



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019005248-1 A2



(22) Data do Depósito: 18/03/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 29/09/2020

(54) **Título:** PROCESSO SOL-GEL PARA OBTENÇÃO DE SÍLICA HÍBRIDA, SÍLICA HÍBRIDA, CARTUCHO EXTRATOR E USO DA SÍLICA HÍBRIDA E DO CARTUCHO EXTRATOR PARA ADSORÇÃO DE ESPÉCIES DE MERCÚRIO

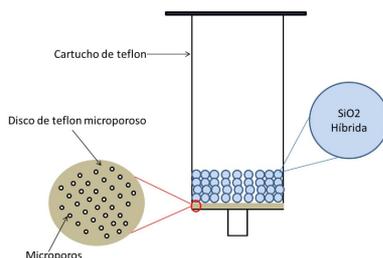
(51) **Int. Cl.:** C08K 9/06; C01B 33/14; B01D 15/00; B01D 21/00; B01D 43/00.

(52) **CPC:** C08K 9/06; C01B 33/14; B01D 15/00; B01D 21/00; B01D 43/00; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** JOÃO HENRIQUE ZIMNOCH DOS SANTOS; ALAN DOS SANTOS DA SILVA; DIOGO POMPÉU DE MORAES.

(57) **Resumo:** PROCESSO SOL-GEL PARA OBTENÇÃO DE SÍLICA HÍBRIDA, SÍLICA HÍBRIDA, CARTUCHO EXTRATOR E USO DA SÍLICA HÍBRIDA E DO CARTUCHO EXTRATOR PARA ADSORÇÃO DE ESPÉCIES DE MERCÚRIO. A presente invenção descreve o processo de produção de materiais constituídos de fases sólidas adsorventes sintetizadas a partir de processo sol-gel, cuja capacidade e seletividade à adsorção de espécies de mercúrio variam conforme propriedades físicas e químicas dos adsorventes, sendo estas controladas de acordo com a rota sintética e reagentes empregados. Esta invenção torna possível a pré-concentração e adsorção seletiva entre espécies inorgânica e orgânica de mercúrio, facilitando, assim, análises de especiação química por meio de amostragem sólida, evitando tratamentos prévios das amostras. A presente invenção se situa nos campos da química e físico-química.



### **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

PROCESSO SOL-GEL PARA OBTENÇÃO DE SÍLICA HÍBRIDA, SÍLICA HÍBRIDA, CARTUCHO EXTRATOR E USO DA SÍLICA HÍBRIDA E DO CARTUCHO EXTRATOR PARA ADSORÇÃO DE ESPÉCIES DE MERCÚRIO

#### **Campo da Invenção**

**[0001]** A presente invenção descreve a produção de materiais para uso em cartuchos extratores via método sol-gel em temperatura ambiente e secagem em estufa. Além disso, a presente invenção descreve a aplicação destes materiais para adsorção seletiva de metais. A presente invenção se situa nos campos da química e da físico-química.

#### **Antecedentes da Invenção**

**[0002]** De acordo com o *Global Mercury Assessment* (UNEP, 2013), cerca de 2 mil toneladas de mercúrio são lançadas ao ambiente por ação antropogênica, acarretando em elevada contaminação por este poluente, cujas características como bioacumulação, biomagnificação e biometilação intensificam sua toxicidade a todos os níveis tróficos. Aliados a estes aspectos, a dificuldade na identificação de contaminação por mercúrio e, principalmente, na determinação da natureza química da espécie (orgânica ou inorgânica) do poluente potencializam os riscos aos seres vivos.

**[0003]** Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

**[0004]** O documento US9163186, intitulado "*Mercury removal with amine sorbents*" revela soluções de aminas saturadas com enxofre pela exposição à pressão de sulfeto de hidrogênio aplicáveis à extração líquido-líquido de mercúrio em hidrocarbonetos, como decano ou petróleo doce (petróleo com menos de 0,5% de enxofre), cuja eficiência pode variar conforme a concentração de H<sub>2</sub>S à qual a solução de amina é submetida.

**[0005]** O documento WO2004089501, intitulado "*Method and a composite for Mercury capture from fluid streams*" revela o desenvolvimento de

fotocatalisadores à base de sílica-titânia por método sol-gel, aplicados à remoção de espécies distintas de mercúrio. Segundo os autores, a utilização do método sol-gel proporciona um material poroso, possibilitando a adsorção de espécies metálicas, inclusive mercúrio, enquanto as propriedades de fotocatalisador promovem a oxidação dos adsorbatos quando expostos à radiação UV.

**[0006]** O documento US9073008, intitulado “*Use of ferrous sulfide suspension for the removal of Mercury from flue gases*” revela a aplicação de partículas de sulfeto de ferro (II) em suspensão, produzidas por reação em meio alcalino à adsorção de mercúrio, liberado junto aos gases de combustão, provenientes da queima de carvão ou óleos pesados.

**[0007]** O documento US9295984, intitulado “*Mercury removal sorbents*” revela a aplicabilidade de sistemas catalisadores de oxidação com propriedades adsorventes à remoção de mercúrio promovendo, simultaneamente, a oxidação da espécie elementar e imobilização do poluente em sua forma oxidada. Neste documento é descrito o uso de oxihaletos metálicos (manganês, cobre e cálcio) dispersos em suporte com elevada área específica e porosidade, como sílica, alumina, carvão ativado ou argila, como constituintes do sistema catalisador/adsorvente.

**[0008]** O documento WO2009020953, intitulado “*Method for producing and using a carbonaceous sorbent for Mercury removal*” revela o uso de adsorventes carbonáceos para remoção de mercúrio liberado durante as queimas de combustíveis fósseis.

**[0009]** O documento CA2367818C, intitulado “*Method and apparatus for renewable Mercury sorption*” revela a possibilidade de remoção de mercúrio presente em gases de combustão, por adsorção em material cuja superfície adsorvente se renova. O material constituído de metais nobre ou carvão ativado é colocado dentro da tubulação, na forma de pratos ou tubos, permanecendo exposto ao fluxo de gases de combustão.

**[0010]** O documento US9387435, intitulado “*Mercury sorbents*” revela o uso de

sistemas constituídos por um ou mais componentes adsorventes e um componente aquoso, em geral água, presente nos processos em usinas a carvão, podendo ser aplicado na forma de solução, suspensão coloidal ou *slurry*. Os componentes adsorventes são compostos de um precursor de sílica, uma espécie metálica e uma espécie sulfurada.

**[0011]** O documento US9475030, intitulado “*Silica containing basic sorbent for acid gas removal*” revela a síntese de adsorventes à base de sílica funcionalizada com organosilanos nitrogenados ou sulfurados e sólidos inorgânicos de caráter básico, aplicados à remoção de gases ácidos.

**[0012]** O documento US7048781, intitulado “*Chemically-impregnated silicate agents for Mercury control*” revela sistemas constituídos de átomos metálicos coordenados a compostos sulfurados, devidamente suportados, cujos suportes preferencialmente empregados são conhecidos como filossilicatos, como por exemplo, argilas e micas, aplicados à adsorção de contaminantes, especialmente mercúrio, em fluxos de gás ou líquidos, devido às características de troca iônica apresentadas pelo material.

**[0013]** O documento US7614315, intitulado “*Sorbent trap cartridge for mercury emissions monitoring*” revela o uso de cartuchos adsorventes para retenção de mercúrio, possibilitando o monitoramento da concentração do poluente emitido juntamente a gases de combustão. O sistema é baseado em um tubo constituído de três seções retas distintas, contendo carvão de casca de coco como material adsorvente.

**[0014]** O documento US8217131, intitulado “*Method for extracting a metal particulate from an aqueous solution using a sol-gel derived sorbent*” revela o desenvolvimento de nanomateriais de selênio, através de síntese no estado sólido e a aplicação destes à remoção de mercúrio e cádmio sob condições de alta temperatura.

**[0015]** O documento US8263525, intitulado “*Nanoparticle sorbent for efficient mercury remediation from contaminated water*” revela o desenvolvimento de adsorventes baseados em partículas de carbono impregnadas com óxidos

metálicos, funcionalizadas com moléculas de enxofre, aplicados à remoção de mercúrio em águas contaminadas.

**[0016]** Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

**[0017]** Em suma, constata-se o desenvolvimento de inúmeros métodos e materiais aplicáveis à remoção de espécies de mercúrio, em distintas matrizes. Entretanto, com exceção do documento US7614315, todos os inventores referenciados trazem apenas a proposta de captura do poluente de interesse, sem abordar quaisquer possibilidades de aplicação à pré-concentração e, principalmente, à especificação química.

**[0018]** Dentre os inventos referenciados, não há relatos de adsorventes sintetizados por processo sol-gel aplicados à adsorção de mercúrio. Não há, também, estudos identificando a aplicabilidade destes adsorventes à remoção de espécies orgânicas de mercúrio.

### **Sumário da Invenção**

**[0019]** Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir da produção de materiais aplicados à extração de mercúrio, baseados na adsorção seletiva de espécies orgânicas e inorgânicas deste poluente, através de adsorventes híbridos sintetizados por processo sol-gel, possibilitando o controle de propriedades físicas e químicas do material.

**[0020]** Em um objeto, a presente invenção revela a sílica híbrida que compreende grupos organosilanos e possui mesoporos.

**[0021]** Em um objeto, a presente invenção revela um cartucho extrator que compreende a sílica híbrida.

**[0022]** Em um objeto, a presente invenção revela o processo sol-gel para obtenção da sílica Híbrida que compreende as etapas de:

- (a) Hidrólise de precursor de sílica com um catalisador básico;

- (b) Reação de condensação para formação da ligação siloxano; e
- (c) Gelificação da solução obtida em (b).

**[0023]** Em um objeto a presente invenção revela a sílica híbrida obtida conforme o processo aqui descrito.

**[0024]** Em um objeto a presente invenção revela o cartucho extrator que compreende a sílica híbrida obtida conforme o processo aqui descrito.

**[0025]** Em um objeto, a presente invenção revela o uso da sílica híbrida para adsorção de espécies de mercúrio, para a pré-concentração das espécies de mercúrio, para a especificação química ou para a remoção de espécies de mercúrio de soluções contaminadas.

**[0026]** Em um objeto, a presente invenção revela o uso do cartucho extrator para adsorção de espécies de mercúrio, para a pré-concentração das espécies de mercúrio, para a especificação química ou para a remoção de espécies de mercúrio de soluções contaminadas.

**[0027]** Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

#### **Breve Descrição das Figuras**

**[0028]** São apresentadas as seguintes figuras:

**[0029]** A figura 1 mostra o cartucho extrator obtido pelo processo constituído de um invólucro de Teflon contendo um disco microporoso em sua extremidade inferior, responsável por manter o adsorvente no interior do cartucho.

**[0030]** A figura 2 mostra a utilização do cartucho extrator.

**[0031]** A figura 3 mostra os teores de mercúrio de acordo com as espécies presentes. De acordo com esta figura, evidencia-se diminuição do teor de mercúrio inorgânico ( $\text{Hg}^{+2}$ ) adsorvido, quando há a espécie orgânica ( $\text{MeHg}^+$ ) no meio.

**[0032]** A figura 4 mostra as Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ . Detalhe: distribuição de tamanho de poro por modelo BJH.

**[0033]** A figura 5 apresenta as curvas experimentais de SAXS e seus melhores ajustes (linhas sólidas).

**[0034]** A figura 6 apresenta os teores de mercúrio adsorvido de acordo com as espécies presentes. De acordo com esta figura, evidencia-se a diminuição do teor de mercúrio orgânico ( $\text{Hg}^+$ ) adsorvido, quando há a espécie orgânica ( $\text{MeHg}^+$ ) no meio.

**[0035]** A figura 7 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  do material adsorvente obtido no Exemplo 9.

**[0036]** A figura 8 mostra o espalhamento de Raios X a baixos ângulos realizado no material adsorvente obtido conforme o Exemplo 9.

**[0037]** A figura 9 apresenta os teores de mercúrio adsorvido de acordo com as espécies presentes. De acordo com esta figura, não se evidencia diminuição de teor de mercúrio inorgânico ( $\text{Hg}^{+2}$ ) adsorvido, quando há a espécie orgânica ( $\text{MeHg}^+$ ) no meio.

#### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[0038]** A presente invenção revela o processo de preparação de cartuchos extratores produzidos a partir de um adsorvente de sílica e organosilanos via método sol-gel a partir de precursores de sílica em temperatura ambiente e secagem em estufa (40-60 °C). Além disso, a presente invenção revela a aplicação destes materiais para adsorção seletiva de espécies de mercúrio em amostras aquosas.

**[0039]** Frente às diferentes naturezas químicas dos poluentes no ambiente, ora em alguma de suas formas orgânicas, ora em quaisquer de suas formas inorgânicas, visto a facilidade com que estes poluentes sofrem interconversão entre elas, através de processos como biometilação ou desmetilação, por exemplo, torna-se extremamente pouco factível, através de métodos comumente aplicados à quantificação do poluente, como por exemplo, através da Espectrometria de Absorção Atômica por Geração Química de Vapor. Métodos como este, possibilitam análises de rotina, tendo como foco as espécies inorgânicas do poluente, devido à inexistência de determinações diretas das espécies orgânicas, cujo potencial de toxicidade apresenta-se como 1000 vezes superior àquelas inorgânicas, devido a propriedades como

lipofilicidade, que proporciona à espécie orgânica a rápida permeação cutânea, por exemplo.

**[0040]** Frente aos graves riscos gerados pelo poluente e às limitações que os métodos apresentam para quantificação das diferentes espécies, a presente invenção reitera sua extrema importância, visto as inúmeras possibilidades que surgem através da sua capacidade de interagir preferencialmente com uma espécie, em meio a outras. A presente invenção torna possível a captura da espécie de acordo com o interesse do usuário, propiciando que as análises posteriores possam quantificar apenas a espécie de interesse, sem interferência das demais.

**[0041]** A captação das espécies de mercúrio é otimizada pela presença de agrupamentos funcionais (organosilanos) de acordo com as propriedades químicas dos mesmos, proporcionando maior ou menor interação com espécies orgânicas e inorgânicas. Uma característica comum às sílicas utilizadas como adsorventes é o fato de serem mesoporosas, portanto este fator influi sobre a capacidade do material de reter o contaminante em questão, neste caso mercúrio, no entanto, o tamanho meso não é o fator que a torna ótima para adsorção das espécies de mercúrio.

**[0042]** Em outras palavras, o material híbrido é caracterizado por sílica xerogel, sintetizada por método sol-gel, tendo como precursor de sílica o reagente Tetraetilortosilicato (TEOS), na qual os grupos silanóis (Si-OH) de superfície são trocados por grupamentos orgânicos, denominados organosilanos.

**[0043]** O cartucho extrator obtido pelo processo é constituído de um invólucro de teflon, similar ao corpo de uma seringa, porém contendo um disco microporoso em sua extremidade inferior (Figura 1), responsável por reter o material adsorvente, do qual o presente cartucho é preenchido e, pelo qual a amostra será percolada, a fim de promover o contato entre adsorvente e amostra (Figura 2).

**[0044]** Na utilização do cartucho, um volume conhecido de amostra de interesse coletada, contendo as espécies de mercúrio contaminantes será

adicionada ao interior do cartucho, conforme Figura 2. Através deste procedimento, o analito é exposto ao adsorvente durante o tempo contato com o mesmo, sendo retido na fase sólida (adsorvente). Esta fase sólida é então coletada com auxílio de uma espátula e analisada via injeção de suspensão através da técnica Espectrometria de Absorção Atômica por Geração de Vapor Frio (CV AAS).

**[0045]** As sílicas híbridas produzidas possuem estrutura amorfa, ou seja, sem formas cristalinas. De acordo com as análises de BET as sílicas apresentam estrutura mesomorfa, ou seja, apresentam diferentes tamanhos de poros e por serem obtidas por método sol-gel são sílicas xerogel.

**[0046]** Na presente invenção, os precursores utilizados são à base de silício, sendo obtida sílica como produto final. Durante a hidrólise, os grupos hidrolisáveis dos precursores de sílica reagem com a água, sendo formados grupos silanóis (Si-OH). Além dos grupos hidrolisáveis, o silício pode estar ligado a grupamento orgânico, como vinil, amino, octadecil, por exemplo. Subsequentemente, há a etapa de condensação, formação da ligação siloxano (Si-O-Si), que envolve reações dos grupos silanóis entre si com grupos alcóxidos (OR).

**[0047]** Esta invenção torna possível a pré-concentração e adsorção seletiva entre espécies inorgânica e orgânica de mercúrio, facilitando, assim, análises de especiação química por meio de amostragem sólida, evitando tratamentos prévios das amostras

**[0048]** Em um objeto, a presente invenção revela sílicas híbridas que compreendem grupos organosilanos e possui mesoporos.

**[0049]** Em uma concretização os grupos organosilanos podem selecionados do grupo que compreende vinil, amino, octadecil, ou uma mistura destes.

**[0050]** Em um objeto, a presente invenção revela um cartucho extrator que compreende a sílica híbrida.

**[0051]** Em um objeto, a presente invenção revela o processo sol-gel para obtenção da sílica híbrida que compreende as etapas de:

- (a) Hidrólise de precursor de sílica com um catalisador básico;
- (b) Reação de condensação para formação da ligação siloxano; e
- (c) Gelificação da solução obtida em (b).

**[0052]** Em uma concretização do processo sol-gel, ele ocorre sob agitação constante entre 100 e 300 rpm, preferencialmente, nas etapas (a) e (b) a 200 rpm entre a faixa de tempo de 60 a 120 min, preferencialmente durante 90 min e na etapa (c) a 150 rpm, entre a faixa de tempo de 24 h e 72 h, preferencialmente 48 h.

**[0053]** Em uma concretização do processo sol-gel, os reagentes na etapa (a) estão presentes nas proporções entre 15:1 a 25:1 de precursor de sílica : catalisador básico preferencialmente na proporção 20:1.

**[0054]** Em uma concretização do processo sol-gel, ele compreende adicionalmente a etapa (d) de secagem do material por evaporação em estufa em uma temperatura na faixa de 40-60 °C, preferencialmente 60 °C em uma faixa de tempo entre 12h e 24h, preferencialmente 24h.

**[0055]** Em uma concretização do processo sol-gel, o precursor de sílica pode ser selecionado do grupo consistindo de metassilicato de sódio, tetrametilortosilicato (TMOS), tetraetilortosilicato (TEOS), tetrapropilortosilicato (TPOS), tetrabutylortosilicato (TBOS), etiltriétoxisilano, metiltriétoxisilano, feniltriétoxisilano, metiltrimetóxisilano, n-octiletoxisilano e n-butiletoxisilano, dodeciltriétoxisilano, octadeciltriétoxisilano, viniltriétoxisilano, viniltrimetóxisilano, feniltrimetóxisilano, aminopropiltriétoxisilano, mercaptopropiltriétoxisilano, isocianatopropiltriétoxisilano, cloropropiltriétoxisilano, iodopropiltriétoxisilano e glicidoxipropiltrimetóxisilano, mercaptopropiltrimetóxisilano, preferencialmente tetraetilortosilicato (TEOS).

**[0056]** Em uma concretização do processo sol-gel, o catalisador básico pode ser selecionado do grupo consistindo de hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, ou misturas das mesmas, preferencialmente hidróxido de amônio.

**[0057]** Em uma concretização do processo sol-gel, a etapa (b) compreende a

adição de um composto formador de ligação siloxano, sendo selecionado do grupo consistindo de [3-(2-Aminoetilamino) propil] trimetoxisilano, N<sup>1</sup>-(3-Trimetoxisilil propil) dietilenotriamina e (3-Mercapto propil) trimetoxisilano.

**[0058]** Em um objeto a presente invenção revela a sílica híbrida que compreende os grupos organosilanos, possui mesoporos e é obtida conforme definido pelo processo aqui revelado.

**[0059]** Em um objeto a presente invenção revela o cartucho extrator que compreende a sílica híbrida.

**[0060]** Em um objeto, a presente invenção revela o uso da sílica híbrida para adsorção de espécies de mercúrio para a pré-concentração das espécies de mercúrio, para a especificação química ou para a remoção de espécies de mercúrio de soluções contaminadas.

**[0061]** Em uma concretização do uso da sílica híbrida é para a adsorção de espécies de mercúrio como Hg<sup>2+</sup>, MeHg<sup>+</sup>, demais espécies orgânicas de mercúrio, tais como etilmercúrio, propilmercúrio, entre outras e uma mistura destes.

**[0062]** Em um objeto, a presente invenção revela o uso do cartucho extrator para adsorção de espécies de mercúrio para a pré-concentração das espécies de mercúrio, para a especificação química ou para a remoção de espécies de mercúrio de soluções contaminadas.

**[0063]** Em uma concretização do uso do cartucho extrator, o cartucho é utilizado pelas espécies de mercúrio serem Hg<sup>2+</sup>, MeHg<sup>+</sup> ou uma mistura destes.

**[0064]** Na presente invenção, entende-se por:

**[0065]** Processo sol-gel: processo que consiste de duas etapas principais (1) hidrólise e (2) condensação, podendo-se utilizar catalisador ácido ou básico. Os compostos de partida (precursores) são alcóxidos metálicos ou inorgânicos.

**[0066]** Material para pré-concentração de mercúrio: adsorventes à base de sílicas funcionalizadas com grupamentos nitrogenados e sulfurados, sintetizados por processos sol-gel.

**[0067]** Análise de especiação química: análise quantitativa ou qualitativa, executada a fim de determinar presença e/ou concentração de diferentes espécies químicas de um mesmo composto.

**[0068]** Gelificação: o processo físico-químico através do qual a solução com os compostos empregados na síntese (sol) se transforma em gel, para então tomar sua forma final, como um material sólido.

**[0069]** A principal vantagem deste invento sustenta-se na aplicabilidade do mesmo à pré-concentração e análise de especiação química de mercúrio por meio de adsorção seletiva das espécies presentes, além de possibilitar a análise direta por meio de suspensão e/ou amostragem sólida.

### **Exemplos**

**[0070]** Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

### **Exemplo 1**

**[0071]** Adsorvente dotado de ligante nitrogenado foi obtido mediante processo sol-gel utilizando catalisador básico. Em um reator, 9 mL de TEOS 60%, 5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  foram misturados, a proporção de TEOS: $\text{NH}_4\text{OH}$  é estabelecida na faixa de 15:1 a 25:1, preferencialmente 20:1 mantendo-se a mistura sob agitação entre 60 a 120 minutos, preferencialmente 90 min, entre 100 e 300 rpm, preferencialmente 200 rpm. Em seguida, 1 mL de [3-(2-Aminoetilamino) propil] trimetoxisilano (AEPATMS  $\geq 80\%$ ) foi adicionado gota-a-gota, a proporção de TEOS:Organosilano (AEPATMS) é estabelecida na faixa de 9:1 a 6:4. Manteve-se a solução em agitação magnética a 150 rpm, em temperatura ambiente, entre 24 h e 72 h, preferencialmente durante 48 h, correspondente ao tempo médio de gelificação. Uma vez completo o processo de gelificação, o produto foi submetido a aquecimento a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , entre 12h e 24h, preferencialmente durante 24 h. O adsorvente resultante foi seco e moído.

**Exemplo 2**

[0072] Material produzido por processo sol-gel de acordo com o Exemplo 1, utilizando catalisador básico, gerou um sólido cuja isoterma de adsorção de nitrogênio é do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, nos quais a condensação capilar e a evaporação capilar na dessorção são acompanhadas por ciclo de histerese. Este ciclo, classificado como tipo H1, corresponde à presença de aglomerados de partículas esféricas com distribuição homogênea de tamanho de poro. A Tabela 1 apresenta parâmetros típicos das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, obtidos pelo modelo BET.

**Tabela 1.** Área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume específico de poro ( $V_{\text{pBJH}}$ ) e diâmetro de poro ( $D_{\text{pBJH}}$ ), determinados por análise de adsorção/dessorção de nitrogênio.

$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{pBJH}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$D_{\text{pBJH}}$ [Å]
162,0	1,129	210,5

**Exemplo 3**

[0073] Adsorventes híbridos dotados de partículas com organização em múltiplos níveis foram obtidos conforme Exemplo 1. O sólido resultante está arranjado em múltiplos níveis, de forma polidispersa. A Tabela 2 apresenta os parâmetros determinados a partir de aproximação unificada às curvas SAXS.

**Tabela 2.** Parâmetros determinados a partir de aproximação unificada às curvas de SAXS.

Região alto-q		Região médio-q		Região baixo-q	
$Rg_A^a$	$Rp_A^b$	$P_M$	$Rg_M$	$Rp_M$	$P_B$
1,8	2,3	3,8	8	10	1,2

$Rg_A$ : é o raio de giro das partículas determinado na região de maiores valores do vetor q, parâmetro experimental da análise de SAXS.

<sup>a</sup>  $Rg$  é o raio de giro das partículas em cada região:  $Rg_A$  na região de alto-q,  $Rg_M$  na região de médio-q.

<sup>b</sup>  $Rp$  é o raio da partícula.

<sup>c</sup>  $P$  é o expoente de decaimento da Lei das Potências, cujo valor é definido

como  $P_A=4$  para região de alto- $q$ .

$P_M$ : expoente de decaimento da Lei das Potências determinado na região de valores médios do vetor  $q$ .

$P_A$ : expoente de decaimento da Lei das Potências determinado na região de valores altos do vetor  $q$ .

Nota: A curva experimental de SAXS apresenta 3 regiões principais: baixo valor de vetor  $q$ , valor médio de vetor  $q$  e alto valor de vetor  $q$ , identificada nesta tabela pelas letras B, M e A, subscrito, respectivamente.

**[0074]** O adsorvente sintetizado pela rota básica apresenta estrutura organizacional de fractais de superfície ( $3 < P_M \leq 4$ )

#### **Exemplo 4**

**[0075]** Cerca de 25 mg do adsorvente sintetizado, conforme Exemplo 1, foram adicionados, separadamente, a dois *vials* de 15 mL, um contendo 10 mL de soluções aquosas de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , cuja concentração inicial era igual a  $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , enquanto o outro continha 10 mL de uma solução mista de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $\text{MeHgCl}$   $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (cloreto de metil mercúrio). As misturas foram agitadas durante 1 h em *shaker*. Concluída esta etapa, a mistura foi centrifugada durante 5 minutos a 2000 rpm, a fim de garantir que todo sólido permanecesse sedimentado. Então, o sobrenadante foi alocado em outro *vial* com a finalidade de que a concentração de mercúrio residual fosse determinada por Espectrometria de Absorção Atômica por Geração de Vapor Frio (CV AAS).

**[0076]** A Figura 3 apresenta os teores de mercúrio adsorvido de acordo com as espécies presentes e permite inferir sobre a adsorção seletiva da espécie orgânica de mercúrio, promovendo novas possibilidades à especiação química deste poluente.

#### **Exemplo 5**

**[0077]** A síntese do material adsorvente foi estabelecida mediante um processo sol-gel utilizando catalisador básico. A metodologia consistiu em adicionar a 9 mL de TEOS 60%, 5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , a proporção de TEOS: $\text{NH}_4\text{OH}$  é estabelecida na faixa de 15:1 a 25:1, preferencialmente 20:1,

mantendo a mistura sob agitação entre 60 a 120 minutos, preferencialmente 90 min, entre 100 e 300 rpm, preferencialmente 200 rpm. Em seguida, 1 mL de N<sup>1</sup>-(3-Trimetoxisililpropil)dielilenotriamina (TMSPDETA) foi adicionado gota-a-gota, a proporção de TEOS:Organosilano (TMSPDETA) é estabelecida na faixa de 9:1 a 6:4. Manteve-se a solução sob agitação magnética a 150 rpm, em temperatura ambiente, durante 48 h, correspondente ao tempo médio de gelificação. Uma vez completo o processo de gelificação, o produto foi submetido a aquecimento a 60 °C, durante 24 h. O produto resultante foi um sólido que foi seco e moído.

### **Exemplo 6**

**[0078]** Através da aplicação do modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET) às isotermas obtidas em análise de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, foram determinadas propriedades de textura do adsorvente sintetizado conforme Exemplo 5. As isotermas são apresentadas na Figura 4.

**[0079]** Ao adsorvente associa-se a isoterma do tipo IVa, característica de materiais mesoporosos, nos quais a condensação capilar e a evaporação capilar na dessorção são acompanhadas por ciclo de histerese. Este ciclo, classificado como tipo H1, corresponde à presença de aglomerados de partículas esféricas com distribuição homogênea de tamanho de poro. Volumes de poro maiores promovem maior possibilidades à adsorção de mercúrio, uma vez que o acesso ao interior do material adsorvente é facilitado, propiciando o aprisionamento, sob determinadas condições, do contaminante.

**[0080]** A Tabela 3 apresenta parâmetros das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> obtidas pelo modelo BET.

**Tabela 3.** Área específica ( $S_{BET}$ ), volume específico de poro ( $V_{pBJH}$ ) e diâmetro de poro ( $D_{pBJH}$ ) determinados por análise de adsorção/dessorção de nitrogênio.

$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{pBJH}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$D_{pBJH}$ [Å]
180,8	0,9172	153,1

### **Exemplo 7**

**[0081]** A organização das partículas em múltiplos níveis, o raio de giro ( $R_g$ ),

estado de organização dos fractais da partícula (P) e a forma destas partículas foram investigados através de aproximações por ajuste unificado, aplicado às regiões de Guinier e da Lei das Potências. A Figura 5 apresenta as curvas experimentais de SAXS e seus melhores ajustes. A Tabela 4 apresenta os parâmetros determinados a partir da aproximação unificada às curvas de SAXS.

**Tabela 4.** Parâmetros determinados a partir de aproximação unificada às curvas de SAXS.

Região alto-q		Região médio-q		Região baixo-q	
Rg <sub>A</sub> <sup>a</sup>	Rp <sub>A</sub>	P <sub>M</sub>	Rg <sub>M</sub>	Rp <sub>M</sub>	P <sub>B</sub>
0,9	1,2	3,7	5	7	2,6

Rg<sub>A</sub>: é o raio de giro das partículas determinado na região de maiores valores do vetor q, parâmetro experimental da análise de SAXS.

<sup>a</sup> Rg é o raio de giro das partículas em cada região: Rg<sub>A</sub> na região de alto-q, Rg<sub>M</sub> na região de médio-q.

<sup>b</sup> Rp é o raio da partícula.

<sup>c</sup> P é o expoente de decaimento da Lei das Potências, cujo valor é definido como P<sub>A</sub>=4 para região de alto-q.

P<sub>M</sub>: expoente de decaimento da Lei das Potências determinado na região de valores médios do vetor q.

P<sub>A</sub>: expoente de decaimento da Lei das Potências determinado na região de valores altos do vetor q.

Nota: A curva experimental de SAXS apresenta 3 regiões principais: baixo valor de vetor q, valor médio de vetor q e alto valor de vetor q, identificada nesta tabela pelas letras B, M e A, subscrito, respectivamente.

**[0082]** O adsorvente sintetizado, conforme Exemplo 5, pela rota básica apresenta estrutura organizacional de fractais de superfície ( $3 < P_M \leq 4$ ).

### **Exemplo 8**

**[0083]** Cerca de 25 mg do adsorvente sintetizado, conforme Exemplo 5, foram adicionados, separadamente, a dois *via/s* de 15 mL, um contendo 10 mL de

soluções aquosas de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , cuja concentração inicial era igual a  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ , enquanto outro continha 10 mL de uma solução mista de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   $500 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{MeHgCl}$   $500 \mu\text{g.L}^{-1}$  (cloreto de metilmercúrio). As misturas foram agitadas durante 1 h em *shaker*. Concluída esta etapa, a mistura foi centrifugada durante 5 minutos a 2000 rpm, a fim de garantir que todo sólido permanecesse sedimentado. Então, o sobrenadante foi alocado em outro *vial* com a finalidade de que a concentração de mercúrio residual fosse determinada por Espectrometria de Absorção Atômica por Geração de Vapor Frio (CV AAS).

**[0084]** A Figura 6 apresenta os teores de mercúrio adsorvido de acordo com as espécies presentes e permite inferir sobre a adsorção seletiva da espécie orgânica de mercúrio, o que promove novas possibilidades à especiação química deste poluente.

#### **Exemplo 9**

**[0085]** A síntese do material adsorvente foi estabelecida mediante um processo sol-gel utilizando catalisador básico. A metodologia consistiu em adicionar a 9 mL de TEOS 60%, 5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ , mantendo a mistura sob agitação entre 60 a 120 minutos, preferencialmente 90 min, entre 100 e 300 rpm, preferencialmente 200 rpm, a proporção de TEOS: $\text{NH}_4\text{OH}$  é estabelecida na faixa de 15:1 a 25:1, preferencialmente 20:1. Em seguida, 1 mL de (3-Mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) foi adicionado gota-a-gota, a proporção de TEOS:Organosilano (MPTMS) é estabelecida na faixa de 9:1 a 6:4. Manteve-se a solução sob agitação magnética a 150 rpm, em temperatura ambiente, durante 48 h, correspondente ao tempo médio de gelificação. Uma vez completo o processo de gelificação, o produto foi submetido a aquecimento a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 24 h. Após, o adsorvente seco foi moído, a fim de obter-se o mesmo sob forma de pó.

#### **Exemplo 10**

**[0086]** Através da aplicação do modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET) às isotermas obtidas em análise de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , foram determinadas propriedades de textura do adsorvente sintetizado de acordo

com o Exemplo 9. As isotermas são apresentadas na Figura 7.

**[0087]** Ao adsorvente associa-se a isoterma do tipo IVa, característica de materiais mesoporosos, nos quais a condensação capilar e a evaporação capilar na dessorção são acompanhadas por ciclo de histerese. Este ciclo, classificado como tipo H1, corresponde à presença de aglomerados de partículas esféricas com distribuição homogênea de tamanho de poro. Através de modelos obtidos pelos modelos Brunauer–Emmet–Teller (BET) e Barrett–Joyner–Halenda (BJH), foi possível determinar parâmetros texturais como Área específica (SBET), volume específico de poro ( $V_p$ BJH) e diâmetro de poro ( $D_p$ BJH), cujos valores foram iguais a 305,1 m<sup>2</sup>/g, 0,6449 cm<sup>3</sup>/g e 82,89 Å, respectivamente.

**[0088]** De acordo com a Figura 8, os dados de SAXS expõem que a amostra está arranjada em múltiplos níveis, de forma polidispersa. Utilizando o modelo de Beaucage (BEAUCAGE, 1995) é possível estabelecer os múltiplos níveis estruturais das partículas para ajustar os dados de cada região estrutural. Os resultados das aproximações unificadas aplicadas às curvas de SAXS nos possibilitam a compreensão a respeito do raio das partículas, assim como sobre a rugosidade das mesmas, sendo esta última, determinada através do valor do parâmetro P. De acordo com a aproximação aplicada aos dados experimentais, determinou-se o raio das partículas do adsorvente como sendo igual a 7 nanômetros e o valor de P associado igual a 3,5, identificando que as estruturas organizacionais das partículas ocorrem na forma de fractais de superfícies ( $3 < P < 4$ ), demonstrando a existência de rugosidade das partículas, uma vez que as mesmas não se apresentam de forma esferas lisas ( $P = 4$ ).

### **Exemplo 11**

**[0089]** Cerca de 25 mg do adsorvente sintetizado, conforme Exemplo 9, dotado de ligantes sulfurados foram adicionados, separadamente a dois *vials* de 15 mL, um contendo 10 mL de soluções aquosas de Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, cuja concentração inicial era igual a 500 µg.L<sup>-1</sup>, enquanto outro continha 10 mL de uma solução

mista de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   $500 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{MeHgCl}$   $500 \mu\text{g.L}^{-1}$  (cloreto de metilmercúrio). As misturas foram agitadas durante 1 h em *shaker*. Concluída esta etapa, a mistura foi centrifugada durante 5 minutos a 2000 rpm, a fim de garantir que todo sólido permanecesse sedimentado. Então, o sobrenadante foi alocado em outro *vial* com a finalidade de que a concentração de mercúrio residual fosse determinada por Espectrometria de Absorção Atômica por Geração de Vapor Frio (CV AAS).

**[0090]** A Figura 9 apresenta os teores de mercúrio adsorvido de acordo com as espécies presentes e permite inferir sobre a adsorção independente da natureza da espécie química de mercúrio.

**[0091]** Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

### **Reivindicações**

1. Processo sol-gel para obtenção de sílica híbrida **caracterizado** por compreender as etapas de:

- (a) Hidrólise de precursor de sílica com um catalisador básico;
- (b) Condensação para formação da ligação siloxano; e
- (c) Gelificação da solução obtida em (b).

2. Processo sol-gel, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por ocorrer sob agitação constante entre 100 e 300 rpm, preferencialmente, nas etapas (a) e (b) a 200 rpm entre a faixa de tempo de 60 a 120 min, preferencialmente durante 90 min e na etapa (c) a 150 rpm, entre a faixa de tempo de 24 h e 72 h, preferencialmente 48 h.

3. Processo sol-gel, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelos reagentes na etapa (a) estarem presentes nas proporções entre 15:1 a 25:1 de precursor de sílica : catalisador básico, preferencialmente na proporção 20:1.

4. Processo sol-gel, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** por compreender adicionalmente a etapa (d) de secagem do material por evaporação em estufa em uma temperatura na faixa de 40-60 °C, preferencialmente 60 °C em uma faixa de tempo entre 12h e 24h, preferencialmente 24h.

5. Processo sol-gel, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo precursor de sílica ser selecionado do grupo consistindo de metassilicato de sódio, tetrametilortosilicato (TMOS), tetraetilortosilicato (TEOS), tetrapropilortosilicato (TPOS), tetrabutilortosilicato (TBOS), etiltriétoxisilano, metiltriétoxisilano, feniltriétoxisilano, metiltrimetoxisilano, n-octiletoxisilano e n-butiletoxisilano, dodeciltriétoxisilano, octadeciltriétoxisilano, viniltriétoxisilano, viniltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, aminopropiltriétoxisilano, mercaptopropiltriétoxisilano, isocianatopropiltriétoxisilano, cloropropiltriétoxisilano, iodopropiltriétoxisilano e glicidoxipropiltrimetoxisilano,

mercaptopropiltrimetoxisilano, preferencialmente tetraetilortosilicato (TEOS).

6. Processo sol-gel, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo catalisador básico ser selecionado do grupo consistindo de hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, hidróxido de potássio, ou misturas das mesmas, preferencialmente hidróxido de amônio.

7. Processo sol-gel, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa (b) compreender a adição de um composto formador de ligação siloxano sendo selecionado do grupo consistindo de [3-(2-Aminoetilamino) propil] trimetoxisilano, N<sup>1</sup>-(3-Trimetoxisilil propil) dietilenotriamina e (3-Mercapto propil) trimetoxisilano.

8. Sílica híbrida **caracterizada** por ser obtida conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

9. Cartucho extrator **caracterizado** por compreender a sílica híbrida conforme definido na reivindicação 8.

10. Uso da sílica híbrida, conforme definido na reivindicação 8, **caracterizado** por ser para adsorção de espécies de mercúrio em solução para a pré-concentração das espécies de mercúrio, para a especiação química ou para a remoção de espécies de mercúrio de soluções contaminadas.

11. Uso de sílica híbrida, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelas espécies de mercúrio serem Hg<sup>2+</sup>, MeHg<sup>+</sup> etilmercúrio, propilmercúrio, ou uma mistura destes.

12. Uso do cartucho extrator, conforme definido na reivindicação 9, **caracterizado** por ser para adsorção de espécies de mercúrio em solução para a pré-concentração das espécies de mercúrio, para a especiação química ou para a remoção de espécies de mercúrio de soluções contaminadas.

13. Uso do cartucho extrator, de acordo com a reivindicação 12 **caracterizado** pelas espécies de mercúrio serem Hg<sup>2+</sup>, MeHg<sup>+</sup> ou uma mistura destes.

FIGURAS

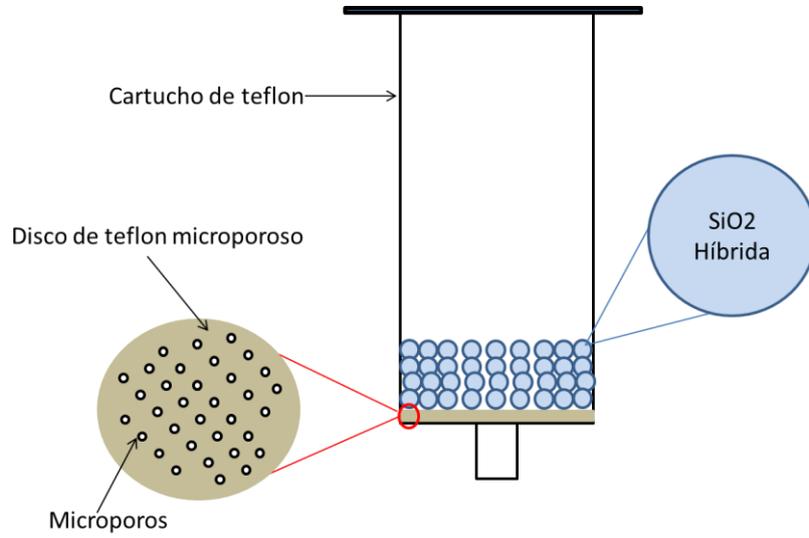


Figura 1

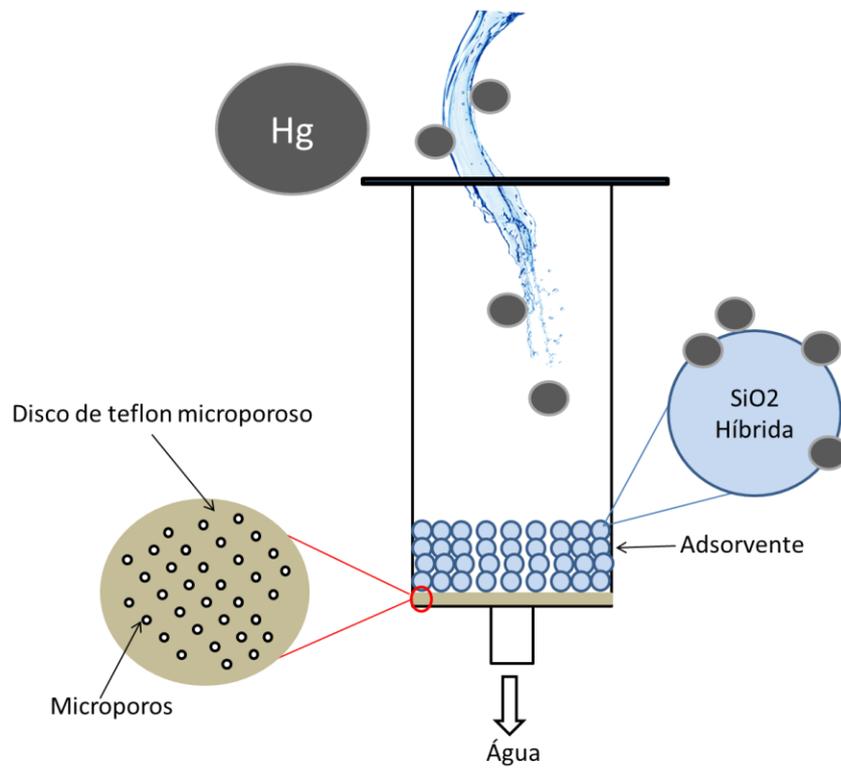


Figura 2

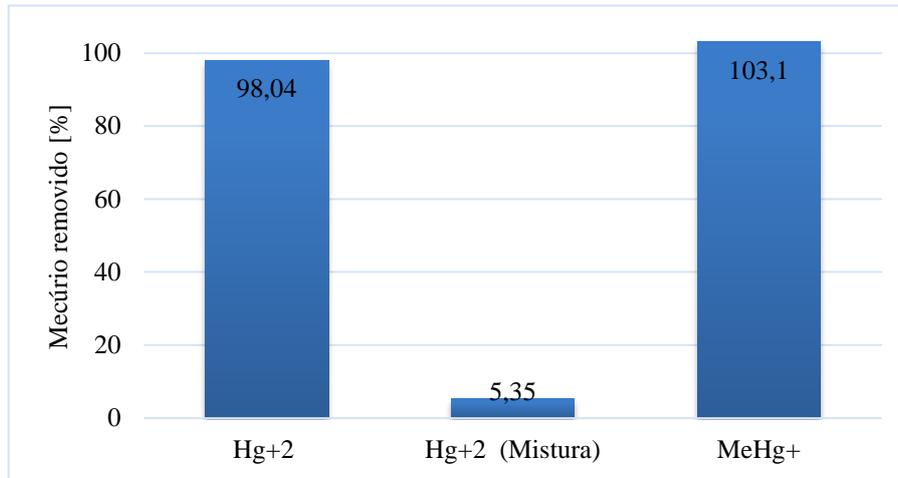


Figura 3

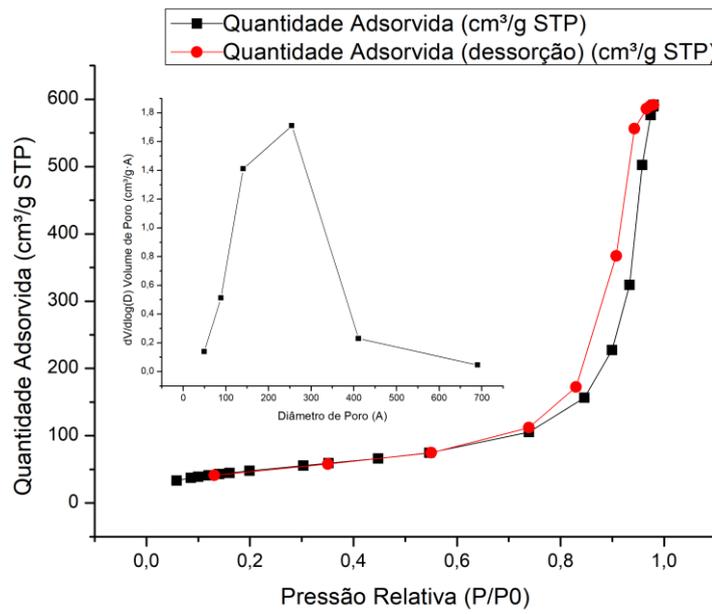


Figura 4

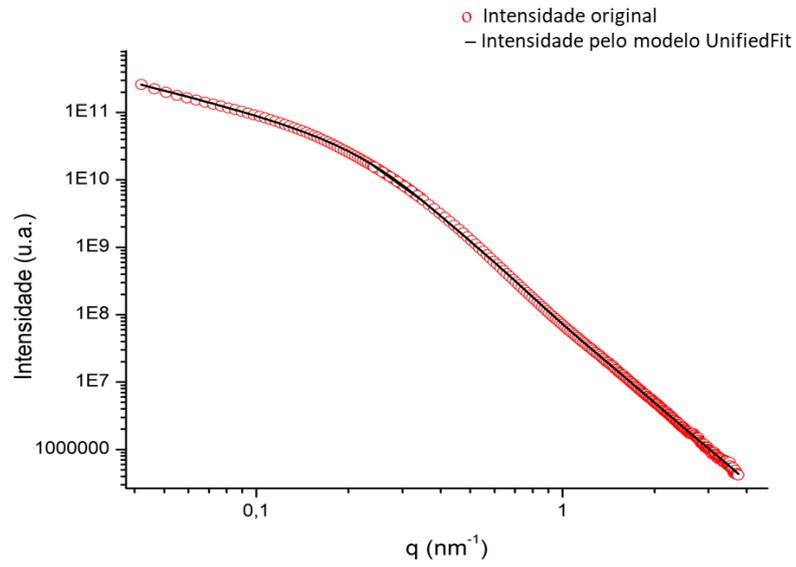


Figura 5

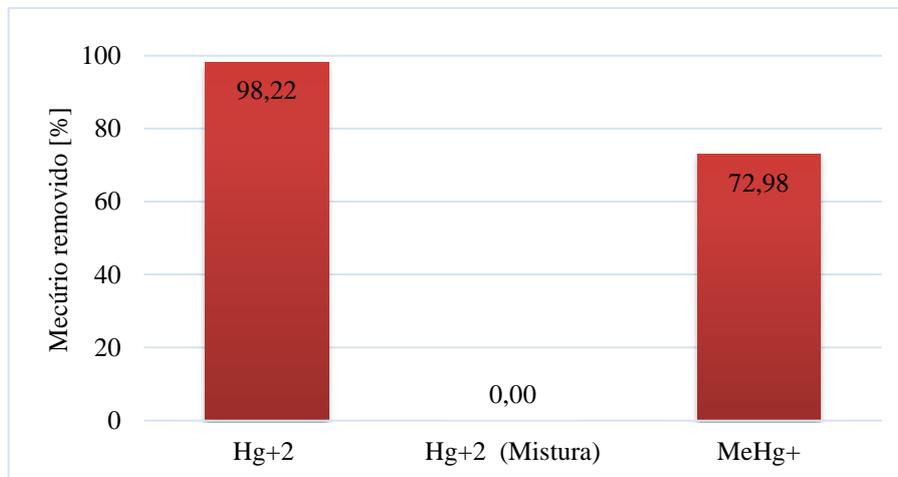


Figura 6

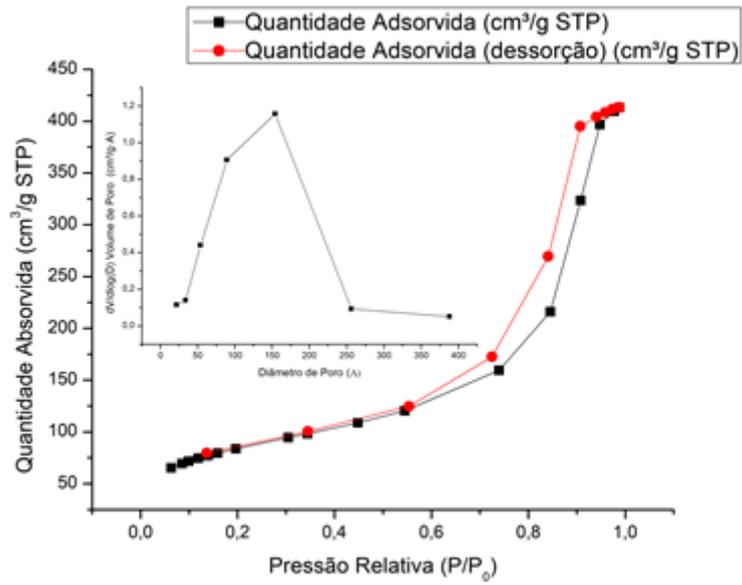


Figura 7

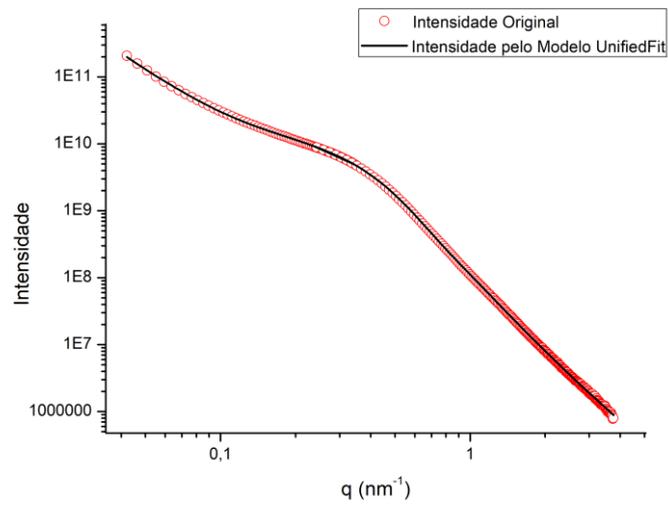


Figura 8

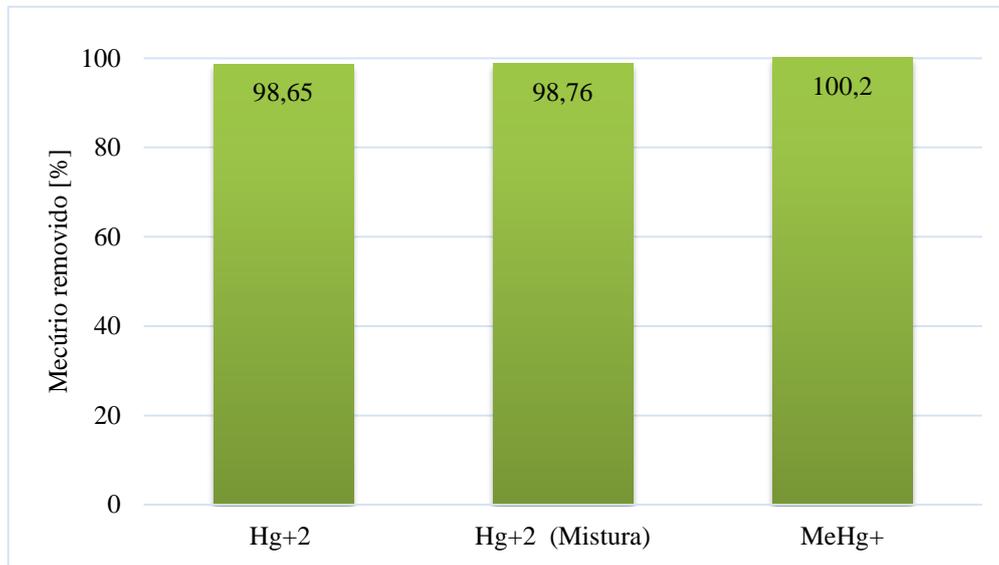


Figura 9

**Resumo**

PROCESSO SOL-GEL PARA OBTENÇÃO DE SÍLICA HÍBRIDA, SÍLICA HÍBRIDA,  
CARTUCHO EXTRATOR E USO DA SÍLICA HÍBRIDA E DO CARTUCHO EXTRATOR  
PARA ADSORÇÃO DE ESPÉCIES DE MERCÚRIO

A presente invenção descreve o processo de produção de materiais constituídos de fases sólidas adsorventes sintetizadas a partir de processo sol-gel, cuja capacidade e seletividade à adsorção de espécies de mercúrio variam conforme propriedades físicas e químicas dos adsorventes, sendo estas controladas de acordo com a rota sintética e reagentes empregados. Esta invenção torna possível a pré-concentração e adsorção seletiva entre espécies inorgânica e orgânica de mercúrio, facilitando, assim, análises de especiação química por meio de amostragem sólida, evitando tratamentos prévios das amostras. A presente invenção se situa nos campos da química e físico-química.