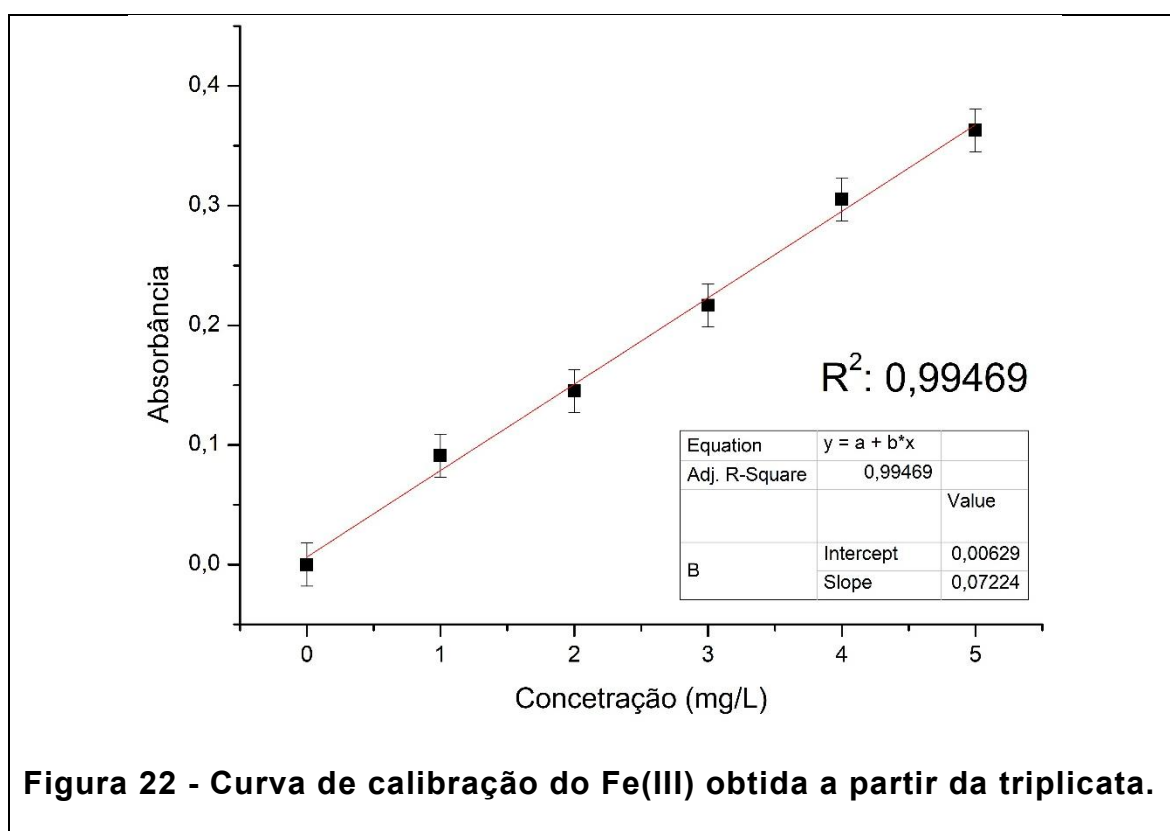
5.1.3 CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO:

A fim de quantificar o Fe(III) nas amostras, foi construída uma curva de calibração utilizando soluções padrão de concentrações conhecidas. As soluções padrão foram preparadas a partir de cloreto de Fe(III) Hexahidratado. A faixa de concentração das soluções padrão variou de 0,1 mg/L a 5,0 mg/L de Fe(III).

As medidas de absorbância foram realizadas em um espectrofotômetro de UV-Vis, utilizando o comprimento de onda de 460 nm, previamente determinado como o de máxima absorção do complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

A curva de calibração apresentou excelente linearidade, com um coeficiente de determinação médio (R^2) de 0,99469 (Figura 22), indicando que a lei de Beer foi obedecida na faixa de concentração estudada. No entanto, é importante ressaltar que a lei de Beer é uma lei limite e que desvios podem ocorrer em altas concentrações é fundamental salientar que não são os dados que “seguem” a Lei de Beer, mas sim que a Lei de Beer, enquanto modelo matemático, ajusta-se aos dados experimentais. Quanto maior a capacidade

desse modelo em representar o comportamento real, mais próximo de 1 será o valor de (R^2). A obediência à Lei de Beer nesse caso demonstra que a absorbância medida é diretamente proporcional à concentração do analito, desde que mantidas constantes as demais variáveis (caminho óptico e coeficiente de absorção molar). Ressalta-se, porém, que a Lei de Beer é uma lei limite, e desvios tendem a ocorrer em concentrações elevadas devido a efeitos como dispersão de luz, interações intermoleculares e não linearidade intrínseca do detector.



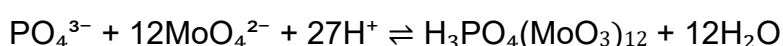
A precisão e a exatidão do método foram avaliadas através de análises de soluções padrão e materiais de referência certificados, obtendo-se resultados satisfatórios.

5.2 Determinação espectrofotométrica de fosfato pelo método do azul de molibdênio.

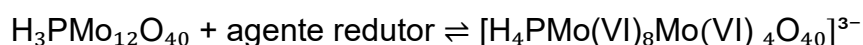
O método colorimétrico baseado na formação do complexo fosfo-molibdênio-azul é um dos mais utilizados. Nessa metodologia, o ortofosfato reage com molibdato de amônio em meio fortemente ácido para formar um complexo heteropolímérico instável. A adição de um agente redutor, como o ácido ascórbico, promove a redução desse complexo a um composto de cor azul intenso, cuja absorvância é diretamente proporcional à concentração de ortofosfato presente na amostra.

O método do azul de molibdênio é uma técnica analítica colorimétrica amplamente utilizada para a quantificação de íons fosfato em diversas matrizes. A metodologia baseia-se na formação de um complexo heteropolânion intensamente colorido entre o íon fosfato (PO_4^{3-}) e o íon molibdato (MoO_4^{2-}) em meio ácido e redutor. A faixa de linearidade desse método é geralmente entre 0,01 e 1,2 mg/L(Usepa), o que o torna adequado para a análise de uma ampla variedade de amostras.

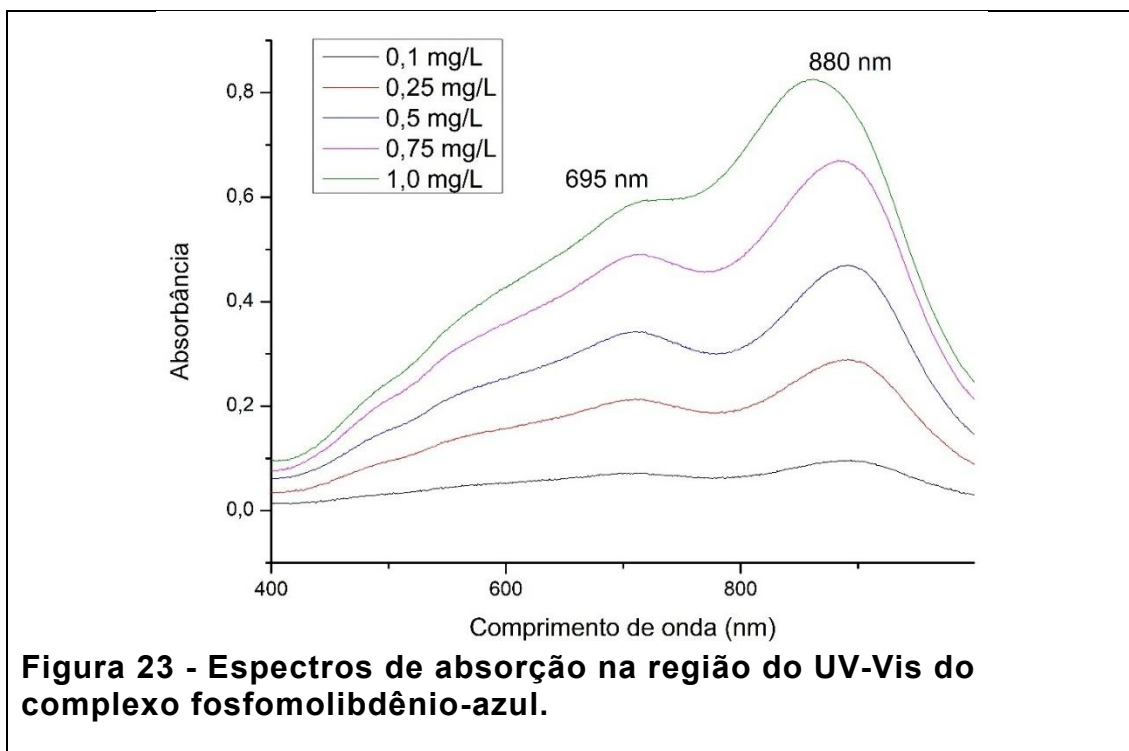
Em um primeiro estágio, o íon fosfato reage com o íon molibdato em excesso, em meio fortemente ácido, formando um complexo incolor e instável, o ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$). Essa reação pode ser representada pela seguinte equação química (Guo et al., 2025):



O complexo fosfomolibdico formado é então reduzido por um agente redutor, como o ácido ascórbico, a um composto de cor azul intensa, conhecido como azul de molibdênio. A espécie reduzida é um heteropolânion misto, onde parte do molibdênio encontra-se no estado de oxidação +6. A reação de redução pode ser representada de forma simplificada(Guo et al., 2025):



A intensidade da cor azul desenvolvida é diretamente proporcional à concentração de fosfato na amostra e pode ser medida espectrofotometricamente em comprimentos de onda entre 600 e 700 nm ou entre 850 e 900 nm, como podemos observar na Figura 23.

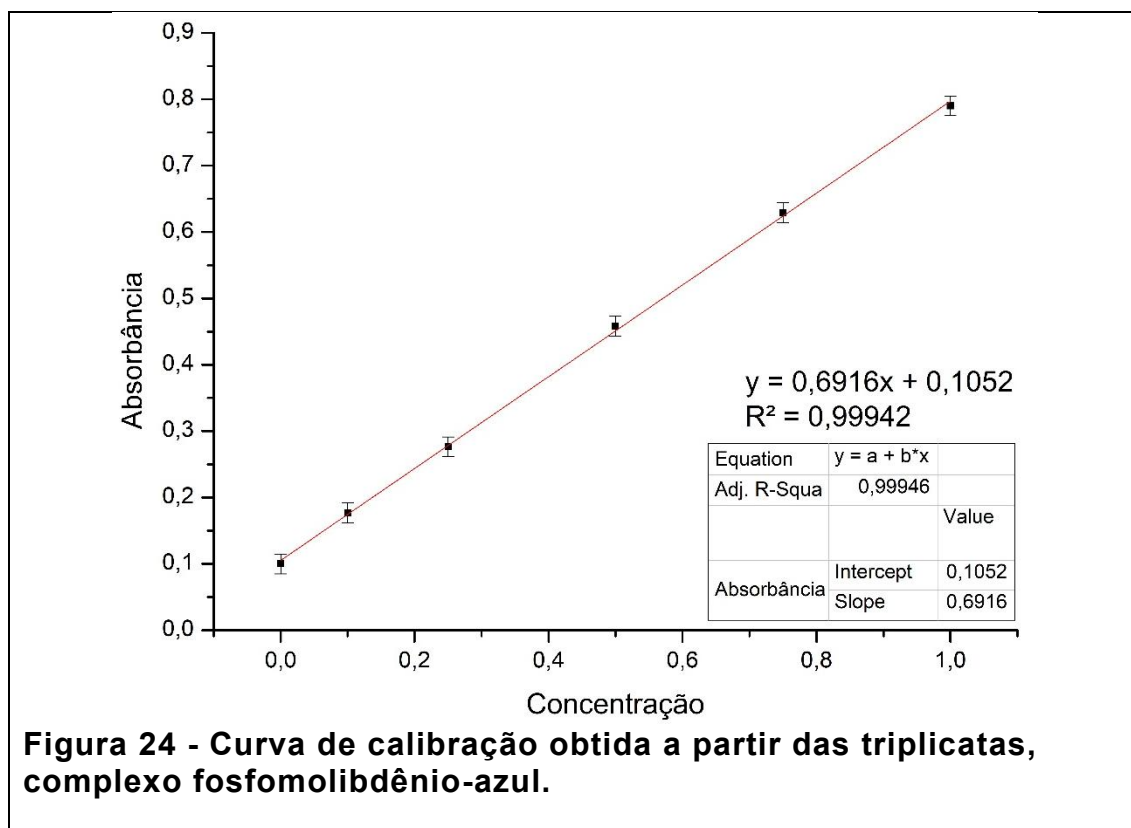


Ao analisar os espectros de absorção, nota-se um desvio hipsocrômico, ou seja, um deslocamento do máximo de absorção para comprimentos de onda menores, possivelmente este comportamento está associado variação da concentração tendo em vista que a concentração de 1,0mg/L é bem próximo do valor, contudo mesmo tendo este leve desvio para a esquerda não houve interferência significativa para a confecção da curva de calibração obtendo-se assim um valor satisfatório de (R^2).

Após a obtenção dos espectros de absorção do complexo fosfomolibdênico, o comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) foi selecionado em 880 nm para as análises subsequentes. A escolha desse comprimento de onda foi baseada na intensidade máxima do sinal, garantindo maior sensibilidade e precisão nas determinações quantitativas.

Para a construção da curva de calibração, foram preparadas soluções padrão do complexo fosfomolibdênico em concentrações de 0,10 mg/L, 0,25 mg/L, 0,50 mg/L, 0,75 mg/L e 1,0 mg/L. As soluções de cada concentração foram analisadas em triplicata, sendo que a curva de calibração foi construída a partir da média dos dados, e os valores de absorbância foram obtidos dos três ensaios. A curva de calibração resultante apresentou um coeficiente de determinação (R^2)

de 0,99942, indicando uma excelente linearidade entre a absorbância e a concentração do complexo na faixa de trabalho estudada, como pode ser visualizada na Figura 24.



A alta linearidade da curva de calibração demonstra a adequação do método espectrofotométrico para a determinação quantitativa de fosfato, permitindo a obtenção de resultados precisos e confiáveis em uma ampla faixa de concentrações.

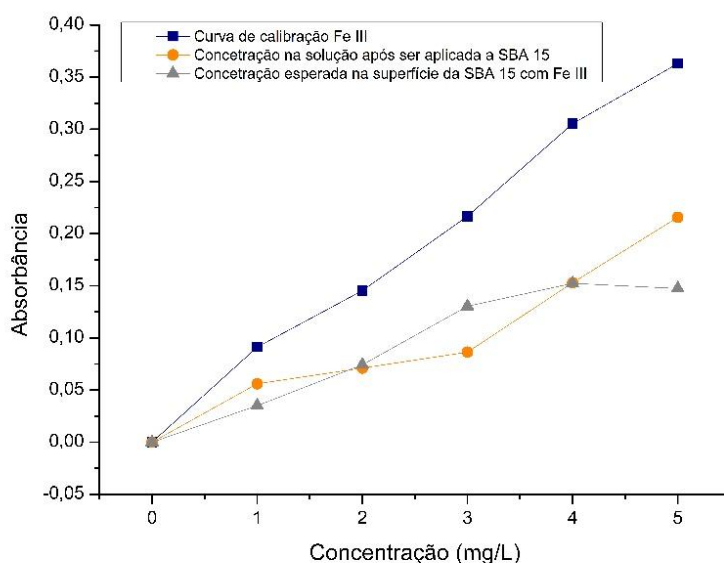
Para a determinação quantitativa de ferro na sílica mesoporosa modificada, foi avaliada a complexação de Fe(III) com tiocianato de amônio. A complexação de Fe(III) com íons tiocianato em pH 4,5, formando o complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, apresentou vantagens práticas significativas. Apesar da reação ser relativamente mais lenta com o equilíbrio estabelecido em cerca de 60 minutos, ela permitiu a determinação de Fe(III).

Foi conduzida a cinética de adsorção de íons fosfato na sílica mesoporosa modificada com Fe(III), avaliando a eficiência da funcionalização e o comportamento do material frente à remoção de fosfato em solução aquosa.

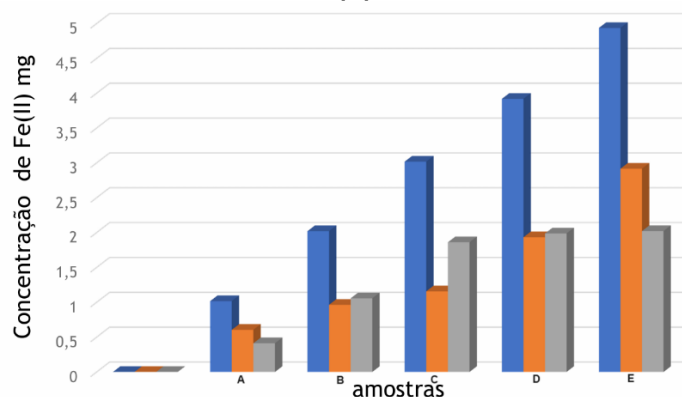
5.3 Modificação da sílica nanoestruturada SBA-15 com ferro (III)

A sílica mesoporosa SBA-15 foi funcionalizada com diferentes concentrações iniciais de íons férrico(Fe^{3+}) em solução, variando de 1,0 a 5,0 mg/L. A quantidade de ferro incorporada no material foi estimada indiretamente, a partir da diferença entre a concentração inicial de ferro na solução e a concentração remanescente após o processo de funcionalização. Considerou-se que o ferro não quantificado em solução foi imobilizado na estrutura da sílica, dado que as análises das soluções de lavagem subsequentes não detectaram quantidades significativas de ferro, indicando que o processo de lavagem foi eficaz em remover espécies não adsorvidas.

Com o aumento da concentração inicial de Fe(III) até 3,0 mg/L, observou-se um crescimento progressivo na quantidade de ferro incorporado ao material. Acima desta concentração, a quantidade de ferro adsorvido tendeu a estabilizar, sugerindo a aproximação a uma condição de saturação dos sítios ativos da superfície da SBA-15. No entanto, é importante ressaltar que esta conclusão baseia-se em uma estimativa indireta, e que a ausência de ferro nas lavagens confere suporte, como observado na figura 25.



(a)



(b)

Figura 25 - (a) Teor de ferro esperado na SBA-15. (b) teor de ferro esperado nas amostras SBA-15, onde há um equilíbrio desse teor estimado em 2 mg/L.

A capacidade de adsorção de Fe(III) pela SBA-15 atingiu um platô a partir de 3,0 mg/L. Sabe-se que uma elevada quantidade de adsorvato pode levar ao entupimento dos poros, comprometendo sua área superficial e volume de poros.

É importante ressaltar que, após o processo de funcionalização, a sílica modificada foi submetida a etapas de lavagem rigorosa para remover quaisquer espécies de ferro não ligadas à matriz. A ausência de ferro detectável nas soluções de lavagem confirma que o Fe(III) não está apenas fisicamente adsorvido, mas quimicamente ligado à superfície da SBA-15. Esse tipo de

ligação ocorre preferencialmente entre os íons Fe^{3+} e os grupos silanois ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) da estrutura mesoporosa, resultando em estruturas do tipo $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$. Essa ancoragem química é fundamental para garantir a estabilidade do material funcionalizado e assegurar que os sítios ativos estejam disponíveis de maneira controlada para a adsorção de íons fosfato.

5.3.1 CURVA DE SATURAÇÃO

Um estudo cinético foi conduzido para determinar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio adsorptivo. Os resultados para soluções contendo 3,0 mg/L de íons férrico após a reação com a sílica, indicaram que a adsorção nos sítios ativos foi rápida, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 30 minutos. Após este tempo, a quantidade de ferro adsorvida permaneceu praticamente constante, indicando a saturação dos sítios, como pode-se observar na Figura 26 abaixo.

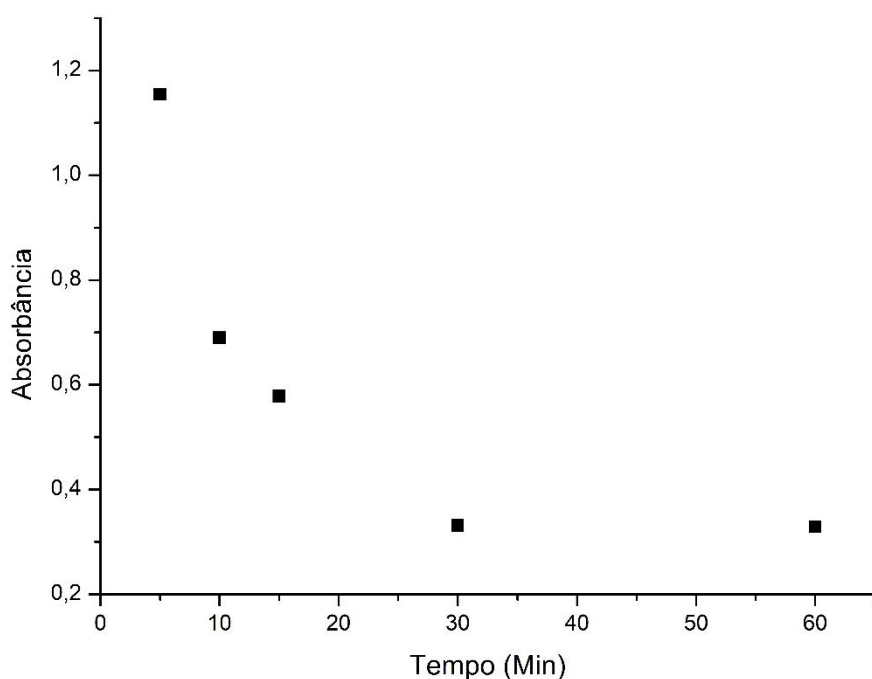


Figura 26 - Curva de saturação de íons ferro III em função do tempo.

5.3.2 CONCENTRAÇÃO IDEAL DE FE(III)

Dentre as diferentes concentrações de Fe(III) utilizadas para a funcionalização da sílica SBA-15 (1,0 a 5,0 mg/L), o material modificado com 3,0 mg/L de Fe(III) foi selecionado para as etapas posteriores, pois apresentou a melhor desemenho na adsorção de fosfato.

Para essa avaliação, amostras de SBA-15 modificadas com diferentes concentrações de ferro foram adicionadas a soluções contendo 1,0 mg/L de íons fosfato. Após um tempo de interação de aproximadamente 5 minutos, a concentração de fosfato remanescente na solução foi monitorada por espectrofotometria. Observou-se um decréscimo mais acentuado na absorbância da solução no caso da sílica modificada com 3,0 mg/L de ferro, indicando que este material adsorveu uma quantidade significativamente maior de fosfato em comparação às demais concentrações testadas. Este comportamento sugere que a carga de ferro incorporada nessa condição proporcionou uma maior disponibilidade de sítios ativos para a adsorção de fosfato, como indica a Figura 27 abaixo.

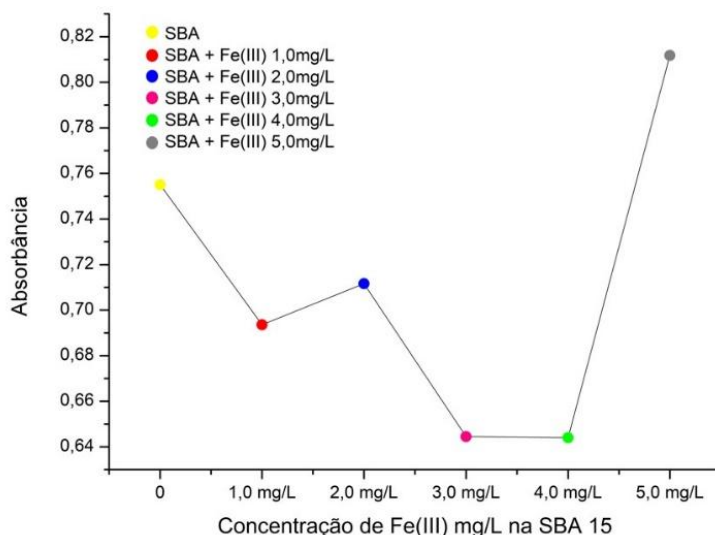
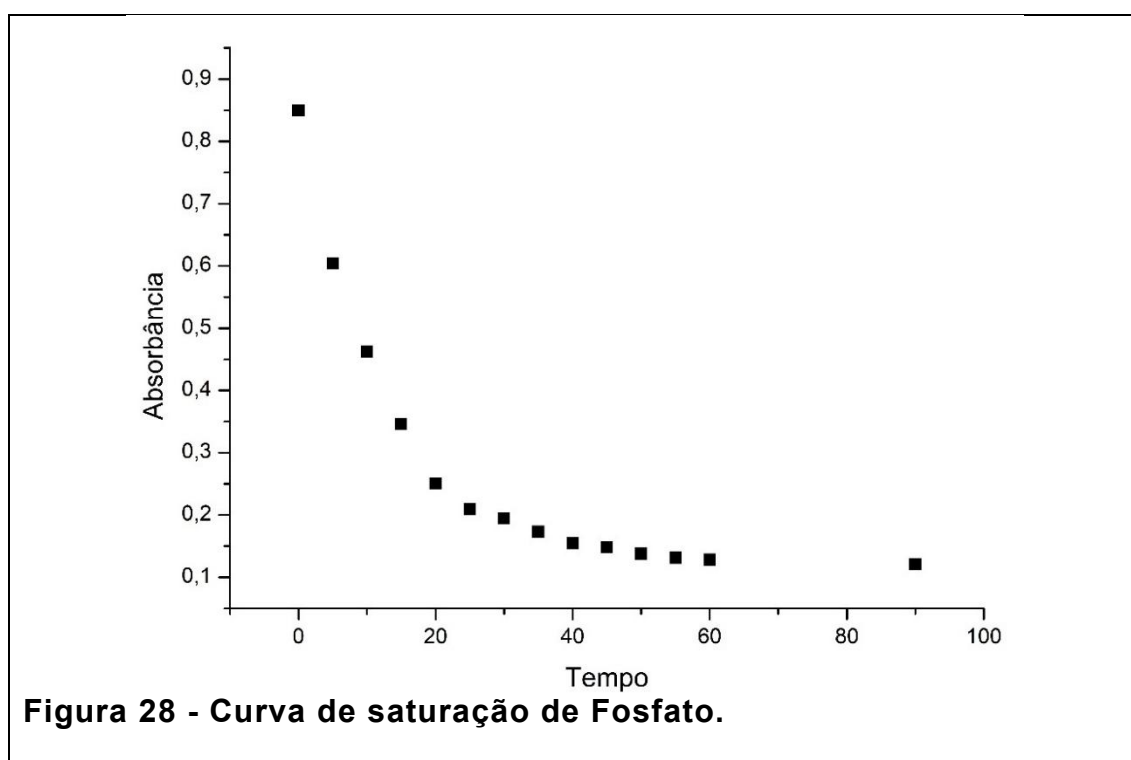


Figura 27 - SBA-15 com diferentes concentrações de ferro modificaas, para adsorção de fosfato.

Essa concentração otimizada foi selecionada para os experimentos subsequentes, visando maximizar a eficiência de remoção deste contaminante.

5.3.1 CURVA DE SATURAÇÃO DO ÍON FOSFATO

Um estudo cinético foi realizado para determinar o tempo de contato ideal para a adsorção máxima de íons fosfato. Os resultados indicaram que o equilíbrio adsorptivo foi alcançado após aproximadamente 55 minutos, como mostrando na Figura 28 a seguir.



Sendo assim, entende-se que este é o tempo necessário para que a maior quantidade de fosfato seja retida na superfície da sílica modificada com Fe(III).

5.3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS FOSFATO

A análise dos dados cinéticos, avaliada através do coeficiente de determinação (R^2), não indicou ajuste aos modelos de intrapartícula e pseudo-segunda ordem. A cinética de adsorção pode ser descrita por modelos matemáticos que ajudam a compreender os mecanismos que regem a interação

entre o adsorvato e o adsorvente. Para este estudo, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de difusão intrapartícula de Weber–Morris (Balouch et al., 2013) e de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay (Ho; Mckay, 1999), ambos amplamente utilizados para interpretação de processos de adsorção em materiais porosos.

O modelo de difusão intrapartícula considera que a taxa de adsorção pode ser limitada pela difusão do adsorvato para dentro dos poros do material. Já o modelo de pseudo-segunda ordem assume que o processo é controlado pela interação química entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente, envolvendo a formação de ligações químicas ou trocas de elétrons (quimissorção).

Esses dois modelos foram aplicados porque permitem diferenciar entre processos limitados por difusão e aqueles dominados por interações químicas, aspectos fundamentais para entender a interação do íon fosfato com a superfície modificada da sílica SBA-15 funcionalizada com Fe(III).

Os ajustes foram avaliados com base nos coeficientes de determinação (R^2) obtidos. Os dados experimentais não apresentaram bom ajuste nem para o modelo de intrapartícula nem para o modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que a cinética de adsorção de fosfato sobre a SBA-15 modificada não é governada exclusivamente por difusão interna nem por processos simples de quimissorção.

O comportamento observado sugere que o mecanismo de adsorção é mais complexo, possivelmente envolvendo uma combinação de etapas superficiais rápidas seguidas por limitações difusivas em uma estrutura heterogênea de sítios de adsorção. Esse resultado é consistente com o ambiente químico da sílica modificada, onde a superfície apresenta sítios ativos de diferentes energias de adsorção devido à distribuição heterogênea do Fe(III) incorporado.

Esses resultados sugerem que os processos de difusão intraparticular e reações de superfície de pseudo-segunda não são os mecanismos limitantes da adsorção nas condições experimentais estudadas como observadas na Figura 29 abaixo.

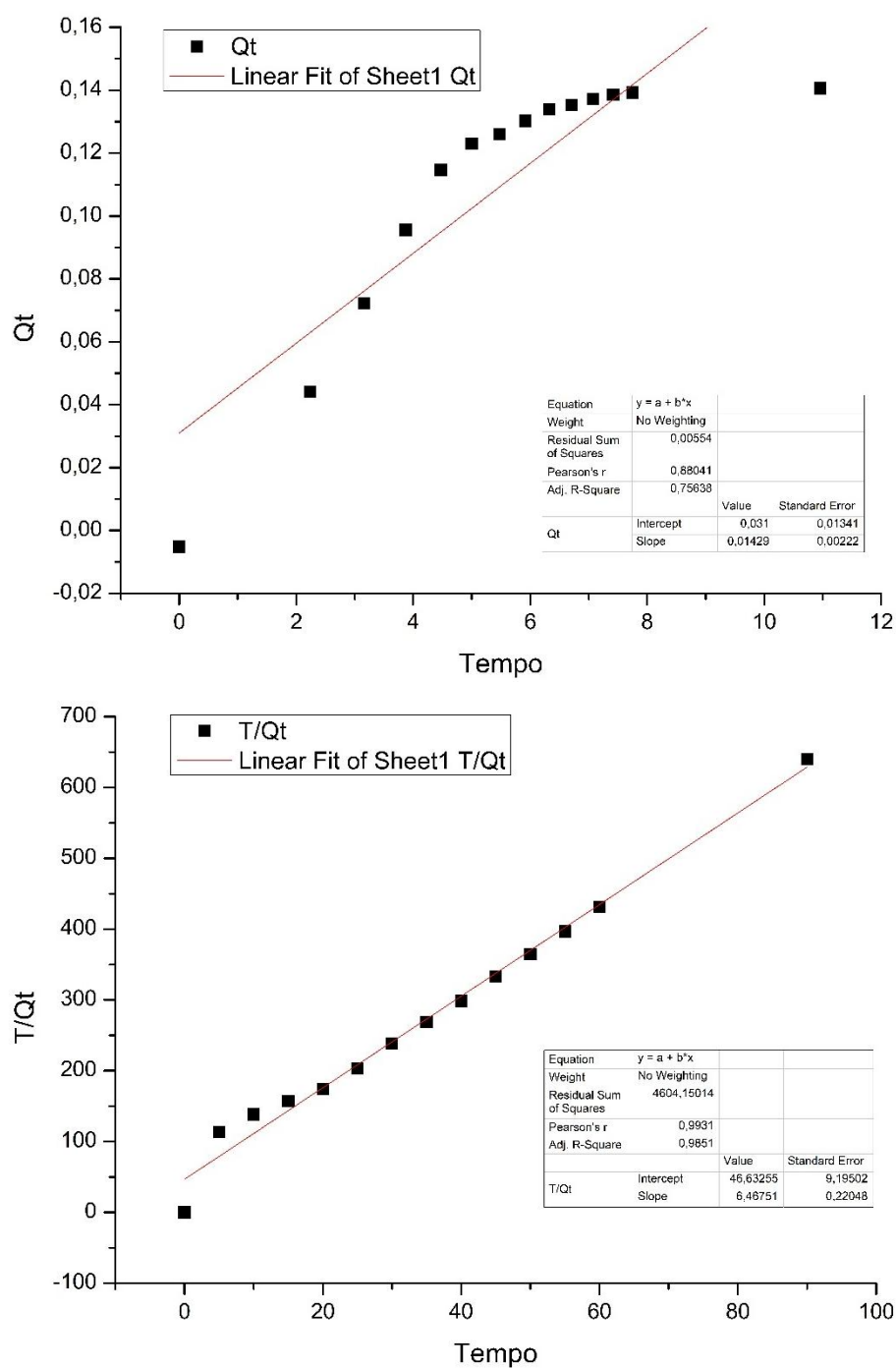
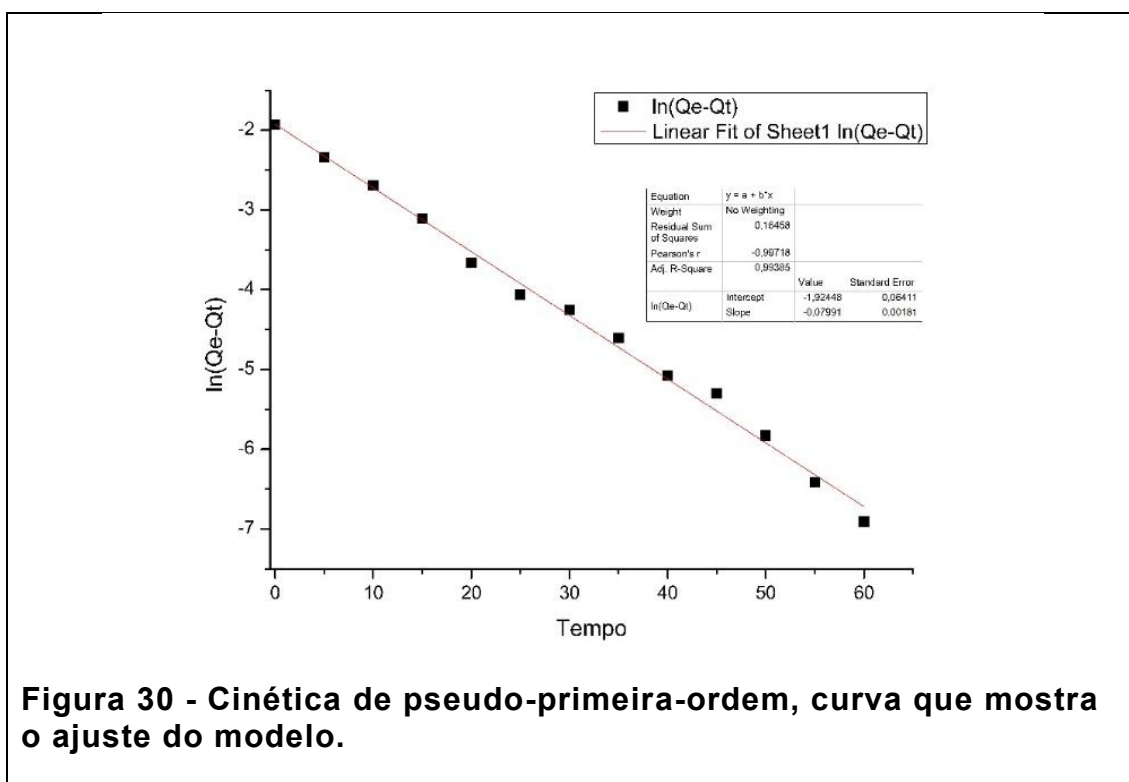


Figura 29 - Modelos cinéticos de Intrapartícula (QT); Pseudo-segunda ordem (T/QT).

Contudo a cinética de adsorção de fosfato foi descrita com precisão pelo modelo de pseudo-primeira (Ho, 2004) ordem como ilustrado na Figura 30. Essa equação cinética sugere que a taxa de ocupação dos sítios ativos do adsorvente é diretamente proporcional à concentração instantânea de fosfato na solução. A

boa adequação dos dados experimentais a este modelo indica que a etapa limitante do processo é a transferência de massa do fosfato da fase líquida para a interface sólido-líquido. O bom ajuste dos dados a esse modelo sugere que a adsorção de fosfato é controlada predominantemente por fenômenos de difusão externa (transporte da solução para a superfície do adsorvente) e que a interação inicial entre o fosfato e os sítios ativos ocorre de maneira relativamente rápida. (Moussout et al., 2018). Esse comportamento é típico de processos de fisorção, onde as interações são essencialmente eletrostáticas e não envolvem formação de ligações químicas fortes.



5.3.3 ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE FOSFATO ADSORVIDA

A partir da curva de calibração obtida, cuja equação é $y = 0,6668C + 0,109$, onde “y” representa a absorbância e C a concentração de fosfato em mg/L, foi possível estimar a concentração de fosfato adsorvido na SBA modificada com ferro III. Considerando que a absorbância da solução após o contato com o adsorvente no período de 60 min, foi de 0,26251, e que a concentração inicial foi de um padrão de 1 mg/L, a concentração de fosfato

residual na solução foi de aproximadamente 0,24 mg/L como pode ser observado na equação a seguir.

Tabela 2 - Equação do valor estimado da concentração de fosfato na solução após a adsorção em SBA-15 modificada com Fe(III).

$$\begin{aligned} y &= 0,6668x + 0,109 \\ x &= (0,26251 - 0,109)/0,6668 \\ x &= 0,23219 \end{aligned}$$

A concentração encontrada em solução foi de 0,23 mg/L de íons fosfato, portanto o que ficou no material é a diferença entre a concentração inicial de 1 mg/L e a concentração residual, o que indica uma quantidade de íons correspondente a 0,77 mg/L da solução adsorvida na SBA-15. O cálculo da razão dessa diferença pela quantidade de material utilizado (0,050 g) nos fornece o valor adsorvido de 15,39 mg/g da SBA-15 modificada com Fe(III), como pode ser observado na equação x.

Tabela 3 - valor estimado de fosfato adsorvido na SBA modificada com Fe(III).

$$\frac{\left(1 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - \frac{0,230219 \text{ mg}}{\text{L}}\right) \cdot L}{0,050 \text{ gramas}} = 15,39 \text{ mg/g}$$

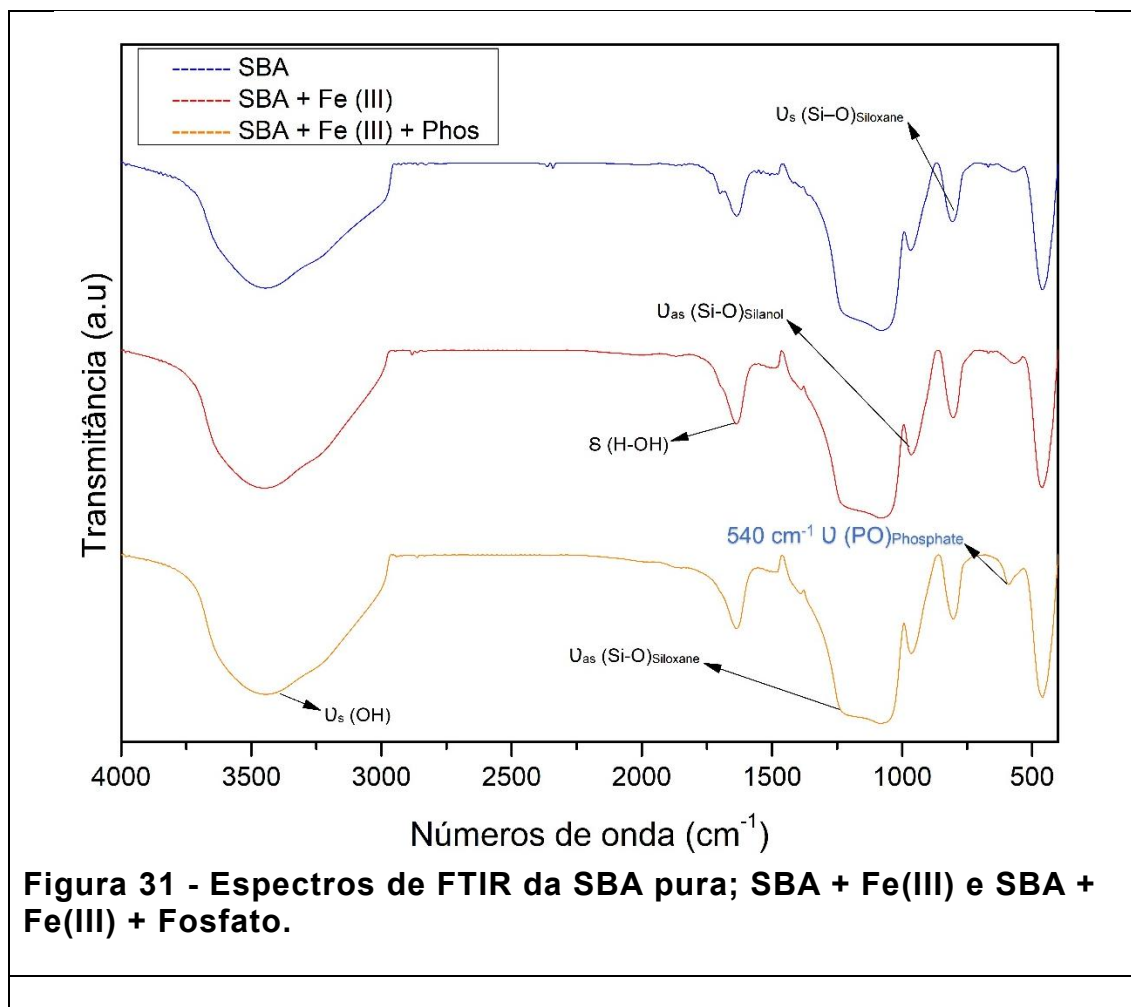
5.4 Caracterização do material modificado:

As amostras de sílica utilizadas neste trabalho foram caracterizadas por diferentes técnicas analíticas, a fim de avaliar suas propriedades físico-químicas. A presença de grupos funcionais na superfície foi investigada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A estabilidade térmica foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA), enquanto as propriedades estruturais foram analisadas por difração de raios X (DRX). As características texturais, como área superficial e distribuição de poros, foram determinadas por fisissorção de N₂. A morfologia das partículas foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.4.1 FTIR – ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER:

Os espectros de infravermelho dos materiais apresentaram bandas características de compostos à base de sílica (Figura 31). No espectro da SBA-pura, a banda intensa e larga centrada em 3400 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos da ligação O-H, $\nu(\text{O-H})$, dos grupamentos silanóis (Si-OH). A largura da banda indica uma grande extensão de ligações de hidrogênio, o que é característico da natureza hidrofílica da superfície da sílica. A ausência de bandas na região de 3000 a 2800 cm^{-1} , características dos estiramentos C-H de metilas e metilenos do P-123, indica a completa remoção do agente estruturante orgânico. A banda intensa e larga entre 1300 e 1000 cm^{-1} , e a banda de média intensidade em 810 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, às vibrações de estiramento Si-O assimétrico, $\nu_a(\text{Si-O})$, e simétrico, $\nu_s(\text{Si-O})$, dos grupamentos siloxanos (Si-O-Si) da estrutura da sílica. A presença de água é comum na superfície da sílica, mesmo após ativação em altas temperaturas, e pode ser identificada pela banda de deformação da molécula de água, $\nu(\text{H-O-H})$, em 1600 cm^{-1} . (Kokunešoski et al., 2010a) As bandas apresentadas até aqui podem ser observadas também nos espectros da sílica modificada com Fe e da sílica modificada com Fe(III) e fosfato.

A presença de fosfato na amostra é evidenciada pela banda em torno de 537 cm^{-1} , atribuída à deformação da ligação O-P-O. (Yu; Zhan, 2020) Além disso, as bandas em 1076 e 982 cm^{-1} são características das vibrações de estiramento da ligação P=O, porém a sobreposição com as intensas bandas da sílica na região de 1100 - 1000 cm^{-1} não permite a análise precisa dessas bandas. observado na Figura 37. A detecção do Fe(III) por FTIR não é viável nessa região do espectro, pois as vibrações das ligações Fe-O ocorrem em baixas frequências, geralmente abaixo de 600 cm^{-1} , região de baixa sensibilidade instrumental, existe ainda a possibilidade de outras espécies terem sido formadas, impossibilitando a leitura no espectro do infravermelho.



5.4.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS (TGA):

Os termogramas das amostras SBA-15, SBA-Fe(III) e SBA-Fe(III)-Fosfato revelaram um padrão de perda de massa característico (Figura 38). A primeira etapa de perda de massa, ocorrendo até 150 °C, sendo atribuída à dessorção da água e substâncias voláteis fisicamente adsorvidas nas superfícies dos materiais (Rahmat; Sadon; Yusof, 2017). As percentagens de perda de massa nessa etapa foram de 7,53%, 12,25% e 10,0% para as amostras SBA-15, SBA-Fe(III) e SBA-Fe(III)-Fosfato, respectivamente. O aumento da perda de massa nas amostras funcionalizadas pode estar relacionado à maior hidrofilicidade da superfície, promovida pela introdução de espécies polares como Fe(III) e grupos fosfato, que favorecem a retenção de moléculas de água. Além disso, a presença de água de coordenação associada ao ferro ou ao complexo ferro-fosfato, bem

como a eventual presença de resíduos voláteis do processo de modificação, pode ter contribuído para essa elevação no conteúdo volátil.

A partir de 400 °C, observa-se uma segunda etapa de perda de massa nas amostras modificadas com ferro e ferro-fosfato, correspondente à desidroxilação, ou seja, à remoção de grupos hidroxila (OH^-) da superfície do material na forma de água. Essa etapa indica a desidroxilação ocorre quando é dada energia suficiente para as hidroxilas dos silanóis envolvidas em ligações de hidrogênio, e, portanto, próximas entre si, serem eliminadas como água, ou hidroxilas sobre o ferro.

A maior perda de massa na amostra SBA-Fe(III) sugere uma maior quantidade de grupos hidroxila na superfície. A introdução do fosfato parece reduzir ligeiramente a quantidade de água adsorvida, indicando uma possível competição entre os grupos fosfato e a água pela superfície do material como mostrado no termograma abaixo da Figura 32.

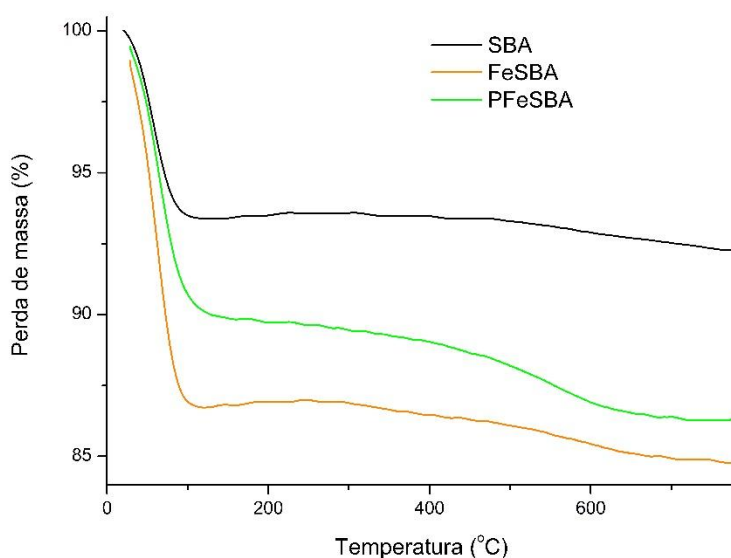


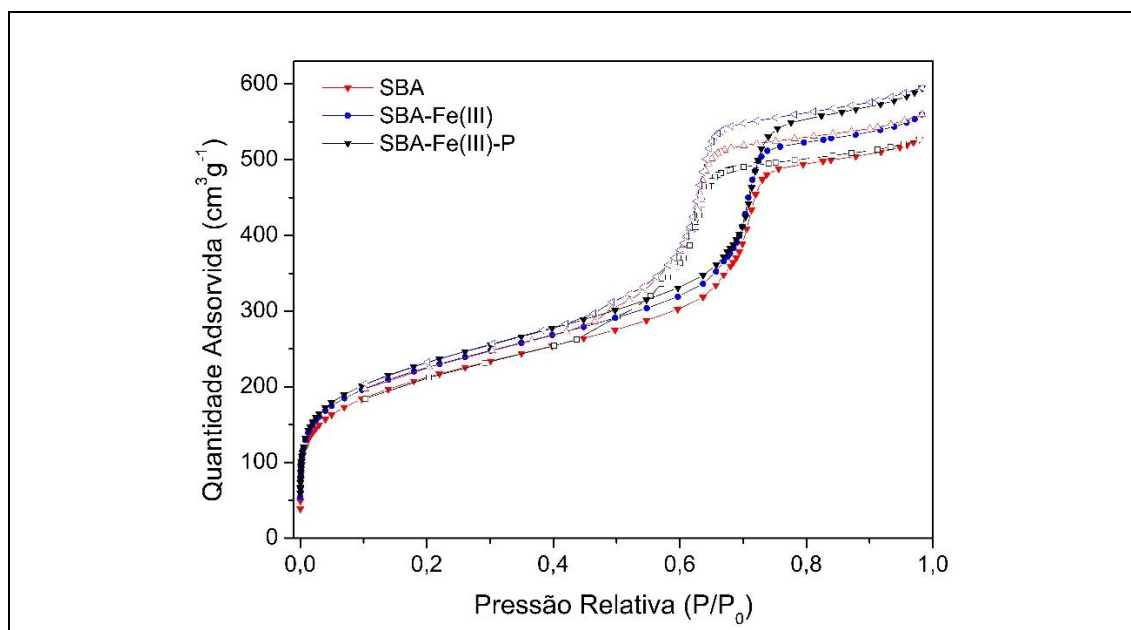
Figura 32 - TGA do material SBA; SBA + Fe(III); SBA + Fe(III) + Fosfato.

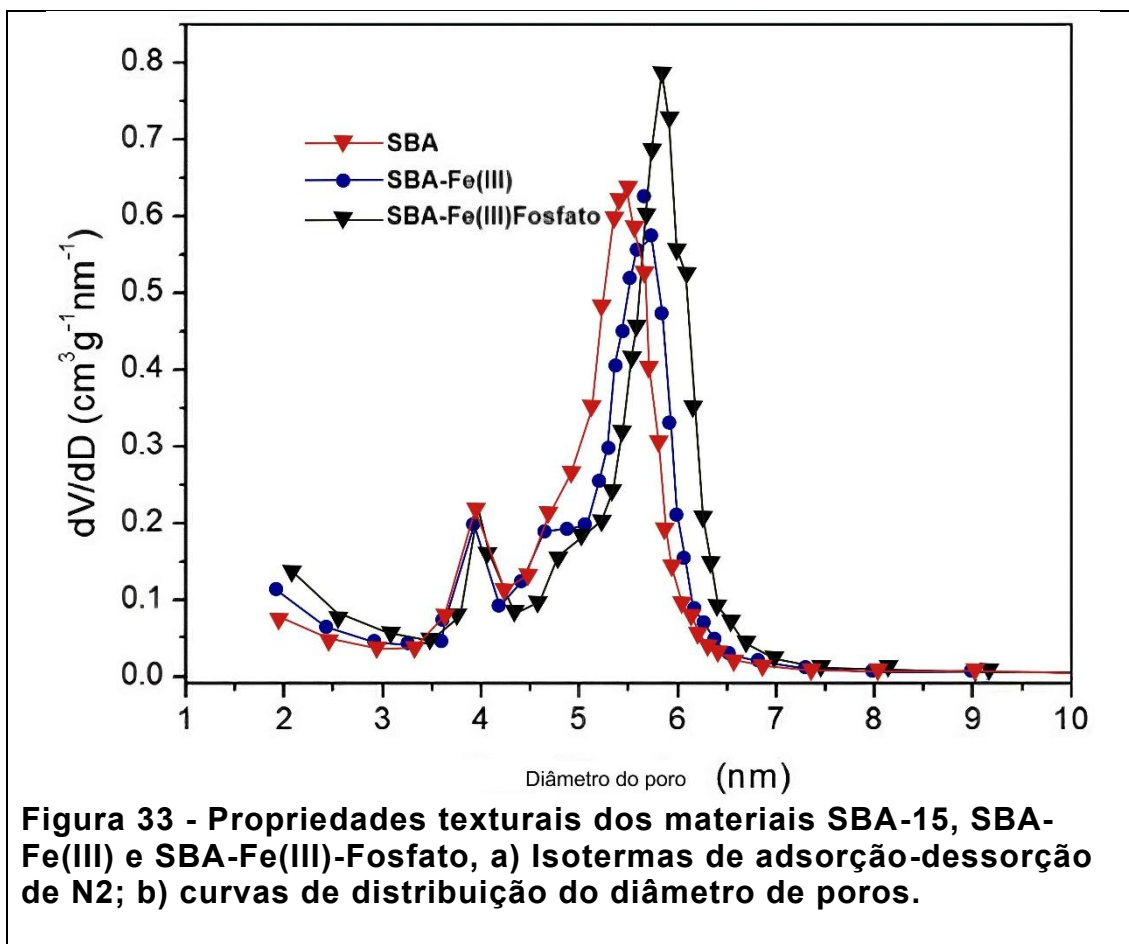
Portanto a amostra de SBA-15 apresentou maior estabilidade térmica, com menor perda de massa nas faixas de temperatura analisadas. A perda de massa foi mais lenta, e a perda total nas faixas de 400 a 800 °C, atribuída à

desidroxilação, foi de aproximadamente 1,75%, 2,90% e 2,10% para as amostras SBA-15, SBA-Fe(III) e SBA-Fe(III)-Fosfato, respectivamente.

5.4.3 PROPRIEDADES TEXTURAIS:

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras SBA-15, SBA-Fe(III) e SBA-Fe(III)-Fosfato apresentaram o perfil típico de materiais mesoporosos, caracterizados pela presença de poros cilíndricos com um certo grau de uniformidade. A figura 33a mostra uma região de pressão relativa próxima a zero, o que indica a presença de microporos, e uma região com histerese em pressão relativa entre 0,5 e 0,8, característica de materiais mesoporosos.(Dongyuan Zhao, 1998) Na região de microporos é possível observar um aumento no tamanho do degrau após a modificação da SBA-15, o que sugere um discreto aumento da área, após a modificação. Os microporos estão localizados principalmente nas paredes dos mesoporos, como resultado da eliminação do agente porogênico durante a calcinação. As isotermas ainda mostram que na região em que se observa a histerese para os mesoporos, as curvas de adsorção e dessorção são relativamente paralelas, indicando a formação de poros com algum grau de desordem. Por outro lado, a inclinação das curvas indica uma distribuição mais larga do diâmetro de poros. Para uma SBA-15 com alto grau de ordenamento, as curvas apresentam-se perfeitamente paralelas e não inclinadas.





A Figura 33 b mostra a distribuição do diâmetro de mesoporos, obtida pelo método *BJH*(Barrett–Joyner–Halenda). Quando o poro é menor ou muito próximo de 4,0 nm há uma diminuição do poro e o N₂ acaba saindo pelos microporos (TSE), sendo este um problema da própria técnica (De Souza et al., 2019). Contudo foi observada uma população com uma grande quantidade de mesoporos com diâmetro médio de 5,4 nm. A região de microporos, cujo diâmetro de poros é menor do que 2 nm, não foi analisada.

A população predominante de mesoporos, com diâmetro em torno de 5,4 nm, revelou um pequeno deslocamento no diâmetro dos poros após a modificação com ferro e ferro-fosfato. O diâmetro médio dos mesoporos aumentou em aproximadamente 0,3 nm e 0,6 nm para as amostras SBA-Fe(III) e SBA-Fe(III)-Fosfato, respectivamente. Esse aumento pode ser explicado pela deposição de espécies de ferro e fosfato nas paredes dos poros, fazendo com que o gás tenha de passar por eles antes de acessar os poros do material. Nessa população, também é possível observar uma pequena assimetria nas curvas na

região de menores diâmetros de poros, formando ombros no lado esquerdo das curvas. A SBA-15 pura também apresenta a assimetria mencionada, o que indica uma polidispersão do diâmetro de poros, como sugerido pela inclinação das curvas de adsorção-dessorção na região de histerese em todas as amostras.

A modificação com ferro não alterou significativamente o diâmetro médio dos poros. Esse resultado sugere que as partículas de ferro foram incorporadas de forma homogênea na superfície interna dos poros, sem causar colapso da estrutura mesoporosa. A introdução de fosfato não provocou alterações significativas na estrutura porosa em relação à amostra modificada com ferro.

A área superficial específica e o volume de poros total foram determinados pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), e estão apresentados na Tabela abaixo.

Tabela 4 - Propriedades texturais da SBA e da SBA modificadas.

Amostra	Área de Superfície (m ² /g)	Volume dos poros (cm ³ /g)
SBA	675 ± 10	0,851 ± 0,003
SBA + Fe(III)	735 ± 10	0,810 ± 0,003
SBA + Fe(III) + Fosfato	743 ± 10	0,836 ± 0,003

Observou-se um aumento na área superficial específica após a modificação com Fe(III), o que pode ser atribuído à maior rugosidade da superfície causada pela deposição de partículas de Fe(III). No entanto, o volume de poros se apresentou praticamente o mesmo. A análise da distribuição de tamanho de mesoporos mostrou que a modificação com ferro e fosfato não teve um impacto significativo em seus diâmetros.

5.4.4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS:

A estrutura ordenada da sílica mesoporosa SBA-15 pode ser avaliada por difração de raios X em uma região de ângulos baixos. Os difratogramas característicos de uma SBA-15 bem estruturada exibem picos definidos de difração, geralmente localizados nas regiões de 2θ entre $0,5^\circ$ e 2° , atribuídos aos planos cristalográficos (100), (110) e (200) de uma rede hexagonal ordenada do tipo $p6mm$. O pico mais intenso, correspondente ao plano (100), está normalmente centrado por volta de $0,9^\circ$, enquanto os picos de menor intensidade, referentes aos planos (110) e (200), aparecem em torno de $1,5^\circ$ e $1,7^\circ$, respectivamente como indicado na Figura 34 abaixo:(Dongyuan Zhao, 1998).

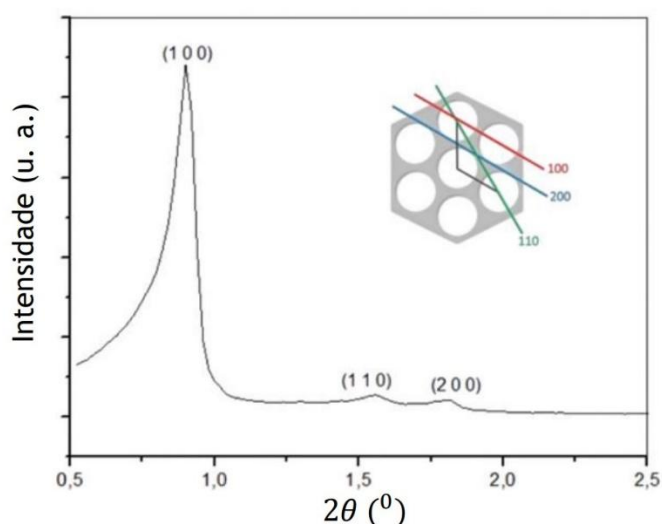
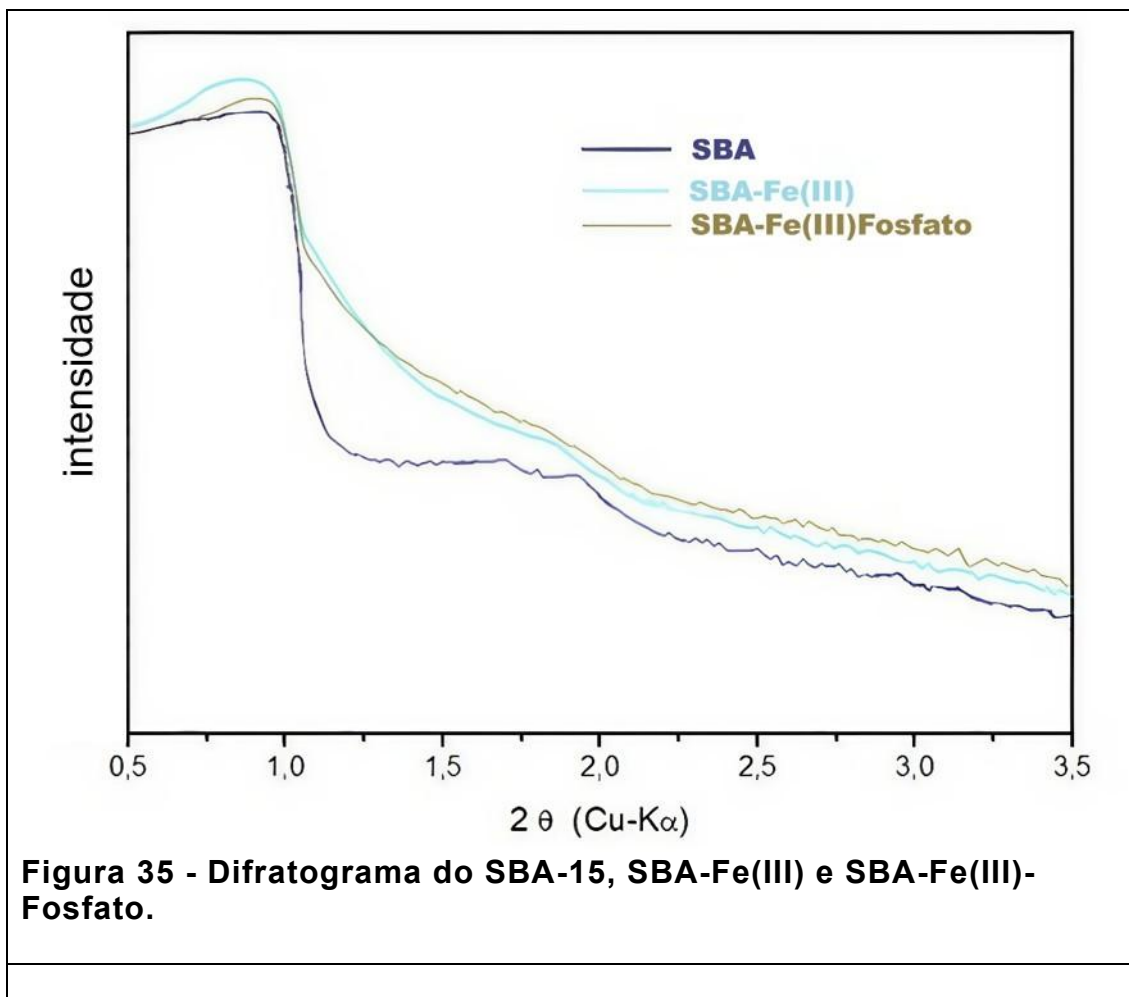


Figura 34 - Planos cristalográficos SBA-15 (Dongyuan Zhao, 1998)

A presença desses picos indica a existência de um arranjo altamente ordenado de poros hexagonais em longo alcance. A diminuição da intensidade ou o alargamento desses picos após modificações químicas, como a introdução de espécies metálicas ou fosfato, pode sugerir uma leve perda de ordenamento estrutural, embora a estrutura mesoporosa seja geralmente preservada.

Os difratogramas de raios X das amostras SBA-15, SBA-Fe(III) e SBA-Fe(III)-Fosfato revelaram um padrão de difração não característico de materiais mesoporosos com ordenamento perfeito, observa-se nos difratogramas, a presença de três picos em $2\theta = 0,8^\circ$, $1,6^\circ$ e $1,8^\circ$, estes são similares ao da sílica

SBA 15, portanto o material sintetizado não apresenta uma estrutura tão ordenada de poros como deveria não correspondentes aos planos cristalográficos (100), (110) e (200) de uma estrutura hexagonal $P6mm$. (Dongyuan Zhao, 1998; Kokunešoski et al., 2010b) No entanto, a intensidade relativa e a resolução desses picos indicam uma menor ordem na estrutura porosa em comparação com uma SBA-15 padrão, como observamos na Figura 35 abaixo.



A análise da distribuição de tamanho de poros por BJH confirmou a presença de mesoporos com diâmetro em torno de 6 nm, porém com uma distribuição mais ampla em relação à SBA-15 padrão. Essa maior dispersão nos diâmetros dos poros pode ser atribuída a defeitos na estrutura porosa, como a presença de poros irregulares que podem ter se formado durante a síntese.

A ordem observada nos difratogramas, juntamente com a maior dispersão nos diâmetros dos poros, indicam que a modificação com ferro e fosfato

introduziu defeitos na estrutura porosa da SBA-15, embora a estrutura mesoporosa tenha sido mantida.

5.4.5 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS:

As propriedades morfológicas foram observadas a partir da análise de MEV. Na Figura 42, estão apresentadas as micrografias das amostras de SBA pura e modificadas. As micrografias da amostra de SBA-15 pura revelaram aglomerados de partículas oblongas ou alongadas como bastões, além de apresentarem tamanhos variados como indica a literatura. (Bouazizi et al., 2015) A ausência de fusão entre as partículas indica a preservação da estrutura porosa (Figura 36).

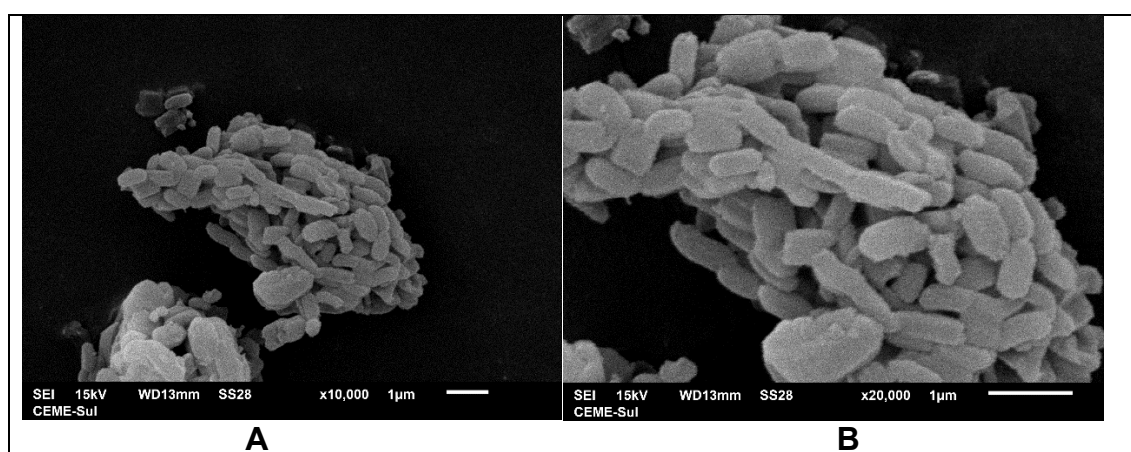


Figura 36 - a) SBA-15 pura, $\times 10000$ b) Micrografia das amostras de SBA-15 pura, $\times 20000$.

Nas micrografias da amostra SBA-Fe(III), observa-se a agregação das partículas, formando estruturas maiores e fundidas. As estruturas são menos definidas, apresentando distorções da morfologia original e possível quebra das partículas aglutinadas. A presença de ferro pode ter promovido a formação de espécies de ferro-silicato, atuando como um agente aglutinante e alterando a morfologia original da SBA-15 como mostrado na Figura 37.

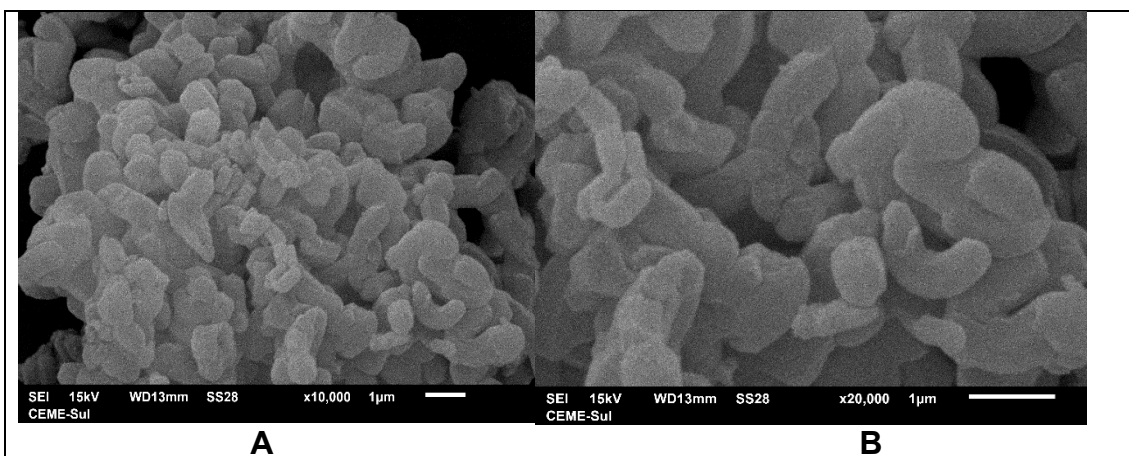


Figura 37 - a) SBAFe(III), $\times 10000$ b) Micrografia das amostras de SBA-Fe(III), $\times 20000$.

Contudo, a amostra SBA-Fe(III)-Fosfato apresentou partículas menores e mais aglomeradas, como nota-se na Figura 38 a seguir.

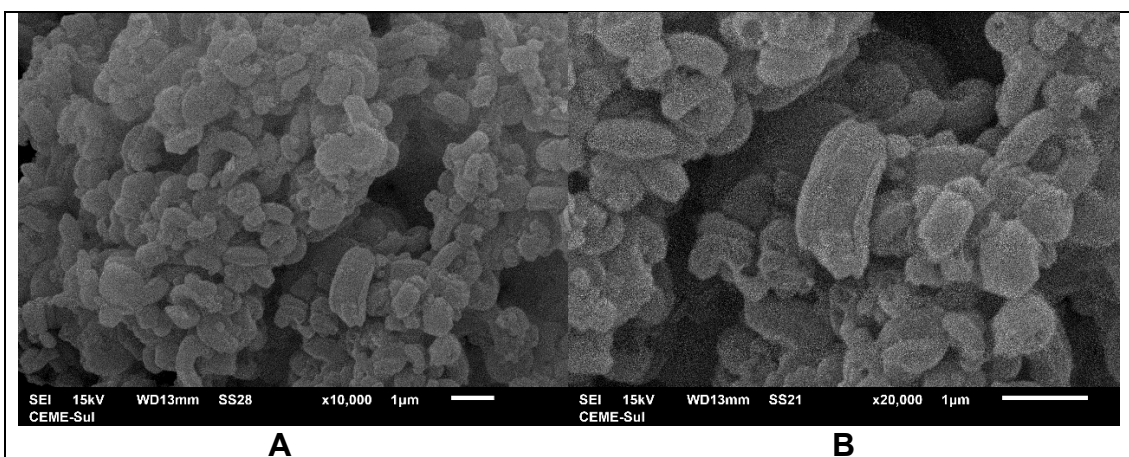


Figura 38 - a) SBA-Fe(III)-Fosfato, $\times 10000$ b) Micrografia das amostras de SBAFe(III)-Fosfato, $\times 20000$.

Sendo assim sugere-se que a adição de fosfato pode ter induzido a formação de precipitados de fosfato de ferro, indicando esse maior número de particulados. O fosfato tem afinidade para formar ligações com o Fe(III) na forma de complexo ou precipitado, do que o Ferro-silicato fazendo com que haja uma “quebra” da estrutura ferro-sílica, que por sua vez podem ter se fragmentado em partículas menores e promovido a formação de novas partículas.

Tabela 5 - Análise comparativa das capacidades de adsorção de alguns adsorventes de fosfato em água, encontrados na literatura (2012-2021).

Adsorventes	Elemento	Capacidade de remoção de fosfato em água (mg/g^{-1})	Tempo	Referência
Zr-MCM 41	Zr	2,79	4h	(Jutidamrongphan et al., 2012)
PANI/TiO ₂	Ti	4,99	1h	(Wang et al., 2017)
ACF-ZrFe	Fe, Zr	21,92	20h	(Xiong et al., 2017)
CE-Ti-3	Ti	7,94	8h	(Zong et al., 2021)
ZrO ₂ @Fe ₃ O ₄	Zr, Fe	4,0	3 h	(Fang; Wu; Lo, 2017)
SBA-15+Fe(III)	Si, Fe	15,00	1 h	Presente estudo
FMO	Fe, Mn	10,75	5h	(Du et al., 2017)
LA-AC	La	9,0	75 h	(Nazarian; Desch; Thiel, 2021)
Fe ₃ O ₄ @ZnO	Fe, Zn	60,0	1 h	(Li et al., 2018)
Mg ₂ Fe ₁ -Cl	Fe, Mg	21,05	2 h	(Zhang et al., 2019)
resíduos de café moído biochar	-	63,5	24h	(Shin; Tiwari; Kim, 2020)
MZ	Mg, Zr	32,5	16h	(Lin et al., 2019)
Zr/PVA-modificado	Zr	71,5	48h	(Zhao; Chen, 2016)
PVDF membrana				
Bi-MOF (La-CAU-17)	Bi, La	138,6	7 h	(Lu et al., 2021)
nano-CaO ₂ /BC	Ca	49,3	20min	(Li et al., 2020)
0.2La-UiO-66	La, Zr	326,8	3h	(Min et al., 2019)

A adsorção de fosfato por materiais inorgânicos e híbridos tem sido amplamente investigada em função da necessidade de remover este íon de águas residuais e de ambientes de cultivo, prevenindo a eutrofização e melhorando a nutrição em lavouras. No presente estudo, compara-se o

desempenho de um adsorvente à base de sílica mesoporosa, modificada com Fe(III), com outros adsorventes de literatura indicados na tabela 6, em termos de capacidade de adsorção, tempo de equilíbrio e constituição química.

A sílica mesoporosa modificada com Fe(III), utilizada neste trabalho apresentou uma capacidade de adsorção de 15 mg/g em um período de 1 hora, o que corresponde a uma taxa de adsorção moderada quando comparada com outros adsorventes, embora com capacidade de adsorção inferior à observada em adsorventes com metais de transição e terras raras, como o material de 0.2La-UiO-66(Min et al., 2019), que alcança uma capacidade de 348,43 mg/g em 3 horas. O material sintetizado destaca-se pelo rápido tempo de equilíbrio, sendo capaz de atingir sua capacidade máxima em apenas uma hora, comparável ao nano-CaO₂/BC(Li et al., 2020), que adsorveu 213,22 mg/g em 20 minutos, contudo a SBA+Fe(III) indicou possuir um perfil químico mais simples de ser utilizado.

Outro ponto de destaque é a estabilidade térmica e mecânica da sílica mesoporosa, característica que a diferencia dos materiais baseados em membranas, como a Zr/PVA-modified PVDF(Zhao; Chen, 2016), que, apesar da capacidade elevada de adsorção de 73,99 mg/g, requer um tempo de 48 horas para atingir o equilíbrio e pode apresentar limitações em ambientes de pH extremo.

Os materiais como MZ (Mg, Zr)(Lin et al., 2019) e ACF-ZrFe(Xiong et al., 2017) mostram elevada capacidade de adsorção em períodos mais longos (87,2 mg/g em 16 horas e 26,3 mg/g em 20 horas, respectivamente), sugerindo que a presença de metais como Zr e Mg promove uma interação mais intensa com o fosfato a longos períodos. No entanto, o método de modificação de metais nas matrizes adsorptivas como MZ e o ACF podem implicar em custos mais elevados e processos de síntese mais complexos, enquanto a sílica mesoporosa apresenta uma estrutura porosa organizada que facilita a adsorção rápida de íons fosfato.

A sílica mesoporosa modificada com Fe(III) demonstra um perfil de adsorção competitivo para aplicações que demandam tempos de resposta rápidos e estrutura química simples, podendo ser um material promissor em

sistemas de adsorção que prezam por eficiência, custo e simplicidade de regeneração, destacando-se não apenas pelo rápido tempo de adsorção, mas também pelo potencial para dessorção e possibilidade de reuso, o que a torna uma alternativa promissora em processos cíclicos.

5.5 Contribuições aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)

Os resultados obtidos neste estudo indicam que o uso da SBA-15 modificada com Fe(III) para a remoção de fosfato em águas residuárias pode contribuir diretamente com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente o ODS 6 (Água potável e saneamento), ao melhorar a qualidade da água e reduzir a poluição por nutrientes.

A viabilidade de regeneração do material e seu potencial uso em sistemas de tratamento sustentáveis também se alinham ao ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura) e ao ODS 12 (Consumo e produção responsáveis), promovendo soluções ambientalmente corretas e eficientes.

Adicionalmente, a mitigação da eutrofização de corpos hídricos impacta positivamente o ODS 14 (Vida na água), ao proteger habitats aquáticos, e o ODS 13 (Ação contra a mudança global do clima), ao reduzir impactos ambientais associados ao manejo inadequado de resíduos.

5.6 Sugestões para Trabalhos Futuros: Perspectivas e Aplicações

Estudo das espécies formadas na superfície:

A compreensão das espécies químicas formadas na superfície da sílica após sua modificação com Fe(III) e subsequente adsorção de fosfato é fundamental para elucidar os mecanismos de interação entre o adsorvente e o adsorvato. Esse entendimento permite otimizar a eficiência do material, prever seu comportamento em sistemas reais e oferecer suporte para ajustes em futuras modificações estruturais e funcionais do adsorvente.

Para essa investigação, técnicas analíticas específicas podem ser empregadas. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é particularmente útil por permitir a identificação dos elementos presentes na

superfície e seus estados de oxidação.(Krishna; Philip, 2022) Por meio dela, é possível confirmar a presença de fósforo, verificar se o ferro permanece como Fe(III) e inferir a possível formação de complexos entre ferro e fosfato na superfície da sílica.

A espectroscopia Mössbauer é outra ferramenta valiosa, especialmente para a análise do ferro. Essa técnica fornece informações sobre os diferentes estados de oxidação (Fe^{2+} e Fe^{3+}), ambiente de coordenação e interações químicas locais, ajudando a identificar se o ferro está disperso na matriz ou envolvido em estruturas mais organizadas.(Bianchi et al., 2021)

Estudo da reutilização do material:

Uma direção promissora para futuras pesquisas consiste em aprofundar os estudos sobre a dessorção do fosfato adsorvido no material SBA.(Sánchez Faba et al., 2020) A otimização de condições de dessorção, como pH, força iônica e temperatura, pode permitir a recuperação eficiente do fosfato, tornando o processo mais sustentável e economicamente viável. A reutilização do material após a dessorção, avaliando sua capacidade de adsorção em ciclos subsequentes, é fundamental para avaliar sua durabilidade e potencial aplicação em processos de remediação contínuos.

Aplicações em Agricultura:

Considerando o enriquecimento do material SBA com ferro e fosfato após a adsorção, abre-se um leque de possibilidades para sua aplicação em agricultura. (Li et al., 2025)A utilização do material em solos com deficiência desses nutrientes, especialmente em culturas como feijão e soja, que apresentam alta demanda por fósforo e ferro, pode ser uma estratégia inovadora para melhorar a fertilidade do solo e a produtividade agrícola. Estudos detalhados sobre a biodisponibilidade dos nutrientes adsorvidos para as plantas, bem como a avaliação dos possíveis impactos ambientais, são essenciais para validar essa aplicação.

A hipótese de que as raízes das plantas possam capturar os íons adsorvidos no material SBA merece ser investigada em profundidade. Experimentos de cultivo em diferentes tipos de solo, utilizando o material SBA

como fonte de nutrientes, podem fornecer evidências sobre a eficácia dessa abordagem. A avaliação da morfologia radicular, do desenvolvimento das plantas e da composição nutricional dos tecidos vegetais são parâmetros importantes para avaliar a biodisponibilidade dos nutrientes adsorvidos.

6 CONCLUSÃO

A caracterização da SBA-15 sintetizada indicou a formação de uma estrutura mesoporosa, embora com um grau de ordenamento de longo alcance inferior ao esperado para materiais desta classe. A análise por fisissorção de N_2 e microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmou a presença de mesoporos, e a morfologia do material corroborando a atribuição do material como “tipo SBA-15”.

A modificação com íons Fe^{3+} , avaliada por espectroscopia UV-Vis, foi bem-sucedida. A amostra modificada com 3,0 mg de ferro apresentou o melhor desempenho em termos de capacidade de adsorção de fosfato.

Os resultados indicam que a modificação de Fe(III) na SBA ocorreu de forma homogênea, preservando a estrutura mesoporosa. Observou-se um aumento na área superficial de 675 para 735 m^2/g e posteriormente para 743 m^2/g após a introdução de fosfato, enquanto o volume de poros permaneceu praticamente constante (entre 0,810 e 0,836 cm^3/g). O diâmetro médio dos mesoporos aumentou discretamente, de 5,4 nm na SBA-15 para 5,7 nm na SBA-Fe(III)-Fosfato. A modificação não afetou significativamente a distribuição dos mesoporos, indicando boa estabilidade estrutural do material.

A adsorção de fosfato pelas amostras modificadas com ferro foi confirmada pela espectroscopia UV-Vis. Os resultados indicam que a presença de ferro na estrutura da SBA-15 promoveu a adsorção de fosfato com resultado moderado, tornando este material um potencial adsorvente para a remoção de fosfato de efluentes aquosos.

7 REFERÊNCIAS

BABÁ BARROSO, Cinthya *et al.* **Solubilização do fosfato de ferro em meio de cultura** *Pesq. agropec. bras.* São Paulo.

BALOUCH, Aamna *et al.* Sorption Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Modeling of Defluoridation of Ground Water Using Natural Adsorbents. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 04, n. 05, p. 221–228, 2013.

BARCZAK, Mariusz; MCDONAGH, Colette; WENCEL, Dorota. **Micro- and nanostructured sol-gel-based materials for optical chemical sensing (2005–2015)**. *Microchimica Acta* Springer-Verlag Wien, , 1 jul. 2016.

BENÍCIO, Luiz Paulo. OVERVIEW OF THE USE OF PHOSPHATE FERTILIZERS IN BRAZIL, A REVIEW. **Agri-Environmental Sciences**, 2022.

BENVENUTTI, Edilson V *et al.* **MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL** *Quim. Nova*. Porto Alegre: [S.n.]. Disponível em: <Quim. Nova, Vol. 32, No. 7, 1926-1933, 2009>.

BIANCHI, Claudia L. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: Mössbauer spectroscopy. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 10, p. 2105–2114, 1 out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.24216>.

BOUAZIZI, N. *et al.* Properties of SBA-15 modified by iron nanoparticles as potential hydrogen adsorbents and sensors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 77, p. 172–177, 2015.

CECILIA, J. A. *et al.* Functionalization of hollow silica microspheres by impregnation or grafted of amine groups for the CO₂ capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 52, p. 344–356, 1 set. 2016.

CEZAR AUGUSTO DIDÓ. **Sílica Mesoporosa Modificada com Silsesquioxano Iônico como Suporte para Au (III) e AuNP**. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/180645>>. Acesso em: 12 maio. 2025.

CHAUDHARY, Vasu; SHARMA, Sweta. An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions. **Journal of Porous Materials**, v. 24, n. 3, p. 741–749, 1 jun. 2017.

CHENG, Zhimin *et al.* Evolution mechanism of surface hydroxyl groups of silica during heat treatment. **Applied Surface Science**, v. 513, 30 maio 2020.

CONAMA RESOLUÇÃO 359/05. **Relatório final Grupo de Monitoramento de Fósforo**.

DALTIN. DECIO. **Tensoativos química, propriedades e aplicações 1ª edição**. São Paulo.

DE BERG, Kevin; MAEDER, Marcel; CLIFFORD, Sarah. A new approach to the equilibrium study of iron(III) thiocyanates which accounts for the kinetic instability of the complexes particularly observable under high thiocyanate concentrations. **Inorganica Chimica Acta**, v. 445, p. 155–159, 24 abr. 2016a.

DE BERG, Kevin; MAEDER, Marcel; CLIFFORD, Sarah. A new approach to the equilibrium study of iron(III) thiocyanates which accounts for the kinetic instability of the complexes particularly observable under high thiocyanate concentrations. **Inorganica Chimica Acta**, v. 445, p. 155–159, 24 abr. 2016b.

DE SOUZA, Luana V. *et al.* Strategy to control the amount of titania dispersed on SBA-15 surface preserving its porosity, aiming to develop a sensor for electrochemical evaluation of antibiotics.

Microporous and Mesoporous Materials, v. 287, p. 203–210, 1 out. 2019.

DONGYUAN ZHAO, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka,* Galen D. Stucky. Zhao 1998science.279.5350.548. v. 279, 23 jan. 1998.

DORGHAM, Mohamed M. Effects of eutrophication. *In: Eutrophication: Causes, Consequences and Control*. [S.l.]: Springer Netherlands, 2014. v. 2 p. 29–44.

DOWNING, John A.; MCCAULEY, Edward. The nitrogen : phosphorus relationship in lakes. **Limnology and Oceanography**, v. 37, n. 5, p. 936–945, 1992.

DU, Xiaoli *et al.* The behavior of phosphate adsorption and its reactions on the surfaces of Fe–Mn oxide adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 76, p. 167–175, 1 jul. 2017.

ERIGONI, Andrea; DIAZ, Urbano. **Porous silica-based organic-inorganic hybrid catalysts: A review**. **Catalysts**MDPI, , 1 jan. 2021.

FANG, Liping; WU, Baile; LO, Irene M. C. Fabrication of silica-free superparamagnetic ZrO₂@Fe₃O₄ with enhanced phosphate recovery from sewage: Performance and adsorption mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 319, p. 258–267, 2017.

GARCEZ, Lucas Nogueira. **MANUAL DE PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS LABORATORIAIS VOLTADO PARA ANÁLISES DE ÁGUAS E ESGOTOS SANITÁRIO E INDUSTRIAL**. São Paulo.

GEOLOGICAL SURVEY, Us. **Mineral Commodity Summaries 2025**. Disponível em: <National Minerals Information Center, 988 National Center, Reston, VA 20192.>.

GIL, Carlos Gómez. **Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS): una revisión crítica**Nº.

GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, Jorge *et al.* Reusable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{sba15}$ nanocomposite as an efficient photo-fenton catalyst for the removal of sulfamethoxazole and orange ii. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 1–19, 1 fev. 2021.

GRAHAM, Thomas. On the properties of silicic acid and other analogous-colloidal substances. *[S.d.]*.

GREENWOOD, N. N. ..; EARNSHAW, A. .. **Chemistry of the elements**. *[S.l.]*: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2016.

GUALBERTO, Fernanda Ferrari. **OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA NA REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ESGOTOS SANITÁRIOS MEDIANTE A UTILIZAÇÃO DE SAIS DE FERRO COMO COAGULANTE**. São Paulo.

GUO, Ruoning *et al.* Limitations of the molybdenum blue method for phosphate quantification in the presence of organophosphonates. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2025.

HASSAN, Jalal *et al.* A green chemical analysis of iron (III) in water sample using a smart phone. **MethodsX**, v. 12, 1 jun. 2024.

HENRIQUE KELLER, Mateus. **UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE QUÍMICA**.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes**Process Biochemistry.

HO, Yuh-Shan. **Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions** Budapest **Scientometrics**: Kluwer Academic Publishers, 2004.

HOFFMANN, Frank *et al.* **Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials**. **Angewandte Chemie - International Edition**, 12 maio 2006.

JIN, Ren Hua. **Understanding Silica from the Viewpoint of Asymmetry**. **Chemistry - A European Journal** Wiley-VCH Verlag, , 2 maio 2019.

JUTIDAMRONGPHAN, W. *et al.* High removal of phosphate from wastewater using silica sulfate. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, n. 1, p. 21–28, 2012.

KOKUNEŠOSKI, M. *et al.* Synthesis and surface characterization of ordered mesoporous silica SBA-15. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2–3, p. 1248–1252, 1 dez. 2010a.

KOKUNEŠOSKI, M. *et al.* Synthesis and surface characterization of ordered mesoporous silica SBA-15. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2–3, p. 1248–1252, 1 dez. 2010b.

KRESGE, C. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, 1992.

KRESGE, Charles T.; ROTH, Wieslaw J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3663–3670, 15 abr. 2013.

KRISHNA, D. Nanda Gopala; PHILIP, John. **Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges**. **Applied Surface Science Advances** Elsevier B.V., , 1 dez. 2022.

LI, Fei *et al.* Advances in silica nanoparticles for agricultural applications and biosynthesis. **Advanced Biotechnology**, v. 3, n. 2, p. 14, 28 abr. 2025.

LI, Ning *et al.* Ultrafast selective capture of phosphorus from sewage by 3D Fe₃O₄@ZnO via weak magnetic field enhanced adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 341, p. 289–297, 1 jun. 2018.

LI, Xiaoyun *et al.* Enhanced phosphate removal from aqueous solution using resourceable nano-CaO₂/BC composite: Behaviors and mechanisms. **Science of the Total Environment**, v. 709, 20 mar. 2020.

LIANG, Jie *et al.* **Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks. Advanced Materials**Wiley-VCH Verlag, , 11 ago. 2017.

LIN, Jianwei *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by a novel Mg(OH)₂/ZrO₂ composite: Adsorption behavior and mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 561, p. 301–314, 20 jan. 2019.

LU, Bing *et al.* Selective and superior capture of phosphate by using bimetallic bismuth-based metal-organic frameworks. **Chemical Engineering Journal**, v. 425, 1 dez. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131514>

Materials Science and Engineering An Introduction by William D. Callister, Jr., David G. Rethwisch (z-lib.org).

MATIAS, Gean Carlos Silva. Eficiência agrônômica de fertilizantes fosfatados em solos com diferentes capacidades de adsorção de fósforo e teores de matéria orgânica. **Universidade de São Paulo**, 2010.

MILAGRE, Luisa E. *et al.* Nitrogen-doped carbonaceous materials obtained by CVD process from mesoporous silica for sulfides oxidation. **Catalysis Today**, v. 344, p. 32–40, 15 mar. 2020.

MIN, Xiaoye *et al.* Ultra-high capacity of lanthanum-doped UiO-66 for phosphate capture: Unusual doping of lanthanum by the reduction of coordination number. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 321–330, 15 fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.043>

MONTENEGRO, Lara Machado Pereira. Síntese e Caracterização de MCM-41 e SBA-15, Imobilizadas com Hematoporfirina e Metaloporfirinas com Cobre II. 2016.

MOREY, Mark S. *et al.* Isomorphic substitution and postsynthesis incorporation of zirconium into MCM-48 mesoporous silica. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 12, p. 2037–2041, 25 mar. 1999.

MOUSSOUT, Hamou *et al.* Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, n. 2, p. 244–254, 1 jun. 2018.

NAZARIAN, Reyhaneh; DESCH, Rebecca J.; THIEL, Stephen W. Kinetics and equilibrium adsorption of phosphate on lanthanum oxide supported on activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 624, 5 set. 2021.

PANTANO, Glauca *et al.* **Sustainability in phosphorus use: A question of water and food security.** **Química Nova** Sociedade Brasileira de Química, , 1 jul. 2016.

PIREZ, Cyril *et al.* Sol-gel synthesis of SBA-15: Impact of HCl on surface chemistry. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 271, p. 196–202, 15 nov. 2018.

RAHMAT, Norhasyimi; SADON, Nurjihan; YUSOF, Muhammad Abeed. Thermogravimetric Analysis (TGA) Profile at Different Calcination Conditions for Synthesis of PTES-SBA-15. **American Journal of Applied Sciences**, v. 14, n. 10, p. 938–944, 1 out. 2017.

SÁNCHEZ FABÁ, Edgar M. *et al.* Na-Ce-modified-SBA-15 as an effective and reusable bimetallic mesoporous catalyst for the sustainable production of biodiesel. **Applied Catalysis A: General**, v. 604, 25 ago. 2020.

SASABUCHI, Isabela T. M. *et al.* **SUSTAINABILITY IN PHOSPHORUS USE: A BIBLIOGRAPHIC REVIEW FOCUSING ON THE CURRENT SITUATION IN THE STATE OF SÃO PAULO, BRAZIL**. Química NovaSociedade Brasileira de Química, , 2023.

SHAYMARDANOVA M.A; S, Eshkoraev S. **THE CURRENT STATUS OF RESEARCH ON THE METHODS USED TO OBTAIN MONOPOTASSIUM AND MONOCALCIUM PHOSPHATE**. Termez: [S.n.].

SHIN, Hyuna; TIWARI, Diwakar; KIM, Dong Jin. Phosphate adsorption/desorption kinetics and P bioavailability of Mg-biochar from ground coffee waste. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, 1 out. 2020.

STRECK, L.; DA CRUZ, P. I.; FONSECA, J. L. C. Surface excess at water/air interface and micellization in solutions of an amphiphilic triblock copolymer. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 41, n. 14, p. 2107–2115, 2020.

THISTLETON, J. *et al.* Mechanisms of chemical phosphorus removal II. Iron (III) salts. **Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B**, v. 80, n. 5, p. 265–269, 2002.

TIAN, Jiang *et al.* **Roles of phosphate solubilizing microorganisms from managing soil phosphorus deficiency to mediating biogeochemical p cycle**. BiologyMDPI AG, , 1 fev. 2021.

USEPA, Institution. **Method 365.3: Phosphorous, All Forms (Colorimetric, Ascorbic Acid, Two Reagent)**. Disponível em: <www.epa.gov>.

WANG, Ning *et al.* Adsorption mechanism of phosphate by polyaniline/TiO₂ composite from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 33–40, 2017.

WU, Feng Chin; TSENG, Ru Ling; JUANG, Ruey Shin. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1–3, p. 1–8, 1 nov. 2009.

XIONG, Weiping *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 17–23, 1 maio 2017.

YE, Yuanyao *et al.* Insight into biological phosphate recovery from sewage. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 874–881, 1 out. 2016.

YE, Yuanyao *et al.* **Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater.** *Science of the Total Environment* Elsevier B.V., , 15 jan. 2017.

YU, Xiaoniu; ZHAN, Qiwei. Phosphate-Mineralization Microbe Repairs Heavy Metal Ions That Formed Nanomaterials in Soil and Water. *In: Nanomaterials - Toxicity, Human Health and Environment.* [S.l.]: IntechOpen, 2020.

ZAMPARAS, Miltiadis G.; KYRIAKOPOULOS, Grigorios L. **Chemical lake restoration: Technologies, innovations and economic perspectives.** [S.l.]: Springer International Publishing, 2021.

ZHANG, Qian *et al.* Systematic screening of layered double hydroxides for phosphate removal and mechanism insight. **Applied Clay Science**, v. 174, p. 159–169, 15 jun. 2019.

ZHAO, Dandan; CHEN, J. Paul. Application of Zirconium/PVA Modified Flat-Sheet PVDF Membrane for the Removal of Phosphate from Aqueous Solution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 24, p. 6835–6844, 22 jun. 2016.

ZONG, Enmin *et al.* Preparation of TiO₂/cellulose nanocomposites as antibacterial bio-adsorbents for effective phosphate removal from aqueous medium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p. 434–444, 1 jul. 2021.

8 APÊNDICE

8.1 A - Curva de saturação de íons fe(III) em função do tempo. (Fig – 26)

	Tempo (min)	ABS	Desvio Padrão
Análise 1	5	1,154	
	10	0,689	
	15	0,578	
	30	0,331	
	60	0,328	
Duplicata	5	1,154	
	10	0,688	
	15	0,578	
	30	0,331	
	60	0,325	
Triplicata	5	1,153	
	10	0,689	
	15	0,578	
	30	0,331	
	60	0,325	
Média	5	1,154	± 0,0002
	10	0,689	± 0,0005
	15	0,578	± 0,0002
	30	0,331	± 0,0001
	60	0,326	± 0,0002

8.2 B - Curvas de calibração Fe(III). (Fig – 22)

	Concentração mg/L	ABS	Desvio Padrão
Análise 1	0	0	
	1	0,0926	
	2	0,152	
	3	0,2167	
	4	0,3035	
	5	0,3614	
Duplicata	0	0	
	1	0,0897	
	2	0,139	
	3	0,2142	
	4	0,3064	
	5	0,3651	
Triplicata	0	0	
	1	0,0911	
	2	0,145	
	3	0,2192	
	4	0,306	
	5	0,3623	
Média	0	0	± 0
	1	0,09113	± 0,0018
	2	0,14533	± 0,0018
	3	0,2167	± 0,0018
	4	0,3053	± 0,0018
	5	0,36293	± 0,0018

8.3 C – Volume do ligante SCN⁻. (Fig – 20)

	Volume do ligante μL	ABS	Desvio Padrão
Análise 1	100	0,175	
	200	0,257	
	400	0,394	
	800	0,586	
	1000	0,637	
	2000	0,713	
Duplicata	100	0,173	
	200	0,25	
	400	0,391	
	800	0,591	
	1000	0,632	
	2000	0,713	
Triplicata	100	0,175	
	200	0,26	
	400	0,397	
	800	0,58	
	1000	0,63	
	2000	0,71	
Média	100	0,1745	$\pm 0,005$
	200	0,25675	$\pm 0,005$
	400	0,39475	$\pm 0,005$
	800	0,58425	$\pm 0,005$
	1000	0,63225	$\pm 0,005$
	2000	0,7115	$\pm 0,005$

8.4 D – Efeito do pH na estabilização do complexo Fe/SCN. (Fig – 21)

	pH	ABS	Desvio Padrão
Análise 1	1	0,043	
	2	0,215	
	3	0,23	
	4	0,232	
	5	0,23	
	6	0,2285	
	7	0,228	
	8	0,15	
	10	0,013	
	12	0,01	
Duplicata	1	0,042	
	2	0,213	
	3	0,22	
	4	0,23	
	5	0,235	
	6	0,224	
	7	0,22	
	8	0,13	
	10	0,012	
	12	0,01	
Triplicata	1	0,04	
	2	0,218	
	3	0,23	
	4	0,238	
	5	0,23	
	6	0,227	
	7	0,225	
	8	0,13	
	10	0,0125	
	12	0,01	
Média	1	0,041667	± 0,002
	2	0,215333	± 0,002
	3	0,226667	± 0,002
	4	0,233333	± 0,002
	5	0,231667	± 0,002
	6	0,2265	± 0,002
	7	0,224333	± 0,002
	8	0,136667	± 0,002
	10	0,0125	± 0,002
	12	0,01	± 0,002