

Universidade Federal de Pelotas
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação

**Síntese, caracterização e aplicação de manganês suportado em material do tipo
MCM**

Luana Vohlbrecht de Souza

Pelotas, 2015

Luana Vohlbrecht de Souza

**Síntese, caracterização e aplicação de manganês suportado em material do tipo
MCM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área do conhecimento: Inorgânica

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

Co-Orientador: Wilhelm Martin Wallau

Pelotas, 2015

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

S719s Souza, Luana Vohlbrecht de

Síntese, caracterização e aplicação de manganês suportado em material do tipo MCM / Luana Vohlbrecht de Souza ; Daniela Bianchini, orientadora ; Wilhelm Martin Wallau, coorientador. — Pelotas, 2015.

86 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2015.

1. Manganês. 2. MCM. I. Bianchini, Daniela, orient. II. Wallau, Wilhelm Martin, coorient. III. Título.

CDD : 540

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

A banca examinadora, abaixo assinada, _____ a Dissertação de Mestrado intitulada “**Síntese, caracterização e aplicação de manganês suportado em material do tipo MCM**”, de autoria de Luana Vohlbrecht de Souza.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Daniela Bianchini (Orientadora)

Prof. Dr. César Avellaneda (UFPel)

Prof. Dr. Juliano Rosa de Menezes Vicenti (FURG)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, que me deu condições físicas e intelectuais para alcançar meus objetivos.

A minha família pelo apoio e incentivo nesta etapa da minha vida.

A professora Dra. Daniela Bianchini pela orientação que me foi concedida durante este período, e ao professor Dr. Wilhelm Martin Wallau pelas sugestões e contribuição na realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Wilson Cunico e sua aluna Adriana das Neves pela colaboração realizada durante a elaboração deste trabalho.

Ao Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) da UFRGS, em especial ao professor Dr. Edilson Benvenuto pelas análises realizadas.

A Professora Dra. Silvana Inês Wolke pelo auxílio e sugestões nos testes de adsorção.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CEME) da FURG, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao laboratório de Metrologia Química (LabMeQUI) da UFPel pelas análises de espectrometria de absorção atômica, em especial a Meibel Lisboa pelo auxílio.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR) Cloé Pich, Karina Lima, Marcelo Martinez, Silvia Ferreira e Gabriela Teixeira pela agradável convivência, incentivo e troca de experiências. Em especial a Lara Montenegro pelo auxílio, contribuição e apoio para realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

A Chamada Pública MCT/CNPq/MEC/CAPES - Ação Transversal no 06/2011 - Casadinho/Procad - Processo no 552197/2011-4.

E por fim, agradeço em especial ao Guilherme Cavalcanti Pinto Ferreira pelo apoio, dedicação e pela paciência em todos os momentos.

E finalmente a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a concretização deste trabalho.

Resumo

DE SOUZA, Luana Vohlbrecht. **Síntese, caracterização e aplicação de manganês suportado em material do tipo MCM**. 2015. 86f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados sólidos mesoporosos contendo manganês em sua estrutura. Para incorporação do metal, foram realizados dois métodos diferentes, um com a adição do metal durante a síntese do suporte silicático e outro após a síntese do mesmo. As amostras foram submetidas a testes de adsorção do corante orgânico catiônico azul de metileno (AM). Todos os catalisadores sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS), difração de raios x (XRD), espectroscopia de infravermelho acoplado ao acessório de refletância total atenuada (FT-IR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), fisissorção de N₂, redução termoprogramada (TPR), análise termogravimétrica e potencial zeta. De acordo com os resultados obtidos a adição de manganês por diferentes rotas sintéticas permitiu a síntese de materiais à base de óxidos metálicos incorporados em sílica. Pode-se observar que a adição do manganês durante a síntese aumentou a superfície específica da amostra, e que a incorporação após a síntese não apresentou quantidades significativas de metal. As amostras sintetizadas apresentaram diâmetro de poros em escala micro e mesoporosa. Testes de adsorção do corante azul de metileno foram acompanhados por espectroscopia Uv-vis e mostraram que os materiais silicáticos contendo manganês são eficientes na adsorção do corante azul de metileno, obtendo-se uma eficiência superior a 80% na remoção do corante.

Abstract

DE SOUZA, Luana Vohlbrecht. **Synthesis, characterization and application of manganese supported on MCM type materials**. 2015. 86f. Dissertation (Master's degree) - Post Graduation Program in Chemistry – Federal University of Pelotas, Pelotas.

In this work mesoporous materials containing manganese in its structure were synthesized and characterized. For incorporation of the metal were made two different methods, one with the metal addition during synthesis of the silicate support and another after the synthesis. The samples were subjected to the tests of adsorption of methylene blue cationic organic dye (AM). All synthesized catalysts were characterized by Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy coupled to the attenuated total reflectance accessory (FTIR-ATR) scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS), N₂ physisorption, temperature programmed reduction (TPR), thermogravimetric analysis and zeta potential. According to the results, the addition of manganese by different synthetic routes allowed the synthesis of materials based on metal oxides incorporated into silica. It is observed that the addition of manganese during synthesis increased the specific surface area of the sample, and that the incorporation after synthesis did not show significant amounts of metal. The synthesized samples showed pore diameter in micro and mesoporous scale. Adsorption tests of methylene blue dye were realized in UV-vis and showed that the silicate materials containing manganese are effective in adsorption of methylene blue, obtaining an efficiency greater than 80% in the elimination of the dye.

Sumário

Lista de Figuras.....	10
Lista de Tabelas.....	13
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	14
1. Introdução.....	16
2. Revisão Bibliográfica.....	18
2.1. Materiais porosos.....	18
2.1.1. Família M41S.....	20
2.2. Mecanismo de formação da MCM-41.....	26
2.3. Indústrias e meio ambiente.....	28
2.4. Corantes.....	29
2.4.1. Classificação dos corantes.....	30
2.4.2. Azul de metileno.....	31
2.5. Remoção de corantes de efluentes.....	35
2.6. Adsorção.....	35
3.1. Objetivo Geral.....	39
3.2. Objetivos Específicos.....	39
4. Materiais e métodos.....	40
4.1. Materiais.....	40
4.2. Metodologias.....	40
4.2.1. Síntese da estrutura mesoporosa MCM.....	40
4.2.1.1. Incorporação de manganês (II) durante a síntese de MCM (MCM-D).....	41
4.2.1.2. Incorporação de manganês (II) após a síntese de MCM (MCM-A).....	41
4.2.2. Testes de adsorção.....	41
4.3. Caracterizações das amostras.....	42
4.3.1. Espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS).....	42
4.3.2. Difração de raios x em pós (XRD).....	42
4.3.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier acoplado a refletância total atenuada (FT-IR-ATR).....	42
4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	43
4.3.5. Fisissorção de N ₂	43
4.3.6. Redução Termoprogramada (H ₂ -TPR).....	44

4.3.7. Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)	44
4.3.8. Potencial Zeta.....	44
4.3.9. Análise Termogravimétrica (TGA)	45
5. Resultados e discussões	46
5.1. Caracterização das amostras.....	46
5.2. Testes de adsorção.....	61
6. Conclusões.....	76
7. Perspectivas Futuras.....	78
8. Anexos.....	79
Referências Bibliográficas	82

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura da zeólita do tipo A.	19
Figura 2. Representação das estruturas mesoporosas da família M41S (a) MCM-41; (b) MCM-48; (c) MCM-50.....	20
Figura 3. Padrão típico de XRD do material mesoporoso MCM-41, adaptado da referência (KRESGE; ROTH, 2013).	26
Figura 4. Mecanismos propostos para síntese de MCM-41, adaptado da literatura (GIBSON, 2014).	27
Figura 5. Fórmula estrutural do corante Azul de Metileno.	32
Figura 6. Espectro de absorção do corante AM em meio aquoso na região do Uv-vis.	33
Figura 7. Representação esquemática do agregado do tipo J (A) e do tipo H (B) do azul de metileno.	33
Figura 8. Espectros de absorção do corante AM em água nas concentrações de $5,0 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ , $8,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹	34
Figura 9. Representação ilustrativa do processo de adsorção (adaptado da referência BUTT et al., 2003).	36
Figura 10. Processo de adsorção do corante AM na superfície do material silicático adaptado da referência (FU et al., 2015).	37
Figura 11. Difractogramas de raios x em pó dos materiais sintetizados.	48
Figura 12. Espectros de FT-IR-ATR dos materiais sintetizados.	50
Figura 13. Micrografia dos materiais sintetizados (magnificação: 5.000x à esquerda e 15.000x à direita).	51
Figura 14. Micrografias com magnificação de 15000x (esquerda) e espectros de EDS (direita) das amostras (a) MCM-D, (b) MCM-A e (c) MCM.	52
Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ da MCM, MCM-A e MCM-D.	54

Figura 16. Distribuição do diâmetro dos microporos, obtida pelo método DFT para as amostras MCM, MCM-A e MCM-D.....	56
Figura 17. Distribuição do diâmetro dos mesoporos obtida pelo método BJH para a MCM, MCM-A e MCM-D.	57
Figura 18. Difractogramas das amostras MCM-D e $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ calcinado nas mesmas condições da amostra MCM-D.	58
Figura 19. Perfis de redução termoprogramada para óxido de manganês, MCM-A e MCM-D.	59
Figura 20. Curvas de TGA das amostras MCM, MCM-D e MCM-A.	61
Figura 21. Curva de calibração para o corante Azul de Metileno.	62
Figura 22. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação A contendo somente o corante AM e H_2O_2 (30%) nos diferentes tempos.	65
Figura 23. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação A utilizando MCM como adsorvente nos diferentes tempos de contato.	67
Figura 24. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação A utilizando MCM-D como adsorvente nos diferentes tempos de contato.	69
Figura 25. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação A utilizando MCM-A como adsorvente em diferentes tempos de contato.	71
Figura 26. Gráfico de barras da média das eficiências com o respectivo desvio padrão de cada amostra.	71
Figura 27. Espectros de FT-IR-ATR das amostras MCM-D e MCM-D com azul de metileno adsorvido.	72
Figura 28. Imagem da amostra MCM-D antes (a) e após (b) a adsorção do AM.	73
Figura 29. Medidas do potencial zeta para as amostras (a) MCM e (b) MCM-D.	74

Figura 30. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação B contendo somente o corante AM e H ₂ O ₂ (30%) nos diferentes tempos.	79
Figura 31. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação B utilizando MCM como adsorvente nos diferentes tempos de contato.	80
Figura 32. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação B utilizando MCM-D como adsorvente nos diferentes tempos de contato.	80
Figura 33. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação B utilizando MCM-A como adsorvente nos diferentes tempos de contato.	81

Lista de Tabelas

Tabela 1. Parâmetros de mérito para as amostras submetidas a FAAS.	46
Tabela 2. Concentrações de manganês determinadas por FAAS.....	47
Tabela 3. Percentual em massa dos elementos na região 1 da amostra MCM-D.....	53
Tabela 4. Dados texturais dos sólidos investigados, obtidos a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	54
Tabela 5. Resultados obtidos para construção da curva de calibração.	62
Tabela 6. Resultados obtidos no teste de adsorção do corante AM somente com H ₂ O ₂	64
Tabela 7. Resultados obtidos no teste de adsorção do corante AM utilizando MCM. ...	66
Tabela 8. Resultados obtidos no teste de adsorção do corante AM utilizando MCM-D.	68
Tabela 9. Resultados obtidos no teste de adsorção do corante AM utilizando MCM-A.	70

Lista de Abreviaturas e Siglas

AM – Azul de Metileno

BET – *Brunauer, Emmet and Teller* (Método de análise de fisissorção de N₂)

BJH – *Barret, Joyer and Halenda* (Método de análise do diâmetro de poros)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTABr – (Cetyltrimethylammonium bromide) / Brometo de Cetiltrimetilamônio

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DDTMABr – (dodecyltrimethylammonium bromide) Brometo de Dodeciltrimetilamônio

DFT – *Density Functional Theory* / Teoria Funcional de Densidade

DQO – Demanda Química de Oxigênio

XRD – (X-Ray Diffraction) / Difração de Raios x

EDS – (Energy Dispersive Spectroscopy) / Espectroscopia de Energia Dispersiva

FAAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry* / Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

FT-IR-ATR – (Fourier transform infrared spectroscopy attenuated total reflectance) Infravermelho com Transformada de Fourier com acessório de Refletância Total Atenuada

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database* / Banco de Dados de Cristais Inorgânicos

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* / União Internacional de Química Pura e Aplicada

LCT – *Liquid Crystal Templating* / Direcionamento por Cristal líquido

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

SEM – *Scanning Electron Microscopy* / Microscopia Eletrônica de Varredura

MCM – *Mobil Composition of Matter*[®]

S_{BET} – Área superficial

TCD – (Thermal conductivity detector) / Detector por Condutividade Térmica

TEOS – Tetraetilortossilicato

TGA – (Thermal Gravimetric Analysis) / Análise Termogravimétrica

TPR – *Temperature Programmed Reduction* / Redução Termoprogramada

UV-Vis – Ultravioleta visível

ϵ - Absortividade molar

λ – Comprimento de onda

1. Introdução

No início dos anos 90, foi descoberta a família M41S de materiais mesoporosos, relatada por pesquisadores do grupo *Mobil Oil Research and Development Corporation* (KRESGE et al., 1992), possibilitando a síntese de materiais mesoporosos altamente ordenados com distribuição de poros uniformes. A família M41S é caracterizada por sua mesoporosidade e uma estreita faixa de distribuição no diâmetro dos poros (1,5 a 50 nm) (PASQUA, 2011). Dentre os sólidos oriundos da família M41S, têm-se os materiais designados pela sigla MCM (*Mobil Composition Matter*), materiais estes denominados MCM-4, MCM-48 e MCM-50, os quais são diferenciados pelo arranjo ordenado de seus poros, sendo MCM-41 com arranjo hexagonal, MCM-48 com arranjo cúbico e MCM-50 com um arranjo lamelar (KRESGE et al., 2004).

O sólido poroso com maior destaque da família M41S é a MCM-41, sendo que os poros são formados por óxido de silício com grupos silanóis na superfície que conferem ótimas propriedades adsorventes (SARAIVA et al., 2014). A uniformidade no tamanho destes poros, em teoria, possibilita a formação de uma estreita distribuição de produtos (GRECCO et al., 2013). Além disso, possuem estabilidade térmica, uma elevada área específica que somada a um grande volume de poros, possibilita abrigar pequenas porções de óxidos de metais de transição, que podem atuar como catalisadores.

Esses materiais silicáticos do tipo MCM possuem uma vasta aplicabilidade, podendo atuar como catalisadores, como suportes ou como materiais adsorventes (HE et al., 2013). Sendo assim, despertam grande interesse científico como uma alternativa para adsorção de gases poluentes (BHARGAVA; AKOLEKAR, 2005), permutas iônicas (GANESAN; WALCARIUS, 2007), acoplamento oxidativo (HOLMEN, 2009) ou ainda como suportes para catalisadores heterogêneos com metais de transição (PARIDA; DASH, 2009). Quando utilizados como suportes, conferem vantagens aos catalisadores heterogêneos, como por exemplo, a possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador em processos industriais explicando, portanto o interesse econômico por estes materiais (LUNSFORD, 2000).

Os óxidos de metais utilizados em pequenas quantidades mais comuns são cobalto (SZEGEDI et al., 2008), alumínio (HABIB et al., 2008), ferro (NILSEN et al., 2007), zinco (NILSEN et al., 2007), titânio (ZHANG et al., 2008), cobre (LI et al., 2008),

níquel (SZEGEDI et al., 2007), tungstênio (WU et al., 2013), vanádio (DU et al., 2006), manganês (PARIDA; DASH, 2009), entre outros.

O desempenho de catalisadores oriundos de materiais mesoporosos contendo metais de transição é avaliado de acordo com a sua dispersão na superfície do suporte, bem como a interação entre o metal e o suporte. Outro fator determinante são as diferentes espécies de óxidos metálicos gerados durante o processo de síntese e imobilização do metal no suporte (POZAN, 2012).

Os catalisadores imobilizados com óxido de manganês se tornam viáveis devido aos vários números de oxidação deste metal, além do seu baixo custo. São usualmente empregados em reações de epoxidação (SELVARAJ et al., 2008), em reações de oxidação de etilbenzeno (PARIDA; DASH, 2009), acoplamento oxidativo do metano (HOLMEN, 2009), conversão de gases poluentes (LUNSFORD, 2000), remoção de corantes orgânicos para o tratamento de águas residuais (HAN et al., 2014a), entre outros.

A proposta deste trabalho foi sintetizar e caracterizar sólidos porosos do tipo MCM contendo óxido de manganês, afim de realizar um estudo sobre as propriedades químicas, morfológicas, estruturais, texturais, termocatalíticas e térmicas dos materiais sintetizados, assim como as espécies de manganês formadas durante a síntese do material poroso. Baseado nisso, e na capacidade de adsorção desses materiais, os mesmos foram testados como potenciais adsorventes para o corante azul de metileno em solução aquosa.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Materiais porosos

A obtenção de materiais com estrutura porosa é de grande importância no desenvolvimento científico, devido ao grande potencial tecnológico destes sólidos. Podem atuar como adsorventes, catalisadores, suportes para metais de transição, entre outros. De acordo com a denominação da IUPAC com relação ao diâmetro de poros, os materiais podem ser classificados em três classes: microporosos (<2 nm), mesoporosos (2 a 50 nm) e macroporosos (> 50 nm) (D. H. EVERETT, 1972).

Atualmente, pesquisas na área de materiais desenvolvem sólidos porosos que possibilitam uma maior eficiência em diferentes processos, despertando interesse na modificação das propriedades físicas e químicas destes materiais, sendo os principais materiais porosos as zeólitas e família M41S.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos descobertas em 1756 pelo cientista sueco Axel Fredrik Cronstedt. Estruturalmente estes materiais são constituídos por um arranjo tridimensional de tetraédros TO_4 (onde T representa um átomo de Si ou de Al) nos vértices, possuindo canais e cavidades de dimensões moleculares. O termo zeólita é de origem grega, composto pelas palavras “zeo” e “*lithos*” que significam, respectivamente, “ferver” e “pedra”, ou seja, “pedra que ferve”, em razão da grande capacidade destes minerais liberarem vapor d’água sob aquecimento (GRECCO et al., 2013).

Aproximadamente 60 tipos de zeólitas de ocorrência natural já foram descobertas. Estes materiais têm como origem rochas e cinzas vulcânicas que reagem com água alcalina, podendo também cristalizar ao longo de milhares de anos em bacias marinhas profundas, através da dissolução das rochas matrizes em altas temperaturas e na presença de soluções ácidas ou básicas. As zeólitas provenientes de alterações geológicas raramente são puras, sendo compostas por outros minerais, metais, quartzo ou outro tipo de zeólita. Por esta razão, as zeólitas de origem natural não são utilizadas em aplicações industriais. A pureza e a conformidade são essenciais a qualquer processo (MARTINS et al., 2014);(AUERBACH et al., 2003).

Uma zeólita sintética de grande importância na área industrial é a zeólita do tipo A, a qual possui razão Si/Al igual a 1, e é empregada em diversas aplicações, tanto como adsorvente, aditivo em detergente, ou para agricultura e ração animal. É

normalmente sintetizada sob a forma sódica, tendo o cátion Na^+ responsável pela troca iônica. Outras formas catiônicas podem ser preparadas por meio de troca iônica em solução aquosa. A estrutura de uma zeólita do tipo A pode ser vista na Figura 1 (MELO; RIELLA, 2010).

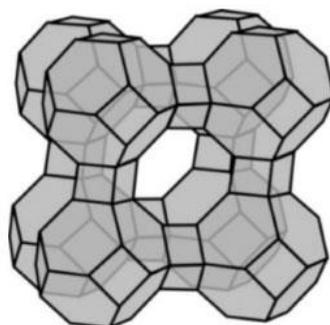


Figura 1. Estrutura da zeólita do tipo A.

Atualmente, os catalisadores heterogêneos a base de zeólitas ainda são muito utilizados em processos industriais em larga escala, sendo empregados principalmente na área da catálise e como adsorventes, como por exemplo, em processos industriais no refino de petróleo para obtenção de produtos mais leves oriundos de frações pesadas, na purificação de gases, trocadores iônicos em detergentes, petroquímica e síntese de produtos orgânicos (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

As zeólitas são chamadas também de peneiras moleculares, em consequência da capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias. Possuem excelentes propriedades (MARTINS et al., 2014); (ČEJKA et al., 2012), tais como:

- (i) área específica elevada;
- (ii) capacidade de adsorção e troca iônica, podendo ser altamente hidrofóbicas ou hidrofílicas;
- (iii) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas utilizadas na indústria, seletividade na inserção de moléculas de tamanho pequeno.

As peneiras moleculares microporosas cristalinas predominavam no ramo da pesquisa até início da década de 90, quando surgiu a necessidade por materiais com diâmetro de poros maior, em consequência do tamanho do poro ser relativamente pequeno (aprox. 15 Å), limitando assim suas aplicações. Isso proporcionou o desenvolvimento de novos materiais com diâmetros maiores, ou seja, materiais mesoporosos (CIESLA; SCHÜTH, 1999).

2.1.1. Família M41S

Em 1992, pesquisadores da *Mobil Oil* (KRESGE et al., 1992b) relataram a síntese de uma nova família de materiais com aplicações em diferentes processos catalíticos, sendo denominada M41S. Esta classe de materiais mesoporosos possui o diâmetro de seus poros maior que 15 Å e arranjos espaciais altamente ordenados.

A família M41S é dividida em três tipos de arranjos diferentes, tendo a MCM-41 um arranjo hexagonal, a MCM-48 um arranjo cúbico e a MCM-50 um arranjo lamelar. Dentre os três tipos, a MCM-41 é a mais pesquisada. As estruturas estão demonstradas na Figura 2 (GIBSON, 2014).

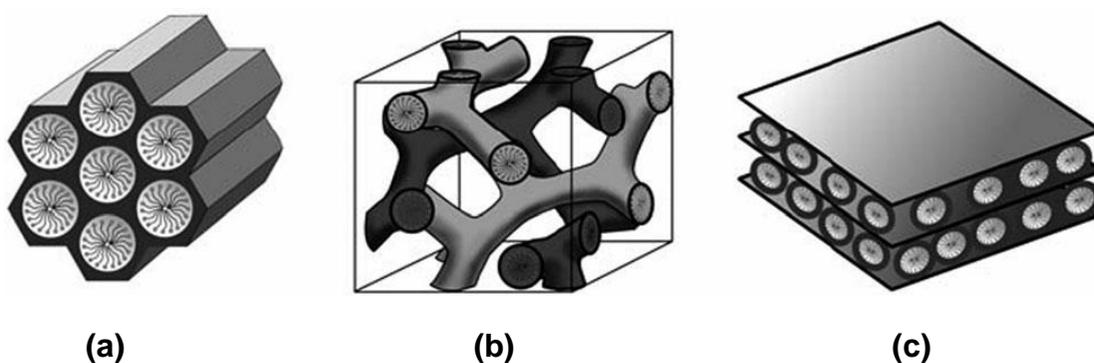


Figura 2. Representação das estruturas mesoporosas da família M41S (a) MCM-41; (b) MCM-48; (c) MCM-50.

Estes sólidos mesoporosos despertam interesse científico e tecnológico por apresentarem propriedades, tais como: (PASQUA, 2011)

- Distribuição uniforme no tamanho de poros, com diâmetro na faixa de mesoporos de 1,5 a 10 nm, podendo ser controlado pelo tamanho da cadeia do surfactante utilizado na síntese;
- Alta superfície específica, na faixa de $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ podendo chegar até $1400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, associada a um grande volume de poros;
- Elevada capacidade de troca iônica, a presença de sítios de Brønsted permite funcionalizar a superfície desses materiais para aplicações específicas.

Estas propriedades possibilitam diferentes aplicações, podendo atuar tanto como adsorventes (BOUKOUSSA et al., 2013), como catalisadores (HASSAN et al., 2014), carreadores de fármacos (VYSKOČILOVÁ et al., 2014), sensores eletroquímicos (WANG et al., 2009), entre outros.

Para atuar em sistemas de entrega de fármacos, por exemplo, é necessário realizar a modificação da superfície, devido ao fato de que somente os grupos silanóis presentes na superfície do sólido não são suficientes para adsorver moléculas de fármacos com diferentes funcionalidades. A aplicação da MCM com esta finalidade baseia-se em algumas vantagens com relação ao tamanho controlável dos poros, a morfologia das partículas, entre outros (VYSKOČILOVÁ et al., 2014).

Os materiais mesoporosos são considerados promissores para a detecção de moléculas em sensores eletroquímicos devido a suas ótimas propriedades citadas anteriormente. Por ser um material altamente ordenado, com uma elevada superfície específica e a alta capacidade de acumulação, este sensor se torna mais eficiente em comparação a outros sensores, tais como: nanotubos de carbono, sílica gel e grafite. Essas propriedades atuam melhorando o transporte de cargas e o sinal eletroquímico. O material mesoporoso exibiu ótimos resultados em pesquisas para a detecção de elementos tóxicos, compostos nitroaromáticos e biomoléculas (WANG et al., 2009).

Os materiais do tipo MCM-41, apresentam em sua estrutura ordenada sítios ácidos de Brønsted (doadores de prótons) fracos. Para alguns tipos de reações catalíticas a atividade não depende da força do ácido, mas sim de sua estrutura ordenada, diâmetro de poros e grupos silanóis presentes na superfície da sílica (PASQUA, 2011).

É possível melhorar a atividade catalítica destes sólidos mesoporosos aumentando o número de sítios ácidos, que podem ser obtidos pela incorporação de

diferentes metais em sua estrutura por síntese direta, impregnação ou por troca iônica. A adição do metal confere uma característica diferente à superfície, a acidez de Lewis (sítios receptores de pares de elétrons). Por exemplo, a incorporação de íons metálicos na estrutura mesoporosa leva à formação de catalisadores com propriedades redox ou ácido-base, em função da natureza do metal. A acidez de Lewis conferida a esses sistemas é especialmente importante no que se refere às aplicações catalíticas. Dessa forma, diversos metais, tais como alumínio, gálio, ferro, cromo e outros, foram incorporados ao suporte mesoporoso de modo a conferir acidez ao sólido (NILSEN et al., 2007).

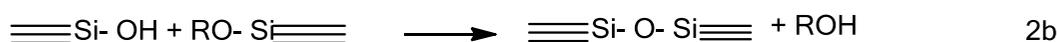
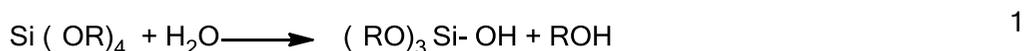
Por suas propriedades a MCM-41 é empregada em uma enorme gama de processos catalíticos. He e colaboradores sintetizaram a MCM-41 contendo titânio e testaram estes materiais na hidrólise da celulose, obtendo bons resultados quanto ao aumento do número de sítios catalíticos com a adição do metal (HE et al., 2013). Basumatary e colaboradores sintetizaram a MCM-41 e investigaram a sua eficiência na remoção de Cr(VI), sugerindo que a MCM-41 tenha atuado como membrana e que apresenta potencial para a separação de Cr(VI) a partir de soluções aquosas (BASUMATARY et al., 2015).

Além dos catalisadores ácidos, existem também os básicos, que são classificados por possuírem sítios básicos de Brønsted ou sítios básicos de Lewis. A basicidade conferida a estes materiais está relacionada a inserção de óxidos alcalinos, alcalinos terrosos ou moléculas orgânicas básicas na superfície dos materiais mesoporosos. Galvão e colaboradores relatam a síntese e caracterização de materiais mesoporosos e a incorporação de iodeto de potássio, avaliando a atividade catalítica na transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel (GALVÃO et al., 2012).

A síntese dos materiais da família M41S pode ser realizada por um método bem conhecido na literatura (HIRATSUKA et al., 1994) e de simples execução, conhecido como método sol-gel. O processo sol-gel envolve o uso de precursores do tipo alcóxido, que sofre reações de hidrólise e condensação para formar o material silicático. Na hidrólise de uma solução de tetraalcoxissilanos em um solvente orgânico, como o álcool, ocorre a formação de partículas dispersas com função química (ou grupamentos) silanol, as quais formam um sol pela polimerização via condensação. A continuação do processo leva a um gel coloidal e à eliminação de moléculas de álcool

e água resultantes da reação de condensação (HIRATSUKA et al., 1994);(BENVENUTTI et al., 2009).

As reações envolvidas neste processo estão descritas nas reações 1, 2a e 2b do esquema 1(BENVENUTTI et al., 2009).



Esquema 1.) Reação de hidrólise; e 2a e 2b) Reações de condensação.

Geralmente, as rotas de síntese pelo método sol-gel que apresentam como componente os precursores inorgânicos alcóxidos de silício ocorrem de maneira mais lenta durante as reações de gelificação. Sendo assim, há a possibilidade de interferir nas propriedades finais dos materiais, como exemplo, controlar o tamanho e a forma das partículas, superfície específica, volume e distribuição do tamanho dos poros (BENVENUTTI et al., 2009).

Para a síntese dos materiais do tipo M41S, quatro reagentes são fundamentais, uma fonte de sílica, um agente mineralizante, um solvente e o direcionador de estrutura, considerado como o principal reagente para formação dos materiais mesoporosos.

O agente direcionador da estrutura ou surfactante é o responsável pela formação das micelas, que dá origem as diferentes estruturas porosas. O surfactante é constituído por uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, sendo que a parte hidrofóbica é formada por cadeias alifáticas que diminuem a solubilidade do composto em água. Por outro lado, a parte hidrofílica tem uma maior interação com a água. O aumento no tamanho da cadeia do surfactante pode ocasionar um aumento no tamanho dos poros. Porém, agentes direcionadores com cadeias muito grandes podem acabar não sendo tão eficientes devido à baixa solubilidade (LINDLAR et al., 2001).

De acordo com o trabalho de Beck e colaboradores o valor do diâmetro de poros da MCM-41 está diretamente ligado às propriedades do surfactante, como o comprimento de sua cadeia, além de fatores como a natureza do solvente, a

solubilidade de agentes orgânicos no interior da micela e as condições de síntese. Eles mostraram que variando o comprimento da cadeia, de 8 para 12 e 16 átomos de carbono, o diâmetro médio de poros aumentou de 18 para 22 e 37 Å, respectivamente (BECK et al., 1992). Os materiais a base de sílica com organização estrutural podem ser obtidos através da variação da razão molar de surfactante/sílica. O aumento na concentração do surfactante no meio reacional resulta em estruturas com diferentes arranjos. Quando a razão é menor que 1, observa-se a formação de MCM-41, quando a razão chega próximo de 1, a fase cúbica MCM-48 é formada. Com razão maior do que 1 têm-se a fase lamelar, MCM-50. A estrutura característica da família M41S não é mais formada quando a razão surfactante/sílica fica muito próximo de 2, provavelmente formando uma estrutura amorfa (BECK et al., 1992).

Após o procedimento de síntese é necessário remover o agente direcionador, geralmente através da calcinação a temperaturas elevadas. Esta etapa de remoção do *template* é de extrema importância para obtenção do material mesoporoso, visto que pode influenciar na ordenação da estrutura, podendo ocasionar o colapso total ou parcial da estrutura (GU et al., 1999). De forma a preservar a estrutura, estudos tem sido realizados com o objetivo de otimizar a remoção do surfactante sem causar o seu colapso. Outras técnicas têm sido descritas na literatura, como por exemplo, extração através de ultrassom (JABARIYAN; ZANJANCHI, 2012), micro-ondas (TIAN et al., 2002), plasma (LIU et al., 2010), entre outros. Após a remoção do *template* tem-se um material poroso e estruturado, pronto para ser caracterizado por diferentes técnicas, sendo a principal delas a difração de raios x.

Por volta de 1912, Max Von Laue fez a descoberta da análise de cristais por difração de raios x, sendo esta técnica uma das principais na determinação de estruturas cristalinas, no caso dos materiais da família M41S para determinar o arranjo dos poros. A determinação ocorre através da identificação dos planos reticulares dos sólidos ao incidir um feixe de raios x, em geral provenientes das transições $K\alpha$ do Al ou Cu em um cristal. O feixe interage com os átomos dispostos na estrutura regular de sólidos cristalinos, originando o fenômeno de difração. Quando os raios x incidem sobre uma estrutura aleatória, ocorre o espalhamento de radiação em todas as direções. Por outro lado, quando a radiação atinge um determinado plano nos cristais com orientação adequada, ela é sucessivamente difratada pela estrutura periódica

deste plano, gerando uma interferência construtiva que é detectada (BENVENUTTI, 2003).

A difração de raios x ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam, sendo característica para cada fase cristalina:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Equação 1})$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios x incidentes, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência da radiação sobre o plano. A regularidade da estrutura cristalina forma planos de átomos, sendo que cada conjunto de planos cristalográficos é representado por índices, denominados *índices de Miller* (h,k,l). Para cada sistema cristalino existe uma equação que relaciona os índices de Miller, associados aos planos cristalográficos (hkl) responsáveis pela difração de raios x, à distância interplanar (d) e aos parâmetros da cela unitária.

Cada material cristalino, ou que apresenta algum tipo de ordenamento, possui padrões de difração de raios x característicos, por exemplo, o difratograma de raios x da estrutura MCM-41 apresenta, de modo geral, um padrão típico de quatro picos, sendo um pico mais intenso, que está associado ao plano (100) em ângulos baixos, e três picos mais fracos, associados aos planos (110), (200) e (210), em ângulos maiores. Essas difrações são características da MCM-41 devido à existência da cela unitária hexagonal na estrutura de poros (PASQUA, 2011). A Figura 3 apresenta o difratograma de raios x característico da MCM-41, com os planos cristalográficos e as distâncias interplanares que caracterizam o material com geometria hexagonal dos poros (KRESGE; ROTH, 2013).

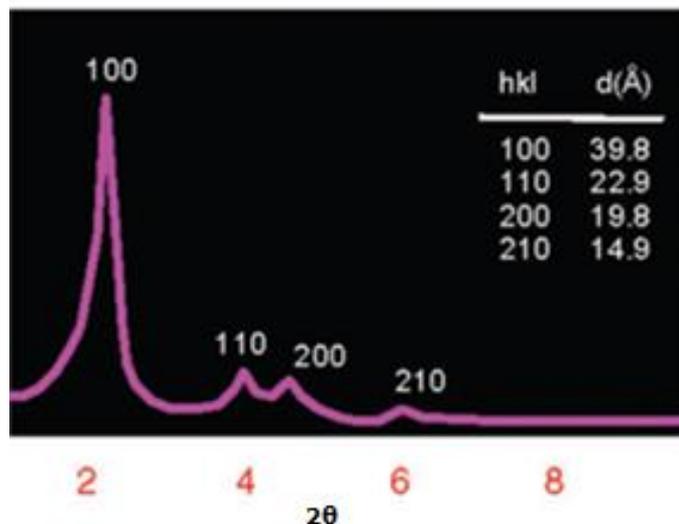


Figura 3. Padrão típico de XRD do material mesoporoso MCM-41, adaptado da referência (KRESGE; ROTH, 2013).

2.2. Mecanismo de formação da MCM-41

Conforme relatado por cientistas da *Mobil Oil* existem duas rotas possíveis para descrever o mecanismo de formação da MCM-41. Beck e colaboradores propuseram o mecanismo de reação já descrito anteriormente para formação de peneiras moleculares mesoporosas conhecido como direcionamento por cristal líquido, LCT (*liquid crystal templating*) (BECK et al., 1992);(KRESGE et al., 1992b).

Neste mecanismo (rota a), o sólido mesoporoso é estruturado pela organização das moléculas do surfactante dentro de uma fase de cristal líquido hexagonal, que servem como direcionadores para a formação da MCM-41. Primeiramente, ocorre a formação da estrutura micelar em forma de bastão, seguido pelo agrupamento das micelas do surfactante, o que resulta na formação do arranjo hexagonal. Em seguida, ânions silicato sofrem polimerização na superfície das micelas do agente direcionador, ocorrendo a incorporação de material inorgânico (sílica) na sua superfície. Após o processo de calcinação, o agente direcionador é removido do interior dos poros formando cilindros de sílica de forma hexagonal (CHEN et al., 1993).

Outra rota proposta para formação da MCM-41 (rota b) é o mecanismo que sugere que tais materiais resultam de um processo de organização cooperativo, onde as espécies de silicato presentes na solução participam do processo de ordenamento

da estrutura da mesofase direcionador-estrutura e tem influência em sua morfologia. Posteriormente, se faz necessário a calcinação para remoção do *template* do sistema de poros e obtêm-se por fim, o arranjo hexagonal. Os dois mecanismos propostos estão representados na Figura 4.

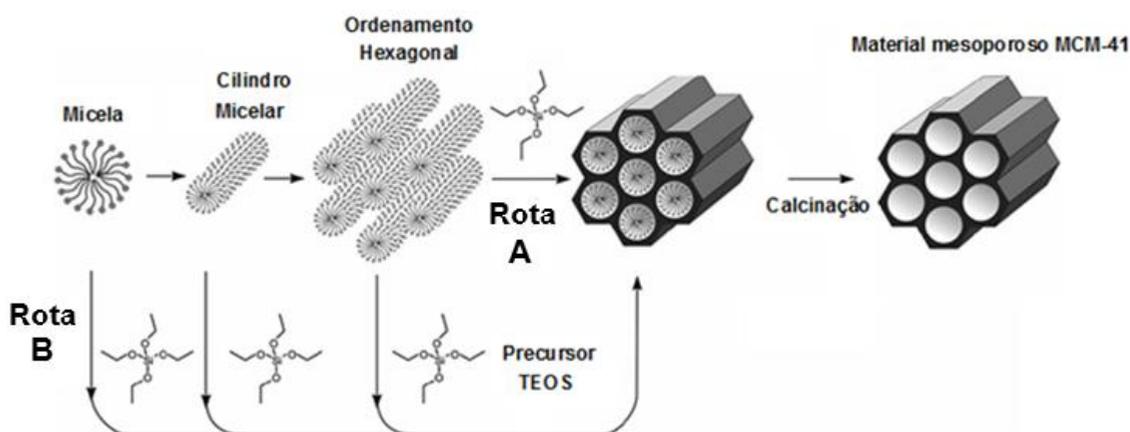


Figura 4. Mecanismos propostos para síntese de MCM-41, adaptado da literatura (GIBSON, 2014).

Alguns parâmetros de síntese são de fundamental importância, pois podem afetar a estrutura resultante do material poroso, como por exemplo, o diâmetro dos poros, o volume dos poros e a espessura das paredes. Os principais fatores que afetam a síntese de materiais da família M41S são (HUO et al., 1996);(LIU et al., 2003):

- Fonte de sílica: geralmente utiliza-se TEOS (tetraetilortossilicato), silicato de sódio ou sílica amorfa;
- Natureza do agente direcionador (surfactante): pode ser catiônico, aniônico ou neutro;
- Tamanho da cadeia do surfactante: este reagente pode aumentar o tamanho dos poros, mas surfactantes de cadeias muito longas dificultam a solubilidade no meio reacional;
- Razão molar SiO_2 /surfactante;
- pH;
- Temperatura do meio reacional;
- Utilização de cosolvente.

Estes fatores são determinantes para obter um material ordenado com arranjo hexagonal, cúbico ou lamelar. Avanços significativos têm sido realizados no que diz respeito à composição, controle da estrutura e morfologia, bem como as diferentes aplicações como materiais adsorventes, catalisadores, suportes, entre outros (KRESGE; ROTH, 2013);(MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2014).

O pH no meio reacional influencia a hidrólise e condensação, afetando significativamente a morfologia e o tamanho das partículas dos materiais mesoporosos. Em condições alcalinas, a síntese favorece uma melhor condensação dos grupos silanóis. Se a reação for realizada em meio básico, que se caracteriza inicialmente pelo ataque nucleofílico ao silício, por HO^- na hidrólise ou SiO^- no caso de condensação, o ataque ocorrerá no silício mais ácido que é o mais reticulado. Nesse caso, o gel tende a crescer mais esfericamente, formando partículas primárias esféricas (BENVENUTTI et al., 2009).

Estudos relatam que diferentes morfologias do material são observadas sobre condições ácidas, uma vez que afeta as interações eletrostáticas entre as moléculas do surfactante e as espécies de sílica carregadas, mudando o potencial químico da solução. As alterações no pH terão como resultado o conjunto cooperativo entre moléculas do surfactante e as espécies de sílica, produzindo sítios de nucleação com morfologia diferente, a fim de minimizar a energia livre total do sistema. (NAIK et al., 2007).

2.3. Indústrias e meio ambiente

O desenvolvimento industrial é essencial para o crescimento de um país, pois promove um aumento de investimentos tanto no setor industrial como em toda a cadeia produtiva, aumenta a oferta de empregos e a qualidade de vida da população. Entretanto, uma das consequências mais nefastas que o desenvolvimento industrial pode causar é o impacto ambiental por meio do descarte inadequado de resíduos industriais e águas residuais, de modo que se faz necessário o tratamento destes efluentes. As águas residuais de várias atividades industriais são uma importante fonte de poluição ambiental, devido ao descarte de um grande volume de água contaminada com resíduos orgânicos e inorgânicos, se esta não for submetida, anteriormente, a um processo de descontaminação (REPO et al., 2011).

Várias indústrias podem ser responsáveis pela contaminação do meio ambiente, um exemplo são as indústrias que utilizam corantes para dar coloração a diversos produtos, tais como: plásticos, papel, alimentos, cosméticos, têxteis, entre outros. A descarga de águas residuais contaminadas com poluentes em fluxos naturais tem causado muitos problemas significativos, como o aumento da toxicidade e a diminuição da concentração de DQO (demanda química de oxigênio) do efluente, e também diminuindo a penetração de luz solar, podendo afetar o processo de fotossíntese. Além disso, alguns estudos têm mostrado que certas classes de corantes têm efeitos carcinogênicos e mutagênicos (ARAMI et al., 2005).

As industriais têxteis são avaliadas como prováveis fontes de poluição das águas, pois seus efluentes são os mais difíceis de tratar, devido a grande quantidade de sólidos em suspensão que são adicionados durante o desenvolvimento das etapas do processamento têxtil, a presença de grandes quantidades e variedades de corantes, além de sais aditivos, surfactantes e detergentes. Ao final do processo ocorre uma lixiviação considerável, onde cerca de 20% dos corantes são descartados, correndo o risco de contaminação caso não haja tratamento adequado para esses efluentes (LIZAMA et al., 2002).

2.4. Corantes

Os corantes são substâncias orgânicas utilizadas para dar coloração a outras substâncias ou produtos. Podem ser de origem natural, artificial ou sintética. Os corantes de origem natural são aqueles obtidos a partir de um vegetal, ou eventualmente, de um animal, cujo princípio ativo tenha sido isolado com o emprego de processos tecnológicos adequados. Os corantes artificiais são originados através de um processo de síntese com composição química definida, já os corantes de origem sintética são aqueles cuja estrutura química é semelhante àquela dos corantes naturais, ambos são sintetizados em laboratório. Os corantes são constituídos principalmente por dois grupos principais:

- (i) Um grupo cromóforo responsável pela coloração: existem diferentes grupos que podem ser utilizados na síntese de corantes, sendo o grupo

dos azocorantes o mais empregado. Se caracterizam por apresentar um ou mais grupamentos azo ($-N=N-$) ligados a sistemas aromáticos.

- (ii) Um grupo auxocromo responsável pela fixação da cor: torna a molécula mais solúvel em água e aumenta a afinidade do corante com a fibra. Os grupos auxocromos mais comuns são: etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (GUPTA; SUHAS, 2009);

Atualmente, os efluentes são contaminados por uma grande quantidade de corantes provenientes de diferentes ramos industriais, tais como: têxtil, tintas, papel, curtimento de couro, alimentícia, plásticos, cosmética, entre outros (WONGKALASIN et al., 2011). A legislação ambiental tem sido alterada frequentemente, obrigando as indústrias a tratarem seus efluentes antes do descarte, para evitar problemas ecológicos e toxicológicos.

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), publicada em 2011, regulamenta as condições e padrões para o descarte de efluentes, estipulando limites permitidos para o despejo em corpos d'água, que se referem ao pH, temperatura, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), ausência de materiais flutuantes e sedimentáveis, entre outros (CONAMA).

2.4.1. Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados em diferentes grupos, de acordo com sua estrutura química e finalidade. A seguir serão descritos alguns dos principais grupos de corantes que são amplamente utilizados em diversos ramos da indústria.

- Reativos - largamente utilizados nas indústrias têxteis. Os corantes reativos possuem essa denominação por apresentarem grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com as fibras. Um exemplo de corante reativo é o Azul 5G (HAN et al., 2014);
- Catiônicos - também chamados de corantes básicos. São empregados no tingimento de couros, papel e fibras acrílicas. Neste grupo, as ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos da fibra. Como exemplo têm-se o corante azul de metileno (M. MORI, 2009);

- Aniônicos – são utilizados no tingimento de lãs, nylon, seda, acrílicos modificados, alimentos, cosméticos, entre outros. Possuem de 1 a 3 grupos sulfônicos em sua estrutura, conferindo a esse grupo o termo corante ácido e tendo como exemplo o corante índigo carmim (GUARATINI; ZANONI, 2000);
- Diretos - utilizados para tingir fibras de algodão, papel, seda artificial e couro. São conhecidos por possuírem mais de um grupo azo na sua estrutura e o tingimento ocorre diretamente nas fibras por meio de interações de Van der Waals. Um exemplo desse grupo é o corante vermelho do congo (GUPTA; SUHAS, 2009);
- Dispersos – também conhecidos como não iônicos. Pertencem ao grupo de corantes insolúveis em água aplicados em fibras sintéticas, tais como acetato, celulose, nylon, poliéster e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre a fibra. Como exemplo podemos citar o corante Sintexcor (GUARATINI; ZANONI, 2000);
- Sulfurosos - os corantes de enxofre são considerados ótimos do ponto de vista econômico, por serem de baixo custo. São utilizados em fibras de poliamida, seda, couro, papel, podendo conferir cores como preto, verde oliva, azul marinho e marrom. Um corante desta classe é o Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido (GUARATINI; ZANONI, 2000);

Em nível mundial, somente o consumo de corantes da indústria têxtil ultrapassa 10.000 toneladas/ano, sendo que aproximadamente 100 toneladas/ano são descarregadas nos efluentes. No entanto, não se tem dados exatos de contaminação do meio ambiente por todos os diferentes tipos de corantes oriundos dos diversos ramos da indústria (YAGUB et al., 2014).

2.4.2. Azul de metileno

O corante azul de metileno (AM) ou azul básico é um corante aromático heterocíclico de baixo custo e pouca toxicidade, pertencente ao grupo dos corantes catiônicos. Sua estrutura química está representada na Figura 5.

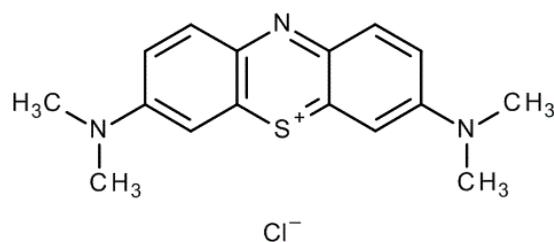


Figura 5. Fórmula estrutural do corante Azul de Metileno.

A descoberta do AM foi atribuída a Heinrich Caro em 1876, tendo sido utilizado inicialmente como corante citológico e indicador de óxido-redução, com uma vasta gama de aplicações, tais como: antisséptico, antídoto para cianeto, sendo também utilizado na indústria têxtil no tingimento de lã, seda e algodão (SCOTTI et al., 2006). Recentemente, vêm sendo realizados diversos estudos sobre a aplicação deste corante em terapia fotodinâmica para eliminação seletiva de vírus, fungos e células cancerígenas, em células fotogalvânicas e na preparação de eletrodos quimicamente modificados (SCOTTI et al., 2006);(TARDIVO et al., 2005).

Assim como ocorre com outros corantes, o espectro do AM apresenta bandas características de absorção nas regiões do ultravioleta e do visível (200 a 800 nm). O corante AM possui absorção em 293 nm, que corresponde às transições π - π^* na região do ultravioleta, e outra banda intensa entre 550 e 700 nm, sendo a máxima absorção no visível em 664 nm, correspondente ao estado monomérico do corante relativo às transições n - π^* em soluções aquosas diluídas (HEGER et al., 2005), como pode ser observado na Figura 6.

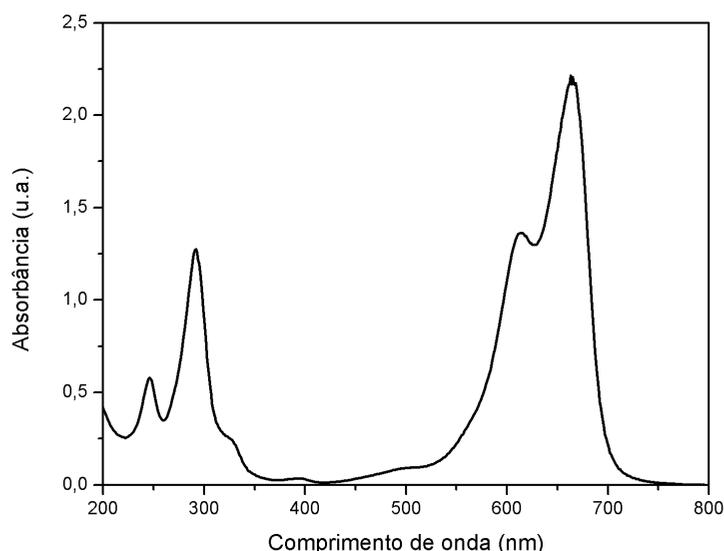


Figura 6. Espectro de absorção do corante AM em meio aquoso na região do Uv-vis.

O espectro do azul de metileno pode apresentar absorções diferentes daquelas atribuídas a forma monomérica, o que é conhecido como comportamento metacromático, onde ocorre o surgimento de novas bandas no espectro de absorção. Estas variações são atribuídas à formação de agregados. A agregação é uma característica dos corantes iônicos em solução e à medida que aumenta a concentração do corante, aumenta também a concentração de agregados. No caso do azul de metileno, os agregados do tipo H, associações do tipo face-a-face, são observados geralmente em soluções aquosas quando as moléculas planas do corante empilham-se, levando à formação de um ombro na transição $n \rightarrow \pi^*$ deslocado para o azul com relação a forma monomérica do corante. Para os agregados do tipo J, ou arranjo “cabeça-de-cauda”, é observado um deslocamento para a região do vermelho (HEGER et al., 2005).

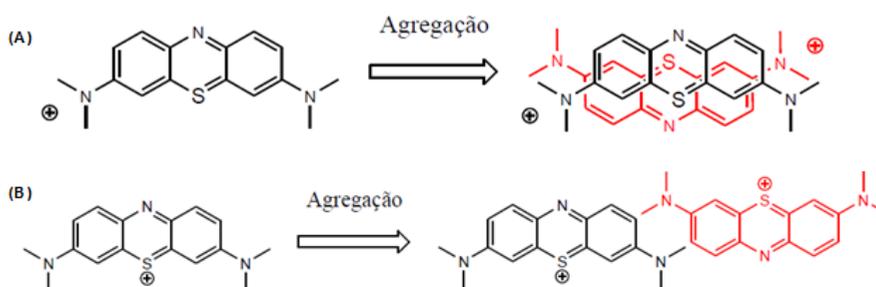


Figura 7. Representação esquemática do agregado do tipo J (A) e do tipo H (B) do azul de metileno.

A Figura 8 mostra o efeito da concentração na absorptividade molar (ϵ) dos espectros do corante em três diferentes concentrações. Os espectros do azul de metileno em soluções diluídas ($5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) apresentam uma banda com máxima intensidade em aproximadamente 670 nm, correspondente ao estado monomérico do corante, e um ombro em torno de 610 nm, relativo a absorção do dímero em uma transição com acoplamento vibracional, característico do corante AM. As bandas se deslocam para o vermelho/azul em função do aumento da concentração ($8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) do corante, aumentando também e de forma gradativa, a intensidade da banda em torno de 605 nm, o que correspondente aos dímeros do corante. Em concentrações ainda maiores ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) têm-se outro processo eletrônico que surge em aproximadamente 580 nm, atribuído à formação de trímeros e agregados maiores. Este comportamento é praticamente idêntico para todos os corantes semelhantes ao azul de metileno (NEUMANN et al., 2000).

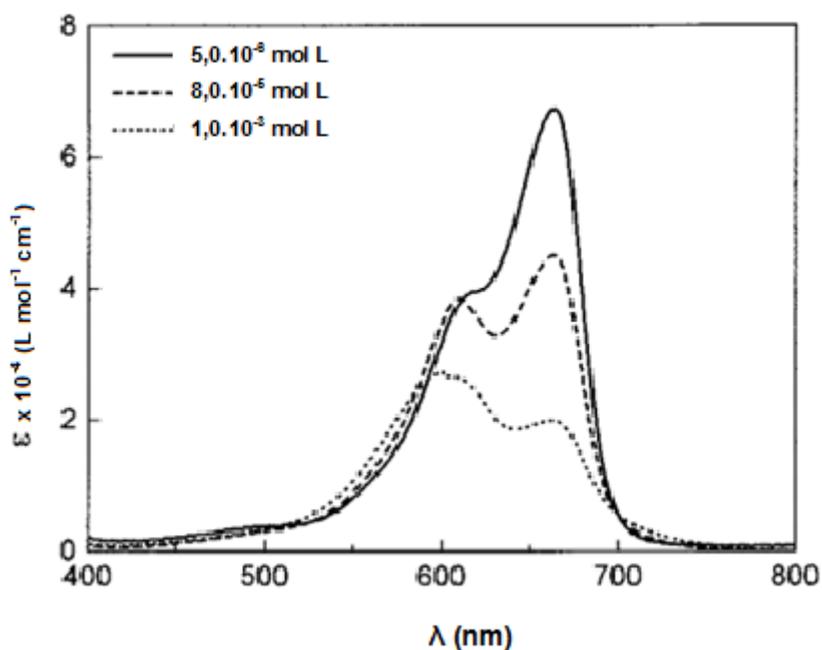


Figura 8. Espectros de absorção do corante AM em água nas concentrações de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

2.5. Remoção de corantes de efluentes

A remoção de corantes se faz necessária do ponto de vista ambiental, devido ao fato de que estes compostos podem se tornar tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (WONGKALASIN et al., 2011). Algumas alternativas para a remoção de corantes em efluentes são bastante eficazes, como a degradação fotocatalítica (SOHRABI; GHAVAMI, 2008) que vêm sendo bastante difundida, assim como a degradação eletroquímica (FAN et al., 2008), a remoção de corantes diretos por coagulação (SHI et al., 2007), por ozonização (WU et al., 2008) e também por diversos outros processos. Diferentes métodos para remoção de alguns corantes vêm sendo descritos na literatura, aproveitando a capacidade adsorptiva de alguns materiais de baixo custo como carvão ativado (MEZOHEGYI et al., 2012), lodo (GANESH et al., 1994);(TAN, 1999), vermiculita (CHEN et al., 2010), quitosana (TSAI et al., 2014), argilas (RAHMAN et al., 2013), etc.

Neste contexto, os processos de tratamento envolvendo o fenômeno de adsorção podem ser considerados como um método promissor quando comparado a outras técnicas, por ser um método bastante simples, de baixo custo, fácil operação, pouco sensível a poluentes tóxicos e eficiente para remoção de corantes presentes em águas residuais.

2.6. Adsorção

A adsorção consiste em um processo de transferência entre o soluto (adsorvato) e a superfície da fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção, o soluto presente na fase líquida é atraído para a superfície do adsorvente, devido à existência de forças atrativas. A transferência de massa entre a fase fluida e a superfície sólida é fortemente influenciada pela estrutura do meio poroso e pela natureza do soluto (GUPTA; SUHAS, 2009). Como o adsorvato concentra-se na superfície do material, o aumento da superfície específica do adsorvente favorece a reação e aumenta a eficiência no processo de adsorção. Um esquema ilustrativo pode ser observado na Figura 9, onde as moléculas do adsorvato são transferidas para a superfície do adsorvente, até que o equilíbrio de saturação na superfície seja atingido.

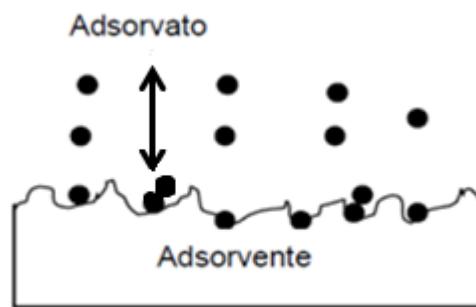


Figura 9. Representação ilustrativa do processo de adsorção (adaptado da referência BUTT et al., 2003).

O processo de adsorção pode ocorrer com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, líquido-sólido e líquido-gás. A sequência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos começa pelo transporte das moléculas do fluido para a superfície do sólido, seguida pelo movimento das moléculas do fluido através da interface e pela adsorção nos sítios superficiais. Após, estas moléculas do fluido tendem a migrar para os poros e a interagir com os sítios disponíveis na parede interna, ligando-se aos poros e espaços capilares do sólido (CARTAXO et al., 2014). As forças intermoleculares de atração existentes entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida devem ser maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (BUTT et al., 2006) para que a adsorção seja eficiente.

Existem dois tipos de adsorção, fisissorção e quimissorção, onde a natureza das forças atrativas envolvidas no processo de adsorção determina qual o tipo de fenômeno. A adsorção física ou fisissorção é um processo que resulta em fracas interações entre as moléculas adsorvidas e a superfície do adsorvente, denominadas interações de Van der Waals. Neste tipo de interação, o adsorvato é relativamente livre para difundir sobre a superfície, sendo este um processo reversível que permite a dessorção do adsorvato. Esse tipo de interação permite também a formação de múltiplas camadas de adsorvato sobre a superfície quando as interações adsorvato-adsorvente forem menores do que as interações adsorvato-adsorvato.

A adsorção química envolve a troca de elétrons entre os sítios ativos da superfície e as moléculas do soluto, resultando na formação de ligações químicas que podem ser de natureza covalente, iônica ou até mesmo uma mistura das duas, entre o adsorvato e o adsorvente. O adsorvato é fixado sobre a superfície do sólido, não sendo

possível sua difusão. Neste caso, geralmente ocorre a formação de uma única camada de adsorvato na superfície do adsorvente (BUTT et al., 2006).

A Figura 10 ilustra o processo de adsorção utilizando como adsorvente um material do tipo MCM, e o decorrer do processo até a completa remoção do corante.



Figura 10. Processo de adsorção do corante AM na superfície do material silicático adaptado da referência (FU et al., 2015).

A Figura 10 ilustra o processo de adsorção, onde primeiramente tem-se o material adsorvente, após pode-se observar o material adsorvente na solução em contato com o corante AM, que foi representado por sua estrutura pela coloração da solução. Por fim, a imagem ilustra a remoção total do corante do meio aquoso e a adsorção na superfície do material adsorvente.

A capacidade de adsorção de um líquido sobre um sólido depende de três fatores principais (LÁSZLÓ et al., 2006):

- Natureza do adsorvente, conhecimento principalmente dos grupos funcionais presentes na superfície, estrutura dos poros e superfície específica;
- Estrutura molecular do adsorvato;
- Condições que influenciam no processo de adsorção, como: temperatura, pH, agitação e relação adsorvato/adsorvente.

O conhecimento prévio da superfície específica e do perfil de distribuição dos poros do adsorvente é de grande importância, tendo em vista que no caso do tamanho da molécula submetida a adsorção ser muito grande, os poros menores do adsorvente não conseguem participar do processo de adsorção (SCHETTINO JR. et al., 2007). Um dos métodos mais empregados para determinar a superfície específica de um sólido poroso é através da equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET), que fornece a cobertura de uma monocamada de gás à mesma temperatura de liquefação deste gás. Vários adsorvatos são usados nestas medidas de área específica, sendo o mais comum o nitrogênio (N₂) (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

Lee e colaboradores testaram o potencial adsorvente da MCM-41 em três corantes básicos, sendo eles Rodamina B, cristal violeta, verde de metileno e dois corantes ácidos, ácido Red 1 e Erioglaucina. A remoção de corantes a partir de uma solução aquosa utilizando MCM-41 como adsorvente mostrou a capacidade de adsorção para os cinco corantes seguido em ordem decrescente de Rodamina B > Cristal Violeta > Verde de metileno > Erioglaucina ≈ Ácido red 1. Através dos testes foi concluído que a MCM-41 utilizada na adsorção de corantes pode ser um bom adsorvente para a remoção de corantes básicos a partir de uma solução aquosa (LEE et al., 2007).

Entre os vários óxidos que podem ser utilizados em materiais adsorventes a fim de aumentar a capacidade adsorvente, os óxidos de manganês tem despertado grande interesse, podendo ser utilizados em diferentes aplicações. Apresentam vários tipos de oxigênio lábil, que são necessários para completar um ciclo catalítico, além da oxidação catalítica de corantes orgânicos (SUN et al., 2010). Shao e colaboradores realizaram um estudo sobre a aplicação de MCM-41 contendo manganês na adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa. Avaliaram a adsorção de AM alterando os seguintes parâmetros: quantidade de manganês, a massa do adsorvente, concentração inicial de AM, tempo de contato, o pH e a temperatura. A melhor condição (25 °C; 0,02 g de adsorvente; pH de 6,32; concentração de 50 mg L⁻¹ de AM e 1% em massa de Mn) apresentou uma alta capacidade de adsorção de AM (45,38 mg g⁻¹) obtida para Mn/MCM-41 no tempo de 120 minutos, o que representa uma capacidade de adsorção 8,6 vezes maior do para a MCM-41. A interação eletrostática foi considerada o principal mecanismo para a adsorção do corante (SHAO et al., 2014).

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho consiste na síntese e caracterização de sólidos mesoporosos modificados com óxido de manganês.

3.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver duas metodologias para incorporação de óxido de manganês em suporte poroso do tipo MCM sintetizado a partir do processo sol-gel;
- Caracterizar os sólidos porosos contendo metal através das técnicas de fisissorção de N₂, FAAS, XRD, FT-IR-ATR, SEM, EDS, TPR, TGA e potencial zeta;
- Realizar estudos sobre as propriedades químicas, morfológicas e texturais dos materiais sintetizados, assim como as espécies de manganês formadas durante a síntese;
- Avaliar o desempenho do material silicático contendo metal como adsorvente para o corante AM através da técnica de espectroscopia Uv-vis.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

Para a síntese da sílica mesoporosa MCM-41 foram utilizados o surfactante brometo de dodeciltrimetilamônio (DDTMABr, Vetec[®]), hidróxido de amônio (NH₄OH 29%, Synth[®]) e etanol absoluto (EtOH, Synth[®]). A fonte de silício utilizada foi o tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich[®]). A água foi purificada por meio de um aparelho de água Milli-Q da marca Millipore Corporation. Por fim, a fonte de manganês utilizado foi cloreto de manganês (II) tetra hidratado (MnCl₂·4H₂O, Synth[®]).

Para os testes de adsorção foi utilizado o corante azul de metileno (C₁₆H₁₈N₃S, Synth[®]) e água oxigenada (H₂O₂- 30%, Synth[®]).

4.2. Metodologias

Inicialmente será relatado o procedimento para a síntese da MCM. Após serão descritas as metodologias para adição de MnCl₂·4H₂O durante a síntese e para incorporação de manganês após a síntese da estrutura mesoporosa. Por fim, será descrito o procedimento realizado para os testes de adsorção de AM.

4.2.1. Síntese da estrutura mesoporosa MCM

A síntese da estrutura mesoporosa seguiu a rota sol-gel, segundo metodologia adaptada de Schumacher e colaboradores (SCHUMACHER et al., 1999). Em um balão de fundo redondo dissolveram-se 4,1 g (13 mmols) de brometo de dodeciltrimetilamônio em 232 mL de água milli-Q. Em seguida, adicionaram-se 29 mL de hidróxido de amônio (743 mmols) e deixou-se agitando por 30 minutos. Após este período, adicionaram-se 93 mL de etanol absoluto e deixou-se reagindo por mais 15 minutos. Por fim, foi realizada a adição de 6,9 g (33 mmols) do agente responsável pela formação do gel e da estrutura da sílica, o TEOS. A composição molar para síntese da MCM foi de 1 TEOS / 12,4 NH₃ / 49 EtOH / 0,4 DDTMABr / 386 H₂O. Nesta última etapa, a suspensão foi mantida sob agitação uniforme por duas horas. O sólido resultante foi filtrado a vácuo e lavado abundantemente com água milli-Q até cessar a

espuma originária do excesso de surfactante. A amostra foi seca em estufa a 100°C durante a noite e posteriormente calcinada em mufla por 6 horas a 550°C.

4.2.1.1. Incorporação de manganês (II) durante a síntese de MCM (MCM-D)

Para incorporação de manganês (II) na amostra durante a síntese de MCM foi utilizado um procedimento semelhante ao anterior. Após uma hora da adição de TEOS foi adicionada uma solução com 2,46 mmol de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6,75% Mn/SiO_2) e deixou-se reagir por mais 1 hora. O sólido resultante foi filtrado a vácuo, lavado abundantemente com água milli-Q, seco em estufa a 100°C durante a noite e calcinado em mufla por 6 horas a 550°C.

4.2.1.2. Incorporação de manganês (II) após a síntese de MCM (MCM-A)

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 1g da MCM já calcinada e a solução do cloreto de manganês (II) tetrahidratado. Deixou-se reagir por 1 hora e o sólido foi filtrado, lavado, seco e calcinado conforme os procedimentos descritos anteriormente em 4.2.1.1.

4.2.2. Testes de adsorção

Para os experimentos de adsorção foi preparado 100 mL de uma solução 10 mg L^{-1} de AM e retirada uma alíquota de aproximadamente 3 mL para analisar em UV-Vis. Para as reações foi utilizado um balão de fundo redondo, no qual foi adicionada a solução do corante, a massa de 20 mg das amostras de MCM, MCM-A ou MCM-D. Após 30 minutos de contato com as respectivas amostras foi adicionado 1 mL de peróxido de hidrogênio (30%) a fim de gerar radicais hidroxila que tem um alto poder oxidante e auxiliam na degradação de vários compostos poluentes. A reação ocorreu à temperatura ambiente e o balão reacional foi coberto com papel alumínio para que não houvesse interferência da luz. A solução ficou sob agitação constante durante 4 horas, sendo retiradas alíquotas para análise em UV-Vis em diferentes tempos de contato (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos). Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

4.3. Caracterizações das amostras

4.3.1. Espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS)

Para a determinação do teor de manganês nas amostras, utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica com chama da marca Perkin Elmer[®], modelo AAnalyst 100, com comprimento de onda do manganês em 279,48 nm. As amostras foram preparadas através da dissolução de cerca de 10 mg da amostra em 50 µL de HNO₃ bidestilado, 50 µL de HF (P.A., Panreac) e 25 µL de H₂O₂ (P.A., Synth[®]). As amostras foram digeridas em um microondas da marca *Panasonic*[®], modelo NN-ST571WRUK, de frequência 2.450 MHz. A potência utilizada foi média, por 1 min. As amostras foram avolumadas a 2 mL e algumas diluições foram realizadas para que a concentração de manganês se encontrasse dentro dos limites da curva de calibração do equipamento. As análises foram realizadas no Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

4.3.2. Difração de raios x em pós (XRD)

Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro para pó da marca Siemens[®], modelo D500, com fonte de radiação K α do Cu ($\lambda = 0,154056$ nm), com geração de tensão de 40 kV, corrente de 17,5 mA e incremento de 0,05. Para as análises das amostras MCM, MCM-A e MCM-D foi utilizada a faixa de 2θ de 1 a 25°. A amostra MCM-D e o óxido de manganês obtido através da calcinação de MnCl₂•4H₂O foram submetidos a análise na região de 20 a 80°, onde as espécies de manganês são usualmente observadas. As análises foram realizadas no Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.3.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier acoplado a refletância total atenuada (FT-IR-ATR)

Os espectros de infravermelho foram registrados em equipamento da marca Shimadzu[®], modelo IRAffinity-1 acoplado ao acessório de refletância total atenuada

(ATR) da marca Shimadzu® e modelo Miracle. As medidas foram realizadas em cristal de seleneto de zinco (ZnSe), resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras e região selecionada de $4000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$, com leitura efetuada em modo de absorbância. As amostras foram previamente secas em estufa a 100°C durante duas horas. Essa caracterização foi realizada na Central Analítica do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das amostras sintetizadas foram realizadas em um equipamento da marca Jeol®, modelo JSM 6610, acoplado com microsonda de EDS (Espectroscopia de energia dispersiva de raios x). A microsonda de EDS permite a identificação dos diferentes elementos que podem ser encontrados na superfície da amostra. As amostras foram dispersas em 2 mL de etanol e desagregadas em ultrassom da marca *Ultra-Cleaner*®, modelo USC-800A, durante 30 minutos. Após, com auxílio de uma micropipeta foram adicionadas três alíquotas de $100\ \mu\text{L}$ sob a fita de cobre presente no *stub* de alumínio. As amostras foram recobertas com ouro em uma corrente de metalização de 20 mA em um metalizador da marca Denton Vacuum®, modelo Desk V. As amostras foram analisadas com tensão de aceleração de 15 kV para magnificações de 5.000 e 15.000 vezes. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CEME- SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

4.3.5. Fisissorção de N_2

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 foram obtidas na temperatura de ebulição do N_2 líquido, usando um equipamento da marca Micromeritics®, modelo Tristar II 3020 Kr. As amostras foram previamente degasadas a 120°C durante 10 horas. A área específica foi determinada usando-se o método BET multiponto. As curvas de distribuição de poros foram obtidas usando-se os métodos BJH (Barret, Joyner, Halenda) para mesoporos e DFT (Density functional Theory) para microporos. As análises foram realizadas no Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.3.6. Redução Termoprogramada (H₂-TPR)

Os perfis de redução termoprogramada foram registrados utilizando o equipamento da Quantachrome Instruments[®], modelo ChemBet 3000. Para cada análise foi realizada uma etapa de degaseificação (*outgasser*) com fluxo de N_{2(g)} e vazão de uma bolha por segundo, permanecendo uma hora a 200°C. Em seguida, a amostra foi aquecida em um intervalo de 10°C até 850°C com fluxo de 75 cm³ min⁻¹ do adsorvato (mistura gasosa de 5% de H₂ e 95% de N₂ em mol), com corrente elétrica do TCD de 150 mA e sinal de atenuação em 16. Em cada análise foi aplicada uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR) da Universidade Federal de Pelotas (UFPeI).

4.3.7. Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)

Para análise em UV-Vis, as amostras foram centrifugadas durante 10 minutos com rotação de 10 rpm em uma centrífuga da marca Eppendorf[®]. Os espectros de absorção foram obtidos usando um espectrofotômetro UV-Vis da marca Perkin Elmer[®], modelo Lambda 25. Para a obtenção dos espectros de absorção foram realizadas varreduras, com intervalo de comprimento de onda de 200 a 800 nm e velocidade de varredura de 240 nm min⁻¹. Estas análises foram realizadas na Central Analítica do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA) da Universidade Federal de Pelotas (UFPeI).

4.3.8. Potencial Zeta

As amostras foram suspensas em água e analisadas em 25°C. As análises foram realizadas em quintuplicata, no intervalo de -200 a +200 mV. Esta caracterização foi realizada a fim de observar a carga presente na superfície do material poroso. O potencial zeta das amostras foi medido através do equipamento da marca Malvern[®], modelo Zetasizer Nano S90. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise Ziegler-Natta (LCZN) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.3.9. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu[®], modelo TA60. As amostras foram aquecidas de 25 a 650°C sob atmosfera inerte de N₂, com fluxo de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Foi utilizado cadinho de platina para realização das análises. Esta caracterização foi realizada na Central Analítica do Centro de Ciências Químicas Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

5. Resultados e discussões

5.1. Caracterização das amostras

Abaixo segue os resultados obtidos a partir das diferentes caracterizações realizadas para os sólidos porosos sintetizados e por fim, os resultados obtidos na aplicação das amostras no processo de adsorção do corante azul de metileno. A caracterização do material neste trabalho faz-se necessária para compreender como as suas propriedades estruturais, texturais, morfológicas e termocatalíticas afetam o seu desempenho como adsorvente na remoção do corante. Os resultados obtidos a partir das diferentes caracterizações realizadas para os sólidos porosos suportados com óxidos de manganês estão descritos a seguir.

O teor de manganês incorporado ao sólido foi determinado através da técnica de espectroscopia de absorção atômica com chama para os três materiais sintetizados. Para realização da curva de calibração foram analisadas soluções padrão de manganês em diferentes concentrações (1 - 4 mg L⁻¹). A Tabela 1 apresenta os parâmetros de mérito obtidos conforme a metodologia adotada.

Tabela 1. Parâmetros de mérito para as amostras submetidas a FAAS.

Analito	a (L mg⁻¹)	Faixa linear (mg L⁻¹)	R²	LQ (mg L⁻¹)	LD (mg L⁻¹)
Manganês	0,0207	1- 4	0,99712	0,0375	0,0112

a= sensibilidade ($y= ax+b$); R²= coeficiente de correlação linear; LD= limite de detecção; LQ= limite de quantificação.

Pode ser observado um coeficiente de correlação linear (R²) satisfatório obtido para a curva de calibração, indicando um comportamento linear entre a concentração das soluções e suas respectivas absorbâncias. Os teores de manganês das amostras MCM-A e MCM-D, determinados com base na curva de calibração. Foram realizadas medidas com a amostra MCM para obter o branco das amostras, sendo os resultados mostrados na Tabela 2:

Tabela 2. Concentrações de manganês determinadas por FAAS.

Amostra	Teor de Mn/SiO₂ (mg g⁻¹)
MCM*	0,036
MCM-A*	0,050
MCM-D	51,45

* valor > LD (LD = 0,0112 mg L⁻¹, LQ = 0,0375 mg L⁻¹)

Na Tabela 2, pode-se observar que a amostra MCM, apesar de não ter sido adicionado metal, apresentou uma concentração relativamente pequena devido à alta sensibilidade do método. Para a amostra MCM-A, onde a incorporação do metal foi realizada após a síntese, pode-se observar que o valor encontrado foi muito pequeno quando comparado com a quantidade adicionada inicialmente (6,75% Mn/SiO₂). Os resultados encontrados para MCM e MCM-A através da técnica de espectroscopia de absorção atômica apresentaram teores de metal abaixo do limite de detecção (LD) e não são confiáveis do ponto de vista analítico. Cabe salientar que não foi observado um pico característico para o manganês (em 5,898 keV (TANAKA et al., 2005)) na análise realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao SEM para a amostra MCM-A. Por outro lado, a presença de manganês foi observada para MCM-D tanto pelo EDS quanto por FAAS, sendo obtido por este último um valor de 5,14% de Mn/SiO₂ em massa, o que indica a incorporação de metal na MCM durante o processo de síntese.

Tendo como objetivo verificar se houve a formação de sílica ordenada do tipo MCM, a caracterização estrutural das amostras foi realizada por difração de raios x em pó. Os difratogramas estão mostrados na Figura 11:

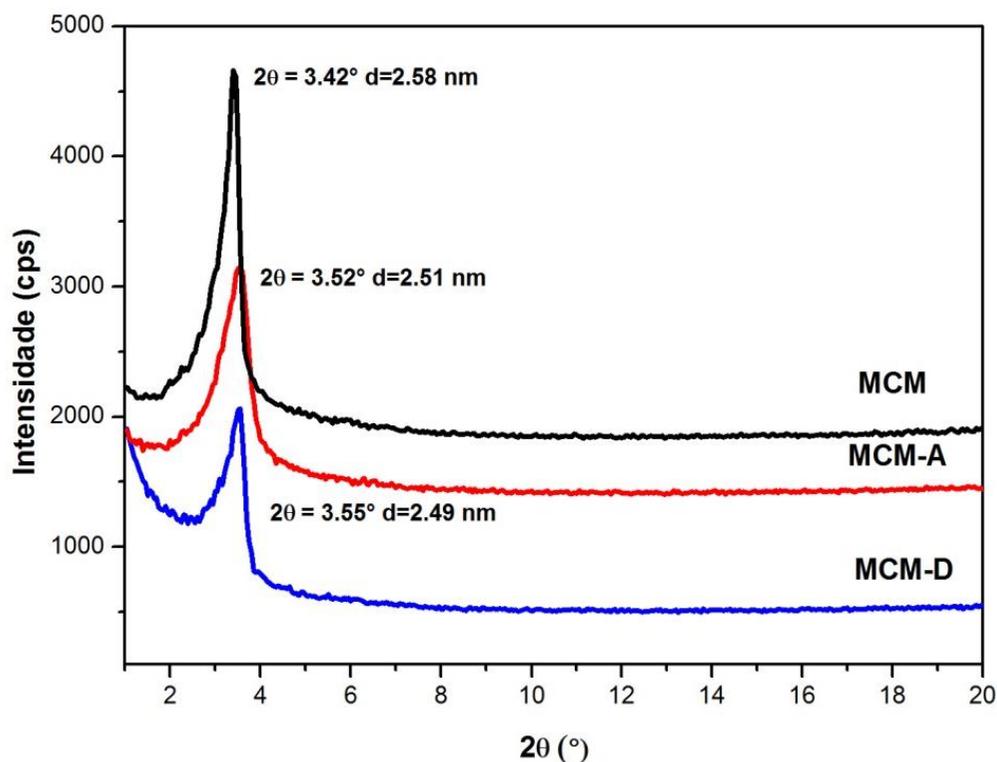


Figura 11. Difratoformas de raios x em pó dos materiais sintetizados.

Todos os difratogramas da Figura 11 apresentam um pico entre 3 e 4°, relativo ao ordenamento de poros no material (KRESGE et al., 1992b). Segundo Huo e colaboradores (HUO et al., 1996), a utilização de surfactantes do tipo alquiltrimetilamônio ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$, $n = 10-18$) resulta na formação da MCM-41, com ordenamento hexagonal de poros. Os difratogramas da MCM-41 apresentam quatro picos de difração em baixo ângulo, sendo um pico intenso associado ao plano 100 e três picos de menor intensidade correspondentes aos planos (110), (200) e (210) (BECK et al., 1992). O plano (100) de maior intensidade fornece informações acerca da distância interplanar (espaçamento d), a qual pode ser calculada através da Lei de Bragg. À medida que o pico correspondente ao plano (100) desloca-se para menores valores de 2θ , a distância entre os planos aumenta.

Cabe salientar ainda que o ângulo no qual o pico pode ser observado depende, entre outros fatores, do tamanho da cadeia hidrocarbônica do surfactante. Assim, por exemplo, é relatado por Beck e colaboradores que o material sintetizado com o surfactante brometo de dodeciltrimetilamônio (C12) apresentou um espaçamento de 2,9 nm, enquanto o material sintetizado com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (C16) apresentou um espaçamento de 3,5 nm (BECK et al., 1992).

Neste trabalho foi utilizado o surfactante C12 e o espaçamento calculado para a MCM foi de 2,6 nm, muito próximo ao valor observado por Beck e colaboradores. Entretanto, apenas o pico de maior intensidade foi observado, sugerindo a síntese de um material com menor ordenamento de poros do que aquele esperado. Na ausência dos picos de menor intensidade, não é possível realizar a indexação e determinar a estrutura de poros do material sintetizado. Cabe salientar que a natureza do surfactante, a concentração e o tamanho da cadeia, a razão molar surfactante/silício, a natureza e quantidade do solvente, o tempo e a temperatura de reação são fatores críticos para determinar a natureza dos produtos (BECK et al., 1992).

Liu e colaboradores observaram que tanto o tamanho da cadeia de álcool quanto a sua concentração no meio podem induzir transições entre fases no material que está sendo sintetizado, o que pode resultar em produtos diferentes. Em reações onde etanol não é adicionado, uma estrutura típica de MCM-41 pode ser observada. Apesar de pequenas quantidades de etanol serem geradas pela hidrólise do precursor inorgânico, estas moléculas permanecem na camada externa das micelas formadas pelo surfactante e não afetam a formação da estrutura da MCM-41. Por outro lado, quando uma quantidade significativa de etanol é adicionada, as forças hidrofóbicas da cadeia orgânica do álcool permitem a penetração do solvente nas micelas de surfactante, o que é conhecido como efeito co-surfactante, e resulta em um aumento do volume destas, induzindo a rearranjos estruturais (LIU et al., 2003). Este comportamento poderia justificar a ausência dos picos de menor intensidade no difratograma da MCM sintetizada em nosso grupo de pesquisa.

A formação do material silicático foi observada também por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros foram obtidos por refletância total atenuada e mostram as bandas características de sílicas, conforme observado nos espectros da Figura 12.

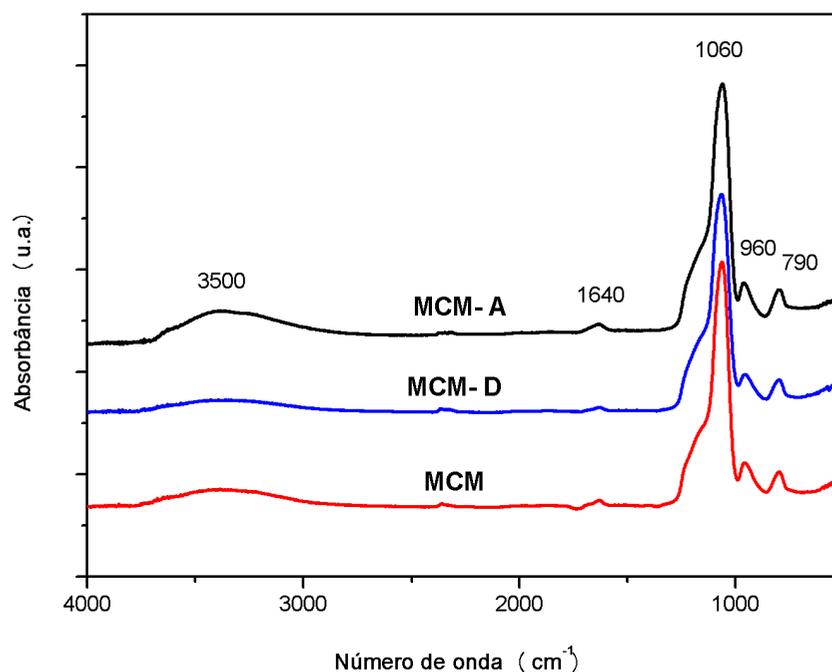


Figura 12. Espectros de FT-IR-ATR dos materiais sintetizados.

Os espectros de infravermelho mostrados na Figura 12 são muito semelhantes entre si, mostrando apenas modos vibracionais característicos de materiais silicáticos. Os modos vibracionais do óxido de manganês são normalmente observados abaixo de 750 cm^{-1} (JULIEN et al., 2004).

Com relação aos modos vibracionais da sílica, a banda larga centrada em 3500 cm^{-1} pode ser atribuída a $\nu(\text{OH})$ de grupos silanóis, fortemente associados por ligações de hidrogênio. A banda de baixa intensidade em aproximadamente 1640 cm^{-1} pode ser atribuída a $\delta(\text{HOH})$ de moléculas de água adsorvidas na superfície do sólido (HUI; CHAO, 2006). As bandas características da cadeia inorgânica de sílica (Si-O-Si) podem ser observadas em torno de 1060 e 790 cm^{-1} , atribuídas respectivamente a $\nu_a(\text{Si-O})$ e $\nu_s(\text{Si-O})$ (HUI; CHAO, 2006);(YANG et al., 2014). Em aproximadamente 960 cm^{-1} pode ser observada a banda de $\nu(\text{Si-O})$ de grupamentos silanóis (Si-O-H) (LANG et al., 2011). A presença da banda em 960 cm^{-1} em todas as amostras sugere que os grupamentos silanóis da MCM não foram significativamente afetados pela adição do manganês.

As propriedades morfológicas dos materiais sintetizados foram observadas por microscopia eletrônica de varredura e estão mostradas na Figura 13.

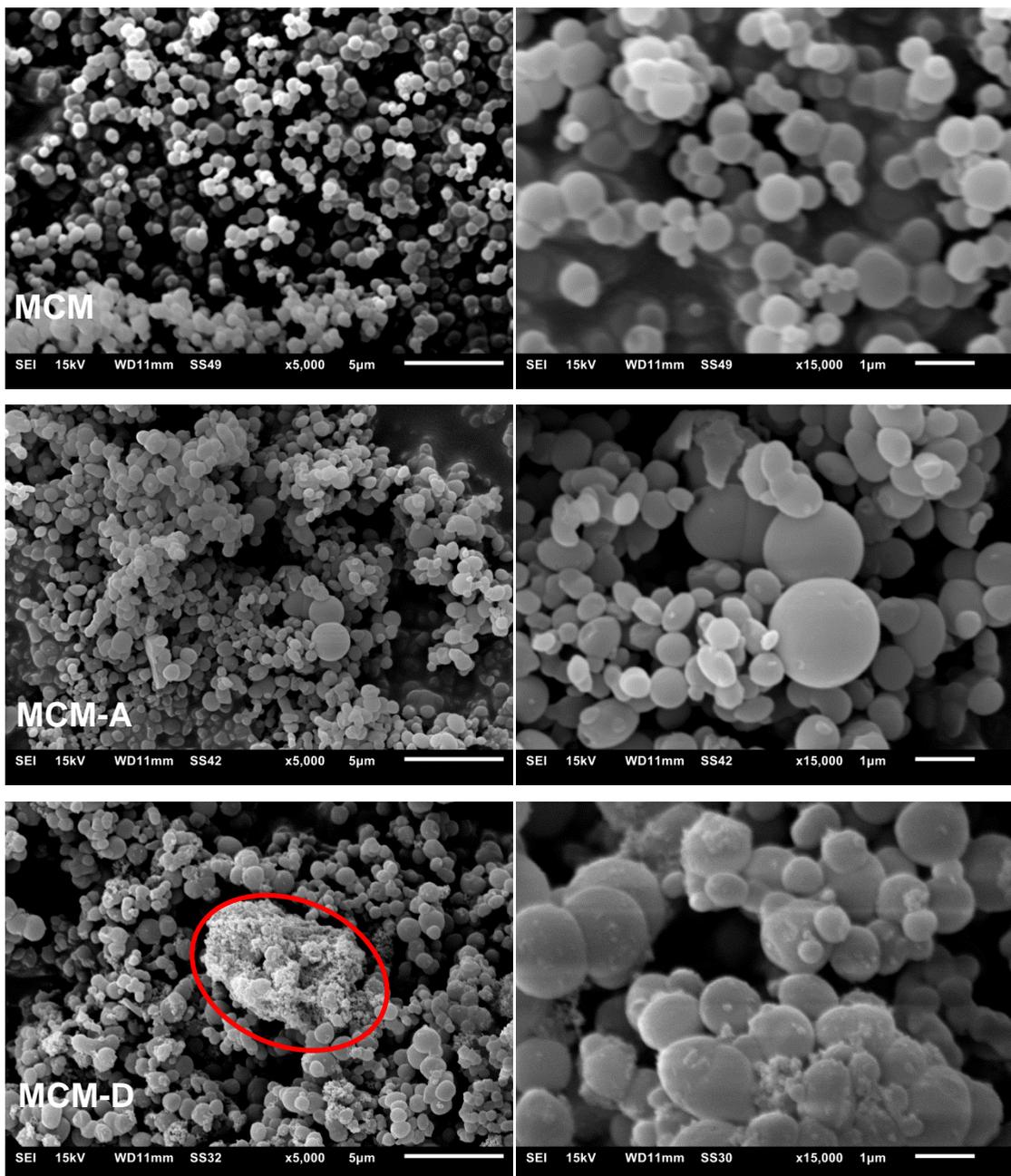
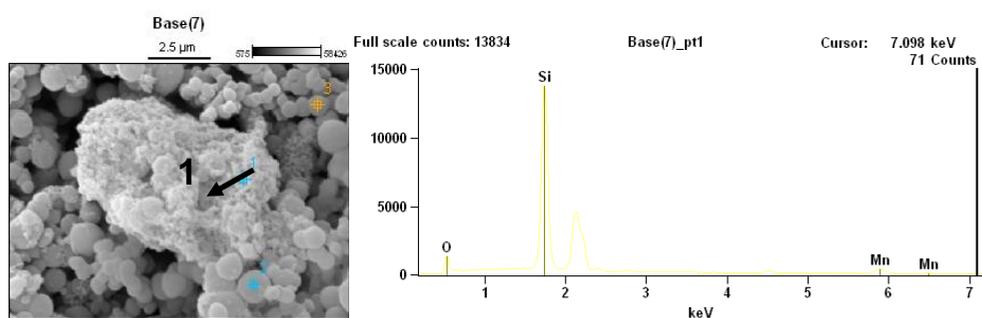


Figura 13. Micrografia dos materiais sintetizados (magnificação: 5.000x à esquerda e 15.000x à direita).

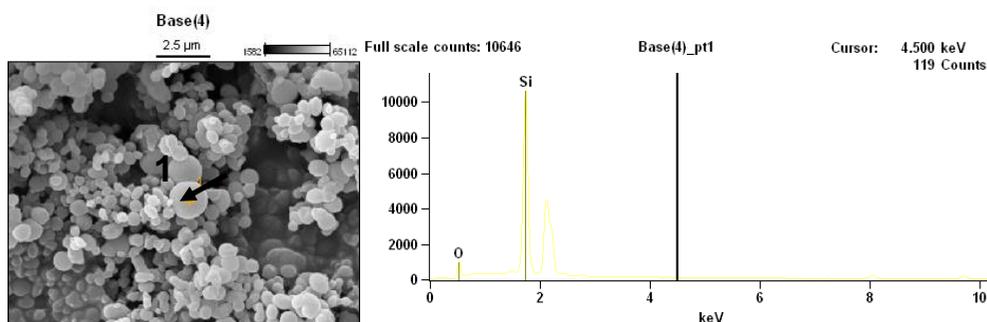
Observa-se através das micrografias da Figura 13 que todas as amostras possuem morfologia esférica e diferentes tamanhos de partículas. Além disso, a amostra MCM-A apresenta partículas com morfologia oval. A concentração de etanol é um parâmetro importante na morfologia das partículas. Na maioria dos artigos é utilizado o surfactante CTABr, além de uma razão molar de 58 de etanol para se obter MCM-41 com morfologia perfeitamente esférica (LIND et al., 2003). Neste trabalho, foi

utilizado o DDTMABr e uma razão molar de etanol de 49, o que poderia favorecer a formação de partículas não esféricas e condensadas (LIU et al., 2003). A amostra MCM-D, apresenta partículas com morfologia esférica e também uma segunda fase que parece conectar as partículas esféricas.

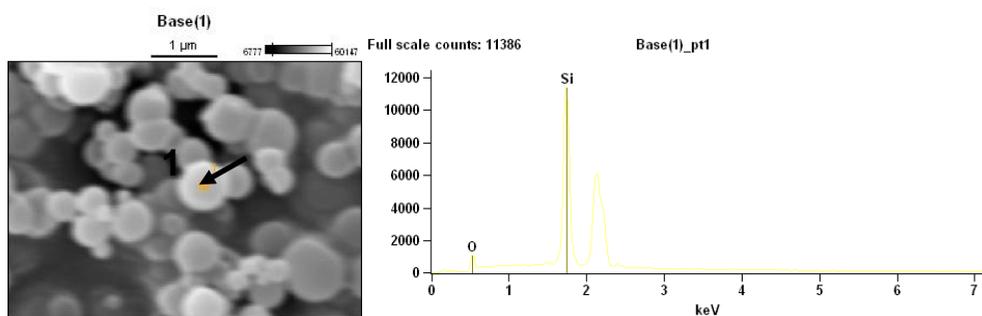
Várias regiões das três amostras foram analisadas por EDS, entre elas, regiões contendo a segunda fase para MCM-D. A Figura 14 mostra as micrografias das amostras MCM, MCM-A e MCM-D à esquerda. O espectro de EDS das regiões 1, mostrando os picos característicos de silício, oxigênio e manganês, quando detectado, estão mostrados na Figura 14 à direita.



(a)



(b)



(c)

Figura 14. Micrografias com magnificação de 15000× (esquerda) e espectros de EDS (direita) das amostras (a) MCM-D, (b) MCM-A e (c) MCM.

Os espectros de EDS mostram picos característicos de oxigênio e silício para todas as amostras. Entretanto, apenas a amostra MCM-D apresentou picos característicos de manganês (principal pico em 5,898 keV (TANAKA et al., 2005)), com uma intensidade muito baixa. Cabe salientar que o resultado foi muito semelhante para as outras regiões selecionadas nas micrografias e analisadas por EDS. Para a amostra MCM-D, tanto as partículas esféricas quanto a fase não esférica apresentaram valores semelhantes de manganês, o que sugere que ambas tenham a mesma composição, porém morfologias diferentes. Os espectros de EDS para todas as amostras mostraram um pico próximo a 2 keV referente ao ouro utilizado no processo de recobrimento das amostras na metalização. O resultado semiquantitativo da região 1 da amostra MCM-D por EDS está mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Percentual em massa dos elementos na região 1 da amostra MCM-D.

% em massa do elemento	MCM	MCM-A	MCM-D
Oxigênio	17,05	18,38	13,75
Silício	82,95	81,62	70,29
Manganês	-	-	15,96

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que a região 1 das amostras MCM e MCM-A apresentaram um percentual em massa de oxigênio e silício muito semelhantes. A análise semiquantitativa da amostra MCM-A em diferentes regiões não mostrou a presença de manganês sobre a superfície da MCM. Este resultado corrobora com aqueles obtidos pela análise por FAAS.

Para a amostra MCM-D, a quantidade de silício e oxigênio foi menor, tendo em vista o percentual de manganês observado em sua composição. Os valores obtidos na Tabela 3 permitem o cálculo de um teor de 22,7% de Mn/Si ou de 10,6% de Mn/SiO₂. Este último valor é maior do que aquele determinado por FAAS (5,14 % Mn/SiO₂). Nesta técnica, a amostra é completamente digerida e a quantidade de metal é expressa com relação a toda amostra analisada. Por outro lado, a análise por EDS ocorre somente na superfície do material, atingindo uma profundidade muito pequena de amostra. Tendo em vista que o MnCl₂•4H₂O foi adicionado durante a síntese após uma hora da adição do TEOS, os átomos de manganês provavelmente estão localizados sobre a superfície da MCM, o que resulta em um alto teor de metal/sílica,

maior do que aquele calculado por FAAS ou mesmo, adicionado inicialmente (6,75% Mn/SiO₂).

O efeito da adição de manganês (II) nas propriedades texturais do material mesoporoso foi avaliado por fisissorção de N₂. A Figura 15 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N₂. Na Tabela 4, encontram-se os valores de superfície específica calculados pelo método BET e de volume dos poros.

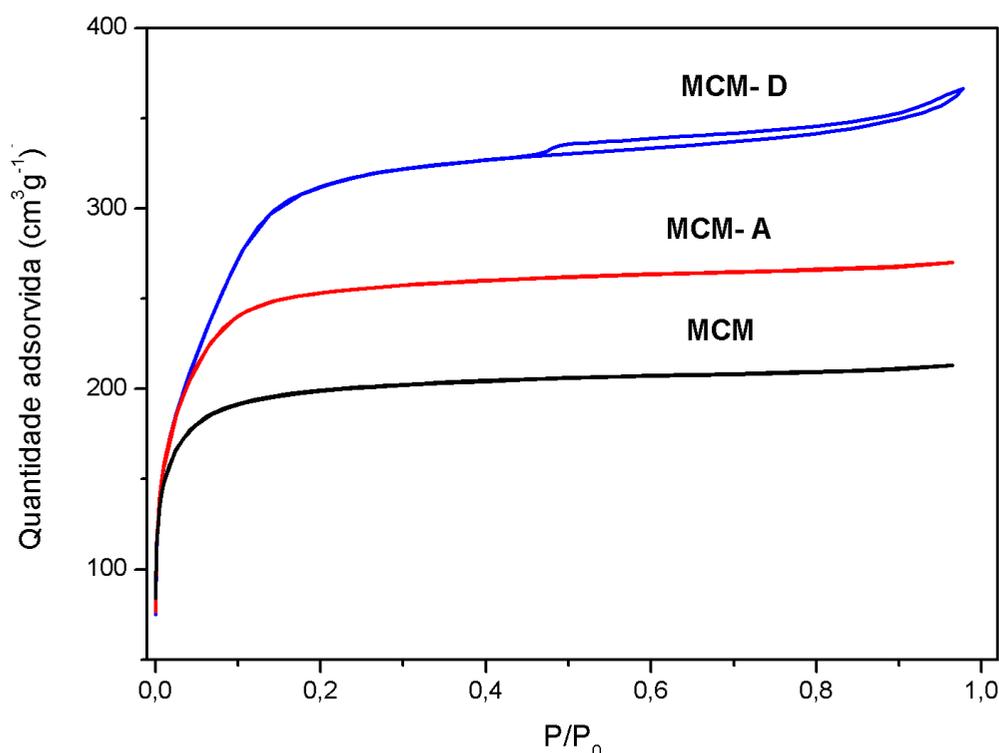


Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da MCM, MCM-A e MCM-D.

Tabela 4. Dados texturais dos sólidos investigados, obtidos a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N₂.

Amostras	Área BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)
MCM	771 ± 13	0,14 ± 0,01
MCM-A	923 ± 17	0,08 ± 0,01
MCM-D	955 ± 23	0,15 ± 0,01

A superfície específica da MCM (Tabela 4) calculada pelo método BET a partir da quantidade de N₂ adsorvida em P/P₀ < 0,2 na isoterma da Figura 15, foi de 771 m² g⁻¹. Segundo a literatura, a MCM pode chegar a uma superfície de 1400 m² g⁻¹ (PASQUA,

2011). O maior valor da superfície específica encontrado neste trabalho foi para a amostra MCM-D, chegando a $955 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Entretanto, ambas as amostras onde manganês foi adicionado apresentaram um valor de superfície específica maior do que a MCM. Embora não tenha sido observada a presença de manganês na amostra MCM-A pelas técnicas de EDS e FAAS, a Figura 15 mostra que houve um aumento da superfície específica com relação a MCM, sugerindo que a adição do sal de manganês tenha influenciado nas propriedades texturais do produto final.

Como o aumento da superfície específica foi observado tanto para a amostra MCM-A quanto para MCM-D, foi considerado a possibilidade de que o surfactante não tenha sido completamente removido da MCM durante o processo de calcinação, o que resultaria em um fechamento dos poros e em uma medida subestimada da superfície específica. Entretanto, a curva de análise termogravimétrica, que será mostrada posteriormente na Figura 20, não apresenta um degrau característico da perda de matéria orgânica entre 200 e 400 °C. Os resultados encontrados para o volume dos poros apresentam valores muito pequenos e semelhantes entre si para as amostras MCM-D e MCM, mas para a MCM-A o valor obtido foi menor. Pradhan e Parida relataram a síntese de MCM-41 com adição de alumínio durante a síntese, o que resultou em um aumento significativo da superfície específica, do volume e diâmetro de poros do material (PRADHAN; PARIDA, 2012). Os autores formularam a hipótese de formação de uma rede mesoporosa entre o material silicático e o alumínio adicionado. Esta hipótese foi descartada em nosso trabalho para a amostra MCM-D, tendo em vista que o volume dos poros não foi afetado pela adição de Mn.

As amostras MCM e a MCM-A apresentam isotermas de adsorção-dessorção com perfil do *tipo I*, conforme mostra a Figura 15. Este tipo de isoterma apresenta um aumento abrupto da adsorção de N_2 em pressões relativas menores do que 0,2, atingindo um patamar após este valor (PASQUA, 2011). Sólidos com isotermas deste tipo são usualmente classificados como microporosos, apresentando poros com diâmetros menores do que 2 nm ($d < 2 \text{ nm}$). A isoterma da MCM-D é muito semelhante inicialmente às outras isotermas, porém apresenta uma pequena histerese em pressões relativas maiores do que 0,5, sugerindo a presença de uma pequena quantidade de mesoporos ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) (RYU et al., 1999).

Os dados de fisissorção de N_2 foram submetidos à análise pelos métodos BJH e DFT para obtenção do perfil de distribuição do tamanho de poros. A distribuição do diâmetro de microporos foi obtida pelo método DFT e está mostrada na Figura 16.

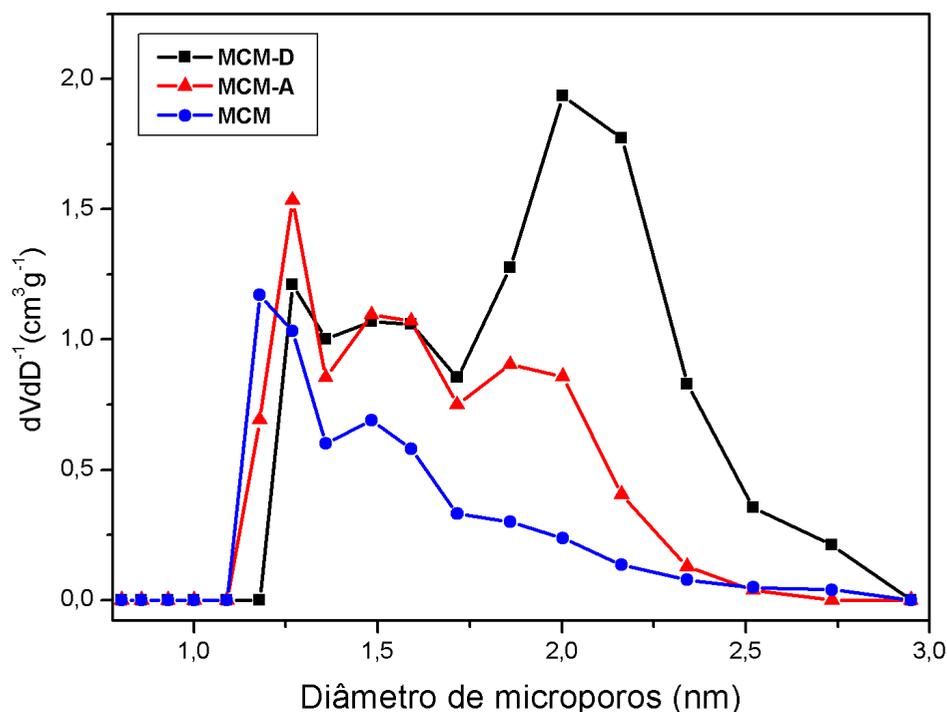


Figura 16. Distribuição do diâmetro dos microporos, obtida pelo método DFT para as amostras MCM, MCM-A e MCM-D.

Todas as sílicas sintetizadas apresentam poros com diâmetros de aproximadamente 1,3 e 1,5 nm, indicando a presença de microporos. As sílicas contendo manganês incorporado apresentam um alargamento da distribuição de microporos, com um novo pico entre 1,8 e 2,5 nm, sugerindo que a adição do metal promove um aumento no tamanho e na quantidade de microporos destes materiais. Isso pode estar relacionado com o aumento da superfície específica observado para estas amostras (CONDON, 2006).

A distribuição de mesoporos nas amostras MCM, MCM-A e MCM-D foi obtida pelo método BJH e está mostrada na Figura 17.

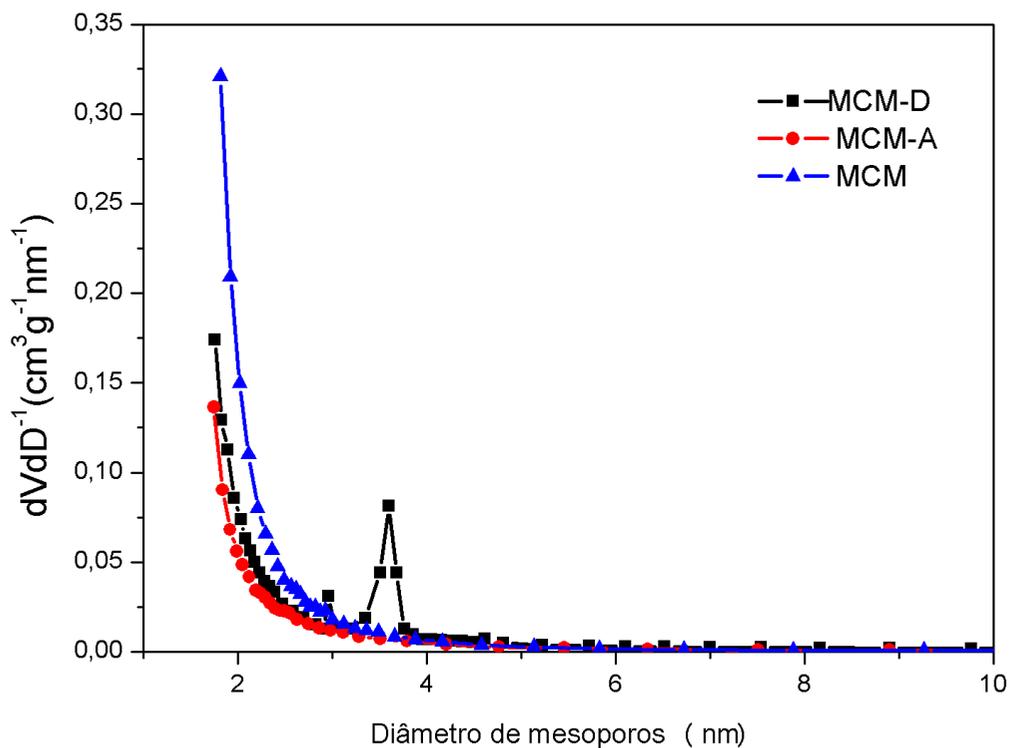


Figura 17. Distribuição do diâmetro dos mesoporos obtida pelo método BJH para a MCM, MCM-A e MCM-D.

Na Figura 17, é possível observar que apenas a MCM-D apresenta um pico estreito entre 3 e 4 nm, indicando a presença de mesoporos para esta amostra. Cabe salientar que a presença dos mesoporos foi observada anteriormente na Figura 15 através da histerese apresentada pela isoterma. Além disso, pode ser observado também na Figura 15 que o volume de N₂ necessário para preencher os mesoporos é muito menor do que o volume necessário para preencher os microporos desta amostra.

As Figuras 16 e 17 mostram que os materiais sintetizados apresentam poros com dimensões predominantemente micro segundo a classificação da IUPAC (D. H. EVERETT, 1972). A amostra MCM-D apresentou também uma pequena quantidade de mesoporos. Estes mesoporos podem estar relacionados com as estruturas irregulares observadas na Figura 13. A formação das partículas irregulares através de partículas esféricas unidas por uma segunda fase pode resultar em espaços de dimensões de mesoporos no interior, o que não necessariamente caracteriza o material como mesoporoso. Por outro lado, cabe salientar que Pasqua (PASQUA, 2011) considera MCM-41 com diâmetro de poros maior do que 1,5 nm como mesoporosa. Segundo

esta referência, as amostras MCM-A e MCM-D sintetizadas para este trabalho poderiam ser classificadas como mesoporosas.

A amostra MCM-D e o padrão de óxido de manganês obtido através da calcinação do cloreto de manganês (II) tetra hidratado foram submetidos à análise por difração de raios x em pó na região de 20 a 80°, onde espécies de manganês são usualmente observadas. Os difratogramas de raios x das amostras MCM-D e do padrão estão apresentados na Figura 18.

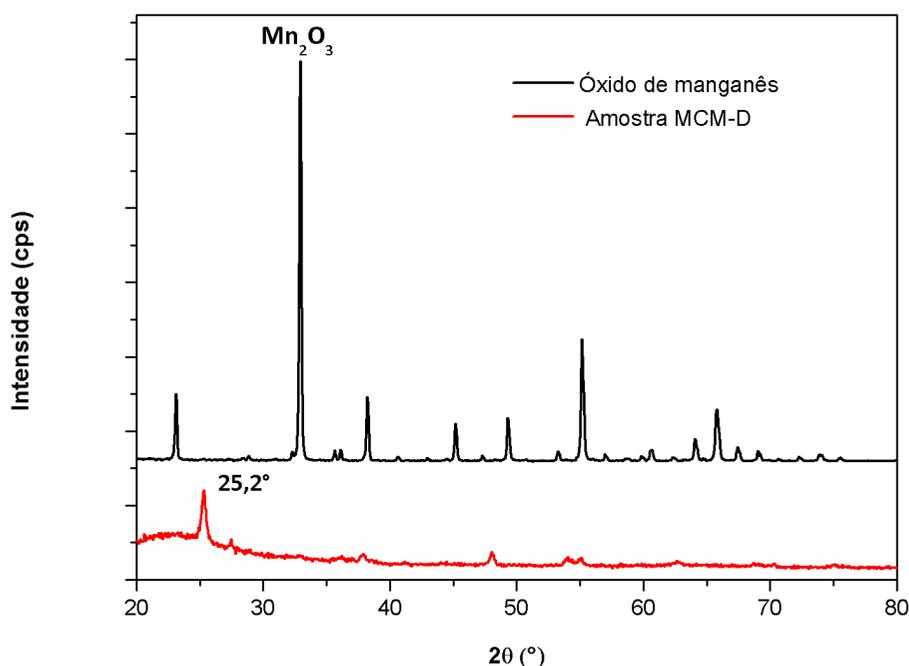


Figura 18. Difratogramas das amostras MCM-D e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinado nas mesmas condições da amostra MCM-D.

De acordo com a Figura 18 é possível observar que os dois difratogramas são bem diferentes entre si, o que indica que as espécies geradas pela calcinação nas mesmas condições do sal de manganês e do sal de manganês inoculado na MCM-41 são muito diferentes. A calcinação do $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gera as espécies Mn_2O_3 , conforme identificado pelos picos no difratograma do arquivo 15-9865 do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Para a amostra MCM-D, cuja quantidade de metal é de 5,14 % Mn/SiO_2 , foi realizado análise em difratograma na região de 20 a 80°, com o objetivo de observar as espécies presentes. Pode ser observado um alargamento entre 20 e 30°, o que corresponde a sílica amorfa presente na amostra. Sobre este alargamento pode ser

observado um pico em 25,2° e vários outros picos de menor intensidade ao longo do difratograma. Padrões de difração de raios x para sílica e óxidos de manganês (MnO, MnO₂, Mn₂O₃ e Mn₃O₄) foram pesquisados na base de dados do ICSD, mas não foram observados padrões semelhantes aos picos da amostra MCM-D. Este fato sugere que possa ter se formado uma espécie de silicato de manganês durante a calcinação da amostra MCM-D, cujos picos de difração não são observados no difratogramas do sal calcinado. A amostra MCM-A não foi submetida à análise de raios x na região de 20 a 80°, tendo em vista que não foi observado um teor significativo de metal nesta amostra.

As propriedades termocatalíticas das amostras MCM-A e MCM-D juntamente com o padrão de óxido de manganês obtido a partir da calcinação do MnCl₂•4H₂O nas mesmas condições foram avaliadas por redução termoprogramada (TPR). A Figura 19 mostra as temperaturas em que aparecem os picos de redução das amostras na presença da mistura de gases H₂/N₂.

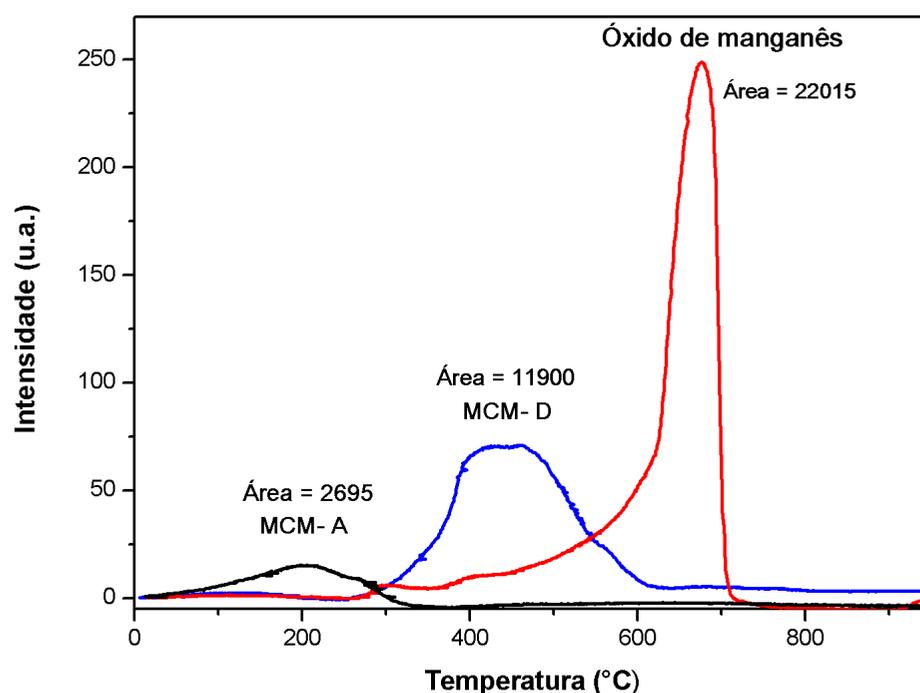


Figura 19. Perfis de redução termoprogramada para óxido de manganês, MCM-A e MCM-D.

A Figura 19 mostra os perfis de redução termoprogramada para o padrão de óxido de manganês e as amostras MCM-A e MCM-D. Pode ser observado que as reduções na presença de H₂ diluído em N₂ (5%-mol) ocorrem em temperaturas diferentes, sugerindo a presença de diferentes espécies de manganês. Além disso, a

área sob os picos é proporcional à quantidade de H_2 consumida pelas espécies de manganês e informa a quantidade de espécies redutíveis presentes na amostra.

As amostras de sílica contendo manganês apresentam apenas um pico, embora mais alargado do que o pico da amostra de óxido de manganês padrão. Este alargamento sugere a interação das espécies de manganês com a sílica, conforme sugerido por Pérez e colaboradores (PÉREZ et al., 2011).

Na amostra MCM-A, o pico centrado em 200 °C apresentou um baixo consumo de H_2 , o que pode ser observado pelo menor valor da área do pico e sugere que uma pequena quantidade de manganês pode ter sido incorporada a sílica, embora não tenha sido possível quantificar confiavelmente por FAAS e nem observar por EDS.

Na amostra MCM-D, a banda centrada em 430 °C apresenta uma maior área do pico e conseqüentemente, uma maior quantidade de espécies redutíveis de manganês (PARIDA; DASH, 2009). A interação entre o óxido metálico e a sílica é possivelmente maior do que no caso da MCM-A, havendo a necessidade de uma maior temperatura para ocorrer a redução. O espectro de EDS desta amostra indica a presença de silício e manganês em partículas da amostra, sugerindo que espécies contendo simultaneamente Si e Mn possam ter sido geradas durante a reação.

No caso do padrão de óxido de manganês, observa-se um pico intenso e estreito centrado em 680 °C. Este pico apresenta uma assimetria do lado esquerdo da curva, indicando que algumas espécies se reduzem em menores temperaturas (PÉREZ et al., 2011). Segundo Pérez e colaboradores, a calcinação de espécies contendo manganês em temperaturas elevadas, aproximadamente 560°C, resulta na formação da espécie Mn_2O_3 , o que foi observado por DRX também para o nosso padrão de cloreto de manganês(II) tetrahidratado que foi calcinado a 550°C. Isso sugere que a mesma espécie foi gerada durante o processo de calcinação (PÉREZ et al., 2011).

As propriedades térmicas das amostras MCM, MCM-A e MCM-D foram avaliadas por análise termogravimétrica e os resultados estão mostrados na Figura 20.

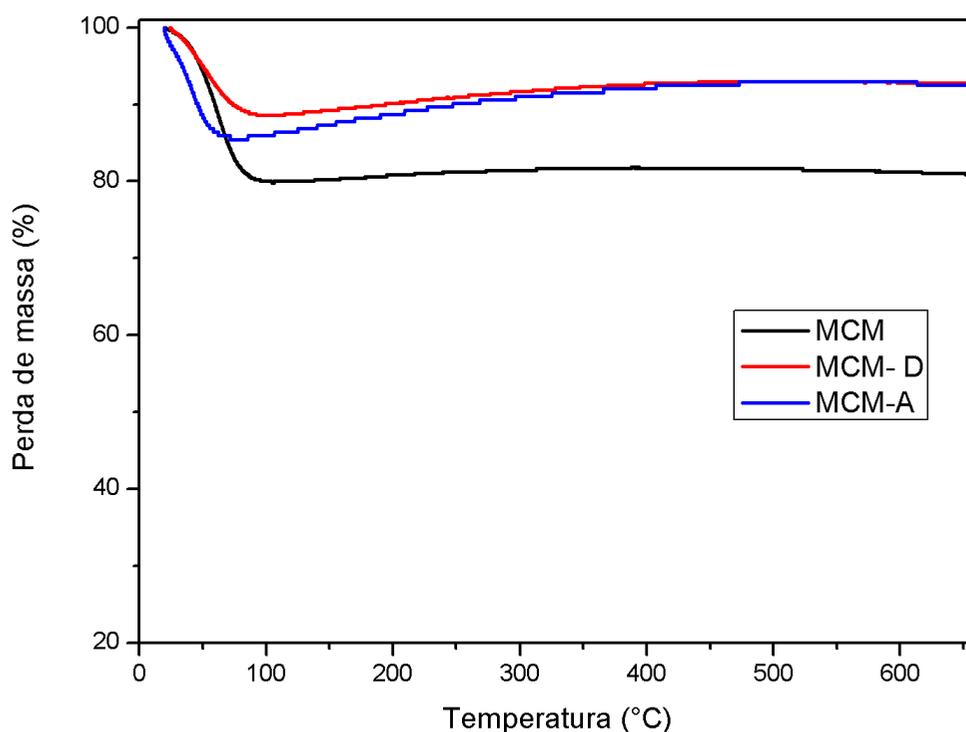


Figura 20. Curvas de TGA das amostras MCM, MCM-D e MCM-A.

As curvas de TGA apresentadas na Figura 20 mostram que para todas as amostras ocorre uma única etapa de perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C. A maior perda ocorre para a amostra MCM com 19,83%, seguida pela amostra MCM-A com 14,01% e por fim, para MCM-D com 11,05%. A perda de massa das amostras no intervalo de temperatura entre 25 e 100 °C é consequência da perda de água adsorvida na superfície do material (VETRIVEL; PANDURANGAN, 2004). Estes resultados sugerem que nas amostras MCM-D e MCM-A o manganês presente na superfície impede uma maior adsorção de água.

5.2. Testes de adsorção

Para realização dos testes de adsorção foram utilizadas soluções aquosas do corante azul de metileno em uma concentração de 10 mg L⁻¹. Estes testes foram realizados para determinar o comportamento das amostras sintetizadas como material adsorvente.

A curva de calibração foi preparada a partir de uma solução estoque de 100 mg L⁻¹ de AM em um balão volumétrico de 250 mL. A partir desta foi então realizada a

diluição para o preparo das demais soluções, com as seguintes concentrações de 5, 8, 10 e 12 mg L⁻¹ (Tabela 5).

Tabela 5. Resultados obtidos para construção da curva de calibração.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância do AM
0	0
5	0,7270
8	1,1241
10	1,4450
12	1,7041

A Figura 21 mostra a curva de calibração do AM, com as respectivas absorbâncias no comprimento de onda máximo do corante (664 nm) para cada solução preparada.

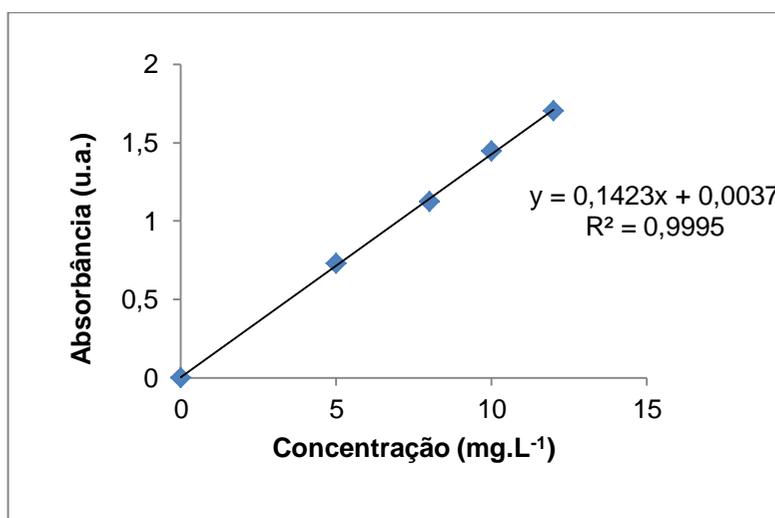


Figura 21. Curva de calibração para o corante Azul de Metileno.

Para verificar a eficiência do material sintetizado no processo de remoção do corante azul de metileno foram realizadas medidas de absorbância em soluções do corante mantidas em contato com os sólidos. A descoloração do corante na solução pode ser atribuída à adsorção das moléculas do corante ao material adsorvente ou a

degradação do corante na presença de um agente oxidante. Calculou-se a eficiência na remoção do corante AM através da Equação 2 descrita a seguir:

$$\% \text{ Eficiência} = \frac{c_{t_0} - c_{t_{240}'}}{c_{t_0}} \times 100\% \quad (\text{Equação 2})$$

Onde % *Eficiência* = percentual do corante AM removido da solução; C_{t_0} = concentração de AM no tempo zero; $C_{t_{240}'}$ = concentração de AM no tempo total de 240 minutos.

Com a equação da reta obtida através da curva de calibração, foi possível determinar a concentração do corante na solução em diferentes tempos. A eficiência leva em consideração dois tempos de reação, o tempo zero e o tempo máximo de reação estabelecido, que foi de 240 minutos. A solução ficou sob agitação constante durante 4 horas, sendo retiradas alíquotas para análise em UV-Vis em diferentes tempos de contato (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos). Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Na Tabela 6, estão dispostos os valores de absorbância no comprimento de onda de 664 nm e as respectivas concentrações calculadas ao longo dos tempos 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos, para o experimento realizado em duplicata (reações A e B). Os tempos se referem respectivamente a $t_0 = 0$; $t_1 = 30$; $t_2 = 60$; $t_3 = 90$; $t_4 = 120$; $t_5 = 150$; $t_6 = 180$; $t_7 = 210$ e $t_8 = 240$ minutos. Este experimento foi realizado em soluções de AM na presença somente de água oxigenada, que tem como função gerar os radicais livres $\text{OH}\cdot$. Estes radicais são os agentes oxidantes responsáveis pela degradação do corante. Na Tabela 6 estão os resultados encontrados no teste branco, ou seja, na ausência de adsorvente e presença apenas do agente oxidante água oxigenada.

Tabela 6. Resultados obtidos no teste de adsorção do corante AM somente com H₂O₂.

Tempo de reação (min.)		Reação A		Reação B	
		Abs _[AM] (u.a.)	C _[AM] (ppm)	Abs _[AM] (u.a.)	C _[AM] (ppm)
Antes da reação	t ₀	1,4224	9,9698	1,3748	9,6355
Após 30' adição H ₂ O ₂	t ₁	1,3066	9,1563	1,2946	9,0720
60'	t ₂	1,2924	9,0562	1,2651	8,8649
90'	t ₃	1,2855	9,0081	1,2578	8,8136
120'	t ₄	1,3026	9,1282	1,2607	8,8335
150'	t ₅	1,2982	9,0972	1,2620	8,8429
180'	t ₆	1,3091	9,1740	1,2696	8,8963
210'	t ₇	1,2942	9,0688	1,2577	8,8123
240'	t ₈	1,2945	9,0708	1,2603	8,8308
Eficiência (%)		9,01		8,35	
Média de Eficiência (%)		8,68 ± 0,47			

De acordo com os dados apresentados na Tabela 6, a concentração de AM na solução diminuiu apenas 8,68%, em média, durante 240 minutos de reação, sendo que uma diminuição média de 8,43% ocorreu nos primeiros 30 minutos de reação. Este resultado indica que o corante não sofre uma diminuição significativa com a utilização somente da água oxigenada. A redução inicial da concentração de corante pode estar associada à adsorção do mesmo nas paredes do balão. Meng e colaboradores relatam um estudo sobre a degradação do corante AM, onde a adição apenas de água oxigenada em contato com o corante resultou em uma remoção ainda maior que a encontrada neste teste, que foi de aproximadamente 21,3% após 90 minutos de reação. Cabe salientar que a quantidade utilizada do agente oxidante foi maior e a reação ocorreu à temperatura de 80 °C, sugerindo que uma maior quantidade de H₂O₂ e o aquecimento favorecem o processo de degradação do corante AM (MENG et al., 2013). As duas reações (A e B) mostraram comportamento semelhante entre si, indicando confiabilidade nos resultados encontrados.

A Figura 22 apresenta os espectros de UV-Vis obtidos na reação A do teste branco para o corante azul de metileno, nos seguintes tempos: início do experimento (t₀), após 30 minutos de reação (t₁), com a adição de 1 mL de água oxigenada - 30% seguido de alíquotas retiradas a cada 30 minutos até completar 4 horas de reação.

Observa-se através dos espectros que não ocorreu diferença significativa na absorbância no decorrer da reação, sugerindo que o uso de um forte agente oxidante como o peróxido de hidrogênio não resulta na degradação do corante.

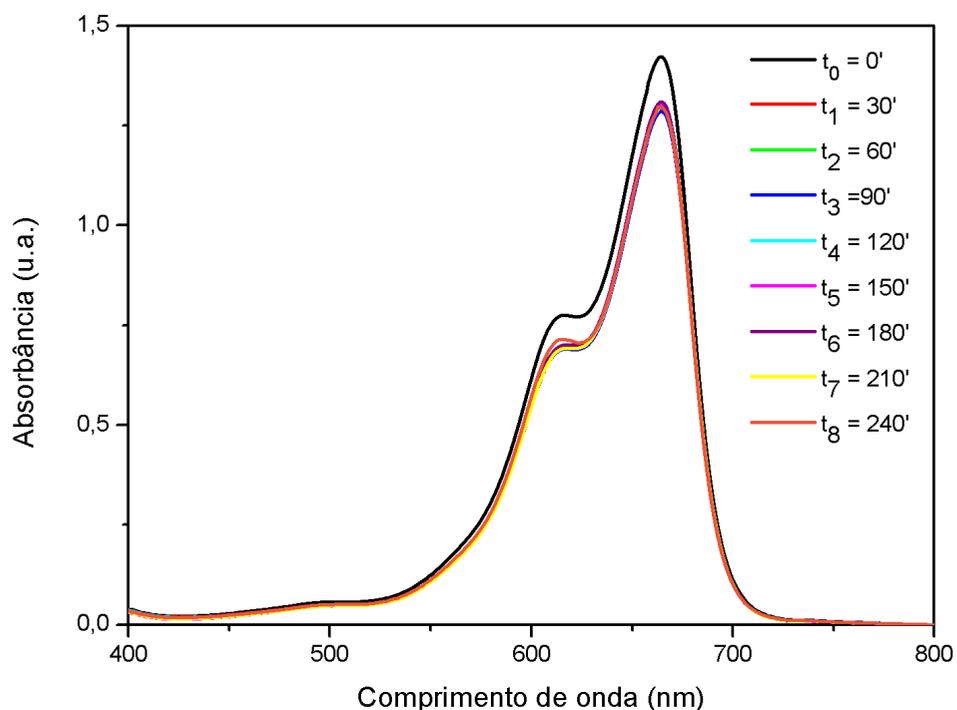


Figura 22. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação A contendo somente o corante AM e H₂O₂ (30%) nos diferentes tempos.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos no teste de adsorção utilizando somente sílica, a amostra MCM como material adsorvente.

Tabela 7. Resultados obtidos no teste de adsorção do corante AM utilizando MCM.

Tempo de reação (min.)		Reação A		Reação B	
		Abs _[AM] (u.a.)	C _[AM] (ppm)	Abs _[AM] (u.a.)	C _[AM] (ppm)
Antes da reação	t ₀	1,4637	10,2601	1,3807	9,6774
Após 30' em contato com adsorvente	t ₁	0,2972	2,0629	0,3319	2,3064
Após 30' adição de H ₂ O ₂	t ₂	0,6525	4,5596	0,1712	1,1776
90'	t ₃	0,6818	4,7655	0,5100	3,5583
120'	t ₄	0,5582	3,8971	0,6175	4,3137
150'	t ₅	0,6534	4,5653	0,6743	4,7127
180'	t ₆	0,6505	4,5456	0,4940	3,4460
210'	t ₇	0,6498	4,5406	0,5580	3,8952
240'	t ₈	0,7375	5,1571	0,6097	4,2592
Eficiência(%)		49,73		55,98	
Média de eficiência (%)		52,85 ± 4,42			

Segundo os resultados apresentados na Tabela 7, nos primeiros 30 minutos de contato entre o corante e o material adsorvente, foi possível verificar uma diferença significativa na concentração do corante presente na solução para as duas reações. Para a reação A, por exemplo, a concentração inicial de 10,2601 mgL⁻¹ diminuiu para 2,0629 mg L⁻¹, o que corresponde a aproximadamente 80% de redução na concentração de AM da solução. Observou-se que o material MCM atuou como um adsorvente, o que indica que a alta superfície específica contendo grupos silanóis na superfície permitiu a adsorção do AM.

Após a adição de água oxigenada, foi possível observar um aumento na concentração do corante na solução, sugerindo que o mesmo tenha se desprendido da superfície do adsorvente, em um processo chamado de dessorção. O processo de dessorção é um indicativo de que tenha ocorrido adsorção física na superfície do adsorvente, sendo possível o adsorvato se desprender. Medidas posteriores não mostraram uma variação significativa da concentração de AM na solução, o que sugere o estabelecimento do equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção a partir de 60 min. A eficiência na remoção do corante AM, partindo do tempo inicial (t₀) até 240 minutos (t₈) de reação, ficou em torno de 53%, mostrando que o adsorvente possui

uma grande capacidade adsortiva. A Figura 23 apresenta os espectros de UV-Vis obtidos no teste para o corante azul de metileno, utilizando somente sílica.

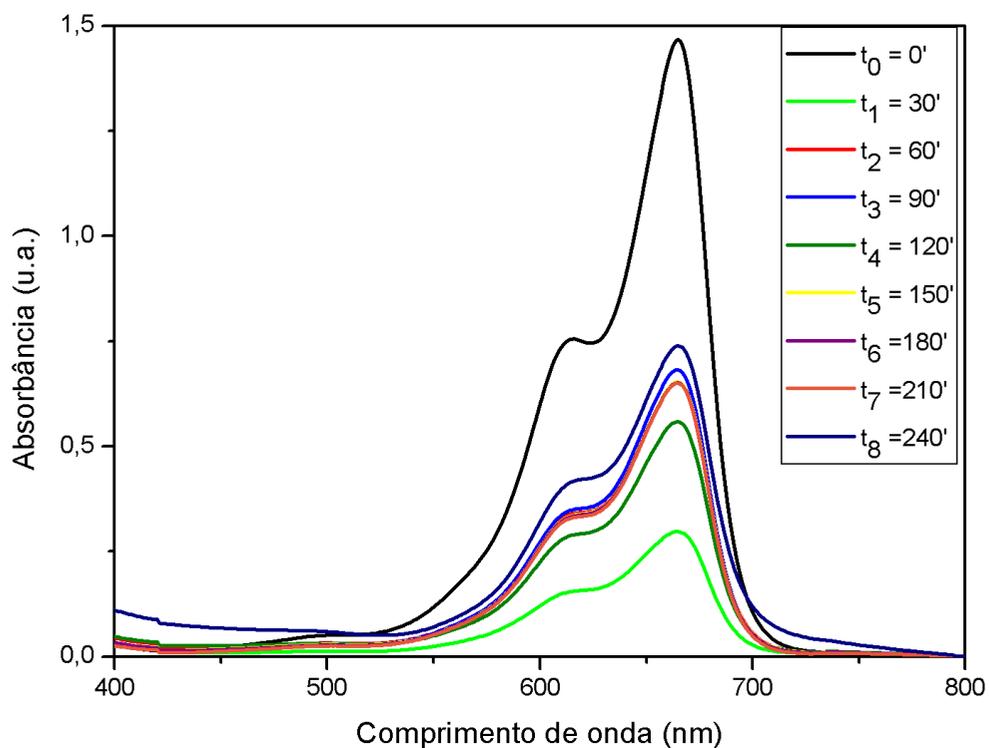


Figura 23. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação A utilizando MCM como adsorvente nos diferentes tempos de contato.

Os resultados da remoção do corante utilizando como adsorvente a amostra MCM-D são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados obtidos no teste de adsorção do corante AM utilizando MCM-D.

Tempo de reação (min.)		Reação A		Reação B	
		Abs _[AM] (u.a.)	C _[AM] (ppm)	Abs _[AM] (u.a.)	C _[AM] (ppm)
Antes da reação	t ₀	1,3394	9,3868	1,4031	9,8345
Após 30' em contato com adsorvente	t ₁	0,7071	4,9430	0,8013	5,6054
Após 30' adição de H ₂ O ₂	t ₂	0,2269	1,5690	0,2565	1,7768
90'	t ₃	0,2527	1,7502	0,2673	1,8528
120'	t ₄	0,2400	1,6612	0,2422	1,6763
150'	t ₅	0,2292	1,5850	0,2869	1,9907
180'	t ₆	0,2354	1,6282	0,2559	1,7723
210'	t ₇	0,2353	1,6281	0,2331	1,6123
240'	t ₈	0,2231	1,5418	0,2543	1,7610
Eficiência(%)		83,57		82,09	
Média de eficiência (%)		82,83 ± 1,02			

Os dados da Tabela 8 mostram que a concentração de AM diminuiu após contato com o adsorvente. Nos primeiros 30 minutos de reação ocorre a maior redução na concentração do corante, ou seja, uma grande quantidade ficou adsorvida na superfície do adsorvente, com redução de 9,3868 para 4,9430 mg L⁻¹ na concentração para a reação A, o que corresponde a 47% de adsorção. O grande teor de corante removido no início do processo pode ser explicado pelo número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente, o que resulta em um aumento do gradiente de concentração entre o adsorvato da solução e a superfície do adsorvente. No decorrer da reação, uma taxa lenta de adsorção pode ser devido à aglomeração de moléculas de AM nos sítios ativos do adsorvente. Por outro lado, a taxa de adsorção rápida pode ser principalmente atribuída a interações eletrostáticas (SHAO et al., 2014).

Cabe salientar que estes resultados apresentaram comportamento diferente daqueles encontrados para a amostra MCM após a adição da água oxigenada, pois não ocorreu aumento na concentração de AM na solução, e sim uma redução contínua. Os resultados das duas reações mostraram-se muito semelhantes entre si, com um percentual final médio de AM removido da solução superior a 80%. O comportamento diferente apresentado para esta amostra sugere que a presença do metal na superfície do sólido desempenha um papel importante nos processos de adsorção.

Foram realizados testes por Shao e colaboradores para avaliar a capacidade de adsorção do corante AM para os adsorventes MCM-41 e para a amostra contendo manganês, denominada Mn/MCM-41. A presença de manganês melhorou significativamente a eficiência de remoção do AM, quando comparado a MCM-41, o que também pode ser verificado nos testes de adsorção deste trabalho. O corante teve sua eficiência de remoção aumentada com o teor de manganês de 0,5% a 1%. Quando a quantidade de metal atingiu 1%, a remoção de AM atingiu o seu máximo (82,5%). É importante destacar que este valor encontrado por Shao e colaboradores é muito próximo ao encontrado nos testes de adsorção com a amostra MCM-D (82,83%). No entanto, a remoção do AM diminuiu quando o teor do metal foi aumentado até 4%. O que sugere que a quantidade de manganês adequada poderia aumentar os sítios ativos da superfície de Mn/MCM-41. Quantidades maiores poderiam destruir a estrutura porosa ordenada e gerar sobre a superfície uma grande quantidade de sítios não ativos para adsorção. Portanto, 1% de manganês foi considerado o percentual adequado para remoção do corante AM (SHAO et al., 2014).

Na Figura 24 estão apresentados todos os espectros de absorção do corante AM a cada 30 minutos de reação, até completar o total de 240 minutos, utilizando o corante MCM-D como adsorvente para reação A.

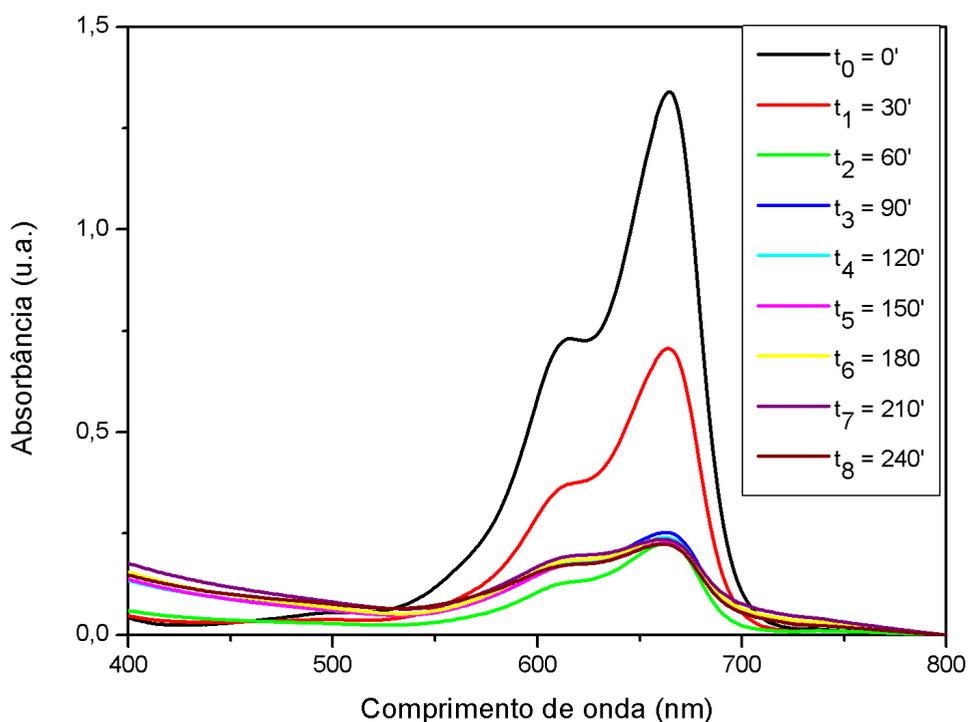


Figura 24. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação A utilizando MCM-D como adsorvente nos diferentes tempos de contato.

A Tabela 9 mostra os valores de absorvância e a concentração correspondente, obtidos durante as reações realizadas em duplicata desde o tempo zero até 4 horas, utilizando o adsorvente MCM-A.

Tabela 9. Resultados obtidos no teste de adsorção do corante AM utilizando MCM-A.

Tempo de reação (min.)		Reação A		Reação B	
		Abs _[AM] (u.a.)	C _[AM] (ppm)	Abs _[AM] (u.a.)	C _[AM] (ppm)
Antes da reação	t ₀	1,3807	9,6774	1,3967	9,7898
Após 30' em contato com adsorvente	t ₁	0,0447	0,2884	0,2300	1,5904
Após 30' adição de H ₂ O ₂	t ₂	0,2026	1,3978	0,0749	0,0501
90'	t ₃	0,1943	0,1105	0,2916	2,0235
120'	t ₄	0,0944	0,6376	0,0165	0,0905
150'	t ₅	0,0838	0,5634	0,4208	2,9312
180'	t ₆	0,2350	1,6258	0,5070	3,5373
210'	t ₇	0,0697	0,4640	0,5056	3,5275
240'	t ₈	0,0461	0,2982	0,0842	0,5660
Eficiência(%)		96,91		94,21	
Média de Eficiência (%)		95,56 ± 1,91			

De acordo com a Tabela 9, os resultados encontrados para a reação A mostraram-se eficientes, tendo máxima adsorção em 30 minutos de reação, obtendo a menor concentração de 0,2884 mg L⁻¹. Após este período, com a adição de água oxigenada, a concentração oscilou, voltando novamente a ter um decréscimo e chegando a uma concentração muito próxima a concentração no t₁, de 0,2982 mg L⁻¹. Tendo em vista o resultado da eficiência média de 96,56%, é possível observar que quase todo corante encontra-se adsorvido na superfície da amostra MCM-A em 240 minutos de reação. Embora a amostra MCM-A não tenha apresentado quantidades confiáveis de manganês detectadas, as medidas de TPR indicam a presença de espécies redutíveis, o que poderia estar relacionado a presença de uma pequena quantidade de Mn presente. Esta pequena quantidade de manganês, supostamente melhor dispersa do que na amostra MCM-D, poderia estar relacionada à melhora na adsorção do corante AM. Entretanto, mais estudos são necessários com a amostra MCM-A antes que se possa explicar adequadamente o seu comportamento.

A Figura 25 apresenta os espectros na região do visível obtidos a partir do teste de adsorção utilizando a amostra MCM-A nos diferentes tempos de reação.

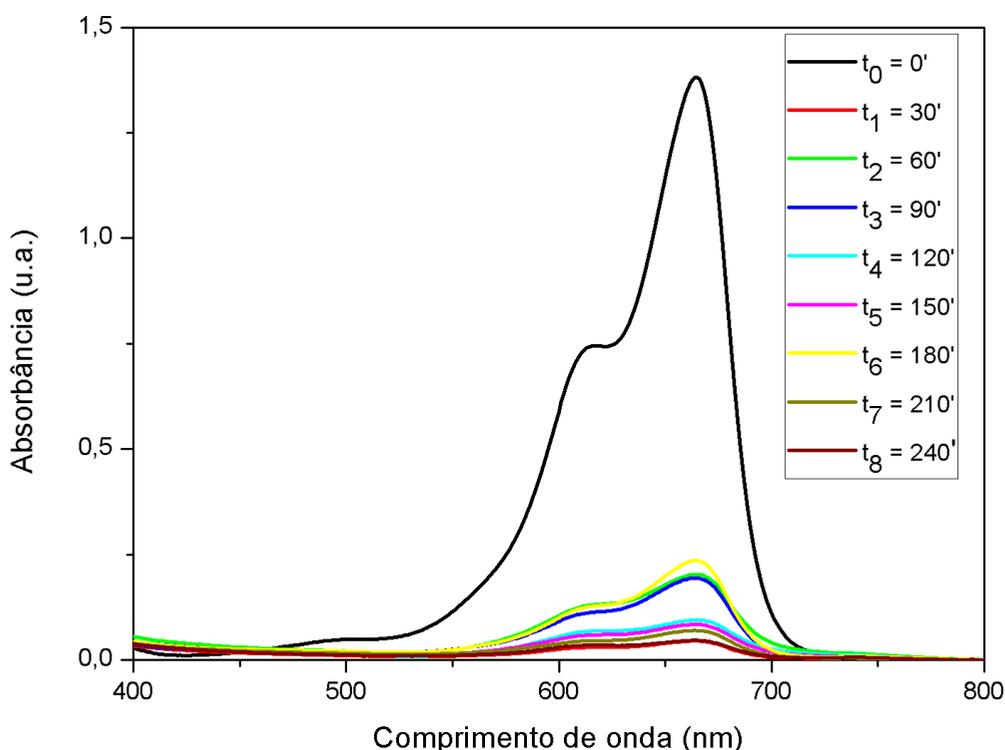


Figura 25. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação A utilizando MCM-A como adsorvente em diferentes tempos de contato.

Para facilitar a comparação das eficiências calculadas em 240 minutos de reação, os valores, com seu respectivo desvio padrão, foram colocados na forma de gráfico de barras, mostrado na Figura 26.

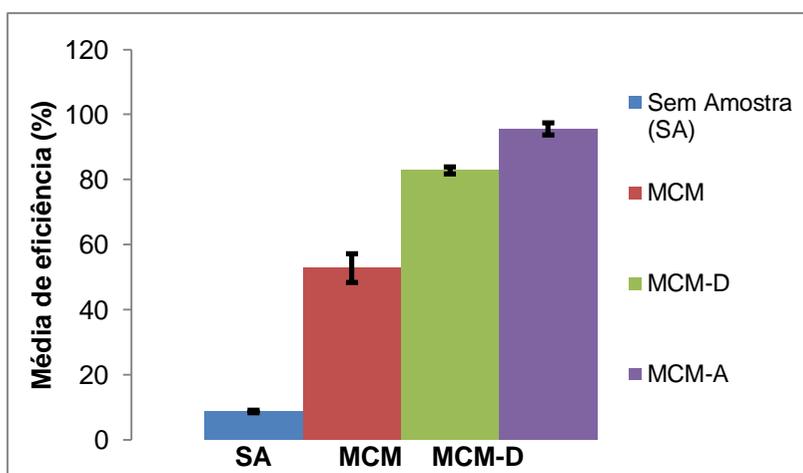


Figura 26. Gráfico de barras da média das eficiências com o respectivo desvio padrão de cada amostra.

A Figura 26 mostra que a amostra MCM-A apresentou a maior eficiência no processo de adsorção do corante AM, em razão da média das eficiências na remoção do corante ter apresentado o maior valor. O desvio padrão calculado para todas as amostras foi relativamente pequeno, exceto na amostra MCM, cuja concentração aumentou após a adição de água oxigenada.

A Figura 27 apresenta os espectros de FT-IR-ATR das amostras MCM-D e MCM-D com AM adsorvido, recuperada após as reações.

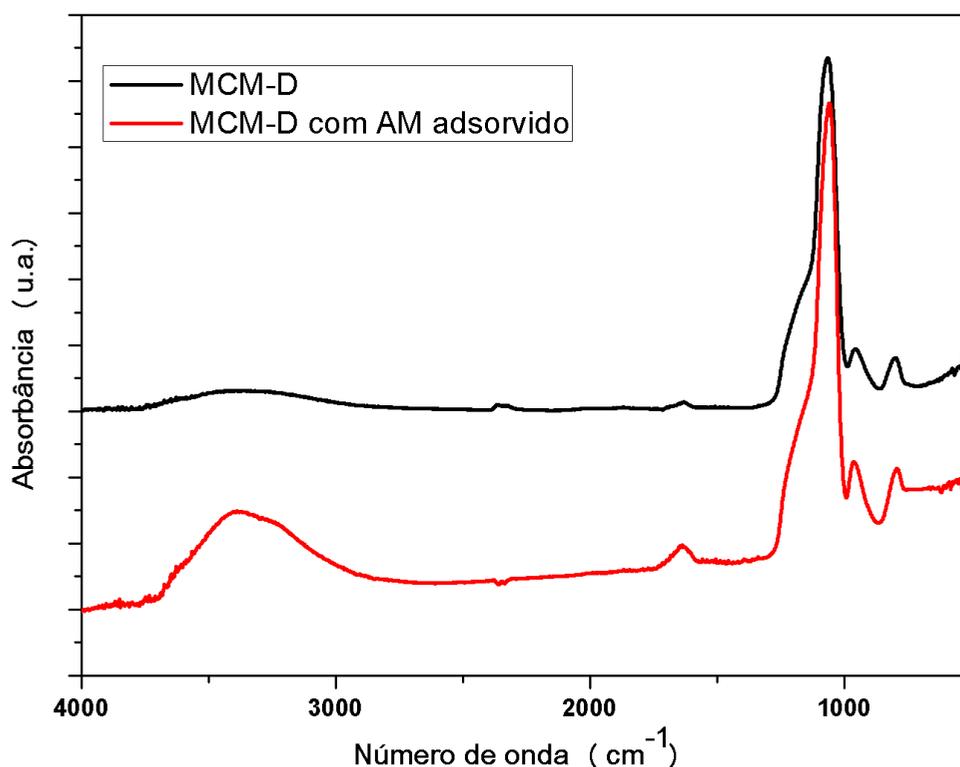


Figura 27. Espectros de FT-IR-ATR das amostras MCM-D e MCM-D com azul de metileno adsorvido.

Na Figura 27 são apresentados os espectros de infravermelho das amostras MCM-D e MCM-D após o teste de adsorção. Os dois espectros são muito semelhantes entre si, porém a banda de $\nu(\text{OH})$ em aproximadamente 3400 cm^{-1} apresenta maior intensidade e alargamento na amostra contendo o corante adsorvido. O alargamento desta banda indica a perturbação dos silanóis da superfície da MCM pelo azul de metileno através de ligações de hidrogênio. As bandas em 1640 cm^{-1} são características de moléculas de água adsorvidas sobre a superfície da sílica. Pode-se observar também as bandas características ao material silicático em 1060, 960 e 790

cm^{-1} . Os modos vibracionais correspondentes a estas bandas, já analisadas e discutidas anteriormente na Figura 12, não foram perturbados pela adsorção do azul de metileno.

Bandas características de grupamentos orgânicos, tais como $\nu(\text{CH})$ de metilenos deveriam ser observados no espectro da MCM-D com AM adsorvido na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} . Entretanto, estas bandas não são observadas, possivelmente porque a concentração de AM é muito pequena sobre a superfície da MCM e a técnica de infravermelho não é sensível o suficiente para identificá-las. Cabe salientar que a concentração de AM na solução era de apenas 10 mg.L^{-1} .

Através destes espectros não foi possível comprovar a adsorção do corante azul de metileno, mas a análise visual permitiu observar a intensa coloração azul do AM sobre a superfície da MCM. A Figura 28 apresenta a imagem do adsorvente MCM-D antes e após a adsorção do corante. Após a reação, a solução foi centrifugada durante 10 minutos a fim de recuperar o adsorvente mostrado na figura abaixo.

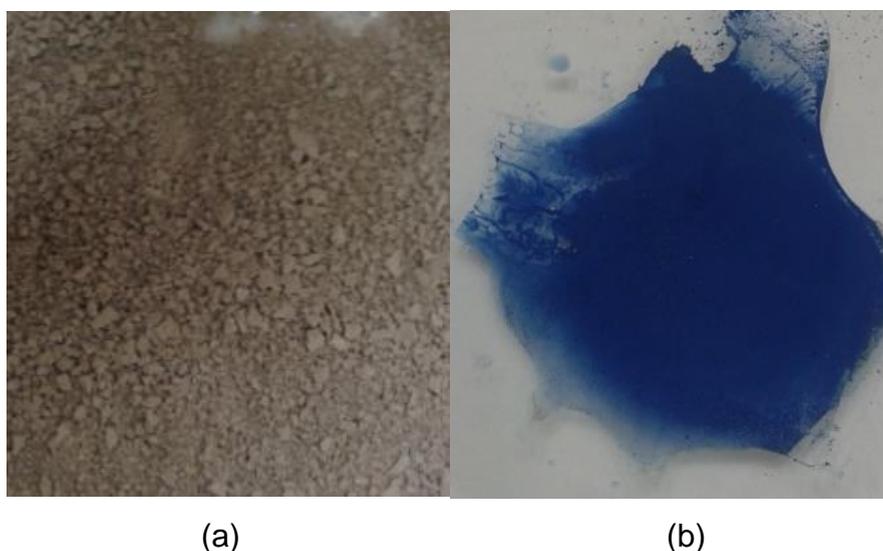


Figura 28. Imagem da amostra MCM-D antes (a) e após (b) a adsorção do AM.

De acordo com a Figura 28 é possível observar a coloração azul proveniente do corante AM adsorvido na amostra MCM-D, o que não foi possível constatar pelos espectros de FT-IR-ATR.

O processo de adsorção do corante azul de metileno a partir de um material ordenado do tipo MCM mostrou-se mais eficiente para a amostra MCM-A. Entretanto,

MCM-A e MCM-D tem superfícies específicas semelhantes, o que sugere que o metal tem uma influência significativa no processo de adsorção.

As análises de potencial zeta foram realizadas a fim verificar a carga presente na superfície dos materiais adsorventes. A Figura 29 representa o gráfico obtido para as amostras MCM e MCM-D, respectivamente. As análises foram realizadas em quintuplicata.

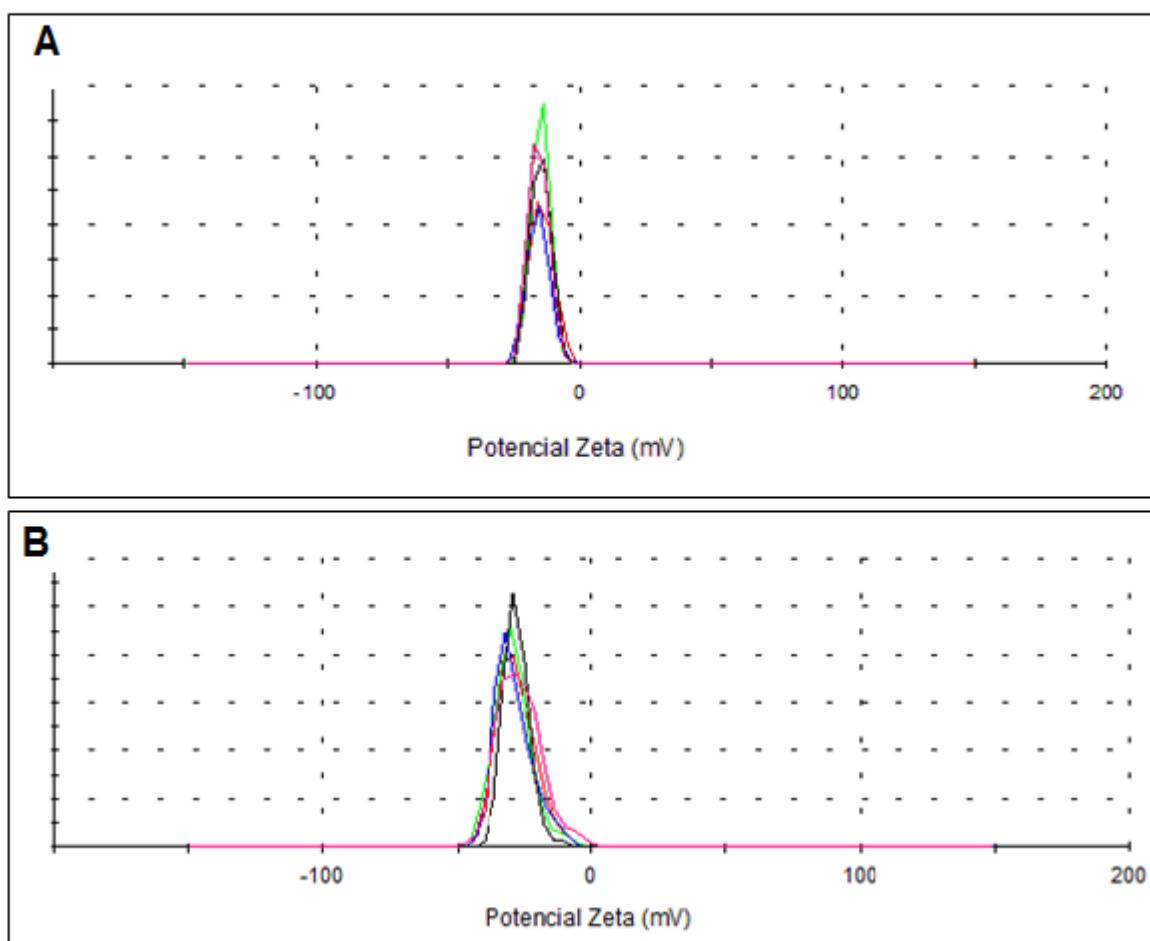


Figura 29. Medidas do potencial zeta para as amostras (a) MCM e (b) MCM-D.

O potencial zeta representa o potencial de superfície das partículas, o qual é influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de espécies iônicas presentes no meio aquoso de dispersão. É definido como o potencial elétrico no plano de cisalhamento quando a partícula está em movimento sob a ação

de um campo elétrico. Este movimento se dá devido à carga elétrica superficial que possuem as partículas (SCHAFFAZICK et al., 2003).

Para a MCM (Figura 29; a), a carga superficial mostrou-se negativa, sendo a média de potencial zeta para os valores encontrados, igual a -15,1mV, com um desvio padrão relativo de 3,23%. Para a amostra MCM-D (Figura 29; b) a carga superficial foi de -28,1 mV, com um desvio padrão relativo de 3,52%.

Comparando os resultados de potencial zeta encontrados para os materiais do tipo MCM, é possível observar que a adição de metal tornou a superfície mais negativa. A carga superficial do adsorvente influencia no processo de adsorção. Como os íons em solução são positivos, devido ao corante catiônico, e a carga superficial do adsorvente é negativa, ocorre uma atração entre os íons e o adsorvente, favorecendo o processo de adsorção, quanto mais negativa a carga, maior a interação entre a superfície do adsorvente e o corante.

6. Conclusões

A síntese realizada através do método sol-gel em meio básico originou materiais porosos ordenados do tipo MCM. Os difratogramas mostraram um ordenamento de poros do material pela presença do pico entre 3 e 4° para todas as amostras, mas não foi possível identificar por esta técnica qual é o arranjo geométrico presente nas amostras.

A adição de manganês por diferentes rotas sintéticas permitiu concluir que o método de adição de manganês após a síntese não foi eficiente na incorporação de uma grande quantidade de metal, não sendo possível comprovar a existência de deste no sólido poroso. Para a amostra MCM-D, onde o metal foi adicionado durante a síntese, foi comprovada a presença de manganês incorporado em sílica (5,14% Mn/SiO₂). Entretanto, não foi possível identificar qual espécie do metal foi gerada através das caracterizações realizadas.

Os espectros na região do infravermelho mostraram as bandas características de material silicático, mas não foi possível identificar os modos vibracionais das espécies de manganês geradas na superfície, possivelmente pela falta de sensibilidade do equipamento para a quantidade de metal incorporado.

Com relação à morfologia dos materiais sintetizados, obtiveram-se partículas esféricas com diferentes tamanhos, sendo que para a amostra cujo metal foi incorporado durante a síntese, foi obtida também uma fase de mesma composição daquela esférica, porém com morfologia diferente.

Os materiais sintetizados foram classificados como predominantemente microporosos. As amostras contendo manganês apresentaram uma superfície específica maior do que 900 m²/g, devido ao aumento da fração de microporos. Todas as amostras apresentaram um perfil discretamente ordenado de poros.

Os perfis de redução termoprogramada mostraram picos de redução em diferentes temperaturas para os catalisadores com óxido de manganês, o que sugere a presença de espécies diferentes provenientes das interações entre as espécies do metal e a sílica.

A perda de massa dos sólidos foi maior na faixa de 30 a 100°C, sendo maior para a MCM, o que indica uma maior quantidade de água adsorvida sobre a superfície.

De acordo com os resultados obtidos para os testes de adsorção, as amostras contendo metal, MCM-A e MCM-D mostraram-se mais eficientes, apresentando valores superiores a 80 e 90% respectivamente, na remoção do corante AM.

7. Perspectivas Futuras

- Realizar análise de XPS para verificar a natureza do Mn na amostra MCM-D;
- Investigar a amostra MCM-A, tendo em vista que não apresentou quantidades confiáveis de manganês, mas apresentou uma capacidade adsortiva comparável àquela do MCM-D;
- Testar o potencial adsorvente dos materiais em outros corantes catiônicos.

8. Anexos

A seguir, apresentam-se os espectros de absorção na região do visível para as soluções das reações B do corante azul de metileno em meio aquoso utilizando somente H_2O_2 (30%), e os materiais adsorventes MCM, MCM-D e MCM-A, respectivamente.

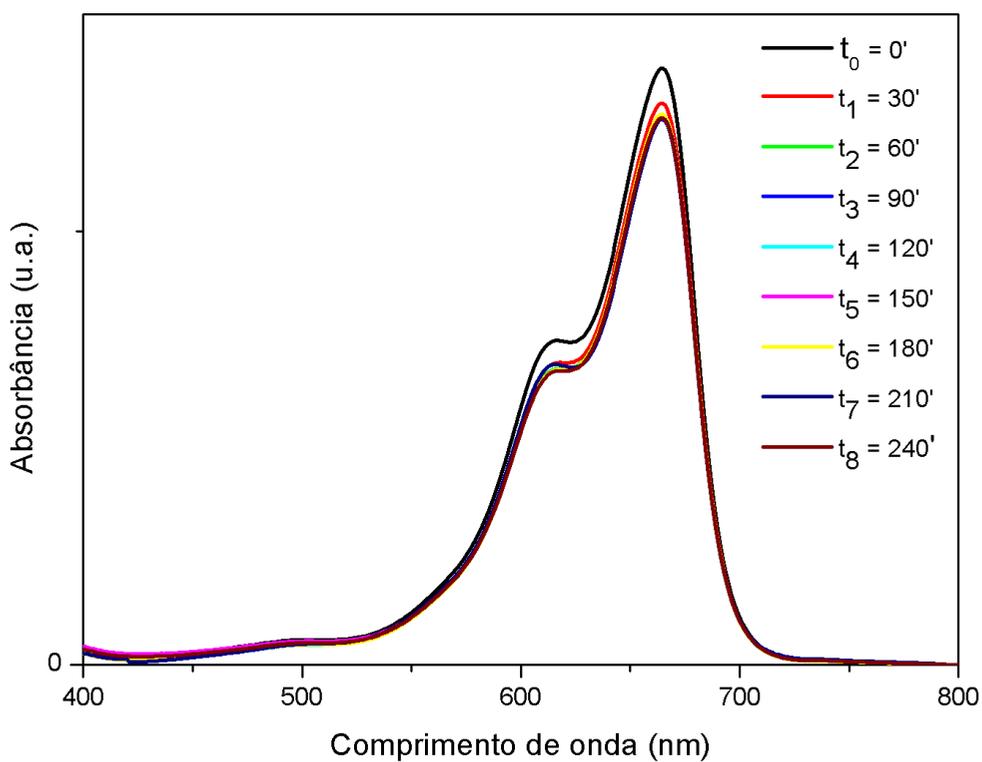


Figura 30. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação B contendo somente o corante AM e H_2O_2 (30%) nos diferentes tempos.

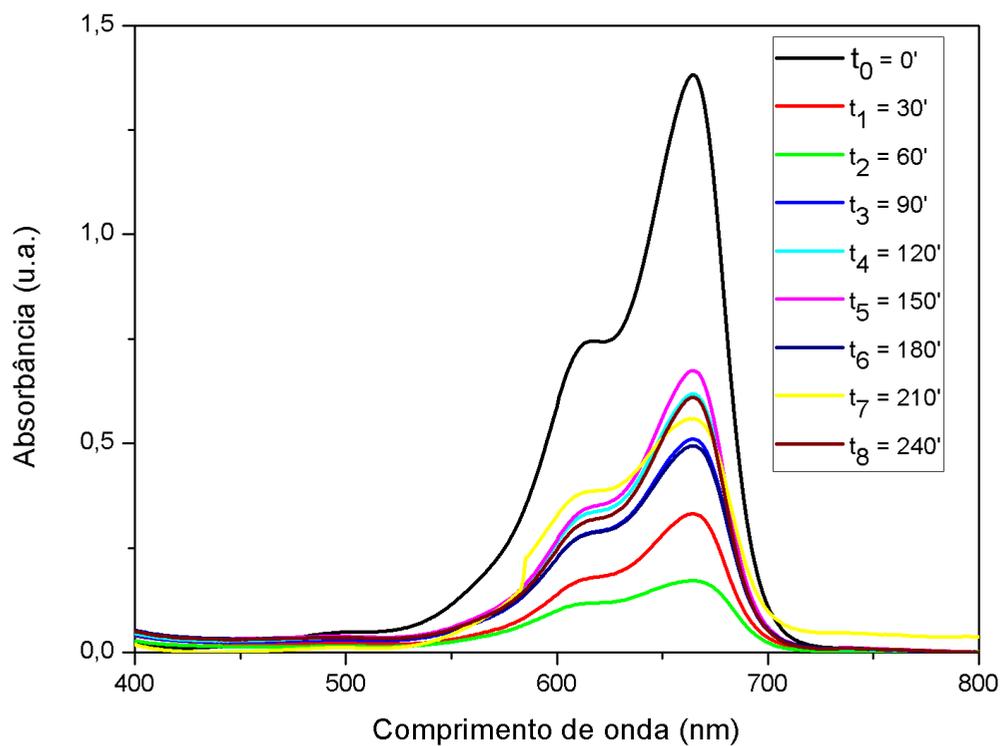


Figura 31. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação B utilizando MCM como adsorvente nos diferentes tempos de contato.

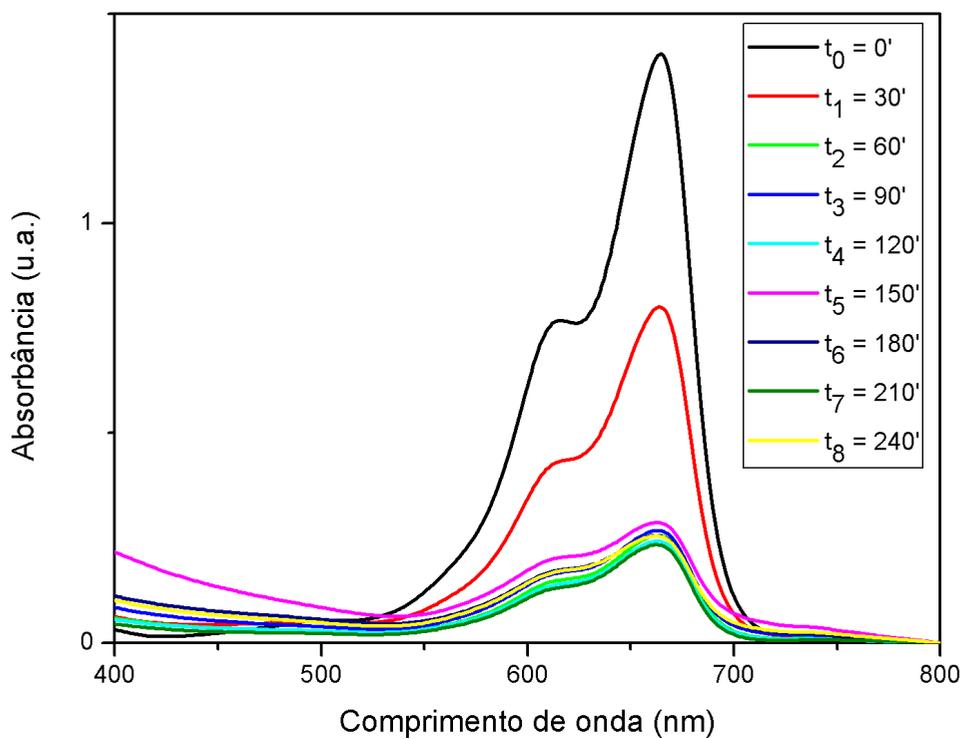


Figura 32. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação B utilizando MCM-D como adsorvente nos diferentes tempos de contato.

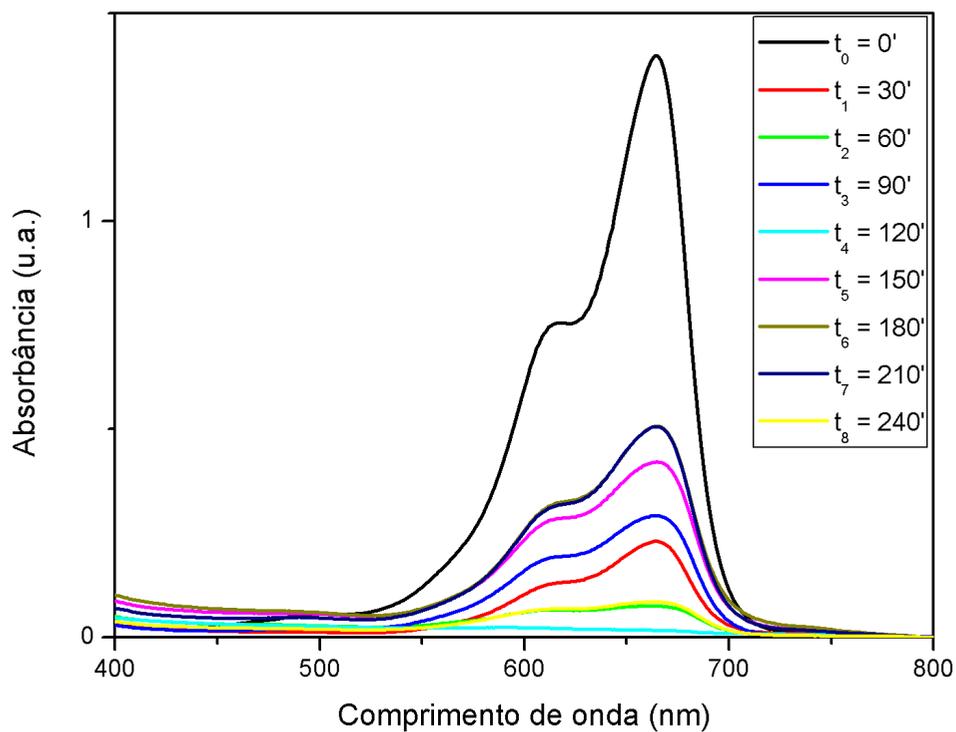


Figura 33. Espectros de absorção na região do visível para as soluções da reação B utilizando MCM-A como adsorvente nos diferentes tempos de contato.

Referências Bibliográficas

ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. **Journal of colloid and interface science**, v. 288, n. 2, p. 371–6, 2005.

AUERBACH, S.; CARRADO, K.; DUTTA, P. Handbook of Zeolite Science and Technology. . 1^a ed., p.1204, 2003. CRC press.

BASUMATARY, A. K.; KUMAR, R. V.; GHOSHAL, A. K.; PUGAZHENTHI, G. Synthesis and characterization of MCM-41-ceramic composite membrane for the separation of chromic acid from aqueous solution. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 521–532, 2015.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926–1933, 2009.

BENVENUTTI, E. V. Química Inorgânica - Átomos, moléculas, líquidos e sólidos. In: UFRGS (Ed.); . 1^a ed., p.166–170, 2003.

BHARGAVA, S. K.; AKOLEKAR, D. B. Adsorption of NO and CO over transition-metal-incorporated mesoporous catalytic materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, p. 171–178, 2005.

BOUKOUSSA, B.; HAMACHA, R.; MORSLI, A.; BENGUEDDACH, A. Adsorption of yellow dye on calcined or uncalcined Al-MCM-41 mesoporous materials. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 26, p. 119–127, 2013.

BUTT, H.-J.; GRAF, K.; KAPPL, M. Physics and Chemistry of Interfaces. In: Weinheim: Wiley - VCH (Ed.); . 2^a ed., p.379, 2006.

CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51–59, 2014.

ČEJKA, J.; CENTI, G.; PEREZ-PARIENTE, J.; ROTH, W. J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. **Catalysis Today**, v. 179, n. 1, p. 2–15, 2012.

CHEN, C.-Y.; BURKETT, S. L.; LI, H.-X.; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. **Microporous Materials**, v. 2, p. 27–34, 1993.

CHEN, Q.; WU, P.; DANG, Z.; et al. Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 3, p. 315–323, 2010.

CONAMA. RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. Acessada online dia 20 de dezembro de 2014.

CONDON, J. B. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption**. 1^a ed., p.207–233, 2006. 9780444519641.

D. H. EVERETT. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. . p.577–638, 1972.

DU, G.; LIM, S.; YANG, Y.; et al. Catalytic performance of vanadium incorporated MCM-41 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v. 302, p. 48–61, 2006.

FAN, L.; ZHOU, Y.; YANG, W.; CHEN, G.; YANG, F. Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 440–446, 2008.

GALVÃO, L. P. F. DE C.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; et al. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 41–44, 2012. SBQ.

GANESAN, V.; WALCARIUS, A. Ion exchange and ion exchange voltammetry with functionalized mesoporous silica materials. **Materials Science and Engineering: B**, v. 149, p. 132–123, 2007.

GANESH, R.; BOARDMAN, G. D.; MICHELSEN, D. Fate of azo dyes in sludges. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1367–1376, 1994.

GIBSON, L. T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 15, p. 5163–72, 2014.

GRECCO, S. DE T. F.; RANGEL, M. DO C.; URQUIETA-GONZÁLES, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

GU, G.; ONG, P. .; CHU, C. Thermal stability of mesoporous silica molecular sieve. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, n. 7, p. 943–947, 1999.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–42, 2009.

HABIB, S.; LAUNAY, F.; LAFORGE, S.; et al. High catalytic cracking activity of Al-MCM-41 type materials prepared from ZSM-5 zeolite crystals and fumed silica. **Applied Catalysis A: General**, v. 344, p. 61–69, 2008.

HAN, B.; ZHANG, F.; FENG, Z.; et al. A designed Mn₂O₃/MCM-41 nanoporous composite for methylene blue and rhodamine B removal with high efficiency. **Ceramics International**, 2014a.

HAN, B.; ZHANG, F.; FENG, Z.; et al. A designed Mn₂O₃/MCM-41 nanoporous composite for methylene blue and rhodamine B removal with high efficiency. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8093–8101, 2014b.

HASSAN, H. M. A.; SAAD, E. M.; SOLTAN, M. S.; et al. A palladium(II) 4-hydroxysalicylidene Schiff-base complex anchored on functionalized MCM-41: An efficient heterogeneous catalyst for the epoxidation of olefins. **Applied Catalysis A: General**, v. 488, p. 148–159, 2014.

HE, D.; BAI, C.; JIANG, C.; ZHOU, T. Synthesis of titanium containing MCM-41 and its application for catalytic hydrolysis of cellulose. **Powder Technology**, v. 249, p. 151–156, 2013.

HEGER, D.; JIRKOVSK, J.; KLN, P. Aggregation of Methylene Blue in Frozen Aqueous Solutions Studied by Absorption Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 30, p. 6702–6709, 2005. American Chemical Society.

HIRATSUKA, R.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1994.

HOLMEN, A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals. **Catalysis Today**, v. 142, p. 2–8, 2009.

HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H. Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: Influence of synthesis pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1135–1148, 2006.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; STUCKY, G. D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. **Chemistry of Materials**, v. 4756, p. 1147–1160, 1996.

JABARIYAN, S.; ZANJANCHI, M. A. A simple and fast sonication procedure to remove surfactant templates from mesoporous MCM-41. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 5, p. 1087–93, 2012.

JULIEN, C. .; MASSOT, M.; POINSIGNON, C. Lattice vibrations of manganese oxides. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 3, p. 689–700, 2004.

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

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

KRESGE, C. T.; ROTH, W. J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 3663–3670, 2013.

KRESGE, C. T.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E. The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 148, p. 53–72, 2004.

LANG, W.-Z.; LIU, X.-W.; GUO, Y.-J.; et al. A novel MCM-41-supported bi-functional catalyst by immobilizing organoamine and Rh–P complex for one-pot synthesis of 2-

ethylhexenal from propene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1, p. 7–16, 2011.

LÁSZLÓ, K.; PODKOŚCIELNY, P.; DĄBROWSKI, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 16, p. 5752–5762, 2006.

LEE, C.-K.; LIU, S.-S.; JUANG, L.-C.; et al. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 997–1005, 2007.

LI, W. B.; ZHUANG, M.; WANG, J. X. Catalytic combustion of toluene on Cu-Mn/MCM-41 catalysts: Influence of calcination temperature and operating conditions on the catalytic activity. **Catalysis Today**, v. 137, p. 340–344, 2008.

LIND, A.; FRESNE VON HOHENESCHE, C. DU; SMÅTT, J.-H.; LINDÉN, M.; UNGER, K. K. Spherical silica agglomerates possessing hierarchical porosity prepared by spray drying of MCM-41 and MCM-48 nanospheres. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 2, p. 219–227, 2003.

LINDLAR, B.; KOGELBAUER, A.; J. KOOYMAN, P.; PRINS, R. Synthesis of large pore silica with a narrow pore size distribution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44-45, p. 89–94, 2001.

LIU, S. Q.; COOL, P.; COLLART, O.; et al. The influence of the alcohol concentration on the structural ordering of mesoporous silica: Cosurfactant versus cosolvent. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 10405–10411, 2003.

LIU, Y.; PAN, Y.; WANG, Z.-J.; KUAI, P.; LIU, C.-J. Facile and fast template removal from mesoporous MCM-41 molecular sieve using dielectric-barrier discharge plasma. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 6, p. 551–554, 2010.

LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p. 235–246, 2002.

LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: A challenge for the 21st century. **Catalysis Today**, v. 63, p. 165–174, 2000.

M. MORI, R. C. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2039–2045, 2009.

MARTINS, L.; RODRIGUES, M. V.; VIEIRA, L. H. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515–1524, 2014.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Synthesis of NaA zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ion exchange. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 340–346, 2010. Associação Brasileira de Cerâmica.

MENG, Q.; XIANG, S.; CHENG, W.; et al. Facile synthesis of manganese oxide loaded hollow silica particles and their application for methylene blue degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 405, p. 28–34, 2013.

MEZOHEGYI, G.; ZEE, F. P. VAN DER; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148–64, 2012.

MORITZ, M.; GESZKE-MORITZ, M. Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: Principles and applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 49, p. 114–151, 2014.

NAIK, S. P.; ELANGO VAN, S. P.; OKUBO, T.; SOKOLOV, I. Morphology Control of Mesoporous Silica Particles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 30, p. 11168–11173, 2007. American Chemical Society.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; et al. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 818–824, 2000.

NILSEN, M. H.; ANTONAKOU, E.; BOUZGA, A.; et al. Investigation of the effect of metal sites in Me-Al-MCM-41 (Me = Fe, Cu or Zn) on the catalytic behavior during the pyrolysis of wooden based biomass. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, p. 189–203, 2007.

PARIDA, K. M.; DASH, S. S. Manganese containing MCM-41: Synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation of ethylbenzene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 306, p. 54–61, 2009.

PASQUA, L. Update on Silica- based Mesoporous Materials for Biomedical Application. . 1^a ed., p.1–168, 2011.

PÉREZ, H.; NAVARRO, P.; DELGADO, J. J.; MONTES, M. Mn-SBA15 catalysts prepared by impregnation: Influence of the manganese precursor. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, n. 1-2, p. 238–248, 2011.

POZAN, G. S. Effect of support on the catalytic activity of manganese oxide catalyts for toluene combustion. **Journal of Hazardous Materials**, v. 221-222, p. 124–130, 2012.

PRADHAN, A. C.; PARIDA, K. M. Facile synthesis of mesoporous composite Fe/Al₂O₃-MCM-41: an efficient adsorbent/catalyst for swift removal of methylene blue and mixed dyes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 15, p. 7567–7579, 2012. The Royal Society of Chemistry.

RAHMAN, A.; URABE, T.; KISHIMOTO, N. Color Removal of Reactive Procion Dyes by Clay Adsorbents. **Procedia Environmental Sciences**, v. 17, p. 270–278, 2013.

REPO, E.; WARCHOŁ, J. K.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 1, p. 261–7, 2011.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76-77, p. 271–294, 1998.

RYU, Z.; ZHENG, J.; WANG, M.; ZHANG, B. Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT. **Carbon**, v. 37, p. 1257–1264, 1999.

SARAIVA, M. S.; FERNANDES, C. I.; NUNES, T. G.; NUNES, C. D.; CALHORDA, M. J. New Mo(II) complexes in MCM-41 and silica: Synthesis and catalysis. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 751, p. 443–452, 2014.

SCHAFFAZICK, S. R.; GUTERRES, S. S.; FREITAS, L. DE L.; POHLMANN, A. R. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 726–737, 2003. SBQ.

SCHETTINO JR., M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; et al. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663–1668, 2007. SBQ.

SCHUMACHER, K.; GRÜN, M.; UNGER, K. . Novel synthesis of spherical MCM-48. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 201–206, 1999.

SCOTTI, R.; LIMA, E. C.; BENVENUTTI, E. V.; et al. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 1–10, 2006.

SELVARAJ, M.; SONG, S. W.; KAWI, S. Epoxidation of styrene over mesoporous Zr-Mn-MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, p. 472–479, 2008.

SHAO, Y.; WANG, X.; KANG, Y.; et al. Application of Mn/MCM-41 as an adsorbent to remove methyl blue from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 429, p. 25–33, 2014.

SHI, B.; LI, G.; WANG, D.; FENG, C.; TANG, H. Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminum species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1-2, p. 567–74, 2007.

SOHRABI, M. R.; GHAVAMI, M. Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 3, p. 1235–9, 2008.

SUN, S.; WANG, W.; SHANG, M.; REN, J.; ZHANG, L. Efficient catalytic oxidation of tetraethylated rhodamine over ordered mesoporous manganese oxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 320, p. 72–78, 2010.

SZEGEDI, Á.; POPOVA, M.; MAVRODINOVA, V.; et al. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 materials with spherical morphology and their catalytic activity in toluene hydrogenation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 99, p. 149–158, 2007.

SZEGEDI, Á.; POPOVA, M.; MAVRODINOVA, V.; MINCHEV, C. Cobalt-containing mesoporous silicas-Preparation, characterization and catalytic activity in toluene hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 338, p. 44–51, 2008.

TAN, N. Reduction of the azo dye Mordant Orange 1 by methanogenic granular sludge exposed to oxygen. **Bioresource Technology**, v. 67, n. 1, p. 35–42, 1999.

TANAKA, K.; NAGATA, A.; SASAYAMA, N.; et al. High-Energy Resolution Microcalorimeter EDS System for Electron Beam Excitation. **Journal of Surface Analysis**, v. 12, n. 2, p. 1–5, 2005.

TARDIVO, J. P.; GIGLIO, A. DEL; OLIVEIRA, C. S. DE; et al. Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 2, n. 3, p. 175–91, 2005.

TIAN, B.; LIU, X.; YU, C.; et al. Microwave assisted template removal of siliceous porous materials. **Chemical Communications**, , n. 11, p. 1186–1187, 2002. The Royal Society of Chemistry.

TSAI, F.-C.; MA, N.; CHIANG, T.-C.; et al. Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with crosslinking chitosan microspheres. **Journal of Water Process Engineering**, v. 1, p. 2–7, 2014.

VETRIVEL, S.; PANDURANGAN, A. Vapour-phase oxidation of ethylbenzene with air over Mn-containing MCM-41 mesoporous molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, v. 264, n. 2, p. 243–252, 2004.

VYSKOČILOVÁ, E.; LUŠTICKÁ, I.; PATEROVÁ, I.; MACHOVÁ, L.; ČERVENÝ, L. Modified MCM-41 as a drug delivery system for acetylsalicylic acid. **Solid State Sciences**, v. 38, p. 85–89, 2014.

WANG, F.; YANG, J.; WU, K. Mesoporous silica-based electrochemical sensor for sensitive determination of environmental hormone bisphenol A. **Analytica Chimica Acta**, v. 638, n. 1, p. 23–8, 2009.

WONGKALASIN, P.; CHAVADEJ, S.; SREETHAWONG, T. Photocatalytic degradation of mixed azo dyes in aqueous wastewater using mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystal synthesized by a modified sol–gel process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, n. 1-3, p. 519–528, 2011.

WU, H. Y.; ZHANG, X. L.; YANG, C. Y.; CHEN, X.; ZHENG, X. C. Alkali-hydrothermal synthesis and characterization of W-MCM-41 mesoporous materials with various Si/W molar ratios. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 590–595, 2013.

WU, J.; DOAN, H.; UPRETI, S. Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. **Chemical Engineering Journal**, v. 142, n. 2, p. 156–160, 2008.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209C, p. 172–184, 2014.

YANG, G.; DENG, Y.; WANG, J. Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 7401–7406, 2014.

ZHANG, A.; LI, Z.; LI, Z.; SHEN, Y.; ZHU, Y. Effects of different Ti-doping methods on the structure of pure-silica MCM-41 mesoporous materials. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 6298–6304, 2008.