



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

CENTRO DE TECNOLOGIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAUL CÉSAR DA SILVA NASCIMENTO

**ADSORÇÃO DE CORANTE RODAMINA B UTILIZANDO COMO ADSORVENTES
MCM-41 E SBA-15 MODIFICADOS POR DEPOSIÇÃO DE CARBONO**

Maceió - AL
2016

RAUL CÉSAR DA SILVA NASCIMENTO

**ADSORÇÃO DE CORANTE RODAMINA B UTILIZANDO COMO ADSORVENTES
MCM-41 E SBA-15 MODIFICADOS POR DEPOSIÇÃO DE CARBONO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar S. Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Lucas Meili

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Janaina Xisto de Barros Lima

<p>N244a Nascimento, Raul César da Silva. Adsorção de corante Rodamina B utilizando como adsorventes MCM-41 e SBA-15 modificados por deposição de carbono / Raul César da Silva Nascimento, Maceió – 2016. 77 f. : il.</p> <p>Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva. Coorientador: Lucas Meili. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.</p> <p>Bibliografia: f. 71-76. Apêndice: f. 77</p> <p>1. Materiais mesoporosos. 2. MCM-42. 3. SBA-15. 4. Sacarose. 5. Adsorvente. 6. Rodamina B. 7. Corantes. I. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.093:665.654</p>

RAUL CÉSAR DA SILVA NASCIMENTO

**ADSORÇÃO DE CORANTE RODAMINA B UTILIZANDO COMO ADSORVENTES
MCM-41 E SBA-15 MODIFICADOS POR DEPOSIÇÃO DE CARBONO**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Alagoas para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

Dissertação defendida emde.....de 2016 para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

(Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva, UFAL) (Orientador)

(Prof. Dr. Lucas Meili, UFAL) (Co-orientador)

Banca Examinadora:

(Prof. Dr. Phabyanno Rodrigues Lima, IFAL) (Examinador Externo)

(Prof^a. Dr^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino, UFAL) (Examinadora Externa)

(Prof. Dr. João Inácio Soletti, UFAL) (Examinador Interno)

Aos meus pais, irmão, minha querida avó, namorada e amigos do peito.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Osimar, por sua orientação, incentivo e amizade ao longo do desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao Prof. Lucas, por sua ajuda e apoio essenciais para que esse trabalho se realizasse.

Ao colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) pela prestação e auxílio dados durante a realização da pesquisa; e pela amizade que tornou o trabalho muito mais agradável.

Aos colegas de Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), pela parceria e ajuda fundamental para a concretização de parte deste trabalho.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

As indústrias de tingimento geram uma grande quantidade de efluentes contendo diversos tipos de corantes que são prejudiciais ao homem e ao meio ambiente se não tratados devidamente. Nas últimas décadas peneiras moleculares do tipo MCM-41 e SBA-15 vêm sendo aplicadas em adsorção, se mostrando adsorventes versáteis com estruturas hexagonais bem ordenadas e grandes áreas superficiais. Neste trabalho foi avaliada a adsorção do corante básico Rodamina B utilizando MCM-41 e SBA-15. Estas estruturas foram modificadas por deposição de carbono, oriundo da sacarose, com o intuito de melhorar a capacidade adsortiva desses materiais. Os adsorventes foram sintetizados e caracterizados por difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG/DTG), adsorção de N₂ a 77 K e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A cinética de todos os sistemas adsorvente-adsorvato segue o modelo de pseudo-segunda ordem e as isotermas estudadas seguem o modelo de Langmuir. A MCM-41 com presença de carbono (MCM-41 CC) apresentou remoção de até 91,95 % do corante em solução com concentração de até 50 ppm, se mostrando o melhor adsorvente para esta condição. A MCM-41 e SBA-15, para concentrações de até 400 ppm, apresentaram capacidade máxima de adsorção de 63,54 e 69,12 mg/g, respectivamente.

Palavras-chave: Materiais mesoporosos, MCM-41, SBA-15, sacarose, adsorção, Rodamina B.

ABSTRACT

The dyeing industries generate a large amount of wastewater containing various types of dyes that are harmful to humans and the environment if not treated properly. In the last decades, molecular sieves such as MCM-41 and SBA-15 have been applied in adsorption, proving versatile adsorbents with well-ordered hexagonal structures and large surface areas. This work evaluated the adsorption of basic dye Rhodamine B using MCM-41 and SBA-15. These structures were modified by depositing carbon derived from sucrose, in order to improve the adsorptive capacity of these materials. The adsorbents were synthesized and characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG / DTG), N₂ adsorption at 77 K and scanning electron microscopy (SEM). The kinetics of all adsorbent-adsorbate systems follows the model of pseudo-second order and the isotherms studied follow the Langmuir model. MCM-41 in the presence of carbon (MCM-41 CC) showed removal of up to 91,95% dye in solution with concentration of 50 ppm, showing the best adsorbent for this condition. MCM-41 and SBA-15 at concentrations up to 400 ppm, showed maximum adsorption capacity of 63,54 and 69,12 mg/g, respectively.

Keywords: Mesoporous material, MCM-41, SBA-15, sucrose, adsorption, Rhodamine B.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Família M41S – MCM-41, MCM-48 e MCM-50, respectivamente.....	17
Figura 2 – Diagrama esquemático de uma molécula de surfactante	17
Figura 3 – Representação esquemática dos mecanismos: a) rota LCT e b) rota cooperativa...18	
Figura 4 – Esquema estrutural da sílica mesoporosa MCM-41.....	20
Figura 5 – Difratoograma de raios X padrão da MCM-41 calcinada de alta qualidade.....	20
Figura 6 – Esquema representativo da estrutura da SBA-15 em 3D a partir da análise de microscopia de transmissão	21
Figura 7 – Estrutura do P123 ($x = 20$, $y = 70$ e $z = 20$).....	22
Figura 8 – Esquema representativo dos mesoporos e microporos da SBA-15 antes e após a calcinação	22
Figura 9 – Padrão de difração de raios-X da SBA-15	23
Figura 10 – Estrutura molecular do corante Rodamina B.	26
Figura 11 – Classificação das isotermas de adsorção segundo McCabe	31
Figura 12 – Procedimento reacional do gel de síntese da MCM-41	36
Figura 13 – Procedimento reacional do gel de síntese da SBA-15	37
Figura 14 – Termobalança utilizada para análises termogravimétricas.	39
Figura 15 – Arranjo de estrutura hexagonal e seus parâmetros.....	41
Figura 16 – Equipamento utilizado para adsorção/dessorção de N ₂	42
Figura 17 – Estrutura química tridimensional do corante Rodamina B.	43
Figura 18 – Incubadora com agitação orbital (Shaker) e aquecimento de bancada	44
Figura 19 – Espectrofotômetro UV-vis utilizado para leituras de absorvância.....	45
Figura 20 – Curvas TG/DTG das amostras a) SBA-15 e b) MCM-41.....	46
Figura 21 – Curvas TG/DTG das amostras a) SBA-15 CC e b) MCM-41 CC.....	47
Figura 22 – Curvas TG/DTG das amostras a) Sacarose, b) SBA-15 CC NC e c) MCM-41 CC NC.....	48

Figura 23 – Difratoograma de raios X da amostra MCM-41 calcinada	50
Figura 24 – Difratoograma de raios X da amostra MCM-41 não calcinada	50
Figura 25 – Difratoograma de raios X da amostra MCM-41 CC.....	51
Figura 26 – Difratoograma de raios X da amostra SBA-15 calcinada	51
Figura 27 – Difratoograma de raios X da amostra SBA-15 não calcinada.	52
Figura 28 – Difratoograma de raios X da amostra SBA-15 CC.....	52
Figura 29 – Difratometria de raios X da sacarose, MCM-41 CC e SBA-15 CC não calcinadas.....	54
Figura 30 – Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂ a 77 K da MCM-41.....	55
Figura 31 – Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂ a 77 K da MCM-41 CC.	55
Figura 32 – Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂ a 77 K da SBA-15.....	56
Figura 33 – Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂ a 77 K da SBA-15 CC	56
Figura 34 – Micrografias da MCM-41.	58
Figura 35 – Micrografias da MCM-41 CC.....	58
Figura 36 – Micrografias da SBA-15	59
Figura 37 – Micrografias da SBA-15 CC.....	59
Figura 38 – Cinética de adsorção do corante Rodamina B em materiais mesoporosos	61
Figura 39 – Comparativo de cor dos testes realizados para um período de 24 horas de contato adsorvente-adsorvato	62
Figura 40 – Ajuste de dados de adsorção de Rodamina B nas matrizes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem	63
Figura 41 – Ajuste de dados de adsorção de Rodamina B nas matrizes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	64
Figura 42 – Difusão intrapartícula da interação entre as moléculas do corante Rodamina B com as superfícies das matrizes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC.....	65
Figura 43 – Isotermas de adsorção do corante Rodamina B em solução aquosa com as peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15	66

Figura 44 – Linearização das isotermas de adsorção do corante Rodamina B nas superfícies das matrizes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC segundo o modelo de Langmuir.....67

Figura 45 – Linearização das isotermas de adsorção do corante Rodamina B nas superfícies das matrizes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC segundo o modelo de Freundlich.....68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quadro comparativo entre as sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15	23
Tabela 2 – Quantidade de reagentes utilizados na síntese da MCM-41 CC e da SBA-15 CC....	38
Tabela 3 – Faixas de temperaturas e suas respectivas perdas de massa para MCM-41, SBA-15, MCM-41 CC e SBA-15 CC	47
Tabela 4 – Faixas de temperaturas e suas respectivas perdas de massa para sacarose, MCM-41 CC NC e SBA-15 CC NC	49
Tabela 5 – Propriedades estruturais das peneiras moleculares medidas através de DRX.....	53
Tabela 6 – Propriedades texturais das peneiras moleculares.....	57
Tabela 7 – Dados do teste cinético de adsorção utilizando MCM-41 como adsorvente.....	60
Tabela 8 – Dados do teste cinético de adsorção utilizando MCM-41 CC como adsorvente...	60
Tabela 9 – Dados do teste cinético de adsorção utilizando SBA-15 como adsorvente.....	60
Tabela 10 – Dados do teste cinético de adsorção utilizando SBA-15 CC como adsorvente...	61
Tabela 11 – Dados do teste cinético de adsorção com duração de 24 horas	62
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os sistemas de adsorção	64
Tabela 13 – Parâmetros da difusão intrapartícula na interação do corante Rodamina B com os adsorventes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC	65
Tabela 14 – Dados dos testes adsortivos para concentrações diferentes	66
Tabela 15 – Parâmetros obtidos segundo o modelo de Langmuir e Freundlich na adsorção de corante Rodamina B, por MCM-41 e SBA-15	68
Tabela 16 – Capacidade máxima de adsorção de alguns corantes em diferentes adsorventes...	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Materiais mesoporosos	16
2.1.1	MCM-41	19
2.1.2	SBA-15	21
2.2	Modificação da superfície de materiais mesoporosos	23
2.3	Corantes	24
2.4	Adsorção	27
2.4.1	Cinética de adsorção	27
2.4.2	Isotermas de adsorção	31
3	OBJETIVOS	34
3.1	Objetivo geral	34
3.2	Objetivos específicos	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	Síntese da MCM-41	35
4.1.1	Reagentes utilizados	35
4.1.2	Preparação da mistura reacional	35
4.2	Síntese da SBA-15	36
4.2.1	Reagentes utilizados	36
4.2.2	Preparação da mistura reacional	36
4.3	Impregnação com carbono de materiais do tipo MCM-41 e SBA-15	37
4.3.1	Reagentes utilizados	37
4.3.2	Procedimento experimental	38
4.4	Caracterização dos materiais mesoporosos	38

4.4.1	Análise térmica (TG/DTG)	38
4.4.2	Difratometria de raios X (DRX).....	40
4.4.3	Adsorção de nitrogênio (BET)	41
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
4.5	Corante rodamina B	42
4.6	Cinética de adsorção do corante rodamina B	43
4.7	Isotermas de adsorção do corante rodamina B	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Caracterização dos materiais mesoporosos	46
5.1.1	Análise térmica (TG/DTG)	46
5.1.2	Difratometria de raios X (DRX).....	49
5.1.3	Adsorção de nitrogênio (BET)	54
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
5.2	Cinética de adsorção do corante rodamina B	59
5.3	Isotermas de adsorção do corante rodamina B	66
6	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
	APÊNDICE	77

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de tingimento são responsáveis pela geração de efluentes que contém diversos tipos de corantes. Mais de 10.000 corantes têm sido amplamente utilizados em artigos têxteis, papel, borracha, plástico, couro, cosméticos, farmacêuticos e indústrias de alimentos, o que gera grande volume de águas residuais por ano (AHMAD, 2010). As indústrias têxteis são os maiores geradores de águas residuais, devido à elevada quantidade de água utilizada no processo de tingimento. Cerca de 15% do total da produção mundial de corantes é perdida durante o processo de lavagem após o tingimento, o qual é liberado nos efluentes (HU et al., 2010).

Os corantes presentes nos efluentes causam impacto ambiental, mesmo em concentrações muito baixas (menos de 1 ppm), sendo altamente visíveis e esteticamente desagradáveis (CHUNFENG et al., 2009). Tais substâncias, inibem a penetração da luz, resultando na destruição do ecossistema aquático, podendo também serem nocivos ao homem lhes causando problemas de saúde.

Uma maior conscientização ambiental vem despertando a comunidade científica para o desenvolvimento de métodos eficazes para o tratamento de efluentes. Existem vários métodos que envolvem processos físico-químicos, químicos e biológicos, tais como processos oxidativos avançados, biodegradação, fitoquímica, degradação química, eletrofoculação, coagulação, osmose reversa, precipitação e adsorção. Dentre estes, a adsorção é um processo bastante empregado, pois possui vantagens com relação aos outros métodos, tais como: baixo custo, simplicidade de operação, elevadas taxas de remoção e, em alguns casos, a possibilidade de recuperação do adsorvente, por ser um método não destrutivo (ARAMI et al., 2005; MAGDALENA et al., 2008).

Em nanotecnologia, é promissor o uso de materiais ditos mesoporosos para a adsorção (BECK et al., 1992). Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e SBA-15 são conhecidos pela sua peculiar estrutura porosa altamente ordenada com arranjo hexagonal de poros uniformes que lhes confere elevada área superficial específica. (RYOO, 1998; ZHAO, 1998). Além disso, são materiais versáteis que podem mudar sua estrutura e características; sendo também recuperáveis através de uma simples lavagem.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de adsorção do corante Rodamina B, utilizando como adsorventes as peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15; e as suas versões modificadas por deposição de carbono: MCM-41 CC e SBA-15 CC. A fonte de carbono escolhida para este trabalho foi a sacarose, por ser uma matéria-prima de fonte renovável e de baixo custo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Mesoporosos

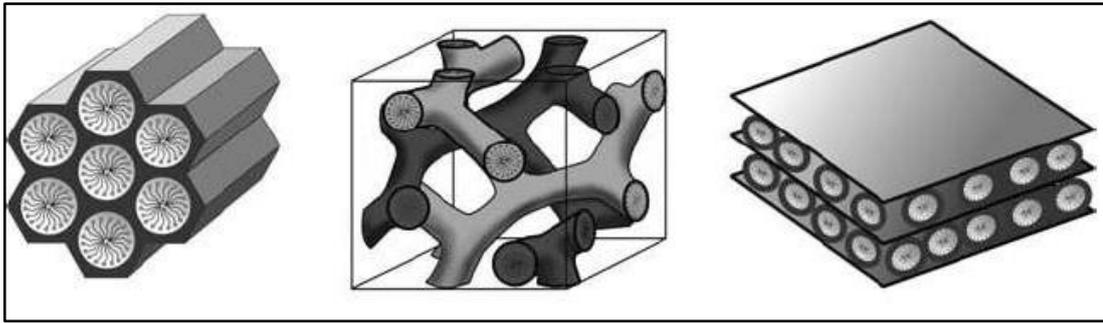
De acordo com a IUPAC, materiais mesoporosos são aqueles que possuem diâmetro de poro entre 2 e 50 nm. Encontram-se entre os microporosos (< 2 nm) e os macroporosos (> 50 nm) (BEHRENS, 1993). Inicialmente, o objetivo de desenvolver estes materiais era superar o tamanho de poro de 1 nm das zeólitas. (KRESGE, 2013). Teoricamente, usando materiais com características semelhantes às zeólitas (acidez, tamanho de poro regular, alta área superficial BET) mas com poros maiores, seria possível comportar grandes moléculas que são incapazes de entrar na estrutura porosa de uma zeólita (LINARES et al., 2014).

Os sólidos porosos merecem destaque devido às suas muitas vantagens, tais como grande área superficial, maior acessibilidade e capacidade de ancorar diferentes grupos funcionais em sua superfície. O uso de *templates* moleculares e supramoleculares, especialmente os surfactantes, tem sido uma das estratégias mais eficazes para a produção de materiais com uma porosidade controlada (KRESGE, 2013).

Eles são utilizados em catálise (como catalisadores ou suportes), adsorção, remediação de poluentes, sensores, liberação de fármacos, fotocatalise, células solares, células de combustível e baterias (PAL; BHAUMIK, 2013). A flexibilidade dos métodos que utilizam os *templates* permite que a síntese desses materiais seja realizada controlando-se estrutura e tamanho de poro, as composições da parede e as áreas superficiais interconectadas; permitindo a otimização do material para a aplicação específica necessária (LINARES et al., 2014).

Os primeiros materiais mesoporosos sintetizados em laboratório surgiram em 1992. Eram silicatos e aluminossilicatos desenvolvidos por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* os quais nomearam tais materiais de família M41S (BECK et al., 1992). Esta família apresenta três mesoestruturas bem definidas (Figura 1): MCM-41, com arranjo hexagonal de poros unidimensionais; MCM-48, com arranjo tridimensional de poros cúbicos e MCM-50 com estrutura lamelar (HOFFMANN et al., 2006).

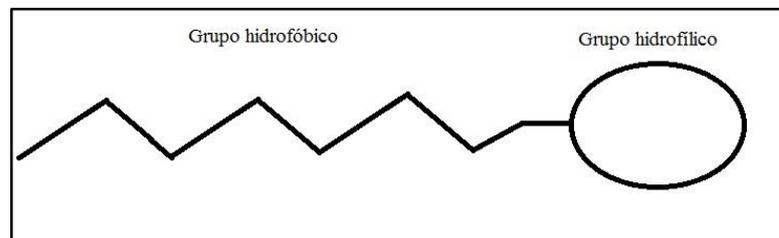
Figura 1 – Família M41S – MCM-41, MCM-48 e MCM-50, respectivamente.



Fonte: HOFFMANN et al., 2006.

Existem vários modelos que permitem explicar a formação destas mesoestruturas. Todos eles sugerem que o surfactante é o molde que dá origem à estrutura porosa final (NAIK; GHOSH, 2009). Os surfactantes são moléculas orgânicas compostas por uma cadeia de hidrocarbonetos que tem em sua estrutura uma extremidade polar hidrofílica e outra apolar hidrofóbica (Figura 2), onde em solução formam agregados e auto organizam-se para que as caudas minimizem o contato com o meio aquoso, formando micelas. A forma das micelas depende de vários fatores, tais como o pH, a concentração do surfactante, a temperatura, entre outros.

Figura 2 – Diagrama esquemático de uma molécula de surfactante.

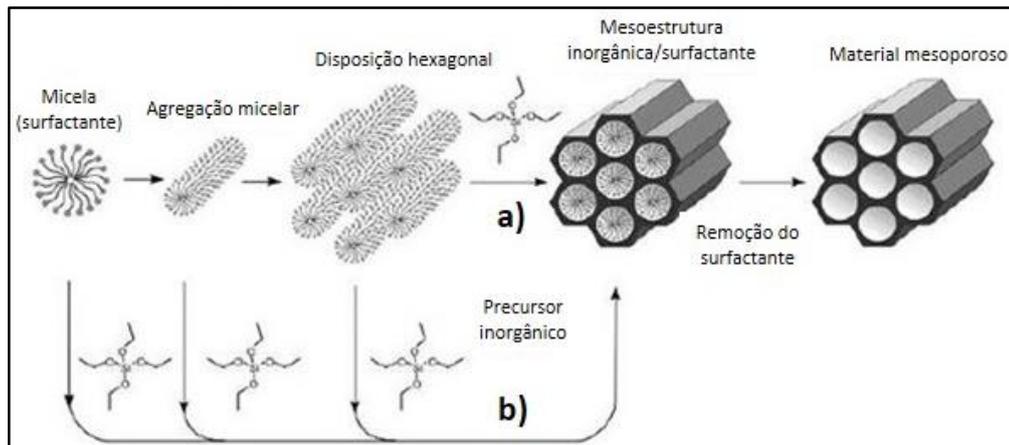


Fonte: Autor, 2016.

Os surfactantes podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, anfóteros e não iônicos, de acordo com a sua cabeça hidrofílica. (SILVA, 2009).

Alguns investigadores da *Mobil Oil Corporation*, propuseram um mecanismo para a formação destes materiais, conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido (*Liquid Crystal Templating*, LCT) (ADDAMO et al., 2004). Este mecanismo é mostrado na Figura 3 e é dividido em dois processos principais. No primeiro, a fase líquido-cristalina está intacta antes da adição da fonte de sílica. No segundo, as espécies de sílica vão contribuindo para o ordenamento das micelas de surfactante.

Figura 3 – Representação esquemática dos mecanismos: a) rota LCT e b) rota cooperativa.



Fonte: ROCHA, 2010.

No processo a) observa-se o agrupamento das micelas num arranjo hexagonal. Neste caso, o surfactante está em concentrações tão elevadas que, em condições ótimas de pH e temperatura, a fase líquido-cristalina forma-se sem a necessidade da presença do precursor de sílica, neste caso, o TEOS (HOFFMAN et al., 2006). Deste modo, quando se adiciona a fonte de sílica esta polimeriza na superfície dos agregados de surfactante, formando as paredes do material. A última etapa de síntese é a calcinação. Nesta etapa, o surfactante é removido dos poros do material por aquecimento em ar ou nitrogênio, tendo como objetivo a decomposição do surfactante.

De acordo com Rocha (2010), o processo b) o silicato vai interagindo com as micelas de surfactante, conduzindo à formação de micelas com forma cilíndrica e posteriormente à formação do sólido hexagonal. Este segundo processo é chamado mecanismo cooperativo e é o mais aceito hoje em dia.

Existem vários métodos de síntese para os materiais mesoporosos, onde o método sol-gel é um dos mais utilizados. Trata-se de um processo homogêneo que resulta da transformação contínua de uma solução em um sólido precursor hidratado. Esta técnica é bastante versátil, na medida em que permite controlar e manipular parâmetros importantes na síntese destes materiais, tais como as propriedades estruturais (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007)

O método sol-gel é dividido em quatro etapas, partindo do precursor até a obtenção do produto final (FIGUEREDO; RIBEIRO, 2007). As etapas estão divididas em: formação do gel; envelhecimento do gel; remoção do solvente e tratamento térmico. Almeida (2011) e Souza (2005) descrevem as principais etapas do processo da seguinte forma:

1. *Formação do Gel*: Uma fonte de sílica (silicato de sódio, tetraetilortosilicato, sílica amorfa, etc) forma grupos silanóis em presença de água, onde esta solução é adicionada a outra contendo as espécies tensoativas (haleto de amônio quaternário de cadeia longa) sobre agitação constante. As espécies de sílica e os tensoativos organizam-se para formar uma matriz sílica-tensoativo e um gel produto da mistura é então formado. O pH da solução deve ser ajustado para a faixa 9-10, sendo esta faixa de fundamental importância para a formação da estrutura da peneira molecular.

2. *Envelhecimento*: Etapa de grande importância para a formação do gel, onde o mesmo é colocado em um vaso de teflon fechado em um autoclave de aço e colocado em estufa a temperaturas de 100 - 150 °C por períodos de 1-5 dias.

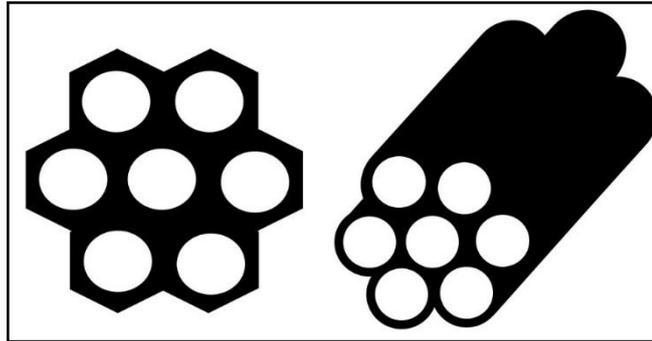
3. *Secagem*: Nesta etapa, o objetivo é eliminar o solvente que se encontra nos poros do sólido. Porém, antes da secagem, o sólido formado tem que ser separado da solução-mãe por decantação, filtração ou centrifugação. Os sólidos também passam por uma lavagem com água destilada e/ou deionizada para remover vestígios da solução-mãe e impurezas. O líquido dentro do gel deve ser removido evitando a formação da interface líquido/vapor. A secagem pode ser realizada a temperatura ambiente ou na estufa.

4. *Calcinação*: Esta etapa tem influência direta nas propriedades texturais do material obtido, tais como: área específica, volume poroso e distribuição do tamanho de poros. A calcinação é realizada em atmosfera dinâmica de nitrogênio e ar, a elevadas temperaturas, para dar porosidade e resistência mecânica ao material.

2.1.1 MCM-41

Essa sílica mesoporosa é o material mais importante da família M41S, graças a sua possível aplicabilidade a nível industrial, bem como ao seu interesse científico no sentido do desenvolvimento de novas estratégias de síntese e métodos de caracterização (MORAIS, 2012). A MCM-41 caracteriza-se por apresentar área superficial acima dos 700 m².g⁻¹, podendo chegar a cerca de 1500 m².g⁻¹ (ZHANG; YING, 1997), e por possuir elevado volume de poros a depender do surfactante usado na síntese. Estruturalmente trata-se de um empacotamento hexagonal de poros cilíndricos unidirecionais e arranjados em estrutura semelhante a uma colmeia (Figura 4).

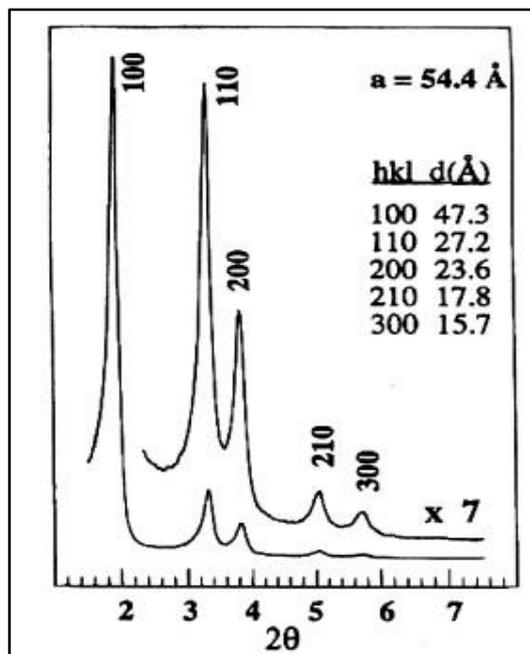
Figura 4 – Esquema estrutural da sílica mesoporosa MCM-41.



Fonte: Autor, 2016.

A síntese da MCM-41 é tradicionalmente realizada pelo método hidrotérmico, que requer altas temperaturas (100-150 °C) e longos períodos de tempo (24-96 h) (BECK et al., 1992; CARMO et al., 2009; KRESGE et al., 1992; SOUZA, 2005; VARTULI et al., 1994). A estrutura pode ser identificada através do seu difratograma de raios X (Figura 5) que mostra tipicamente de três a cinco reflexões entre $2\theta = 2^\circ$ e 5° , embora tenham sido relatadas amostras com mais reflexões (CIESLA; SCHÜTH, 1998). As reflexões são devidas ao arranjo hexagonal ordenado dos tubos de sílica paralelos, que podem ser indexadas assumindo uma cela unitária hexagonal com hkl iguais a (100), (110), (200), (210) e (300).

Figura 5 – Difratograma de raios X padrão da MCM-41 calcinada de alta qualidade.



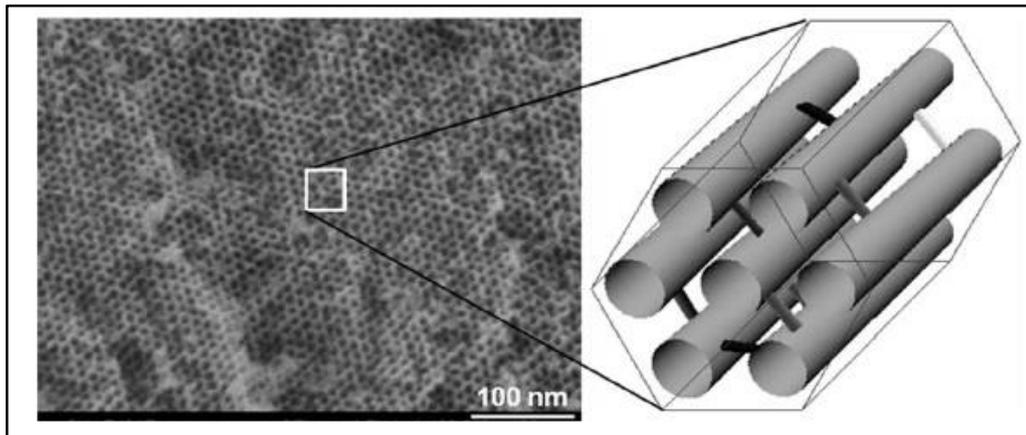
Fonte: CIESLA, 1998.

2.1.2 SBA-15

Seis anos depois após a descoberta da peneira molecular MCM-41, uma nova família a base de sílica com mesoporos altamente ordenados foi sintetizada em meio de média acidez utilizando copolímeros triblocos não iônicos comercialmente disponíveis ($\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$, onde n e m são os números de monômeros) com extensos blocos de óxidos de polietileno (EO_n) e óxidos de polipropileno (PO_m) (ZHAO et al., 1998). Materiais com diversos arranjos periódicos foram preparados e passaram a ser chamados de SBA (*Santa Barbara amorphous*). Esses novos materiais com tamanhos de poros entre 2 e 30 nm foram identificados como estruturas cúbicas (SBA-11), hexagonal 3D (SBA-12), hexagonal (SBA-15) e cúbica em forma de gaiola (SBA-16) (ZHAO et al., 1998).

Zhao et al. (1998), introduziu o uso de *Micelle-Templated Silicas* (MTS) hexagonais, com elevada área específica ($700 - 900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), tamanho de poros entre 5 e 30 nm e paredes com maior espessura (3,5 a 5,3 nm), as quais foram denominadas SBA-15. A Figura 6 mostra uma análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e uma ilustração demonstrando a ampliação da estrutura padrão da SBA-15.

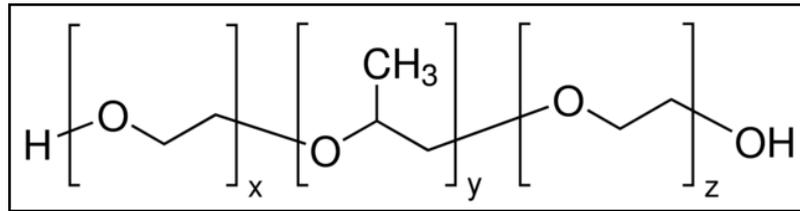
Figura 6 – Esquema representativo da estrutura da SBA-15 em 3D a partir da análise de microscopia de transmissão.



Fonte: FREDDY, 2006.

Nestes materiais, o surfactante é um copolímero tribloco, o “Pluronic P123” ($(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$), de peso molecular 5800 g.mol^{-1} , que ao interagir com a sílica, em condições ácidas, gera a mesoestrutura final. Este copolímero tribloco é constituído por um bloco central, hidrofóbico, de polioxipropileno (PPO) e dois blocos laterais de polioxietileno (PEO), hidrofílicos, como mostra a Figura 7.

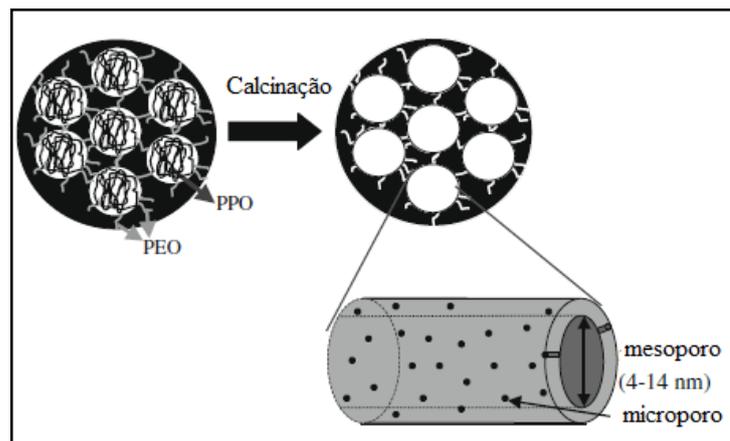
Figura 7 – Estrutura do P123 ($x = 20$, $y = 70$ e $z = 20$).



Fonte: www.sigmaaldrich.com (2015).

Além da presença dos mesoporos, a SBA-15 apresenta microporos em sua estrutura. Tais microporos estão presentes nas paredes dos mesoporos e se originam após a decomposição da parte óxido de polietileno (PEO) do copolímero, enquanto a mesoporosidade é formada pela decomposição da parte óxido de polipropileno (PPO) (Figura 8).

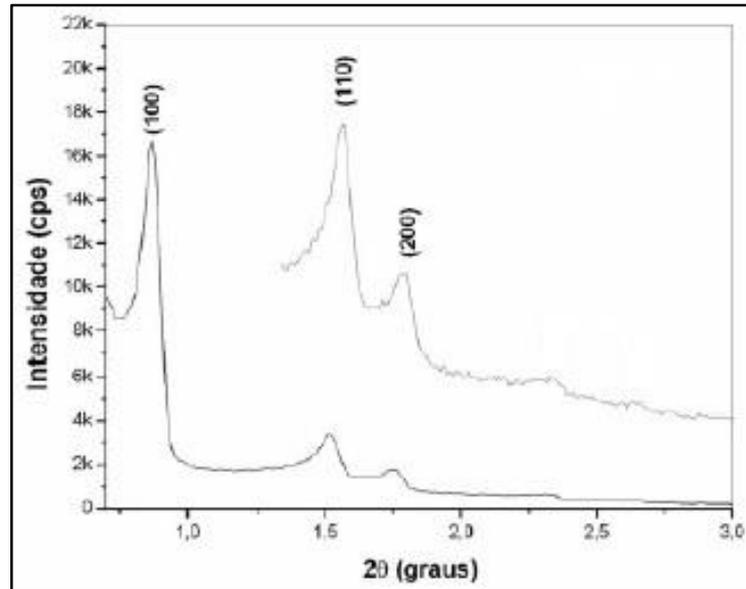
Figura 8 – Esquema representativo dos mesoporos e microporos da SBA-15 antes e após a calcinação.



Fonte: SENA, 2012.

A síntese do material é realizada numa gama de temperaturas, conferindo-lhe estabilidade térmica e hidrotérmica. Segundo Zhao (1998), o tamanho de poros e a espessura da parede de sílica podem ser ajustadas variando a temperatura (de 35 °C a 140 °C) e o tempo de reação (11 a 72h). A Figura 9 apresenta o difratograma padrão de raios X da SBA-15, onde os planos cristalográficos em (100), (110) e (200), em ângulos entre 0,5 e 3,0°, são características de estruturas que possuem um ordenamento hexagonal (ZHAO et al., 1998).

Figura 9 – Padrão de difração de raios-X da SBA-15.



Fonte: COUTINHO, 2006.

A SBA-15 é provavelmente a sílica mesoporosa mais comum que usa como agente direcionador de estrutura um surfactante não-iônico (ZHAO et al., 1998). Esse material é uma alternativa ao MCM-41, uma vez que as paredes do MCM-41 apresentam uma espessura próxima a 1 nm (DESPLANTIER-GISCARD et al., 2001). Devido a ter paredes mais espessas, o SBA-15 possui uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica. A Tabela 1 mostra um comparativo entre essas duas sílicas mesoporosas apresentando as principais diferenças entre elas.

Tabela 1 – Quadro comparativo entre as sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15.

Propriedade	MCM-41	SBA-15
Tipo de surfactante	Catiônico	Não-iônico
Área superficial	700 - 1500 m ² .g ⁻¹	700 - 900 m ² .g ⁻¹
Tamanho de poros	2 - 10 nm	5 - 30 nm
Espessura da parede	1 nm	3,5 - 5,3 nm
Estabilidade	Térmica	Térmica e Hidrotérmica

Fonte: ZHAO, 1998; BECK, 1992; ZHANG, 1997.

2.2 Modificação da superfície de Materiais Mesoporosos

Existem vários métodos utilizados para a modificação de materiais mesoporosos. Os métodos indiretos (pós-síntese) tais como a impregnação e a troca iônica, e os métodos diretos onde os modificadores de estrutura são inseridos durante o processo de síntese. É proposto aqui

o método pós síntese de impregnação a fim de se obter uma sílica com uma camada de carbono proveniente da sacarose. A síntese deste material envolve os seguintes passos: i) síntese da sílica mesoporosa, ii) impregnação da sílica mesoporosa com um precursor de carvão e iv) carbonização.

De um modo geral, os carvões são materiais essencialmente microporosos que adsorvem pequenas moléculas, no entanto, quando os adsorvatos são polímeros ou moléculas de grandes dimensões como vitaminas ou corantes, a sua adsorção apenas é possível se existirem poros de maiores dimensões, como os mesoporos (FERNANDES, 2009). Diante disso, materiais mesoporosos como SBA-15 e MCM-41 são utilizados como suporte para deposição de carbono a fim de melhorar ainda mais as características de adsorção da peneira molecular.

No presente estudo não é utilizado para adsorção um carvão propriamente dito, pois a etapa final de remoção da matriz de sílica não é realizada, se tratando de uma estrutura mista contendo a sílica (fonte mineral) e o carvão (fonte de carbono). A novidade fundamental desse tipo de adsorvente encontra-se nas suas funções duplas como um adsorvente inorgânico polar (por exemplo, Al_2O_3 , SiO_2 , zeólitas) e um adsorvente de carbono não polar. Isto permite a este material adsorver tanto substâncias orgânicas quanto inorgânicas (LIN et al., 2005).

2.3 Corantes

São substâncias orgânicas coloridas ou fluorescentes, que podem ser naturais, artificiais ou sintéticos e têm a prioridade de alterar a cor de diversos materiais considerados substratos por adsorção seletiva da luz (GUARATINI; ZANONI, 2000). Hoje em dia, muitos corantes e pigmentos de uso comercial são substâncias sintéticas devido às suas vantagens na coloração. Essas vantagens estão relacionadas à resistência da luz e à água, assim como também muitos produtos químicos (PERUZZO, 2003).

As indústrias utilizam grande quantidade de corante no processo de tingimento, isso porque a eficiência desse processo depende da fixação do corante às fibras, que está relacionada à natureza do corante e à composição química das fibras. Segundo Guaratini e Zanoni (2000), as interações entre as moléculas dos corantes e as fibras são classificadas como se segue:

Interações Covalentes – São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrolítico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão.

Interações Iônicas – São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.

Interações de Van der Waals – São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

Interações de Hidrogênio – São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontradas na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são:

Corantes Básicos – São chamados de corantes catiônicos e são utilizados na coloração de papel, fibras acrílicas, entre outros. Este grupo forma ligações iônicas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos da fibra.

Corantes Reativos – Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre grupos reativos do corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido.

Corantes Diretos – Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. Nas últimas décadas as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corantes. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

Corantes Ácidos – Correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em

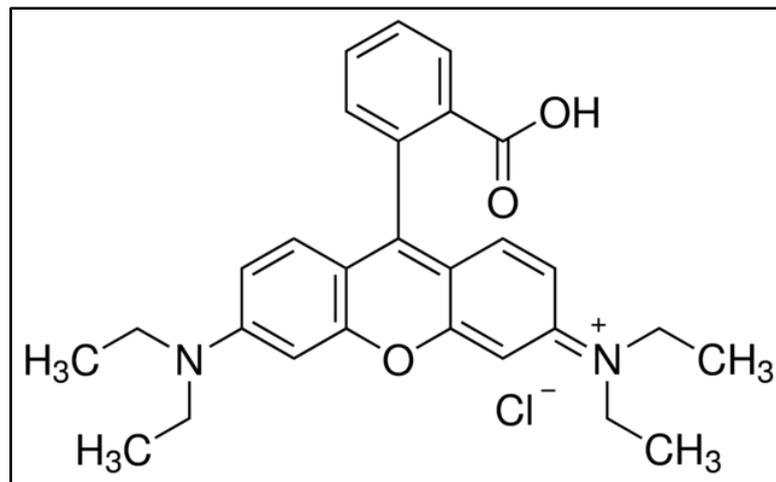
água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética.

Corantes de Enxofre – São corantes altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após a redução com sulfeto de sódio que lhes confere a forma solúvel. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação.

Corantes Dispersivos – Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

Para o presente trabalho, o corante escolhido foi o Rodamina B, pertencente à família Rodamina que está entre as mais antigas e mais usadas famílias de corantes sintéticos aplicadas em diferentes áreas (FARAG; YAHIA, 2011). Trata-se de um corante catiônico (Figura 10) pertencente a uma classe de origem orgânica chamada fluorona; sua fórmula molecular é $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ e seu peso molecular 479,02 g/mol.

Figura 10 – Estrutura molecular do corante Rodamina B.



Fonte: www.sigmaaldrich.com (2015).

Também conhecido como Violeta Básico 10, é um corante disponível comercialmente com elevada pureza e estabilidade, sendo utilizado no tingimento de papel, madeira e derivados de celulose, além de ser amplamente utilizado no tingimento de produtos têxteis e alimentares. Traz malefícios aos seres humanos e animais, causando irritação à pele, olhos e sistema

respiratório. A carcinogenicidade e toxicidade para humanos e animais foram experimentalmente comprovadas (LEE et al, 2013).

2.4 Adsorção

Descreve-se pelo processo em que ocorre a transferência de massa, de espécies atômicas ou moleculares, de um meio líquido ou gasoso para uma superfície, que geralmente é sólida. O material a ser adsorvido da fase fluida é chamado de adsorvato e o material sólido na superfície do qual o adsorvato irá se fixar é denominado de adsorvente.

O processo de adsorção pode ser dividido em duas categorias: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção). A quimissorção é irreversível e envolve interações fortes (ligações químicas). Neste caso, em baixas temperaturas, são necessários longos períodos até que o equilíbrio seja atingido.

A fisissorção é um processo que pode ser caracterizado pela fraca interação das moléculas adsorvidas com a superfície do adsorvente. As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals e a entalpia de adsorção está na faixa observada para entalpias de condensação ou evaporação dos gases. Essa energia é insuficiente para o rompimento das ligações e as moléculas mantém, assim, sua identidade. Este processo ocorre a baixas temperaturas e, devido à baixa energia de interação com a superfície, atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível (ATKINS; PAULA, 2008; SCHMAL, 2010).

O processo da adsorção depende, principalmente, das propriedades do adsorvato, bem como, das propriedades químicas e texturais do adsorvente. Entretanto, alguns outros parâmetros, entre eles, granulometria do adsorvente, pH do meio, concentração do adsorvato e do adsorvente, tempo de contato, agitação do meio, também têm forte influência na eficiência do processo.

2.4.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, considerando as características química e físicas do adsorvato, adsorvente e do sistema experimental (HO; MCKAY, 1998). Para caracterizar o comportamento cinético de uma reação é preciso determinar a sua variação da velocidade para definir qual mecanismo de adsorção é o mais

apropriado. O mecanismo de adsorção para adsorventes porosos pode envolver as etapas a seguir:

- Difusão das moléculas do adsorvato da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite);
- Adsorção das moléculas do adsorvato na superfície externa da partícula através de interações moleculares;
- Difusão das moléculas do adsorvato da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva);
- Adsorção no interior da partícula.

A velocidade de adsorção do adsorvato pode ser afetada pelo pH, temperatura, concentração inicial, agitação, tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros e natureza do efluente (HO; MCKAY, 1998).

Os modelos cinéticos são de muita importância, pois é por meio deles que se obtém informações acerca do comportamento adsorvato/adsorvente e da eficiência do processo de adsorção (OLIVEIRA, 2009). Existem vários modelos cinéticos capazes de descrever os mecanismos de adsorção, porém, serão estudados neste trabalho os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Pseudo-primeira ordem:

Trata-se de uma análise simples de cinética de adsorção representada pela Equação 1 (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde,

k_1 = constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t = tempo de adsorção (min);

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g);

q_t = quantidade adsorvida no tempo t (mg/g).

Integrando e aplicando as condições $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$ e $t = t$, obtém-se a Equação 2.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

A Equação 2 é uma das mais usadas para a velocidade de adsorção de soluto em solução. De posse desta equação, em sua forma linearizada, é possível por meio do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t encontrar os valores de q_e e k_1 .

Pseudo-segunda ordem:

A equação de pseudo-segunda ordem pode ser expressa na forma da Equação 3 (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Integrando para as mesmas condições da Equação 2, chegamos a Equação 4.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4)$$

Linearizando a Equação 4, temos a Equação 5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Os parâmetros k_2 e q_e podem ser obtidos através do gráfico de t / q_t versus t .

Onde,

k_2 = constante da velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg.min);

t = tempo de adsorção (min);

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g);

q_t = quantidade adsorvida no tempo t em (mg/g).

A velocidade de adsorção inicial, h , (mg/g.min) pode ser calculada pela Equação 6.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (6)$$

Difusão intrapartícula:

Através do modelo de difusão intrapartícula é possível identificar a fase que domina o sistema de adsorção, que é controlado por três etapas (VASQUES, 2008):

a) Etapa linear: tem início com uma rápida difusão na superfície externa da partícula (adsorção instantânea);

b) Etapa limitante: inicia com estágio de adsorção contínua, onde a difusão é a etapa limitante do processo;

c) Etapa de equilíbrio final: tem como início o equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a decair juntamente com a baixa concentração do adsorvente e uma menor disponibilidade de sítios para a quimissorção.

A Equação 7 representa o modelo de difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963):

$$q_t = k_{id} t^{0,5} \quad (7)$$

Onde,

k_{id} = constante de difusão intrapartícula (mg/g.min^{0,5});

$t^{0,5}$ = tempo de adsorção (min);

q_t = quantidade adsorvida no tempo t em (mg/g).

Para a determinação dos valores das constantes faz-se necessário fazer o gráfico q_t versus $t^{0,5}$ e a partir do coeficiente angular encontrar k_{id} .

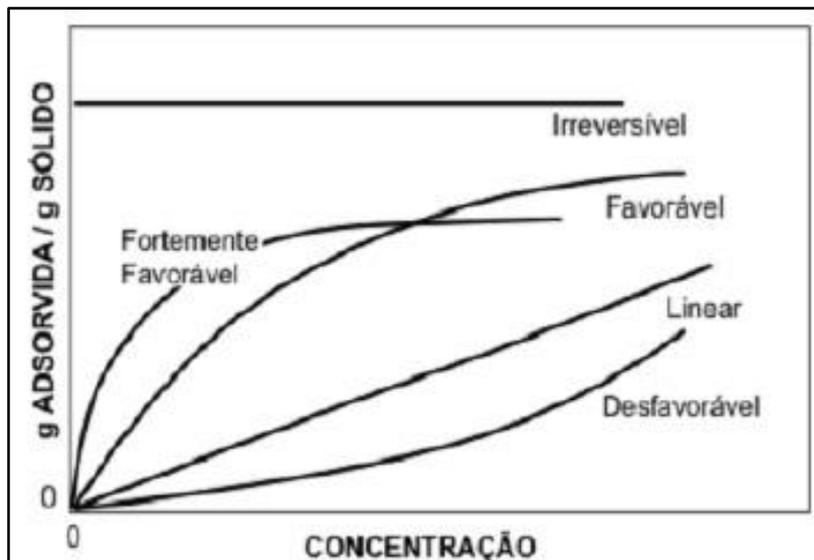
2.4.2 Isotermas de Adsorção

A avaliação da capacidade adsorviva da matriz é feita através de uma isoterma de concentração, onde esta fornece dados como, por exemplo, a quantidade adsorvida em função da concentração da espécie adsorvida no equilíbrio. Outro dado bastante importante fornecido pela isoterma é a quantidade máxima do adsorvato adsorvida pela matriz (AIROLD, ARAKAKI, 2001).

O modelo de isoterma de adsorção descreve como o adsorvato interage com o adsorvente. Conhecer a natureza dessa interação é essencial para o uso mais eficiente deste, pois fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

McCabe et al. (1993), classificam as isotermas de acordo com as formas de suas curvas (Figura 11). A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas côncavas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto no fluido. As isotermas convexas são desfavoráveis ou não favoráveis devido a sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações.

Figura 11 – Classificação das isotermas de adsorção segundo McCabe.



Fonte: MCCABE, 1993.

Existem vários modelos publicados na literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente usados e suas equações podem ser linearizadas, permitindo que as constantes sejam determinadas por regressão linear (FUNGARO et al., 2004).

Isoterma de Langmuir:

A teoria de Langmuir é muito utilizada para a descrição de dados experimentais de adsorção. Sua aplicação é feita através de considerações básicas: cada sítio é equivalente em energia, não há interação entre as espécies adsorventes e os adsorvatos são adsorvidos quimicamente em um número fixo e definido de sítios (BRANDÃO, 2006).

A expressão da isoterma de Langmuir é definida pela Equação 8.

$$q = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

onde C_e é a concentração dos adsorvatos no equilíbrio (mg/L), q é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg/g), q_m é a quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente (mg/g) calculada pelo modelo e K_L é a constante de adsorção de Langmuir (L/mg).

Invertendo os termos da Equação 7, obtemos a Equação 9.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (9)$$

Multiplicando a Equação 9 por C_e , tem-se a forma linearizada da equação de Langmuir mostrada na Equação 10.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (10)$$

Admitindo $1/q$ variável dependente e $1/C_e$ variável independente, do gráfico $1/q$ versus $1/C_e$ obtêm-se os valores de K_L e q_m , onde $1/K_L q_m$ é o coeficiente angular e $1/q_m$ é o coeficiente linear da reta. Uma análise da equação de Langmuir também pode ser feita com base no parâmetro de equilíbrio adimensional R_L , definido de acordo com a Equação 11.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (11)$$

onde C_0 é a concentração inicial mais alta (mg/L) e K_L é a constante de Langmuir. Uma adsorção favorável mostra valores de R_L entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$), enquanto $R_L > 1$ significa uma

adsorção desfavorável. $R_L = 1$ representa uma adsorção linear e $R_L = 0$ mostra que o processo de adsorção é irreversível (RUTHVEN, 1984).

Isoterma de Freundlich:

Essa isoterma de adsorção empírica considera a adsorção em multicamadas, útil para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, não considerando as interações entre as moléculas. A Equação 12 define este modelo da seguinte forma (RUTHVEN, 1984):

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad (12)$$

onde K_f e n são constantes relacionadas à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente, e são características específicas para cada sistema.

Ao aplicar propriedades logarítmicas à Equação 12, obtém-se a Equação 13.

$$\log q = \frac{\log C_e}{n} + \log K_f \quad (13)$$

Do gráfico de $\log q$ versus $\log C_e$, obtêm-se os valores de K_f e n , onde $\log K_f$ é o coeficiente linear e $1/n$ o coeficiente angular da reta. O valor de n entre 1 e 10 indica que a adsorção é favorável (VADIVELAN; KUMAR, 2005).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência da adsorção do corante Rodamina B em solução aquosa, para processo em batelada utilizando como adsorventes as peneiras moleculares MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar as sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15;
- Modificar a estrutura destes materiais depositando carbono proveniente da sacarose em suas superfícies;
- Caracterizar os materiais sintetizados através de difração de raios X (DRX), análise térmica (TG/DTG), adsorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Realizar estudo cinético acerca da adsorção do corante básico Rodamina B utilizando os materiais mesoporosos sintetizados;
- Verificar a aplicabilidade dos modelos de Langmuir e Freundlich às isotermas de adsorção.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentados os reagentes utilizados em todo o trabalho, bem como a metodologia aplicada para cada estudo.

4.1 Síntese da MCM-41

4.1.1 Reagentes utilizados

- Fonte de silício: metassilicato de sódio (Alfa Aesar);
- Direcionador orgânico: cetil trimetil amônio (CTMA-Br) (98%, Sigma-Aldrich);
- Ácido sulfúrico (96,7%, Merck);
- Solvente: Água destilada e etanol (99,9 %, LAFARE).

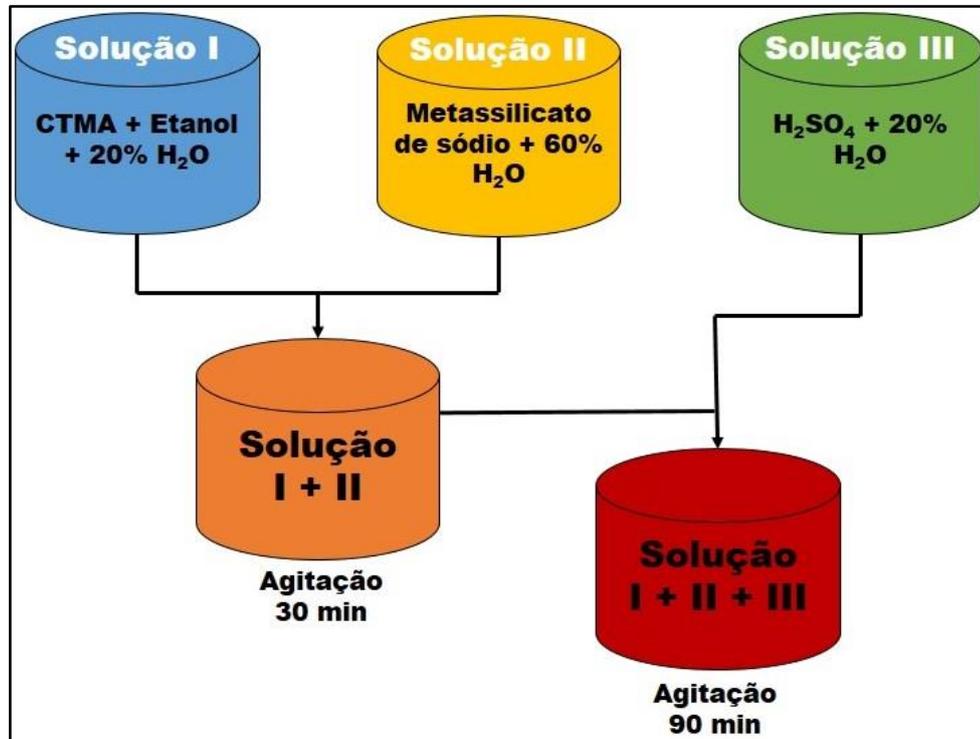
4.1.2 Preparo da Mistura Reacional

A metodologia utilizada para a síntese do material mesoporoso MCM-41 foi baseada na síntese de Pérez et al. (2016), onde se utilizou o metassilicato de sódio como fonte de sílica. A composição molar utilizada para o preparo do gel foi a seguinte: 3,3 CH₃CH₂OH : 0,2 CTMA : 1,00 SiO₂ : 1,00 Na₂O : 0,9 H₂SO₄ : 143 H₂O.

Inicialmente, 42,05 g de etanol e 19,55 g do surfactante CTMA foram adicionados a um béquer com 136,36 g de água destilada (Solução I). A mistura foi agitada até completa dissolução do surfactante. Em um segundo béquer 409,07 g de água foram utilizados para dissolver 32,43 g de metassilicato de sódio (Solução II). Preparou-se uma solução contendo 24,17 g de ácido sulfúrico e 136,36 g de água destilada (Solução III). As soluções I e II foram misturadas e mantidas sob agitação por 30 minutos. Logo após, adicionou-se lentamente a Solução III onde toda a mistura foi homogeneizada durante 90 minutos. O gel final foi então colocado em vasos de teflon, que dentro de autoclaves de aço foram aquecidos por 24 horas em estufa (Modelo 400-2, Ethik Technology) a 150 °C. Após o envelhecimento, a mistura foi filtrada e levada para a estufa a 80 °C para secagem por 24 horas. A fim de remover o restante da água e todo o surfactante, a amostra seca foi calcinada a 550 °C em ar por um período de 6 horas com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

O fluxograma representado pela Figura 12 resume o procedimento reacional até a formação do gel de síntese da MCM-41.

Figura 12 – Procedimento reacional do gel de síntese da MCM-41.



Fonte: Autor, 2016.

4.2 Síntese da SBA-15

4.2.1 Reagentes utilizados

- Fonte de silício: Tetraetilortosilicato (TEOS) (98%, Sigma-Aldrich);
- Direcionador orgânico: Pluronic P123 (100%, Sigma-Aldrich);
- Ácido clorídrico (37%, Sigma-Aldrich);
- Solvente: Água destilada.

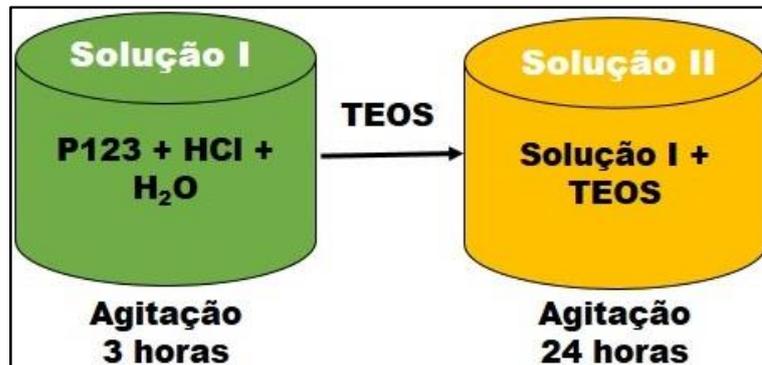
4.2.2 Preparação da Mistura Reacional

A síntese para SBA-15 foi realizada baseando-se na metodologia proposta por Zhao et al., (1998). A composição molar do gel de síntese foi a seguinte: 1,00 TEOS : 0,017 P123 : 5,6 HCl : 174 H₂O.

Inicialmente, foi dissolvido 21,33 g de P123 em um béquer contendo 119,53 g de HCl (2 M, 37%) e 678,07 g de água destilada (Solução I). A solução I foi agitada vigorosamente a uma temperatura de 40 °C durante 3 horas. Após completa dissolução, 45,53 g do precursor TEOS foi adicionado rapidamente a solução, onde a agitação foi mantida a mesma temperatura por 24 horas. O gel foi transferido para um frasco cilíndrico de polietileno (PE) de 1000 mL e levado para uma estufa a 90 °C por mais 24 horas para o processo de envelhecimento. Posteriormente, a amostra foi filtrada com água destilada e levada para o processo de secagem em estufa a 70 °C por 48 horas. A calcinação se deu em fluxo de ar a 550 °C para uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ durante 2 horas.

A Figura 13 ilustra o procedimento do gel de síntese da SBA-15, mostrando que se trata de um procedimento de fácil realização.

Figura 13 – Procedimento reacional do gel de síntese da SBA-15.



Fonte: Autor, 2016.

4.3 Impregnação com carbono de materiais do tipo MCM-41 e SBA-15

4.3.1 Reagentes utilizados

- MCM-41 Calcinada;
- SBA-15 Calcinada;
- Sacarose (Synth);
- Água destilada.

4.3.2 Procedimento Experimental

Primeiramente, os materiais mesoporosos já calcinados foram secos em estufa a 120 °C durante 24 horas para remoção de umidade remanescente. O preparo destes materiais utilizando a sacarose como fonte de carbono foi realizado de acordo com Lin et al., (2005), que utilizou alumina como material suporte para criar camadas de carbono em sua superfície.

O material mesoporoso foi misturado a uma solução contendo água destilada e sacarose. A mistura foi agitada até completa homogeneização e levada a estufa para secar a 90 °C durante toda a noite. Após a secagem a amostra foi calcinada em fluxo de N₂ (30 mL/min) a 600 °C durante 30 minutos.

A quantidade de massa de sacarose utilizada foi calculada baseada na metodologia de Lin (2005), onde ele determinou que é necessário 2,0 g de sacarose para se depositar uma monocamada de carbono sobre a superfície de uma alumina com área superficial de 200 m².g⁻¹. Com base nesta cobertura foram calculadas quantidades proporcionais a área dos materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15, obtendo-se os valores indicados na Tabela 2 para as respectivas massas de adsorventes, que foram utilizadas nos experimentos.

Tabela 2 – Quantidade de reagentes utilizados na síntese da MCM-41 CC e da SBA-15 CC.

Material	Massa de Material Mesoporoso (g)	Massa de sacarose (g)	Massa de água (g)
MCM-41	6,03	11,05	30,00
SBA-15	8,02	15,07	45,00

Fonte: Autor, 2016.

4.4 Caracterização dos Materiais Mesoporosos

Os materiais sintetizados foram caracterizados através de técnicas de difratometria de raios X (DRX), análises térmicas (TG/DTG), adsorção de nitrogênio a 77 K (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.4.1 Análise Térmica (TG/DTG)

Segundo Mackenzie (1979) e a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) a definição de análise térmica é: “Um grupo de técnicas nas quais uma

propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função do tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura”.

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG) trata do estudo da variação de massa de determinada amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Com a termogravimetria derivada (DTG) são obtidas as curvas que correspondem a derivada primeira da curva TG, onde é possível obter com exatidão as temperaturas inicial e final, assim como o instante em que a velocidade de reação é máxima. Os picos agudos de sua curva permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que não é possível com a curva TG; picos esses que são proporcionais à perda ou ganho de massa e podem ser usadas em determinações quantitativas (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Este experimento é realizado através de uma termobalança, equipamento capaz de medir o peso de uma amostra de forma contínua em função da temperatura, à medida que ela aquece ou resfria (MACKENZIE, 1979).

As análises térmicas foram realizadas em termobalança da Shimadzu, modelo DTG-60H (Figura 14), com taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético, da temperatura ambiente até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com uma vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As amostras foram acondicionadas em cadinhos de platina com volume de $70\text{ }\mu\text{L}$.

Figura 14 – Termobalança utilizada para análises termogravimétricas.



4.4.2 Difractometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) pelo método pó foi utilizada para a obtenção dos difratogramas das amostras de MCM-41, SBA-15, MCM-41 CC e SBA-15 CC. O equipamento utilizado foi o difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de níquel. Os dados foram coletados na faixa de 2θ entre $1-10^\circ$ para a MCM-41 e MCM-41 CC e entre $0,5-10^\circ$ para a SBA-15 e SBA-15 CC, com velocidade de goniômetro de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ e um passo de $0,02^\circ$ para todas as amostras. Foram realizadas, também, difratometrias de raios X nas amostras de sacarose pura, MCM-41 CC e SBA-15 CC não calcinadas a fim de se verificar se havia sacarose cristalina presente nas sílicas mesoporosas. Para estas, as análises foram realizadas na faixa de 2θ entre $3-40^\circ$.

De posse dos dados dos difratogramas de raios X é possível calcular o grau de organização (G_o), distância interplanar (d) e o parâmetro de rede do arranjo hexagonal (a_0) das amostras. O grau de organização foi calculado, de acordo com a Equação 14, como a relação entre a intensidade da reflexão do plano (100) da amostra em análise e a intensidade dessa reflexão da amostra padrão (COSTA, 2008).

$$G_o(\%) = \frac{I_{100,amostra}}{I_{100,padr\tilde{a}o}} \cdot 100 \% \quad (14)$$

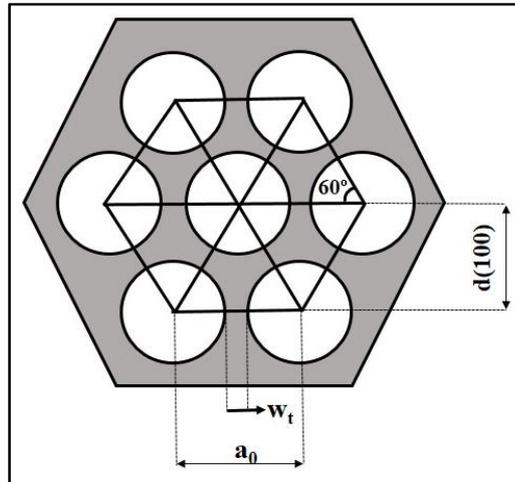
Onde,

$I_{100, amostra}$ = intensidade obtida para a amostra em análise;

$I_{100, padr\tilde{a}o}$ = intensidade obtida para a amostra padrão, sendo a amostra definida como padrão a que possuir maior intensidade.

A Figura 15 mostra a localização da distância interplanar no plano 100 (d_{100}), do parâmetro de rede (a_0) e também da espessura de parede (w_t) de uma estrutura hexagonal.

Figura 15 – Arranjo de estrutura hexagonal e seus parâmetros.



Fonte: Autor, 2016.

A distância interplanar para o plano (100) é obtida pela Equação 15.

$$d_{(100)} = \frac{\lambda_{CuK\alpha}}{2\text{sen}\theta} \quad (15)$$

Onde, $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$;

θ = ângulo de incidência.

O parâmetro de rede do arranjo hexagonal a_0 é obtido através do pico de reflexão do plano (100), sendo calculado pela Equação 16 (SOUZA, 2005).

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

4.4.3 Adsorção de Nitrogênio (BET)

As medições de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras MCM-41, SBA-15, MCM-41 CC e SBA-15 CC foram realizadas no equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020 (Figura 16) a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (77 K), onde as mesmas foram anteriormente desgaseificadas por 12 horas, sob vácuo a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Os pontos utilizados (P/P_0) para estes cálculos foram coletados entre 0 e 1 e os resultados permitiram a obtenção de parâmetros tais como: diâmetro de poro, área superficial (BET) e de microporos, e volume de mesoporos/microporos; além da espessura de parede (w_t) calculada através de valores de parâmetro de rede (a_0) e diâmetro de poro (D_p).

Figura 16 – Equipamento utilizado para adsorção/dessorção de N₂.



Fonte: Autor, 2016.

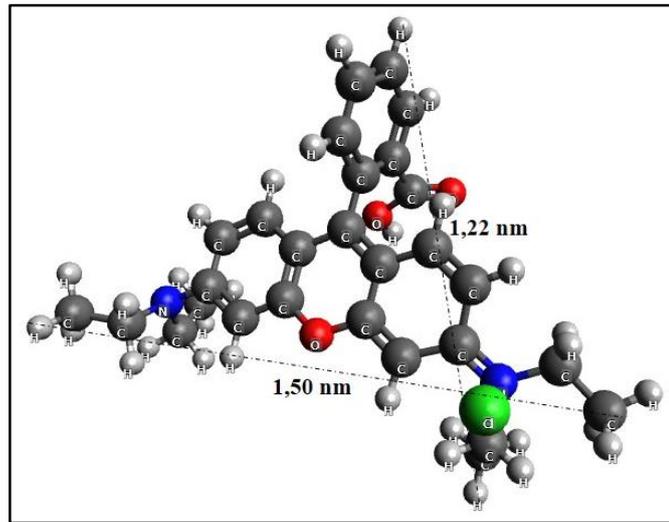
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais sintetizados foi analisada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Shimadzu modelo Superscan SSX-550. Para o procedimento de preparo dos materiais as amostras foram previamente secadas em um forno tipo mufla durante duas horas a uma temperatura de 100 °C. Logo após, ocorreu uma metalização das amostras utilizando um metalizador da Sanyu Electron modelo Quick Coater SC-701, durante 4 minutos com alvo de platina e 5 minutos com alvo de ouro usando uma corrente de 10 mA. Então foi depositada uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra, onde por cima foi colocada uma fina camada de ouro para melhorar a condução de cada material.

4.5 Corante Rodamina B

O corante utilizado como adsorvato nos ensaios de adsorção foi o Rodamina B (C.I. 45170), corante básico obtido de LabSynth Ltda., de massa molecular 479,01 g.mol⁻¹ e máxima absorção de 550-552 nm. A fórmula química do Rodamina B é C₂₈H₃₁N₂O₃Cl onde sua estrutura em 3D, obtida através do programa de edição molecular Avogadro 1.1.1, é mostrada na Figura 17.

Figura 17 – Estrutura química tridimensional do corante Rodamina B.



Fonte: Autor, 2016.

4.6 Cinética de Adsorção do corante Rodamina B

O procedimento detalhado a seguir foi utilizado para o estudo de cinética de adsorção do corante Rodamina B utilizando os adsorventes MCM-41, SBA-15, MCM-41 CC e SBA-15 CC, onde o mesmo está descrito de forma genérica.

O estudo cinético foi realizado em batelada onde se utilizou nove recipientes de vidro de 200 mL. Uma massa fixa de 0,1 g do material foi pesada em cada recipiente, onde foi adicionado 0,025 L de uma solução aquosa de Rodamina B com concentração de 50 ppm e pH natural medindo 7,94. Os recipientes foram levados para uma incubadora *Shaker* da Solab, modelo SL 222 (Figura 18), onde os mesmos foram submetidos a agitação de 150 rpm e temperatura de 27 °C (± 3 °C). A duração total do ensaio cinético foi de 6 horas, onde os tempos de permanência de cada recipiente na incubadora foram de: 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos. Após a sua retirada, cada recipiente foi mantido em repouso durante 30 segundos para evitar que durante a coleta da solução ocorresse arraste de sólidos e possivelmente interferência nas leituras de absorbância. Em seguida, uma alíquota de 2 mL da solução sobrenadante foi retirada e levada para um balão volumétrico de 100 mL. Completou-se o balão com água destilada e homogeneizou-se a solução. A partir desta solução diluída foram feitas, em duplicata, leituras de absorbância ($\lambda = 550$ nm) em um espectrofotômetro da Hach, modelo DR 2700 (Figura 19).

Foi possível calcular a quantidade remanescente de corante através dos valores de absorvância e das equações das retas obtidas pelas curvas de calibração 1 e 2 (APÊNDICE), construída com as seguintes concentrações de corante Rodamina B: 1; 2; 3; 4 e 5 mg.L⁻¹. A quantidade adsorvida por massa de adsorvente e a porcentagem adsorvida foram encontradas através das Equações 17 e 18, respectivamente.

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (17)$$

$$\% \text{ Adsorvida} = \frac{(C_0 - C)}{C} \times 100 \quad (18)$$

Onde C_0 é a concentração inicial da solução de corante (mg.L⁻¹); C (mg.L⁻¹) é a concentração do corante no tempo t (min); V é o volume da solução (L); m a massa de adsorvente (g) e q a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg.g⁻¹). Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Figura 18 – Incubadora com agitação orbital (Shaker) e aquecimento de bancada.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 19 – Espectrofotômetro UV-vis utilizado para leituras de absorbância.



Fonte: Autor, 2016.

Para se obter a capacidade máxima de adsorção (q_e) das peneiras moleculares, foi realizado um experimento seguindo o procedimento anteriormente citado sob as mesmas condições de processo, porém para um tempo único de permanência de 24 horas.

4.7 Isotermas de Adsorção do corante Rodamina B

A fim de se obter dados acerca do comportamento entre o adsorvato e os adsorventes, realizou-se ensaios de adsorção sob as mesmas condições descritas no item 4.6, porém apenas para um tempo de contato de 24 horas variando-se a concentração da solução do corante. As concentrações das soluções utilizadas no experimento foram de 50, 100, 200, 300 e 400 ppm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Materiais Mesoporosos

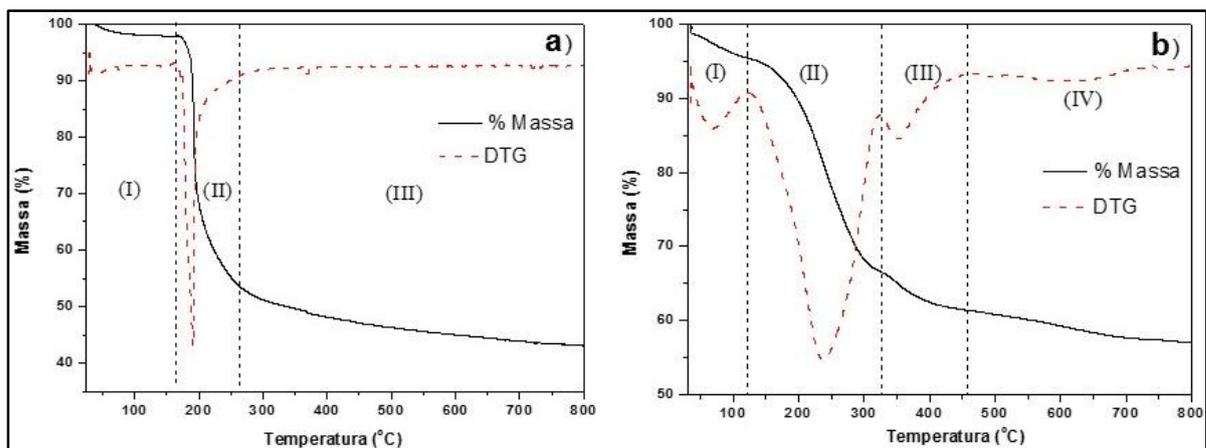
5.1.1 Análise Térmica (TG/DTG)

As perdas de massa de cada região para as amostras das Figuras 20 e 21 foram calculadas através das curvas DTG, onde os valores em porcentagem estão descritos na Tabela 3.

Na Figura 20a há uma pequena perda de massa na região I (de 30 a 160 °C), que ocorre devido a água fisicamente adsorvida na parede ou superfície do sólido. A perda que ocorre na região II (160-260 °C) se dá devido a decomposição do direcionador orgânico. Na região III, de 260 °C até aproximadamente 400 °C, ocorre um decréscimo de massa devido às espécies orgânicos residuais e provavelmente à condensação da água presente nos microporos e pequenos mesoporos da parede da SBA-15 (KLEITZ et al., 2003).

A curva da Figura 20b possui 4 regiões de perda de massa. A região I apresenta uma perda que ocorre abaixo de 120 °C e está relacionada à água fisicamente adsorvida e a evaporação da amônia. Na região II ocorre uma perda entre 120 e 325 °C, que é atribuída à decomposição do direcionador orgânico. Em III, onde a perda se dá entre 325 e 460 °C, ocorre a oxidação dos compostos orgânicos residuais. Acima de 460 °C, na região IV, há uma perda de água estrutural relacionada a condensação de grupos silanóis (BEREZOVSKA et al., 2008).

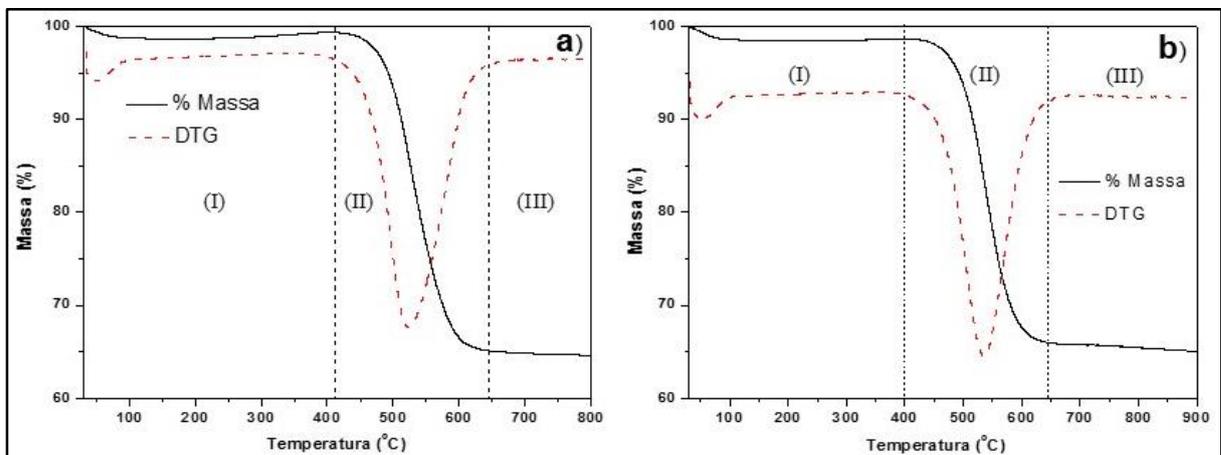
Figura 20 – Curvas TG/DTG das amostras a) SBA-15 e b) MCM-41.



Fonte: Autor, 2016.

As curvas das Figuras 21a e 21b mostram as curvas TG/DTG para a SBA-15 CC e MCM-41 CC calcinadas, através das quais é possível determinar o teor de carbono das amostras. O comportamento das curvas é semelhante, tal que na região I ocorre a evaporação da água fisicamente adsorvida para uma temperatura de até 100 °C, onde a partir daí há um comportamento estável até 400 °C. Entre 400 e 650 °C (Região II), a diminuição da massa ocorre devido a oxidação do carbono de sacarose existente na superfície do sólido mesoporoso. O teor de carbono presente nas amostras é de 32,8% e 34,3% para MCM-41 CC e SBA-15 CC, respectivamente.

Figura 21 – Curvas TG/DTG das amostras a) SBA-15 CC e b) MCM-41 CC.



Fonte: Autor, 2016.

Tabela 3 – Faixas de temperaturas e suas respectivas perdas de massa para MCM-41, SBA-15, MCM-41 CC e SBA-15 CC.

Amostra	Região	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
MCM-41	I	35-120	4,25
	II	120-325	28,9
	III	325-460	5,23
	IV	460-800	4,28
SBA-15	I	29-160	2,15
	II	160-260	43,9
	III	260-800	10,9
MCM-41 CC	I	33-400	1,48
	II	400-650	32,8
	III	650-800	0,5
SBA-15 CC	I	34-410	1,75
	II	410-650	34,3
	III	650-800	0,5

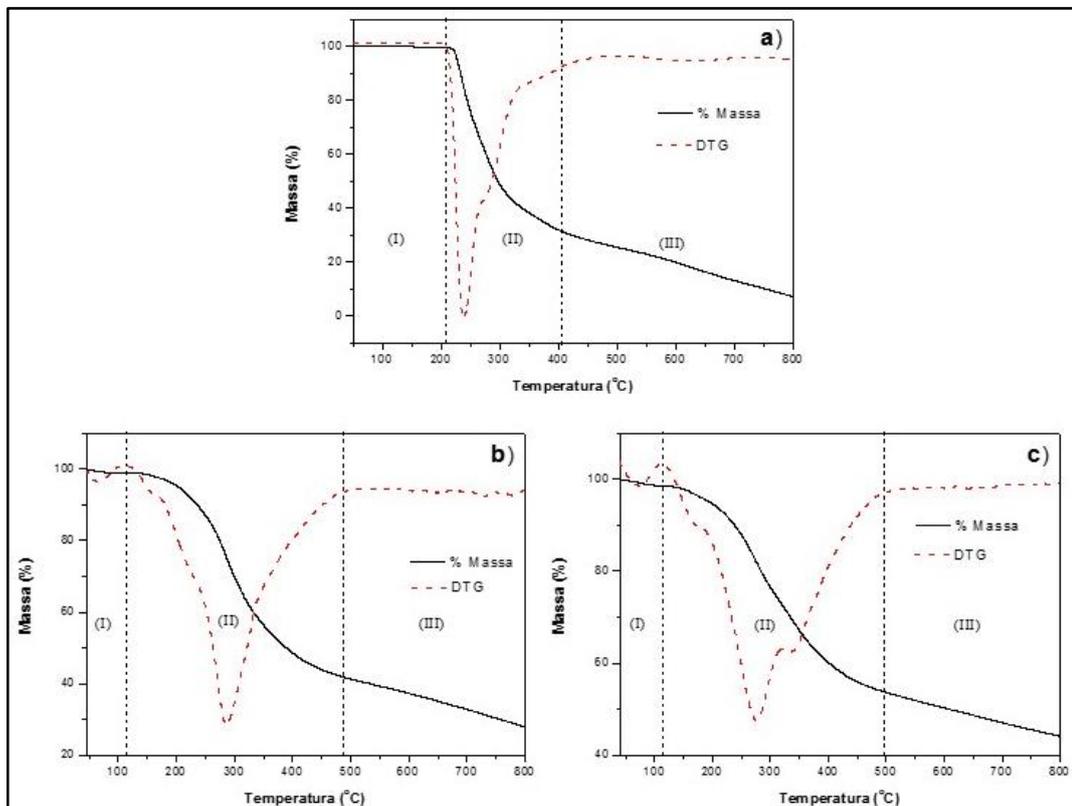
Fonte: Autor, 2016.

A Figura 22 mostra as curvas TG/DTG da sacarose pura e dos materiais mesoporosos impregnados com a mesma. Na Tabela 4 estão descritas as perdas de massa de cada região para a sacarose, MCM-41 CC e SBA-15 CC não calcinadas (MCM-41 CC NC e SBA-15 CC NC).

Na Figura 22a observa-se que a sacarose começa a se decompor a partir de 200 °C, que é onde se inicia o segundo evento (região II) de perda de massa. Nessa região ocorre a formação de CO₂ e H₂O provenientes da oxidação da sacarose, que gera a maior perda dessa decomposição térmica (FREIRE, 2010).

Percebe-se que as curvas em 22b e 22c apresentam um comportamento parecido. A perda da região I ocorre devido a água adsorvida fisicamente aos materiais. Na faixa 100-500 °C (região II) ocorre a oxidação da sacarose e de, possivelmente, parte de compostos orgânicos remanescentes da MCM-41 e SBA-15, gerando como produto também CO₂ e H₂O. Nota-se que as matrizes impregnadas se comportam de maneira semelhante com relação à decomposição térmica do carbono orgânico da sacarose, mostrando que essa etapa de impregnação foi realmente eficaz.

Figura 22 – Curvas TG/DTG das amostras a) Sacarose, b) SBA-15 CC NC e c) MCM-41 CC NC.



Fonte: Autor, 2016.

Tabela 4 – Faixas de temperaturas e suas respectivas perdas de massa para Sacarose, MCM-41 CC NC e SBA-15 CC NC.

Amostra	Região	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Sacarose	I	27-200	0,19
	II	200-490	73,85
	III	490-800	18,8
MCM-41 CC NC	I	37-115	1,43
	II	115-490	44,5
	III	490-800	9,88
SBA-15 CC NC	I	35-115	1,07
	II	115-490	57,17
	III	490-800	13,81

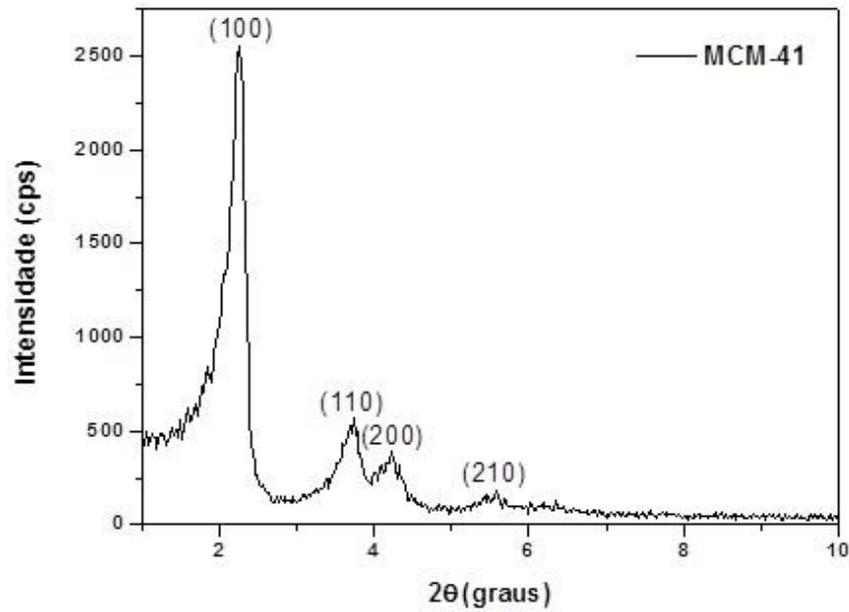
Fonte: Autor, 2016.

5.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas a fim de se verificar a formação das estruturas hexagonais mesoporosas, dando ênfase ao surgimento de picos característicos de estruturas hexagonais do tipo MCM-41 e SBA-15.

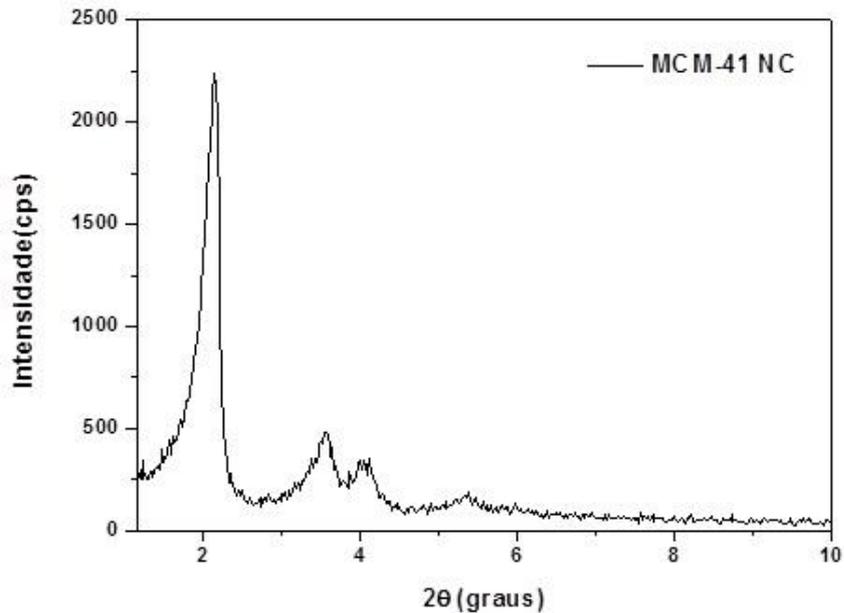
As Figuras 23 e 24 apresentam os difratogramas de raios X da peneira molecular MCM-41 calcinada e não calcinada, respectivamente. Para ambos os gráficos, pode-se observar a presença dos principais picos de difração segundo os índices de Miller indexados. O primeiro pico, um pico intenso e estreito, centrado em 2θ igual a 2° , pode ser atribuído a reflexão do plano principal, plano (100). Este resultado está relacionado a uma homogeneidade de distâncias interplanares (d_{100}) e de diâmetros mesoporosos no material sintetizado. Os demais picos presentes são de baixa intensidade e surgem a partir das reflexões dos planos secundários (110), (200) e (210) e representam a formação de materiais mesoporosos bem ordenados com simetria hexagonal.

Figura 23 – Difratoograma de raios X da amostra MCM-41 calcinada.



Fonte: Autor, 2016.

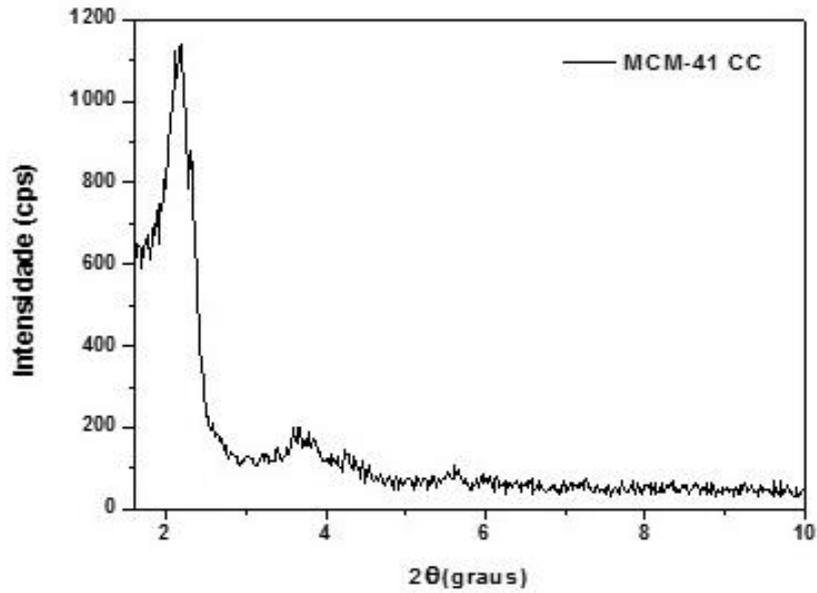
Figura 24 – Difratoograma de raios X da amostra MCM-41 não calcinada.



Fonte: Autor, 2016.

A Figura 25 mostra o difratograma da MCM-41 com a camada de carbono (MCM-41 CC). Percebe-se que a estrutura hexagonal da peneira molecular foi mantida, porém houve certa desordem, o que pode ser explicado pela diminuição da intensidade e pelo alargamento dos picos.

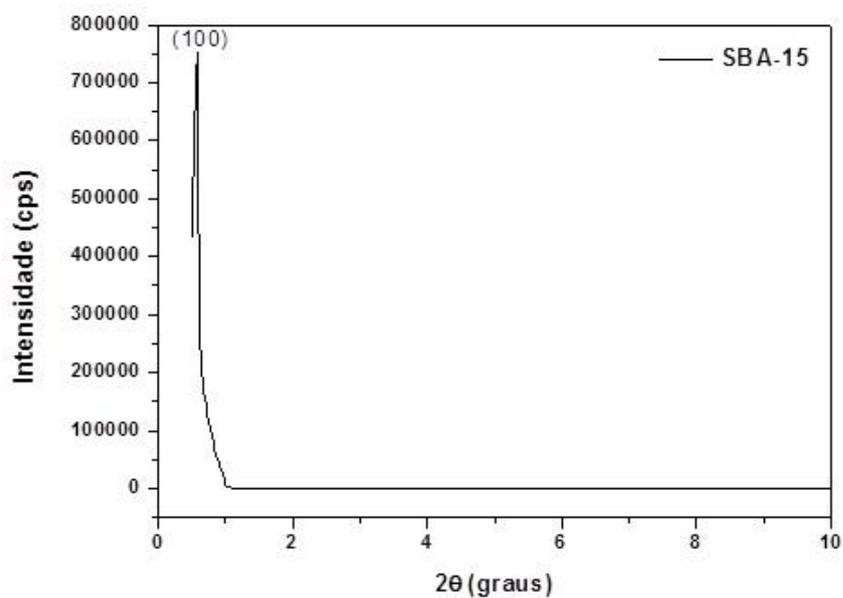
Figura 25 – Difratoograma de raios X da amostra MCM-41 CC.



Fonte: Autor, 2016.

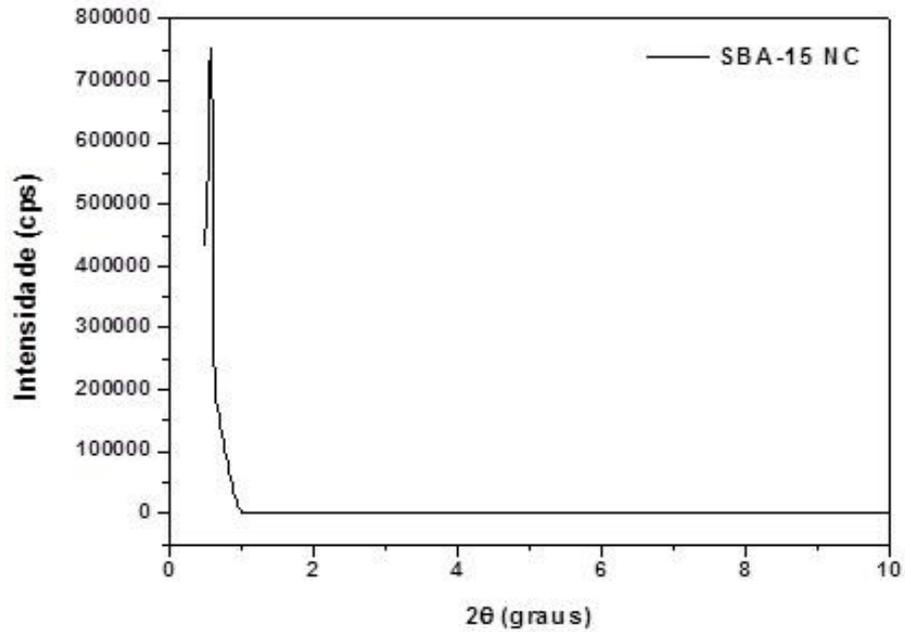
Os difratogramas de raios X das Figuras 26 e 27 representam as estruturas da SBA-15 calcinada e não calcinada, respectivamente. É possível observar o aparecimento apenas do pico principal em 2θ igual a 0,58 no plano (100), porém os picos secundários não aparecem nos planos (110) e (200). Tais fatos ocorrem devido a limitações do aparelho DRX. Apesar disto, o pico existente de grande intensidade localizado em baixo ângulo é característico de uma estrutura hexagonal de poros bem definidos.

Figura 26 – Difratoograma de raios X da amostra SBA-15 calcinada.



Fonte: Autor, 2016.

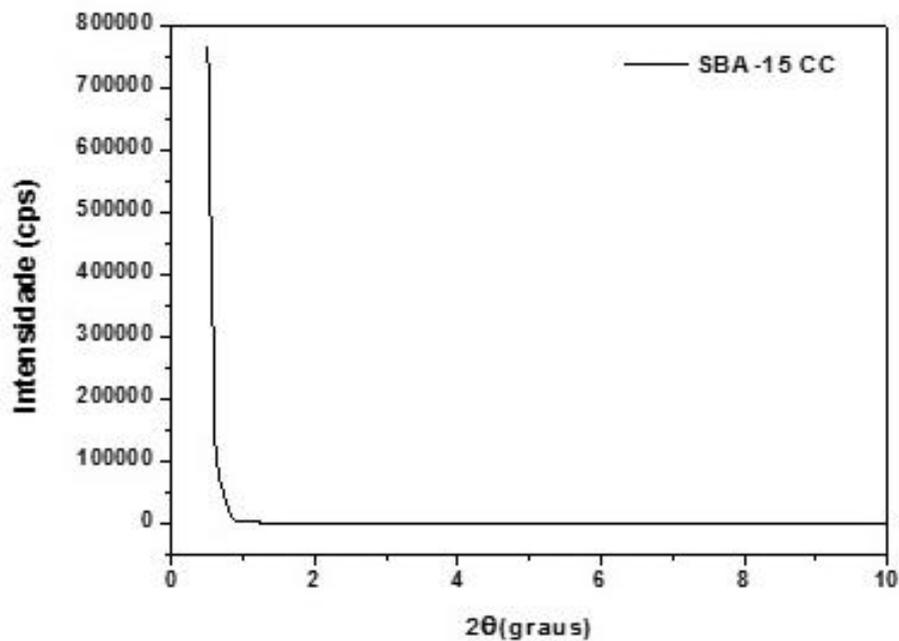
Figura 27 – Difratoograma de raios X da amostra SBA-15 não calcinada.



Fonte: Autor, 2016.

A Figura 28 apresenta o difratograma da SBA-15 com a camada de carbono (SBA-15 CC). Não é possível observar a formação do pico principal da estrutura, possivelmente por ele estar localizado em ângulos abaixo de 0,58, não sendo detectável pelo aparelho DRX.

Figura 28 – Difratoograma de raios X da amostra SBA-15 CC.



Fonte: Autor, 2016.

A Tabela 5 mostra os parâmetros estruturais obtidos através das análises de raios X, e das áreas BET (A_{BET}) calculadas da análise de adsorção de N_2 . O grau de organização relativo (Go) e o grau de organização com relação a A_{BET} (Go(BET)) determinados como padrões entre as demais amostras foram a MCM-41 e a SBA-15, ambas calcinadas, por apresentarem maior intensidade de reflexão no plano (100) e maior área superficial obtida pelo método BET.

O parâmetro Go (BET) é calculado da mesma forma que o Go da Equação 14, porém com relação a área superficial e não a intensidade do pico no plano 100.

Tabela 5 – Propriedades estruturais das peneiras moleculares medidas através de DRX.

Amostra	2θ (graus)	d(100) (nm)	a₀ (nm)	Go (%)	Go (BET) (%)
MCM-41 NC	2,14	4,12	4,76	88	-
MCM-41*	2,26	3,90	4,50	100	100
MCM-41 CC	2,12	4,16	4,80	44	76
SBA-15 NC	0,58	15,21	17,56	100	-
SBA-15*	0,58	15,21	17,56	100	100
SBA-15 CC	-	-	-	-	44

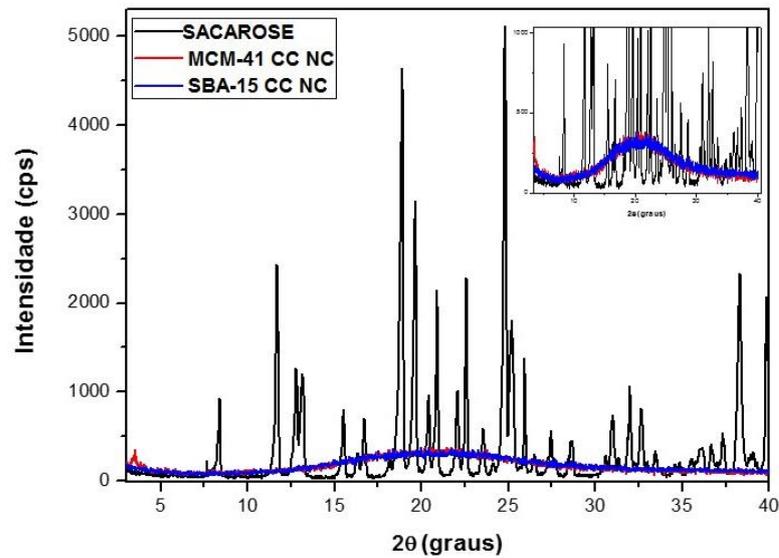
d(100): distância interplanar; a_0 : parâmetro de rede definido como $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$; *amostras padrão.

Fonte: Autor, 2016

As amostras MCM-41 NC e MCM-41 CC apresentam valores de parâmetro de rede (a_0) e distância interplanar (d100) com um ligeiro aumento em relação a MCM-41 (padrão), indicando que a presença do surfactante e do carbono influenciam na estrutura do material. A SBA-15 NC possui os mesmos valores dos parâmetros estruturais da SBA-15 calcinada (padrão).

Os perfis de difração de raios X da Figura 29 mostram que não há sacarose cristalina presente nas matrizes de sílica, indicando que a mesma está bem distribuída nas superfícies destes materiais.

Figura 29 – Difratometria de raios X da Sacarose, MCM-41 CC e SBA-15 CC não calcinadas.



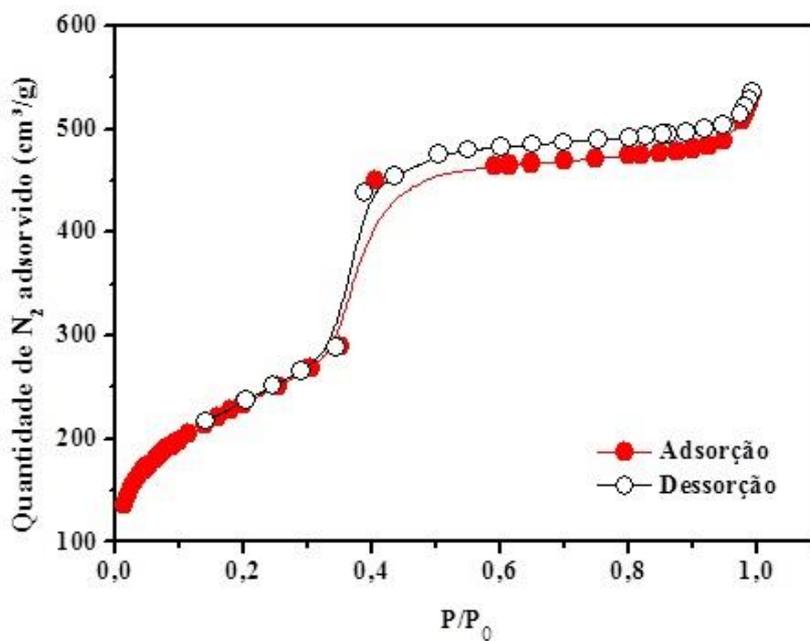
Fonte: Autor, 2016.

5.1.3 Adsorção de Nitrogênio (BET)

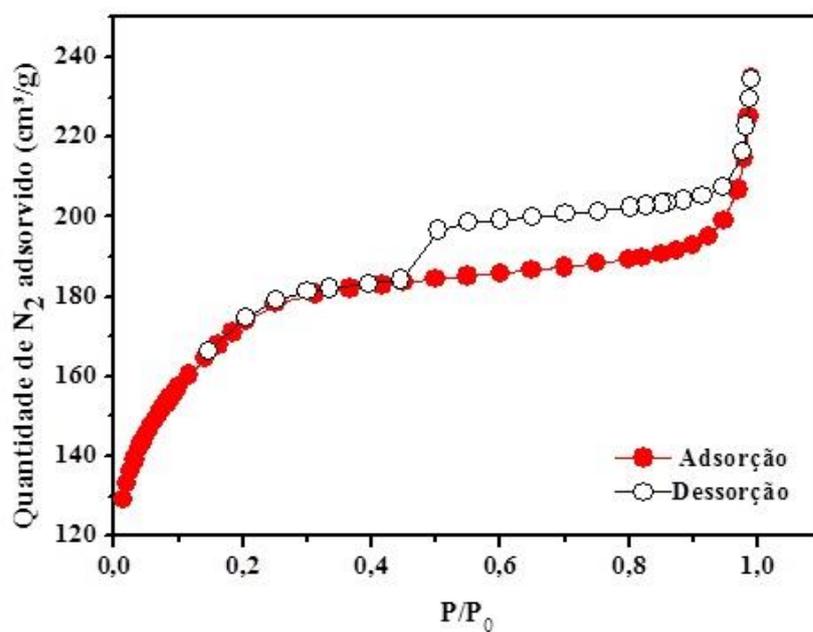
As Figuras 30-33 mostram as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras de MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC, respectivamente. Percebe-se que as quatro amostras apresentam isotermas de adsorção do tipo IV, que segundo a classificação da IUPAC é característica de materiais mesoporosos.

As amostras MCM-41 e SBA-15 apresentam histereses do tipo I, que ainda de acordo com a IUPAC é característica de materiais com sistemas de poros de tamanho uniforme com formatos cilíndricos ou feitos a partir de agregados de partículas esferoidais. Observa-se ainda que há um rápido aumento do volume adsorvido para pressões relativas (P/P_0) entre 0,3 e 0,5, para a MCM-41, e entre 0,6 e 0,8 para a SBA-15; indicando a presença de mesoporos com diâmetro uniforme. Após esses degraus de adsorção, a quantidade adsorvida não cresce significativamente indicando ausência de mesoporos secundários.

A isoterma da MCM-41 CC apresenta uma histerese do tipo III, que indica estrutura de partículas agregadas com poros de diferentes geometrias com tamanhos uniformes. Já a SBA-15 CC indica uma histerese do tipo II, que apresenta as mesmas características da histerese do tipo I, porém com tamanho de poros não uniforme.

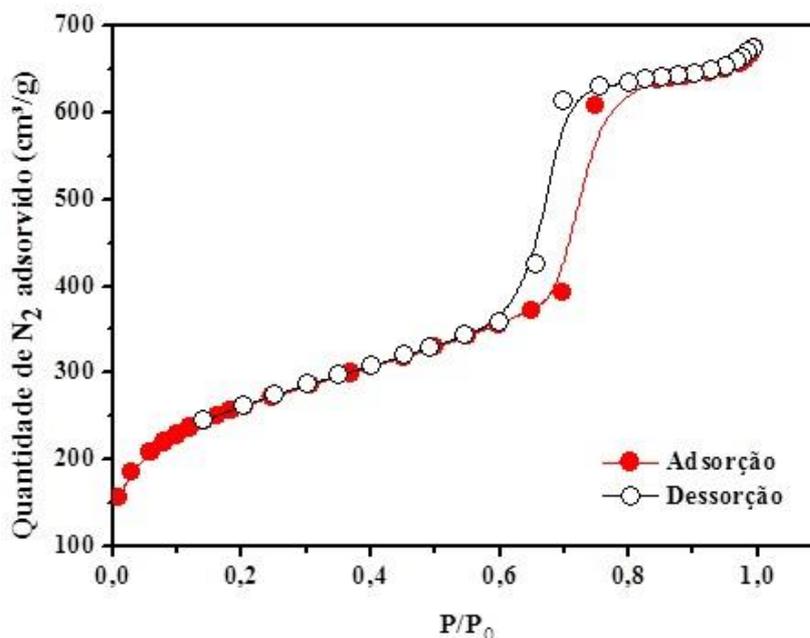
Figura 30 – Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂ a 77 K da MCM-41.

Fonte: Autor, 2016.

Figura 31 – Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂ a 77 K da MCM-41 CC.

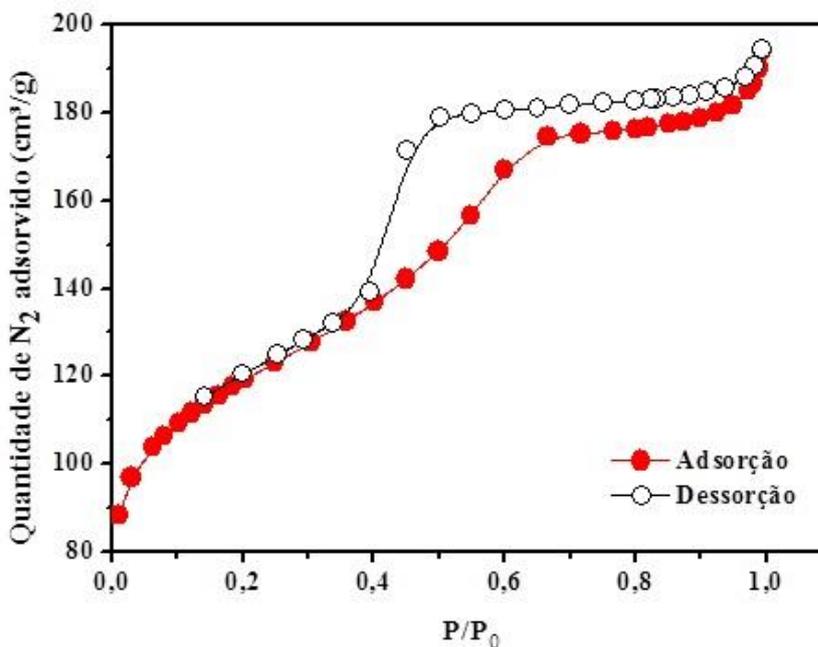
Fonte: Autor, 2016.

Figura 32 – Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂ a 77 K da SBA-15.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 33 – Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂ a 77 K da SBA-15 CC.



Fonte: Autor, 2016.

Nota-se que há uma diminuição do volume de N₂ adsorvido nas amostras modificadas com sacarose. Esse decréscimo se dá devido a deposição da monocamada de carbono na superfície dos materiais puros, reduzindo assim o seu volume total de poros.

Os resultados das propriedades texturais obtidas a partir de medidas de adsorção/dessorção de N₂ são mostrados na Tabela 6. Observa-se que houve uma diminuição

da área superficial e do volume total de poros quando os materiais foram modificados com sacarose. Isto indica que a monocamada de carbono não foi bem distribuída pela superfície das sílicas, onde a sacarose provocou um possível bloqueio nos poros das estruturas.

Em contrapartida, os resultados de área de microporos, diâmetro de poro médio e volume microporoso da MCM-41 CC aumentaram em relação a matriz, mostrando que houve certa afinidade entre a sacarose pirolisada e a MCM-41 pura. O aumento considerável da área e volume microporoso se dão, possivelmente, devido ao carvão gerado na pirólise.

Já para a SBA-15 CC, nota-se que pelos valores acima a presença da sacarose não interagiu tão bem com a sílica SBA-15, indicando que boa parte dos seus poros e canais foram bloqueados pelo carvão gerado.

Tabela 6 – Propriedades texturais das peneiras moleculares.

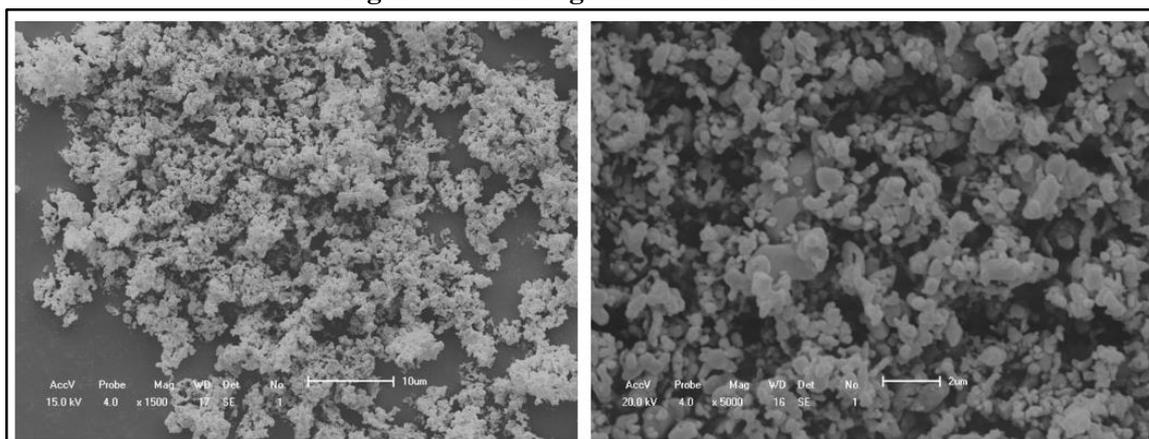
Amostra	A_{BET} (m²/g)	A_{mic} (m²/g)	D_p (nm)	V_p (cm³/g)	V_{mic} (cm³/g)	W_t (nm)
MCM-41	824	36	3,1	0,78	0,017	1,40
MCM-41 CC	629	301	3,8	0,32	0,12	1,00
SBA-15	926	226	7,8	1,01	0,096	9,76
SBA-15 CC	411	191	5,0	0,29	0,087	-

D_p: diâmetro dos poros; V_p: volume dos poros; A_{BET}: área superficial; W_t: espessura da parede definida por $W_t = a_0 - D_p$, com $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$.

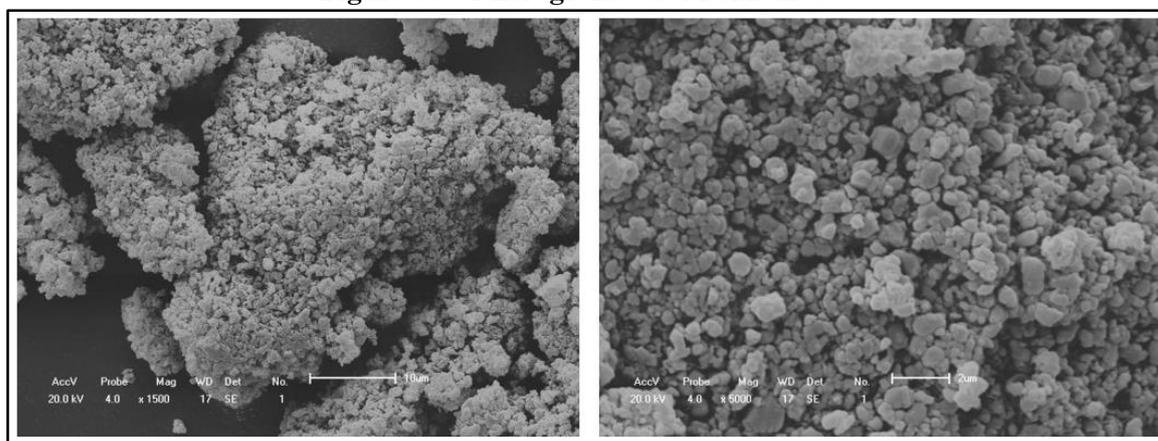
Fonte: Autor, 2016.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 34 e 35 mostram as morfologias da MCM-41 e da MCM-41 CC, respectivamente. Ambas possuem partículas com formato irregular de esferas alongadas (CHENG et al., 1995), o que significa que a estrutura morfológica da sílica pura foi mantida. Embora isto seja verdade, nota-se a presença de aglomerados mais envolvidos na MCM-41 CC, o que mostra que realmente a sacarose alterou a interação entre as partículas.

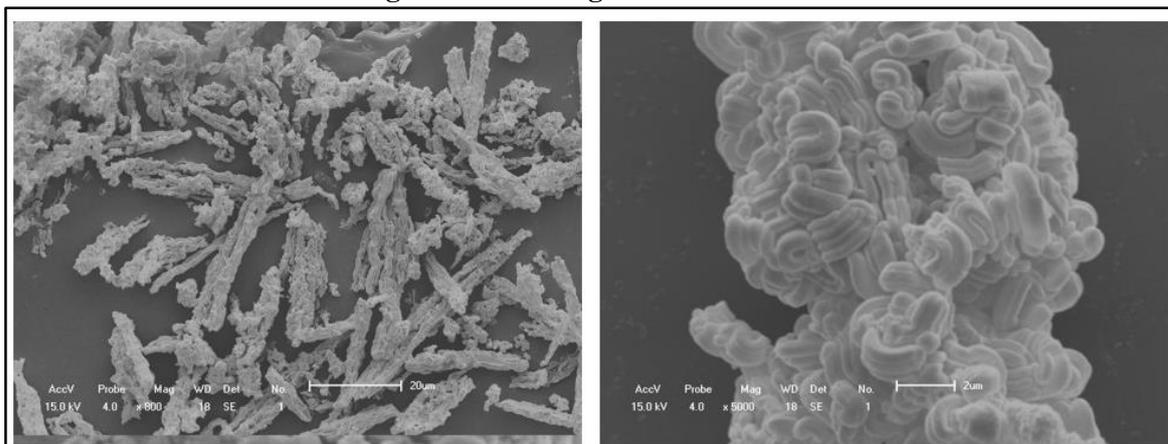
Figura 34 – Micrografias da MCM-41.

Fonte: Autor, 2016.

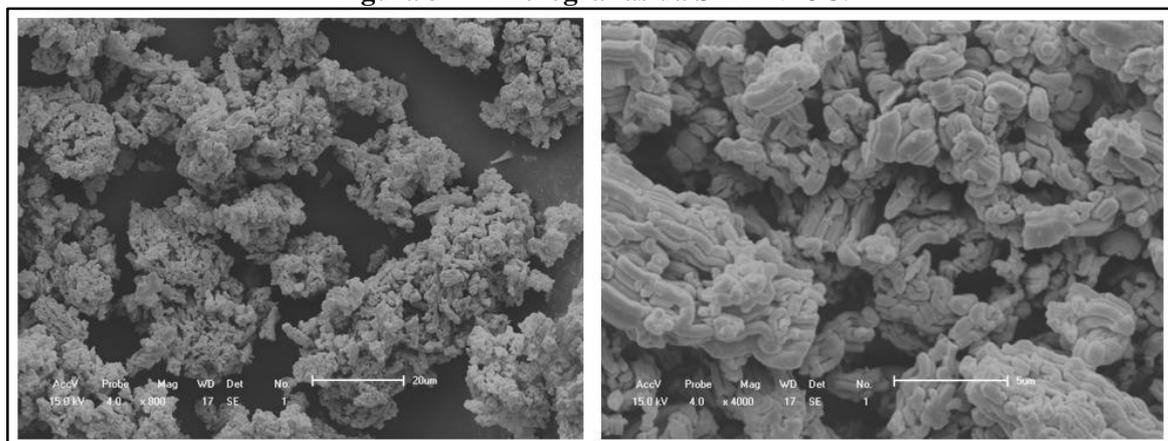
Figura 35 – Micrografias da MCM-41 CC.

Fonte: Autor, 2016.

Observa-se através da Figura 36 que a SBA-15 apresenta uma morfologia tipo vermicular na forma de tubos cilíndricos que consiste de agregados tipo corda (ZHAO et al., 1998). Já a micrografia da SBA-15 CC (Figura 37) indica alteração na morfologia desta estrutura com a presença da sacarose, reduzindo o comprimento das partículas que se distribuem de forma mais aglomerada.

Figura 36 – Micrografias da SBA-15.

Fonte: Autor, 2016.

Figura 37 – Micrografias da SBA-15 CC.

Fonte: Autor, 2016.

5.2 Cinética de Adsorção do corante Rodamina B

As Tabelas 7 a 10 mostram os dados experimentais dos testes cinéticos realizados, onde t é o tempo em minutos; C é a concentração final da solução em mg/L; R (%) é a remoção de corante, e q a quantidade adsorvida em miligramas de corante adsorvido por grama de adsorvente.

Tabela 7 – Dados do teste cinético de adsorção utilizando MCM-41 como adsorvente.

t (min)	C (mg/L)	R (%)	q (mg/g)
0	0	0	0
5	38,04	26,58	3,44
15	39,09	24,56	3,18
30	35,74	31,01	4,01
60	35,53	31,42	4,07
120	34,49	33,43	4,33
180	33,03	36,25	4,69
240	33,03	36,25	4,69
300	32,71	36,86	4,77
360	33,13	36,05	4,67

Fonte: Autor, 2016.

Tabela 8 – Dados do teste cinético de adsorção utilizando MCM-41 CC como adsorvente.

t (min)	C (mg/L)	R (%)	q (mg/g)
0	0	0	0
5	32,71	36,86	4,77
15	20,38	60,65	7,85
30	19,55	62,26	8,06
60	20,28	60,85	7,88
120	14,43	72,14	9,34
180	10,25	80,21	10,39
240	13,59	73,76	9,55
300	9,31	82,02	10,62
360	13,80	73,35	9,50

Fonte: Autor, 2016.

Tabela 9 – Dados do teste cinético de adsorção utilizando SBA-15 como adsorvente.

t (min)	C (mg/L)	R (%)	q (mg/g)
0	0	0	0
5	29,16	43,71	5,66
15	21,85	57,83	7,49
30	18,50	64,28	8,32
60	15,05	70,94	9,19
120	14,32	72,35	9,37
180	14,01	72,95	9,45
240	10,46	79,81	10,33
300	12,23	76,38	9,89
360	9,73	81,22	10,52

Fonte: Autor, 2016.

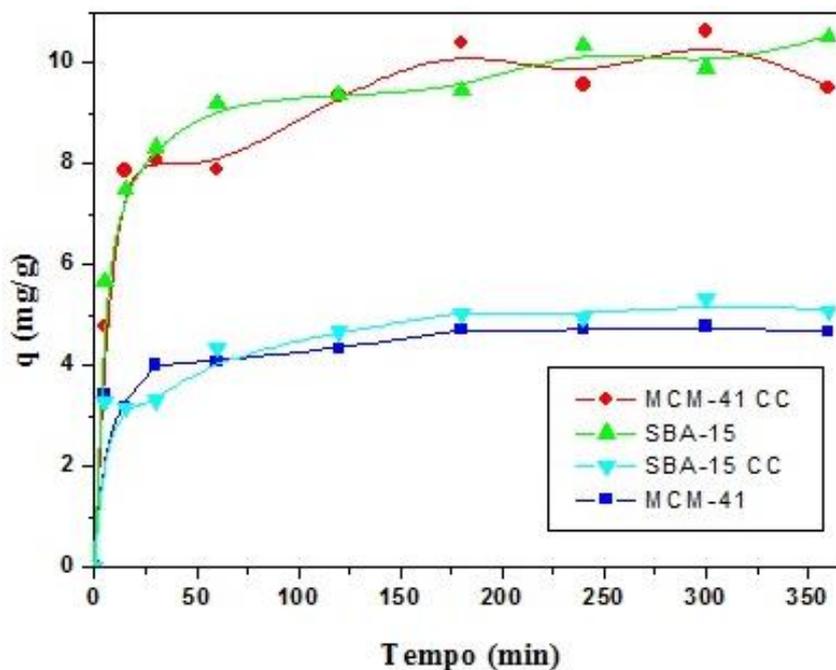
Tabela 10 – Dados do teste cinético de adsorção utilizando SBA-15 CC como adsorvente.

t (min)	C (mg/L)	R (%)	q (mg/g)
0	0	0	0
5	38,67	25,37	3,28
15	39,19	24,36	3,15
30	38,56	25,57	3,31
60	34,38	33,63	4,35
120	33,13	36,05	4,67
180	31,67	38,88	5,03
240	32,08	38,07	4,93
300	30,52	41,09	5,32
360	31,46	39,28	5,08

Fonte: Autor, 2016.

A Figura 38 apresenta o comportamento da quantidade adsorvida de corante (mg/g) em função do tempo de contato para os materiais utilizados. Para 6 horas de teste, pode-se dizer que o equilíbrio foi alcançado próximo aos 180 min para todos os sistemas, onde os materiais que apresentaram as maiores remoções de Rodamina B foram as peneiras moleculares SBA-15 e MCM-41 CC com aproximadamente 81 % e 82 %, respectivamente. Os materiais MCM-41 e SBA-15 CC demonstraram comportamentos semelhantes entre si, porém com baixos índices de remoção de corante com cerca de 36 % e 40 %, respectivamente.

Figura 38 – Cinética de adsorção do corante Rodamina B em materiais mesoporosos.



Fonte: Autor, 2016.

A Tabela 11 apresenta os dados de adsorção para o ensaio realizado com duração de 24 horas e solução com concentração de 50 ppm. A MCM-41 apresentou uma baixa remoção de corante (36,67 %), em contrapartida, a MCM-41 CC teve o melhor desempenho removendo 91,95 % do corante presente na solução e com uma capacidade de remoção de 11,91 mg/g. A MCM-41 CC removeu mais do que esperado, mostrando que o equilíbrio não foi atingido após os 180 min como mostrado no teste cinético com duração de 6 horas. A SBA-15, confirmando os resultados dos testes com duração de 360 min, se mostrou melhor adsorvente que a SBA-15 CC com capacidade adsortiva de 10,35 mg/g contra 5,23 mg/g.

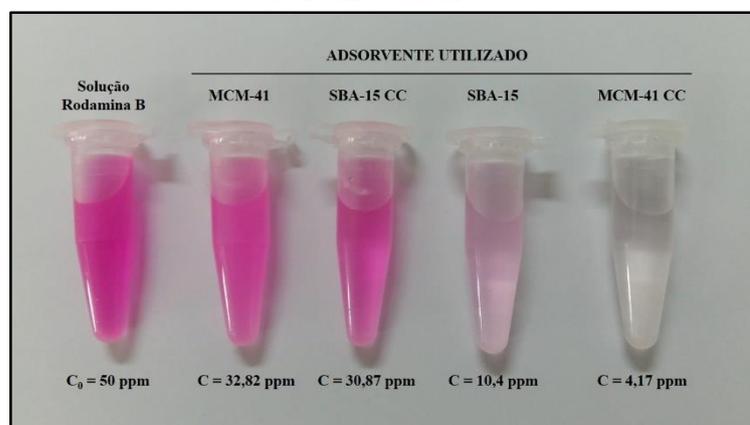
Tabela 11 – Dados do teste cinético de adsorção com duração de 24 horas.

Amostra	t (h)	C ₀ (ppm)	C (mg/L)	R (%)	q (mg/g)
MCM-41	24	50	32,82	36,67	4,75
MCM-41 CC	24	50	4,17	91,95	11,91
SBA-15	24	50	10,4	79,92	10,35
SBA-15 CC	24	50	30,87	40,42	5,23

Fonte: Autor, 2016.

A Figura 39 apresenta um comparativo entre a solução original de Rodamina B (50 ppm) e as demais soluções com as suas respectivas concentrações finais; e a indicação de qual material foi utilizado na adsorção. Observa-se que a intensidade de cor em ordem crescente, de acordo com o material usado, é a seguinte: MCM-41 CC > SBA-15 > SBA-15 CC > MCM-41 > Rodamina B. Percebe-se ainda que esta análise está coerente com os dados de adsorção fornecidos pela Tabela 11.

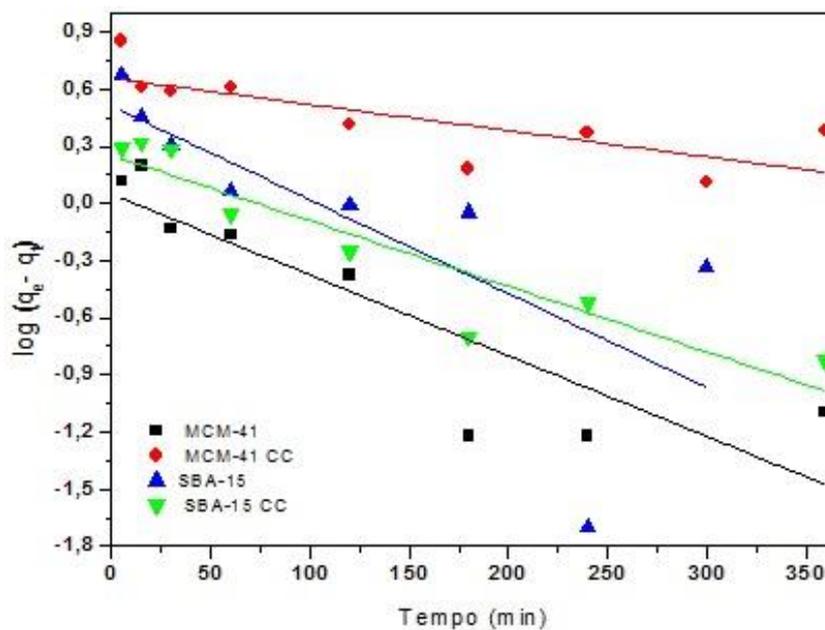
Figura 39 – Comparativo de cor dos testes realizados para um período de 24 horas de contato adsorvente-adsorvato.



Fonte: Autor, 2016.

Segundo Langergren (1898), a velocidade de remoção do adsorvato é diretamente proporcional a diferença na concentração de saturação e a quantidade dos centros ativos. Como mostra a Figura 40, os gráficos não seguem o formato linear evidenciando que estas interações não se tratam de uma cinética de pseudoprimeira ordem. A Tabela 12 mostra os baixos valores de R^2 bem como as diferenças entre os valores q_e experimental e calculado, indicando uma coerência com a não linearidade dos gráficos.

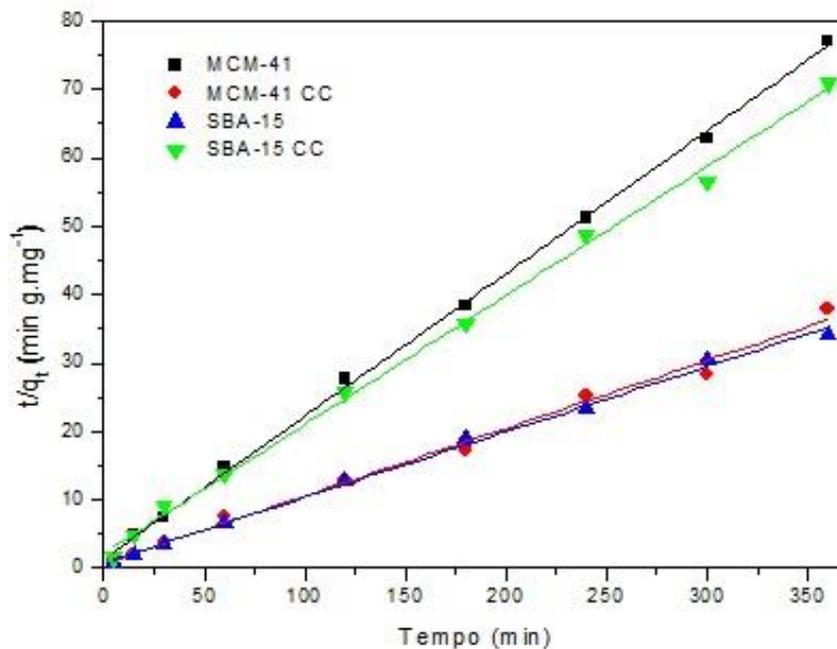
Figura 40 – Ajuste de dados de adsorção de Rodamina B nas matrizes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.



Fonte: Autor, 2016.

A cinética de pseudo-segunda ordem mostra que a velocidade da reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO; MCKAY, 1999). A Figura 41 apresenta os gráficos do estudo da cinética de pseudo-segunda ordem para as adsorções estudadas no presente trabalho. É possível observar que os dados se ajustam bem ao modelo, ajustes comprovados pelos altos valores de R^2 e valores de q_e experimental e calculado bem próximos; mostrando que os processos de adsorção realizados apresentam como característica a quimissorção como etapa limitante (HO; MCKAY, 1999).

Figura 41 – Ajuste de dados de adsorção de Rodamina B nas matrizes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.



Fonte: Autor, 2016.

Na Tabela 12 encontram-se as quantidades adsorvidas experimentalmente $q_{e(\text{exp})}$ (mg/g), valores dos coeficientes de correlação R^2 e os parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas ajustadas para os sistemas de adsorção: quantidades adsorvidas calculadas $q_{e(\text{calc})}$ (mg/g) e constantes de velocidade k_1 (min^{-1}) e k_2 (g/mg.min).

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os sistemas de adsorção.

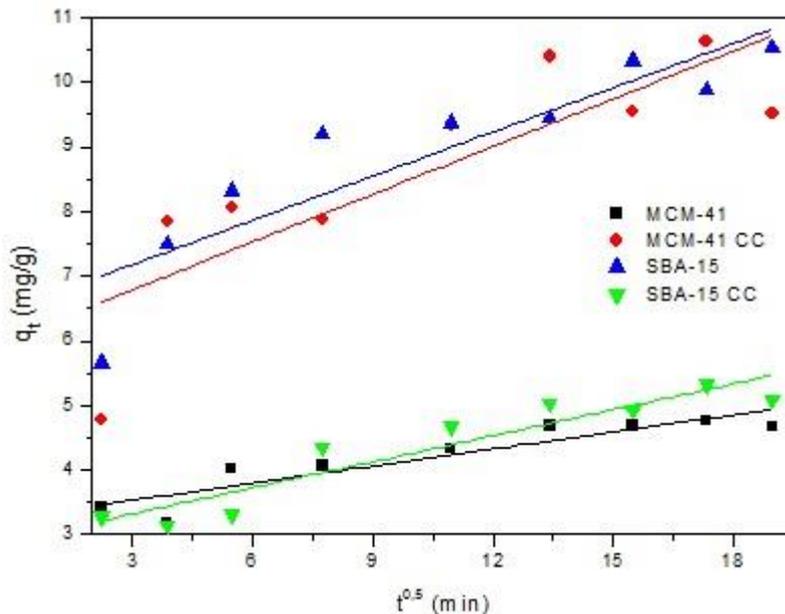
Adsorvente	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		$q_{e(\text{calc})}$ (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e(\text{calc})}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2
MCM-41	4,75	1,11	0,009	0,75	4,8	0,03	0,99
SBA-15 CC	5,23	1,78	0,008	0,85	5,3	0,016	0,99
SBA-15	10,35	3,24	0,011	0,49	10,47	0,01	0,99
MCM-41 CC	11,91	4,53	0,003	0,54	10,11	0,014	0,99

Fonte: Autor, 2016.

A Figura 42 apresenta os gráficos dos ajustes dos dados de adsorção do Rodamina B ao método de difusão intrapartícula nos diversos materiais. Os valores da regressão linear não apresentaram valores de R^2 próximos a 1, mostrando que esta interação não se adequa bem ao modelo. Na Tabela 13 estão os valores dos coeficientes de correlação (R^2) e de k_{id} ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0,5}$).

Nota-se que nenhum dos gráficos interceptou a origem dos eixos, indicando que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo de adsorção e que outros mecanismos de interação devem estar presente atuando juntamente com a difusão (CARVALHO et al, 2010).

Figura 42 – Difusão intrapartícula da interação entre as moléculas do corante Rodamina B com as superfícies das matrizes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC.



Fonte: Autor, 2016.

Tabela 13 – Parâmetros da difusão intrapartícula na interação do corante Rodamina B com os adsorventes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC.

Adsorvente	k_{id} ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0,5}$)	R^2
MCM-41	0,09	0,83
MCM-41 CC	0,25	0,66
SBA-15	0,23	0,78
SBA-15 CC	0,13	0,87

Fonte: Autor, 2016.

5.3 Isotermas de Adsorção do corante Rodamina B

A Tabela 14 mostra os resultados dos ensaios realizados para soluções com concentrações de 50 a 400 ppm utilizando os materiais MCM-41 e SBA-15.

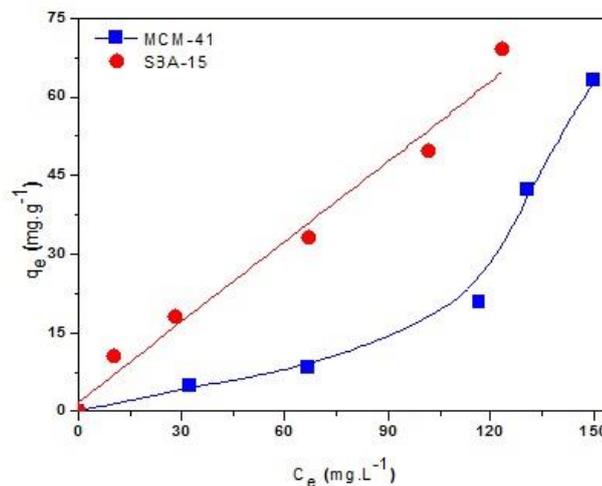
Tabela 14 – Dados dos testes adsorptivos para concentrações diferentes.

Material	t (h)	C ₀ (ppm)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
MCM-41	24	50	32,82	4,75
	24	100	67,11	8,22
	24	200	117	20,74
	24	300	130,93	42,26
	24	400	150,63	63,54
SBA-15	24	50	10,4	10,35
	24	100	28,53	17,86
	24	200	67,21	33,19
	24	300	101,7	49,57
	24	400	123,51	69,12

Fonte: Autor, 2016.

As curvas da Figura 43 apresentam as isotermas de adsorção do corante Rodamina B nos adsorventes MCM-41 e SBA-15. O formato da curva da SBA-15 mostra que o sistema apresenta uma tendência linear, indicando que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Já a curva da MCM-41, de forma convexa, representa uma adsorção não favorável, devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações, de acordo com McCabe (1993).

Figura 43 – Isotermas de adsorção do corante Rodamina B em solução aquosa com as peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15.



Fonte: Autor, 2016.

As Figuras 44 e 45 mostram a aplicação dos modelos, na forma linear, de Langmuir e Freundlich para o corante Rodamina B em MCM-41 e SBA-15. Através de regressão linear é possível encontrar os parâmetros para cada modelo, assim como comparar seu ajuste aos dados experimentais. Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich estão listados na Tabela 15.

Os resultados revelam que os modelos utilizados para adsorção do Rodamina B em MCM-41 e SBA-15 apresentam uma boa aproximação (para R^2 próximo de 1) dos dados experimentais, exceto o modelo de Freundlich para o adsorvente MCM-41. Para a SBA-15, observa-se que além dos coeficientes de correlação, a isoterma de Langmuir se mostra bem adequada uma vez que o valor do q calculado (q_m) está bem próximo do valor de q experimental ($q_{e(\text{exp})}$).

Os valores de R_L são de 0,43 e 0,14 para a MCM-41 e SBA-15, sugerindo que a adsorção é realmente favorável. O parâmetro n apenas para SBA-15 encontra-se entre 1-10, o que sugere que o processo, segundo o modelo, é propício.

Pode-se dizer então que levando em conta o ajuste linear dos pontos, o coeficiente de correlação e o valor de q_m , os sistemas se ajustam melhor ao modelo de Langmuir, indicando que o adsorvente em questão tem capacidade de adsorção limitada, seus sítios ativos são idênticos e que as moléculas do corante são adsorvidas na superfície em monocamada, de acordo com Ruthven (1984).

Figura 44 – Linearização das isotermas de adsorção do corante Rodamina B nas superfícies das matrizes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC segundo o modelo de Langmuir.

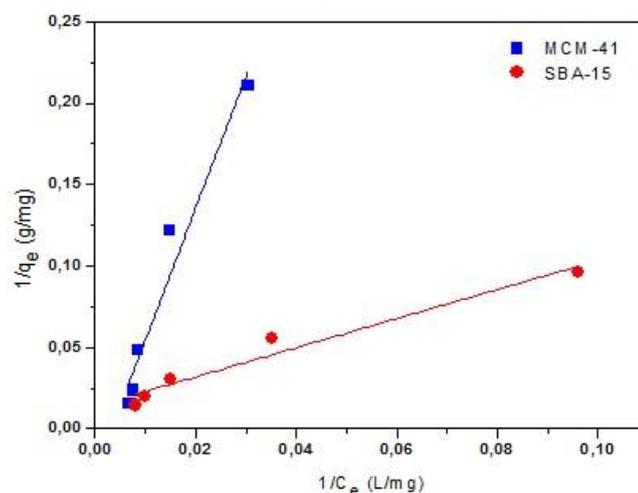
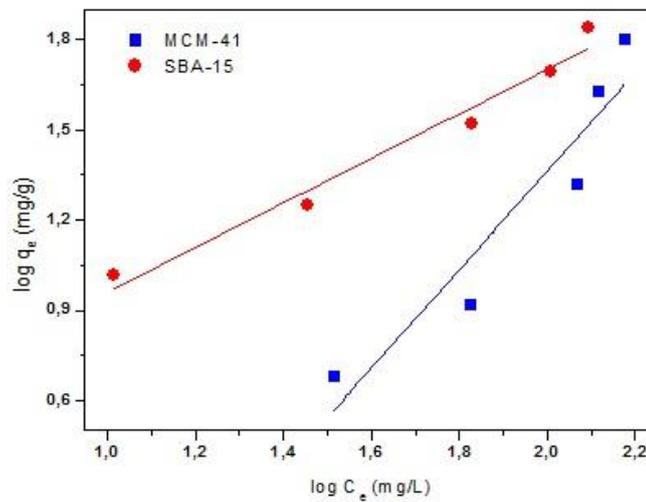


Figura 45 – Linearização das isotermas de adsorção do corante Rodamina B nas superfícies das matrizes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC segundo o modelo de Freundlich.



Fonte: Autor, 2016.

Tabela 15 – Parâmetros obtidos segundo o modelo de Langmuir e Freundlich na adsorção de corante Rodamina B, por MCM-41 e SBA-15.

Adsorvente	q _e (exp) (mg/g)	Langmuir			Freundlich		
		q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
MCM-41	63,54	38	3,25x10 ⁻³	0,94	0,6	0,012	0,86
SBA-15	69,12	70,37	1,6x10 ⁻²	0,95	1,35	1,66	0,96

Fonte: Autor, 2016.

A Tabela 16 apresenta uma comparação da capacidade máxima de adsorção de alguns corantes utilizando diferentes adsorventes. Dentro os materiais citados as peneiras moleculares SBA-15 e MCM-41, em comparação com os adsorventes citados acima, apresentam uma boa remoção do corante básico Rodamina B em solução aquosa. Isto porque possuem elevada área superficial e uma estrutura mesoporosa propícia para a retenção de moléculas do corante. Além do mais, as superfícies dessas sílicas são carregadas negativamente, fator que atrai as espécies catiônicas do Rodamina B.

Tabela 16 – Capacidade máxima de adsorção de alguns corantes em diferentes adsorventes.

Adsorvente	Corante	q_{max} (mg.g⁻¹)	Referência
MCM-41	Rodamina B	63,54	Presente trabalho
MCM-41	Rodamina B	22,03	MESSINA et al., (2006)
MCM-41	Rodamina B	2,89	MONTEIRO et al., (2014)
AIMCM-41	Rodamina B	41,86	EFTEKHARI et al., (2010)
SBA-15	Rodamina B	69,12	Presente trabalho
MCM-41 CC	Rodamina B	11,91	Presente trabalho
SBA-15 CC	Rodamina B	5,23	Presente trabalho
SC	Rodamina B	2,7	LIN et al., (2005)
CCA	Rodamina B	30,65	LIN et al., (2005)

Fonte: Autor, 2016.

6 CONCLUSÃO

Os resultados de caracterização, tais como DRX, Adsorção de N₂ e MEV indicaram a formação das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15. Através do TG foi possível determinar a porcentagem de carbono na MCM-41 CC e SBA-15 CC, que foram de 32,8 % e 34 %, respectivamente. As análises de adsorção de N₂ mostraram que houve uma redução da área superficial dos materiais modificados com camada de carbono, indicando que parte dos poros foi obstruída pela deposição do carvão oriundo da pirólise da sacarose, não havendo uma cobertura bem distribuída de uma monocamada de carbono. Porém, a MCM-41 apresentou uma boa relação de interação com a sacarose, onde a MCM-41 CC apresentou melhores área e volume microporosos que a SBA-15 CC.

O tempo de equilíbrio de adsorção do corante Rodamina B foi de aproximadamente 180 min para os adsorventes, exceto para a MCM-41 CC que mostrou uma maior remoção após a realização do teste de 24 horas. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais dos sistemas estudados. Para as isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir foi o que mais se adequou aos sistemas de adsorção, por apresentar melhores coeficientes de correlação e para o caso da SBA-15, maior proximidade entre q_e experimental ($q_{e(\text{exp})} = 69,12 \text{ mg/g}$) e q máximo calculado pelo modelo ($q_m = 70,37 \text{ mg/g}$). Através dessas isotermas, foram obtidas as quantidades máximas de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente, que foram de 63,54 mg/g (MCM-41) e 69,12 mg/g (SBA-15), mostrando que esses materiais são ótimos adsorventes tendo em vista também que existe a possibilidade destas sílicas serem recuperadas.

De um modo geral, os estudos cinéticos, para a solução de Rodamina B em baixa concentração (50 ppm), mostraram melhores resultados para as peneiras SBA-15 e MCM-41 CC onde a capacidade adsortiva de cada um foi de 10,35 e 11,91 mg/g respectivamente, com remoção de corante de 91,95 % (MCM-41 CC) e 79,92 % (SBA-15). A MCM-41 e a SBA-15 CC apresentaram q_e de 4,75 e 5,23 mg/g, respectivamente. Isto mostra que para se remover corante Rodamina B em solução aquosa com concentração inicial de 50 mg/L, é vantajoso depositar carbono proveniente de sacarose na matriz MCM-41, porém isso não é verdade para a SBA-15.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V.; DI PAOLA, A.; LÓPEZ, E.G.; LODDO, V.; MARCI, G.; MOLINARI, R.; PALMISSANO, L.; SCHIAVELLO, M. Preparation, Characterization and Photoactivity of Polycrystalline Nanostructured TiO₂. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 3303-3310, 2004.

AIROLD, C.; ARAKAKI, L. N. H. Immobilization of ethylenesulfide on silica surface through sol-gel process and some thermodynamic data of divalent cation interactions. **Polyhedron**, v. 20, p. 929-936, 2001.

AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 4, p. 1032-1038, 2010.

ALMEIDA, A. S. S. **Síntese de Sílicas Mesoporosas Contendo Nanopartículas de TiO₂ e Adsorção de Bases Quinoidais**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Universidade Nova Lisboa, Monte de Caparica, Portugal, 2011.

ARAMI, M. et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 288, n. 2, p. 371-376, 2005.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v 2, 427 p.

BECK, J. S. et al., A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, **J. Am. Chem. Soc.**, v.114, p. 10834-10843, 1992.

BEHRENS, P. Mesoporous inorganic solids. **Advanced Materials**, vol. 5, p. 127–132, 1993.

BEREZOVSKA, I. S.; YANISHPOLSKII, V. V.; TERTYKH, V. A. Synthesis of Mesoporous Silicas Inside Large Pores of Inorganic Matrix. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.94, p.649-653, 2008.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes derivados do petróleo de efluentes**. 2006. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2006.

CARMO, A. C.; SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, v.88, p. 461-468, 2009.

CARVALHO, T. E. M., FUNGARO, D. A., IZIDORO, J. C. Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 de Soluções Aquosas por Zeólita Sintética. **Quim. Nova**, v.33, n. 2, p.358-363, 2010.

CHENG, C. F.; HE, H.; ZHOU, W.; KLINOWSKI, J., Crystal morphology supports the liquid-crystal formation mechanism for the mesoporous molecular-sieve MCM-41. **Chem. Phys. Lett.**, v. 244, p. 117-120, 1995.

CHUNFENG, W.; JIANGSHENG, L.; LIANJUN, W.; XIUYUN, S.; JIAJIA, H. Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 3, p. 513-521, 2009.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F., Ordered Mesoporous Materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 131-149, 1998.

COSTA, M. J. F. **Síntese e caracterização de materiais nanoporosos para pirólise catalítica de óleos pesados**. 2008. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2008.

COUTINHO, A. C. S. L. **Hidrodessulfurização de frações de petróleo sobre materiais nanoestruturados do tipo SBA-15 modificados com cobalto e molibdênio**. 2006. 135 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2006.

DESPLANTIER-GISCARD, D; GALARNEAU, A; DI RENZO, F.; FAJULA, F. Swelled micelle-templated silicas (MTS): structure control and hydrophobic properties. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v, 135, p. 205-205, 2001.

EFTEKHARI, S.; YANGJEH, A.H.; SOHRABNEZHAD, S. Application of AlMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies. **J. Hazard Mater**, v. 178, p. 349-355, 2010.

FARAG, A. A. M.; YAHIA, I. S. Rectification and barrier height inhomogeneous in rhodamine B based organic Schottky diode. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 32-39, 2011.

FERNANDES, S.A. **Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono**. 2009. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FREIRE, R.M.L. **Estudo da Estabilidade Térmica de Adoçantes Naturais e Artificiais**. 2010. 130 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2010.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C.; ALMEIDA, R.S. Avaliação do uso de zeólita preparada com cinzas de carvão como adsorvedor de compostos tóxicos em água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, p. 3062-3070, 2004, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, SC: ICTR, 2004.

GUARATANI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, p.71-78, 2000.

HO, Y.S.; McKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal of various sorbents. **Process Safety of Environmental Protection**, v. 76, p.332-340, 1998.

HO, Y. S., MCKAY, G. Batch Lead (II) Removal From Aqueous Solution by Peat: Equilibrium and Kinetics. **Trans IChemE**, v.77, p. 165-173, 1999.

HOFFMAN, F.; CORNELIUS M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials, **Angew. Chem. Int.**, v. 45, p. 3216-3251, 2006.

HU, Z.; CHEN, H.; JI, F.; YUAN, S. Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, p. 292-297, 2010.

KLEITZ, F.; SCHMIDT, W.; SCHUTH, F. Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.65, p.1-29, 2003.

KRESGE, C.T.; ROTH, W.J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, p. 3663-3670, 2013.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.

LAGERGREN, S. Zur thorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p.1-29, 1898.

LIN, L.; LIN, W.; ZHU, Y.X.; ZHAO, B.Y.; XIE, Y.C. Uniformly Carbon-Covered Alumina and Its Surface Characteristics. **Langmuir**, v. 21, p.5040-5046, 2005.

LINARES, N.; ALBERO, A.M.S.; SERRANO, E.; ALBEROAND, J.S.; MARTÍNEZ, J.V. Mesoporous materials for clean energy Technologies. **Chem. Soc. Rev.**, v.43, p.7681-7717, 2014.

LEE, H.; PARK, S.H.; PARK, Y.K.; KIM, B.H.; KIM, S.J.; JUNG, S.C. Rapid destruction of the rhodamine B using TiO₂ photocatalyst in the liquid phase plasma. **Chemistry Central Journal**, v. 7, p. 156-156, 2013.

MACKENZIE, R.C. De calore: Prelude to thermal analysis. **Termochimica Acta**, v.73, p.251-306, 1979.

MAGDALENA, C. P. et al. Remoção de Remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2008, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande, PB: 2008.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering**. 5 ed. New York: McGraw Hill, 1993.

MONTEIRO, O.V.J.; THOMAZ, K.T.C.; COSTA, C.E.F. Aplicação de MCM-41 na Adsorção de Rodamina B. In: 37^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2014, Natal. **Anais...** Natal, RN: 37^a RASBQ, 2014.

MORAIS, L.A; **Avaliação da remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) em águas utilizando materiais nanoestruturados do tipo Ti-MCM-41**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009, 324 f.

MESSINA, P.V.; SCHULZ, P.C. Adsorption of reactive dyes on titania–silica mesoporous materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 305-320, 2006.

NAIK, B.; GHOSH, N.N. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 3, p. 213-224, 2009.

OLIVEIRA, C. S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*)**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, SE, 2009.

OZCAN, A.; OZCAN, S. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 252–259, 2005.

PAL, N.; BHAUMIK, A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 189-190, p. 21-41, 2013.

PÉREZ, L.L.; VAN ECK, E.R.H.; CABRERA, I.M. On the Hydrothermal stability of MCM-41. Evidence of capillary tension-induced effects. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.220, p.88-89, 2016.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 93 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.

ROCHA, L. A. **Materiais meso-estruturados luminescentes**. 2010. 163 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2010.

RU, J; HUAYUE, Z; XIAODONG, L; LING, X. Visible light photocatalytic decolourization of C. I. Acid Red 66 by chitosan capped CdS composite nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 537-542, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984, 464 f.

RYOO, R.; HIM, J.M.; KO, C. Improvement of structural integrity of mesoporous molecular sieves for practical applications. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 117, p. 151-158, 1998.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química**. 2. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2010, 678 f.

SENA, F.C. **Síntese de peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 por diferentes rotas**. 2012. 56 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2012.

SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e alumínio**. 2009. 69 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

SOUZA, M. J. B. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais topo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo**. 2005. 208 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2005.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K.V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **J. Colloid Interface Sci.** v. 286, p. 90-100, 2005.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; MCCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. **Chemistry of materials**, v.6, n. 12, p. 2317-2326, 1994.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2008.

WEBER, W. J., MORRIS J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.**, v. 89, p. 31-60, 1963.

ZHANG, L.; YING, J.Y. Synthesis and characterization of mesoporous niobium-doped silica molecular-sieves. **AIChE Journal**, v. 43, p. 2701-2793, 1997.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H. CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, p.548-552, 1998.

APÊNDICE

A curva de calibração 1 foi utilizada para cálculos de concentração final de Rodamina B em sistemas que utilizaram como adsorventes MCM-41 e SBA-15 nas construções das isotermas para concentrações iniciais de 50, 100, 200, 300 e 400 ppm. A curva de calibração 2 foi utilizada em sistemas que utilizaram como adsorventes MCM-41, MCM-41 CC, SBA-15 e SBA-15 CC nas construções das curvas cinéticas para uma concentração inicial de 50 ppm.

