



**UNIVERSIDADE
FEDERAL DO CEARÁ**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA

Evânia Carvalho dos Santos

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Al-MCM-41 A PARTIR DE
CAULIM POR ROTA HIDROTÉRMICA E AVALIAÇÃO DE
DESEMPENHO NA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO**

Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola

FORTALEZA

2015

EVÂNIA CARVALHO DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Al-MCM-41 A PARTIR DE
CAULIM POR ROTA HIDROTÉRMICA E AVALIAÇÃO DE
DESEMPENHO NA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia


-
- S234s Santos, Evânia Carvalho dos.
Síntese e caracterização de AL-MCM-41 a partir de caulim por rota hidrotérmica e avaliação de desempenho na adsorção de azul de metileno / Evânia Carvalho dos Santos. – 2015.
81 f.: il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2015.
Orientação: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

Esta dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

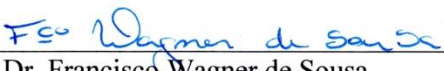

Evânia Carvalho dos Santos

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 14/10/2015.

EXAMINADORES:


Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará – UFC


Profa. Dra. Cristiane Pinto Oliveira
Universidade Federal do Ceará – UFC


Prof. Dr. Francisco Wagner de Sousa
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – UFC

AGRADECIMENTOS

Todo louvor e adoração à Trindade Santa que, por amor e misericórdia, cuida de nós, nos abençoa por toda a vida, e nos possibilita a realização dos nossos projetos sonhados e planejados.

Aos meus pais, Raimundo Carvalho e Mercedes Ricarda, por todos os esforços físico, emocional e psicológico a mim dedicados. Vocês me educaram e me possibilitaram todos os meios para eu bem viver e viver bem, AMO VOCÊS!

Ao meu orientador Dr. Adonay Rodrigues Loiola, realmente obrigada por tudo que você me ensinou, pela paciência e pela dedicação. Tinha que ser você, excelente profissional, grande amigo.

Ao professor Dr. Ronaldo Nascimento, pela acolhida em seu laboratório possibilitando-me as ferramentas necessárias para o bom andamento da pesquisa. Muito obrigada!

Ao colega Luelc Souza da Costa, pela fundamental colaboração na realização deste trabalho, sem sua participação certamente as dificuldades teriam sido maiores. Obrigada!

À Universidade Federal do Ceará que possibilita a todos o acesso ao conhecimento.

Aos meus irmãos, Evandro, Evanildes e Evaldo simplesmente com a presença de vocês, sou mais feliz e assim tenho forças para lutar no dia a dia, amo vocês.

Ao meu esposo Fernando, por toda compreensão e apoio neste trabalho e em tantos outros, esta conquista também é sua.

Aos amigos dos laboratórios: LPOA, LAT, LANAGUA, GQMAT, LRX, por todo suporte e contribuições para a execução deste trabalho.

A minha amiga de laboratório, mas não de lasanha, Raquel. Amiga, com você aprendi que nós é uma palavra muito grande, por isso sempre encontrei espaço para mim na sua vida, obrigada.

A você Maria Vieira, amiga de todas as horas, incentivadora da realização deste trabalho. Lembra-se das trocas de mensagens “e aí, está estudando?”, “então, já escreveu quantas páginas?”. Obrigada por tudo amiga!

Aos demais companheiros de laboratório que contribuíram com partilhas diárias, as alegrias, os sorrisos, a convivência, tudo isso que é energia necessária para

enfrentarmos o cotidiano do laboratório, e nada disso faltou. Deus abençoe a todos vocês!

Aos amigos de apartamento Janielly e Thomaz, obrigada por proporcionarem sempre um ambiente amigo, saudável e tranquilo, morar com vocês foi show!!!

Ao casal amigo, Regilmar e Edvane, ficou difícil encontrar as palavras certas, deu um nó na garganta. Só posso dizer que vocês sempre acreditaram em mim e continuam creditando, sempre torceram por mim e continuam torcendo. E nossa amizade só fez 25 anos.

Ao meu grupo de oração Nova Aliança, obrigada irmãos Católicos Apostólicos Romanos, sim sou mulher católica a exemplo de Maria Santíssima. Obrigada pelas orações, pela patilha da fé, pois sem fé não poderia encontrar sentido no viver. Deus nos abençoe sempre!

“Há coisas que só se veem claramente com os olhos que choram.”
Autor desconhecido.

*“Então, o que melhor eu posso dar a você?
Não é o que tenho ou o que posso fazer, o melhor que tenho para você é o que eu sou, o
que de mim não passa matéria, a minha essência, o meu eu sou,
dou-lhe a minha melhor parte.”*
Evânia Carvalho

*De fato, Deus amou tanto o mundo, que deu o seu Filho único, para que todo o que nele
crer não pereça, mas tenha a vida eterna.*
João 3,16.

RESUMO

O material mesoporoso Al-MCM-41 produzido a partir de caulim, matéria-prima de baixo custo, por meio de rota hidrotérmica com tratamento ácido, mostrou-se promissor para ser usado como adsorvente do corante azul de metileno. O processo de síntese da Al-MCM-41 é baseado na calcinação do caulim, desaluminização por tratamento ácido, síntese hidrotérmica e eliminação do surfactante. A caracterização do material mesoporoso foi realizada por meio de técnicas como: difração de raios-X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si e ^{27}Al , microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e adsorção de N_2 . A análise de difração de raios-X em baixo ângulo da Al-MCM-41 permitiu a determinação do parâmetro de célula que apresentou valor de 4,02 nm. As análises de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão revelaram importantes propriedades morfológicas do material sintetizado. Utilizando as medidas de adsorção e desorção de gás N_2 a área superficial específica BET da Al-MCM-41 apresentou valor $1.303 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com um volume de poros de $1,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio de 2,45 nm. O teste do PZC determinou um pHPZC de 2,69. Os testes de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente Al-MCM-41 mostraram que o mesmo apresenta alta capacidade de adsorção com valores em torno de 316 mg g^{-1} .

Palavras-chave: Caulim. Metacaulim. Material mesoporoso. Al-MCM-41. Adsorção. Azul de metileno.

ABSTRACT

The mesoporous materials Al-MCM-41 produced from kaolin, low cost raw material, by means of hydrothermal acid treatment route, has shown potential for being used as adsorbent in removal process of methylene blue. The process of synthesis of Al-MCM-41 is based on calcination of kaolin, dealumination by acid treatment, hydrothermal synthesis and extraction of the surfactant. The characterization of the obtained mesoporous material was carried out by techniques such as: X-ray diffraction, vibrational spectroscopy in the infrared, ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance in the solid state, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and N_2 adsorption/desorption. The X-ray diffraction at low angles allowed the determination of the cell parameter, which was 4.02 nm. The analyses of scanning and transmission electron microscopy revealed important morphological properties of the synthesized material. N_2 adsorption/desorption showed a BET specific surface area of $1,303 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pore volume of $1.23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and average diameter of 2.45 nm. PZC measurements showed a pHPZC of 2.69. The adsorption of methylene blue by Al-MCM-41 adsorbent showed high kinetic and high adsorption capacity, with values around 316 mg g^{-1} .

Keywords: Kaolin. Metakaolin. Mesoporous material. Al-MCM-41. Adsorption. Methylene blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de classificação quanto à abertura de poros presentes em um material poroso	17
Figura 2 – Representação da estrutura cristalina do caulim	19
Figura 3 – Estrutura dos compostos TEOS (a) e TMOS (b)	22
Figura 4 – Figura representativa de: (a) MCM-50 estrutura lamelar, (b) MCM-48 estrutura cúbica com canal de dupla hélice e (c) MCM-41 estrutura hexagonal	25
Figura 5 – Figura esquemática do mecanismo de estruturação do CTAB e síntese do Al-MCM-41	27
Figura 6 – Fórmula estrutural do azul de metileno.....	29
Figura 7 – Reator de teflon e autoclave de aço inox utilizado nas sínteses.....	34
Figura 8 – Representação esquemática do procedimento de síntese do Al-MCM-41....	36
Figura 9 – Representação esquemática dos testes para se avaliar a influência da massa do adsorvente.....	42
Figura 10 – Representação esquemática dos testes de cinética	43
Figura 11– Difractogramas de raios-X das amostras de: a) padrão de caulinita b) caulim c) metacaulim, d) metacaulim desaluminizado e e) Al-MCM-41	45
Figura 12– Difractograma de raios-X da amostra de a) padrão da Al-MCM-41 e b) Al-MCM-41	46
Figura 13 – Ilustração do parâmetro de célula do material mesoporoso Al-MCM-41... 47	
Figura 14 – Espectros vibracionais na região do infravermelho do: a) caulim, b) metacaulim, c) metacaulim desaluminizado, d) Al-MCM-41	49
Figura 15 – Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de a) CTAB-Al-MCM-41 e b) Al-MCM-41	51
Figura 16 – Camada octaédricas e tetraédricas da estrutura do caulim.....	52
Figura 17 – Proposta de mecanismo estrutural do a) caulim, b) metacaulim, c) metacaulim desaluminizado, d) CTAB, e) CTAB-Al-MCM-41 e f)Al-MCM-41	53
Figura 18 – Espectro de ressonância magnética (RMN) do ²⁹ Si presente no a) caulim, b) metacaulim, c) CTAB-Al-MCM-41 e d) Al-MCM-41	55
Figura 19 - Ilustração dos tipos de Si presentes no material mesoporoso Al-MCM-41	55
Figura 20 – Espectro de ressonância magnética (RMN) do ²⁷ Al presente no a) caulim, b) metacaulim, c) CTAB-Al-MCM-41 e d) Al-MCM-41	57

Figura 21 – Micrografias do a,b) caulim, c,d) metacaulim, e,f) metacaulim desaluminizado e h,i) Al-MCM-41	59
Figura 22 – Microscopia eletrônica de transmissão do material mesoporoso Al-MCM-41	60
Figura 23 – Isotermas de adsorção/desorção de N ₂ para a amostra Al-MCM-41 calcinada	62
Figura 24 – Distribuição de poros para a amostra de Al-MCM-41	63
Figura 25 – Equação da reta a ser aplicada na equação de BET	64
Figura 26 – TGA e DTG das amostras (a) CTAB, (b) CTAB-Al-MCM-41 e (c) Al-MCM-41	67
Figura 27 – Determinação do PZC da amostra de Al-MCM-41	69
Figura 28 - Resultado do teste de adsorção para determinação da massa ideal. Concentração do azul de metileno 10 mg l ⁻¹ , temperatura ambiente (± 25 °C), pH = 5,5 e tempo de 6 h de agitação a 250 rpm.	70
Figura 29 – Cinética de adsorção do azul metileno. Concentração do azul de metileno 10 mg l ⁻¹ , temperatura ambiente (± 25 °C), pH = 5,5 e velocidade de agitação de 250 rpm.....	71
Figura 30 - Isoterma de adsorção do adsorbato azul de metileno, modelo experimental e teórico. Concentração inicial do azul de metileno variando 150 mg l ⁻¹ a 2000 mg L ⁻¹ , temperatura ambiente (± 25 °C), pH = 5,5 a 4,2 e velocidade de agitação de 250 rpm.....	72
Figura 31- Isoterma de adsorção no formato linear.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados no processo de síntese da Al-MCM-41 e o corante utilizado nos testes de adsorção.....	33
Tabela 2 – Porcentagens, em massa, das principais substâncias constituintes do metacaulim desaluminizado obtidos por meio de fluorescência de raios-X.	37
Tabela 3 – Proporções em massa dos reagentes para 1 g de metacaulim desaluminizado	37
Tabela 4 – Resultados da fluorescência de raios-X do caulim, metacaulim, metacaulim desaluminizado e Al-MCM-41	48
Tabela 5 – Dados da análise termogravimétrica de CTAB, CTAB-Al-MCM-41 e Al-MCM-41	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al-MCM-41 – Material mesoporoso com alumínio, do inglês *Aluminum Mobil Crystalline Materials*

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barret-Joyner-Halenda

CTAB – Bromil cetil trimetilamônio

DTG – Derivada da termogravimetria

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

LCT – *Liquid Crystal Templating* (Modelagem por cristal líquido)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MCM – Material mesoporoso, do inglês *Mobil Crystalline Materials*

M41S – Nome coletivo para a família de peneiras moleculares mesoporosa

pH – Potencial hidrogeniônico

pHPZC – Potencial hidrogeniônico do ponto de carga zero

PZC – Ponto de carga zero

RMN – Ressonância magnética nuclear

SFC – Cromatografia de fluido supercrítico

TEOS – Tetraetilortossilicato

TG - Termogravimetria

TMOS – Tetrametilortossilicato

UFC – Universidade Federal do Ceará

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 As argilas	18
1.2 As zeólitas.....	19
1.3 Família M41S	21
1.3.1 MCM-50	23
1.3.2 MCM-48	24
1.3.3 MCM-41	24
1.3.4 Al-MCM-41	25
1.4 Métodos de síntese.....	26
1.5 Corantes	27
1.6 Adsorção.....	29
2 OBJETIVOS	32
2.1 Objetivos gerais	32
2.2 Objetivos específicos.....	32
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	33
3.1 Síntese.....	33
3.1.1 Reagentes e padrões usados.....	33
3.1.2 Ativação do caulim.....	33
3.1.3 Síntese da Al-MCM-41	34
3.1.4 Proporções reacionais	37
3.2 Caracterização	38
3.2.1 Difração de raios-X	38
3.2.2 Fluorescência de raios-X	38
3.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	38
3.2.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ²⁹ Si e de ²⁷ Al.....	39
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura	39
3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão.....	39
3.2.7 Adsorção/desorção de N ₂	40
3.2.8 Análise termogravimétrica	40
3.2.9 O ponto de carga zero – PZC.....	40
3.2.10 Adsorção em batelada.....	41
3.2.11 Efeito da massa do adsorvente.....	41
3.2.12 Estudo de cinética de adsorção do azul de metileno	42
3.2.13 Isoterma de adsorção	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 A Difração de raios-X.....	45
4.2 Fluorescência de raios-X	47
4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	48
4.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ²⁹ Si e de ²⁷ Al.....	54
4.5 Microscopia eletrônica de varredura	58
4.6 Microscopia eletrônica de transmissão.....	60
4.7 Adsorção/desorção de N ₂	61
4.8 Análise termogravimétrica (TG)	65
4.9 Potencial de carga zero – PZC.....	68
4.10 Adsorção do corante azul de metileno.....	69
4.10.1 Massa ideal	69

4.10.2 Cinética de adsorção.....	70
4.10.3 Isoterma de adsorção	71
5 CONCLUSÕES.....	75

1 INTRODUÇÃO

O papel desempenhado por sólidos inorgânicos, não apenas em Química, mas em diferentes áreas da Ciência, os tornam importantes objetos de estudos, dado as infinitas possibilidades de síntese, modificação e uso. Sólidos inorgânicos porosos são de interesse científico e tecnológico devido a aplicações tais como catálise heterogênea, adsorção e separação molecular bem como suas habilidades em interagir com átomos, íons e moléculas não somente junto à superfície, mas ao longo de toda a estrutura do material (DAVIS, 2002).

Em princípio, todo material sólido apresenta algum grau de porosidade resultante da presença de cavidades, canais ou interstícios. Esses podem ser detectáveis ou não. A porosidade de um material exerce influência significativa sobre suas propriedades. Do ponto de vista mais abrangente, os materiais porosos são classificados em três grandes classes de acordo com o diâmetro de abertura dos poros. Os materiais porosos que apresentam poros dispostos em arranjos regulares são notadamente importantes levando-se em conta as diferentes vertentes de aplicação que eles encontram no mundo da Química.

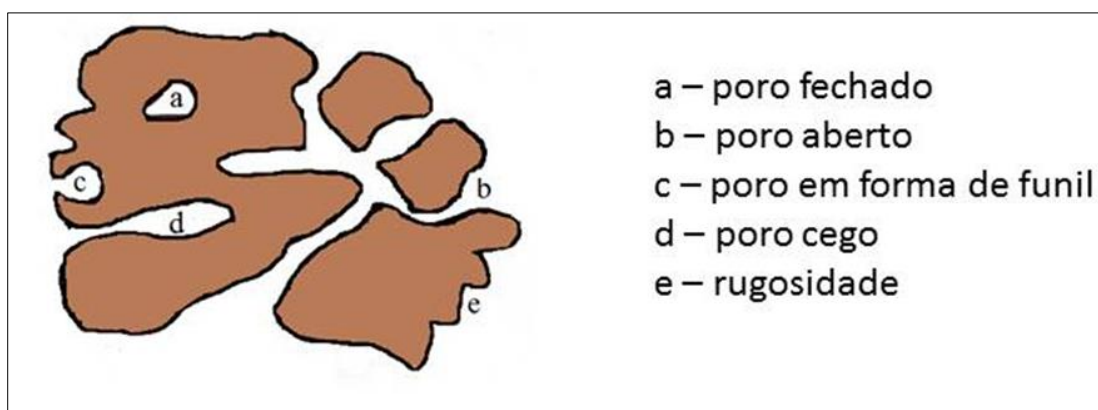
A síntese, caracterização e aplicações de materiais porosos cristalinos na faixa de microporos (< 2 nm) têm sido objetos de muita pesquisa ao longo das últimas três décadas (LOIOLA, 2009). Entretanto suas aplicações são limitadas pelo pequeno tamanho da abertura dos poros.

Uma verdadeira revolução no campo da pesquisa dos materiais porosos deu-se no início da década de 1990, quando os primeiros materiais mesoporosos de estrutura ordenada foram apresentados à comunidade científica (BECK *et al.*, 1992.; YANAGISAWA *et al.*, 1990). Entre os materiais mesoporosos merecem destaque as sílicas mesoporosas do tipo M41S, nome dado a uma família de peneiras moleculares mesoporosas que possui um sistema de mesoporos regulares e bem definidos, elevada área superficial, organização do sistema de poros, tendência a não intumescer em solventes aquosos ou não aquosos etc. Devido a essas características, um vasto volume de pesquisa tem sido voltado para esse tipo de material. A família M41S é constituída pelos materiais do tipo MCM-50, MCM-48 e MCM-41 (MCM, do inglês *Mobil Crystalline Materials*).

Dentre os materiais da família M41S, o tipo MCM-41 é apresentado como o mais relevante, tendo em vista possuir um sistema de poros com arranjo hexagonal organizado de maneira uniforme e apresentar elevada área superficial. Nesse contexto, há ainda uma importante derivação do material MCM-41, a sua forma aluminizada, isto é, a Al-MCM-41, que possui em sua composição átomos de alumínio tetraédrico substituindo parcialmente átomos de silício. Essa modificação pode influenciar de maneira decisiva em algumas propriedades do material, notadamente no que diz respeito à capacidade de troca iônica.

Os materiais porosos orgânicos ou inorgânicos podem ser classificados quanto à forma dos poros (cavidades, canais, interstícios) (Figura 1); quanto à espessura da parede dos poros; quanto ao tamanho dos poros (de nanômetros a milímetros), quanto às formas dos arranjos (regular ou irregular), pela composição química (metais, óxidos), bem como pelas formas de preparo do material (BORREGO *et al.*, 2010; POROUS MATERIALS, 2006).

Figura 1 – Tipos de classificação quanto à abertura de poros presentes em um material poroso



Fonte: Elaborada pela autora.

Os materiais porosos são classificados pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como microporosos, mesoporosos ou macroporosos, de acordo com o diâmetro dos poros. Os materiais mesoporosos possuem poros com diâmetros na faixa de 2 nm a 50 nm, materiais microporosos apresentam diâmetros de poros inferiores a 2 nm e materiais macroporosos exibem diâmetros superiores a 50 nm (SING *et al.*, 1985).

Alguns materiais porosos têm sido amplamente estudados, como exemplos podem ser citados as argilas, as zeólitas e a família M41S.

1.1 As argilas

Foi durante o período Neolítico, fase do desenvolvimento técnico que as sociedades humanas começaram a utilizar a argila na fabricação de cerâmicas. Esse evento se expandiu por várias localidades onde abundava o caulim, a matéria-prima dos materiais cerâmicos (PEDROSA *et al.*, 2015).

Os três elementos mais abundantes na crosta terrestre são: O, Si, Al, que juntos perfazem cerca de 81% de sua composição (LEE, 1999, p. 217). O conceito de argila, que reúne aceitação mais geral, considera a argila como sendo um produto natural, terroso, constituído por componentes de grãos muito finos: os minerais argilosos ou argilominerais. As argilas são compostas principalmente de minerais tais como quartzo, feldspato, mica, calcita, material orgânico e outras impurezas. Na forma de íons, assemelha-se a esferas que se organizam em modelos estruturais tridimensionais (Figura 2). Os arranjos fazem-se segundo sete modelos diferentes, a saber: grupo da caulinita, da illita, da montmorilonita, da clorita, da vermiculita, da paligorskita e da sepiolita. A argila é um produto natural e quando pulverizado e misturado com uma quantidade suficiente de água, torna-se plástico e após secagem torna-se duro e consistente. Em temperaturas acima de 1.000 °C, as argilas adquirem grande dureza (MEIRA, 2001; SCHWANKE; PERGHER, 2013).

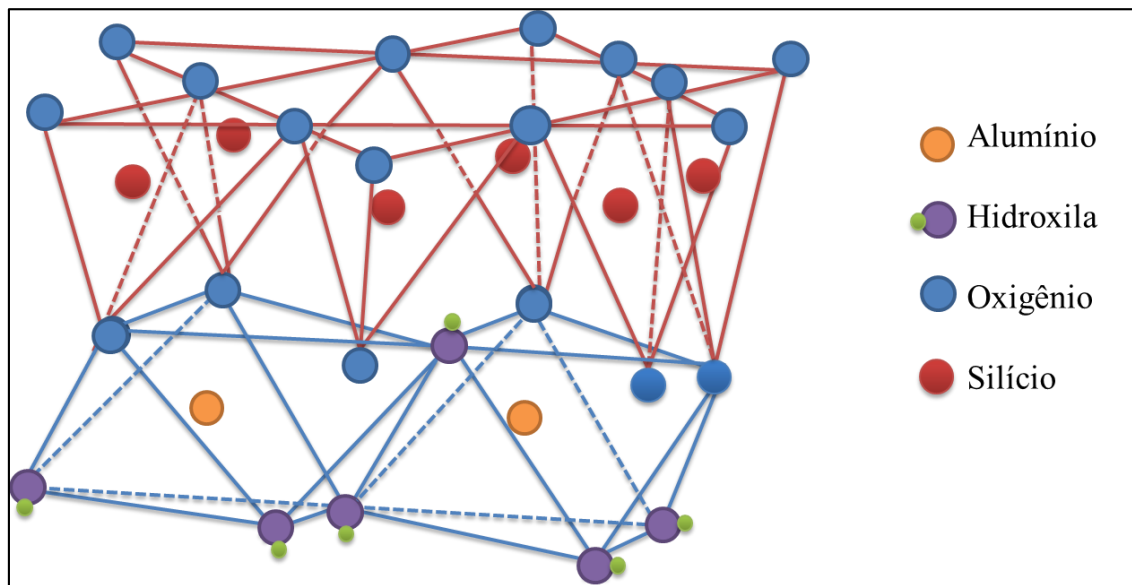
Assim como os demais tipos de argilas, a formação estrutural do mineral caulim obedece a certas regras dos princípios de coordenação. Qualquer que seja o processo inicial de formação do mineral (solução, fusão, sublimação etc.) ao ser edificada a sua estrutura, cátions e ânions, tendem a agrupar ao seu redor o maior número possível de íons de carga contrária, ligando-se de modo igual e repetindo-se ordenadamente formando estruturas polimerizadas (SHRIVER, 2008, p. 96).

Quimicamente, minerais de argila são aluminossilicatos hidratados e podem conter outros elementos tais como ferro, cálcio, sódio e potássio em estrutura cristalina disposta em camadas. A fórmula da célula unitária da caulinita, eletricamente neutra, é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ (COELHO; SANTOS, 2007).

Na Figura 2 é mostrada a junção das folhas tetraédrica e octaédrica constituintes da argila. Na folha tetraédrica observa-se que o número de coordenação do

Si^{4+} em relação ao O^{2-} é 4 e que na folha octaédrica o número de coordenação do Al^{3+} em relação à OH^- e O^{2-} é 6.

Figura 2 – Representação da estrutura cristalina do caulim



Fonte: Elaborada pela autora.

A união da folha tetraédrica com a folha octaédrica resulta na estrutura cristalina da argila que é formada pela união das lamelas que crescem e são empilhadas com uma determinada ordem, mas não necessariamente. Na formação da estrutura cristalina ocorre deficiência de cargas positivas, para compensar a ausência dessas cargas, cátions hidratados são acomodados entre as estruturas lamelares. A junção das camadas formadas constitui uma partícula da argila. As partículas de argila apresentam diâmetro esférico em torno de 2 μm , e ao serem empilhadas formam agregados gerando espaços interpartículas que são os poros. A utilização de argilas numa dada aplicação depende diretamente de suas propriedades (SCHWANKE; PERGHER, 2013).

1.2 As zeólitas

Dentre os materiais microporosos, destacam-se as zeólitas, materiais que apresentam grande contribuição para a sociedade. A descoberta das zeólitas deu-se em 1756, pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, ao observar a estilbita, um mineral que aparentemente fervia quando aquecido. Esse novo material foi chamado de zeólita. A etimologia da palavra zeólita tem origem nas palavras gregas "zeo" e "lithos"

que significam "ferver" e "pedra", respectivamente, ou seja, "pedra que ferve" (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014).

As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos cristalinos microporosos constituídos por um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados entre si para formar subunidades com enormes redes poliméricas compostas por blocos idênticos, chamados de células unitárias. A fórmula de uma célula unitária pode ser escrita como $[M_x^{n+}(SiO_2)_y(AlO_2^-)_x]$, onde **M** é o cátion do metal alcalino ou alcalino terroso, **n** é a valência do cátion de compensação, **x + y** o número de tetraedros por célula unitária e **y/x** a razão atômica Si/Al. Um fator importante na constituição atômica da zeólita é que esta requer a presença de, pelo menos, um átomo de alumínio por célula unitária (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014; LUNA, 2001).

A utilização das zeólitas tem sido principalmente como adsorventes na purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, contudo esse material poroso tem se mostrado extremamente útil como catalisador no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro inferior a 10 Å. A eficiência das zeólitas em catálise é atribuída a algumas características próprias desses materiais, tais como: elevada área superficial e alta capacidade de adsorção, isso para compostos altamente hidrofóbicos até compostos altamente hidrofílicos. Elas também possuem uma estrutura que permite a criação de sítios ativos cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de forma de seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA, 2001).

Entretanto, a síntese de zeólitas com poros de diâmetros maiores para utilização no processamento de moléculas mais volumosas, típicas de produtos farmacêuticos e na química fina, tem sido um dos principais desafios enfrentados por pesquisadores. Nesse contexto, surgem os materiais mesoporosos da família M41S como uma opção de substituição das zeólitas, principalmente quando o material desejado deve possuir poros com diâmetro superior a 10 Å.

1.3 Família M41S

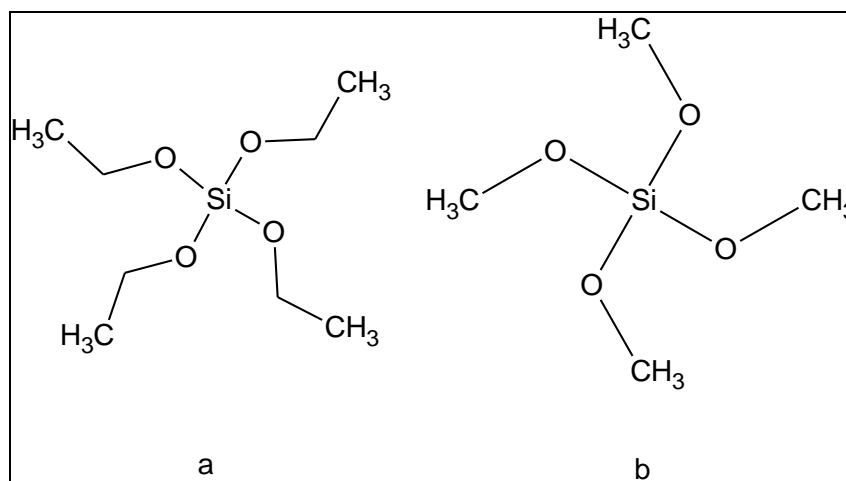
Desde o início da década de 1990, muita atenção tem sido dada para a síntese de materiais mesoporosos com distribuição de poros na estreita faixa de 2 a 10 nm. Embora existam vários tipos de materiais que apresentem microporos, mesoporos e macroporos, não se conhecia materiais com mesoporos uniformes até o início de 1990, quando foi produzida a primeira classe de materiais M41S (KUMAR *et al.*, 2001). Os primeiros materiais desse tipo foram obtidos pelo grupo Mobil Research & Development Corporation em 1992, sendo denominados M41S. Esse incrível feito só foi possível com o emprego de surfactantes iônicos que interagem com os íons inorgânicos formando uma rede mesoporosa ordenada. A partir de então, abriram-se novos campos na área da engenharia de materiais, catálise, separação, troca iônica etc. (DU; YANG, 2012). Uma característica em destaque nos materiais do tipo M41S é a possibilidade da difusão de grandes moléculas orgânicas de forma mais rápida do que nas peneiras moleculares microporosas, as zeólitas. Isso porque as zeólitas apresentam o tamanho do poro limitado, apesar da elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, e da uniformidade dos poros (LUAN *et al.*, 1995; SCHWANKE; PERGHER, 2013).

A produção dos materiais da família M41S revolucionou a indústria petroquímica, pois os materiais mesoporosos têm sido amplamente utilizados no processo de craqueamento do petróleo. A maioria das aplicações concentrou-se em catálise, mas recentemente uma expansão para outras áreas levou à utilização desses materiais na liberação controlada de drogas, guias ópticas (dielétrico de porta) de baixa constante dielétrica em microeletrônica, adsorção de corantes, aplicações ambientais bem como outras que têm permitido o seu uso em uma gama diversificada de aplicações. No entanto, boa parte dessas aplicações concentra-se principalmente no uso da MCM-41 (GIBSON, 2014).

Os materiais M41S são compostos por três materiais ditos MCM, são eles: MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbico) e MCM-50 (lamelar) (KRESGE; ROTH, 2013). Essa classe de materiais tem uma distribuição de tamanho de poro uniforme na faixa de mesoporos, entre 2 nm e 10 nm, uma área superficial específica elevada em torno de $1.500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e volume de poro $> 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (ADJDIR *et al.*, 2009). O material mesoporoso MCM-41 foi inicialmente sintetizado a partir de um organossilicato simples ou reagentes inorgânicos como fontes de sílica, tais como tetraetilortossilicato (TEOS $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$) e tetrametilortossilicato (TMOS $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$), (estruturas

representadas na Figura 3), silicato de sódio (Na_2SiO_3), aluminato de sódio (NaAlO_2), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), metacaulim e isopropóxido de alumínio ou sílica, além de um agente direcionador de estrutura. No entanto, esses materiais usados como fonte de sílica na síntese de MCM-41 são geralmente caros e também podem causar contaminação ambiental (DU; YANG, 2012; WANG *et al.*, 2009).

Figura 3 – Estrutura dos compostos TEOS (a) e TMOS (b)



Fonte: Elaborada pela autora usando o programa ChemSketch.

Levando-se em consideração os problemas econômicos e ambientais do uso de materiais sintéticos na síntese de MCM-41, uma forma alternativa para produção desse material mesoporoso seria a utilização dos minerais naturais com alto teor de SiO_2 e Al_2O_3 que podem ser considerados fontes opcionais para a síntese de materiais mesoporos ordenados apresentando baixo custo e sem prejuízos ambientais (DU; YANG, 2012). Como opção de mineral natural tem-se o caulim, uma ótima fonte de SiO_2 e Al_2O_3 encontrada na natureza. Ela pode ser usada como uma fonte primária de silício e alumínio na síntese de materiais mesoporosos e zeólitas. Porém, como as estruturas do silício e do alumínio são inertes, há necessidade de desmoronamento da estrutura cristalina pela calcinação do caulim em alta temperatura (450-980 °C), originando o metacaulim que é derivado da desidroxilação do caulim (JIANG *et al.*, 2012).

Os materiais da família M41S têm atraído considerável atenção devido a suas áreas superficiais elevadas e grandes tamanhos de poros. Porém, devido à sua baixa

estabilidade hidrotérmica e baixa acidez, a aplicação dessas peneiras moleculares mesoporosas de sílica pura é reduzida. A fim de ultrapassar essas limitações, numerosos esforços têm sido feitos no sentido de melhorar a estabilidade hidrotérmica dos materiais da família M41S. Uma iniciativa bastante utilizada nesse sentido é o uso de heteroátomo em substituição ao silício na síntese de M41S (JIANG et al., 2012).

O membro mais extensivamente estudado da família M41S é a MCM-41, que consiste de uma matriz unidimensional e hexagonal de mesoporos. No entanto, o caráter neutro puramente silícico do MCM-41 limita a sua aplicação nos processos catalíticos. Para isso a substituição de silício por alumínio na parede do mesoporo pode elevar eficazmente a estabilidade hidrotérmica do material do tipo MCM-41 (LIU; CHEN; ZHANG, 2015).

Os aluminossilicatos têm sido utilizados com sucesso na síntese de MCM-41, e o caulim é uma fonte de fácil acesso e de baixo custo que pode ser utilizada para a síntese de materiais mesoporosos como o do tipo Al-MCM-41. Um fato que tem sido bastante relatado é o crescente interesse da substituição de silício por alumínio na produção de Al-MCM-14. Esse material sintetizado a partir do caulim apresenta diâmetros de poro uniformes e espessuras de parede, e uma área superficial elevada. (KANG; WANG; XIANG, 2005). A incorporação do alumínio no interior da estrutura de sílica é feita a fim de aumentar a acidez, a capacidade de troca iônica, e a atividade catalítica específica no sistema de mesoporos das peneiras moleculares de sílica. Um fator adicional a ser destacado pela presença do alumínio nos materiais da família M41S é o fato do íon de alumínio tetracoordenado possibilitar a criação de sítios que se comportam como ácido de Brønsted. Isso pela decomposição térmica do material utilizado como fonte primária e o surgimento de íons prótons ácidos nas pontes Al-O(H)-Si. Acidez de Brønsted, no entanto, é uma condição essencial para diversas reações catalíticas de hidrocarbonetos. Há muitos relatos de síntese e caracterização de Al-MCM-41 com diferentes valores de razões entre o Si/Al e com diferentes fontes de alumina ou sílica, preparados pela adição de fontes de alumínio antes da calcinação (EIMER *et al.*, 2002).

1.3.1 MCM-50

A estrutura de rede da MCM-50 se assemelha à estrutura da fase cristal líquido lamelar (Figura 4a). Em geral, as camadas de silicato não apresentam um bom

grau de ordenação na sua mesoestrutura, e isso pode facilmente ser evidenciado pela não observação de picos a altos ângulos de difração no difratograma de raios-X da MCM-50 (TORRES; BUSTOS-JAIMES; LE BORGNE, 2003). A estrutura lamelar MCM-50 carece de estabilidade térmica e, a menos que seja feito tratamento com TEOS, a mesma colapsa após a remoção do surfactante (GIBSON, 2014).

1.3.2 MCM-48

O material mesoporoso do tipo MCM-48 tem uma estrutura tridimensional de canal de dupla hélice com simetria cúbica ordenada, um sistema de poros cilíndrico e sistema de canais intergemados que não se interseccionam (Figura 4b). É utilizado como catalisador ou adsorvente devido à sua arquitetura de poros tridimensional. Devido à estrutura e à forma dos poros, a MCM-48 tem atraído considerável interesse em processos de adsorção de gases e vapores. A MCM-48 é um material com morfologia definida, sendo portanto, promissor adsorvente seletivo em técnicas de separação, por exemplo, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia de fluido supercrítico (SFC) (EIMER *et al.*, 2002). Contudo, devido à sua baixa estabilidade hidrotérmica e baixa acidez, a aplicação catalítica de sílica pura MCM-48 é limitada. A fim de ultrapassar estes inconvenientes, numerosos esforços têm sido dedicados para melhorar a estabilidade hidrotérmica pela adição de sais, o controle do valor do pH no sistema tamponado e reestruturação hidrotérmica pós-síntese (JIANG, 2012).

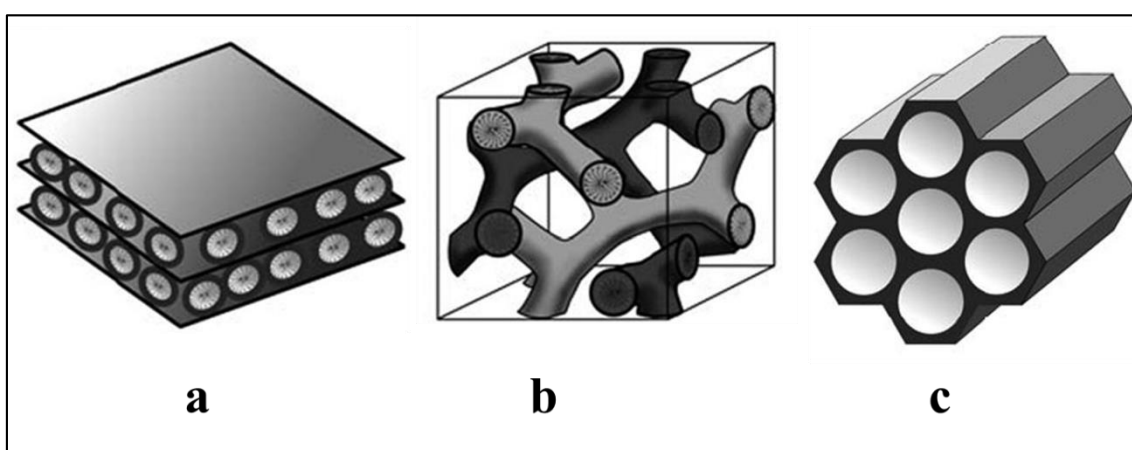
1.3.3 MCM-41

O principal material da família M41S é o MCM-41 tendo em vista duas características marcantes: elevada organização estrutural dos poros e espessura de parede porosa que pode variar de 2 a 10 nm, essas qualidades conferem ao material melhor estabilidade hidrotérmica. A ilustração para o material mesoporoso MCM-41 encontra-se na Figura 4c.

A MCM-41 exhibe arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais os quais permitem o acesso de moléculas volumosas tais como polietilenoglicol, celulose, triacilglicerídeos, ácidos graxos. A MCM-41 apresenta vasta aplicação catalítica em um

número ainda maior de substratos do que as zeólitas comuns. É comumente obtida por síntese hidrotérmica utilizando hidróxido de sódio, ou hidróxido de amônio e, por exemplo, brometo de hexadeciltrimetilamônio como agente direcionador de estrutura, além de TEOS como fonte de sílica. Entretanto, o emprego de TEOS na síntese hidrotérmica de MCM-41 acarreta a inconveniência do efeito tóxico, além do elevado custo, incentivando portanto a busca por novas fontes de silicatos inorgânicos que contenham elevados teores de sílica aliados a baixos custos (LACERDA *et al.*, 2013).

Figura 4 – Figura representativa de: (a) MCM-50 estrutura lamelar, (b) MCM-48 estrutura cúbica com canal de dupla hélice e (c) MCM-41 estrutura hexagonal



Fonte: GIBSON, 2014. Figura adaptada pela autora.

A Figura 4 apresenta ilustrações da família M41S, sendo (a) a representação lamelar instável do MCM-50, (b) a estrutura tridimensional de canal de dupla hélice com simetria cúbica ordenada da MCM-48 e (c) a ilustração da estrutura hexagonal regular da MCM-41.

1.3.4 Al-MCM-41

Os materiais mesoporosos ordenados obtidos por meio de soluções com as moléculas de agente tensioativo catiônico despertou o interesse mundial devido à grande aplicação em processos de separação heterogênea e catálise. Porém, a utilização desses materiais apresentava algumas restrições principalmente devido à sua baixa estabilidade térmica em meio aquoso, e também devido às espessuras da parede do poro

que apresentava valores de 1-1,5 nm, isso até surgir a família dos materiais mesoporosos M41S (IMPÉROR-CLERC; DAVIDSON; DAVIDSON, 2000).

O membro mais extensivamente estudado da família M41S é o MCM-41, e tem há muito despertado interesse como adsorvente, suporte para catalisadores e modelo de materiais nanoestruturados, devido à sua estrutura regular, elevada área superficial, e tamanho de poro uniforme. Apesar de tais características, a MCM-41 pura por si só tem aplicação limitada. Entretanto, este problema pode ser contornado com a inserção de heteroátomo na estrutura da MCM-41 através da substituição isomórfica do silício por elementos metálicos. O material mesoporoso Al-MCM-41 é uma das variações do material MCM-41. Relata-se que a incorporação de alumínio tetracoordenado na estrutura da MCM-41 pode conduzir à formação de sítios de ácidos de Brønsted, além de apresentar boa afinidade para remoção de vários poluentes como, por exemplo, fenol, o-clorofenol, clorofenóis, e íons metálicos bivalentes, corantes, além de compostos orgânicos voláteis (ZHOUA *et al.*, 2015; SHARIFI, 2010).

Dentre as muitas aplicações para o material mesoporoso Al-MCM-41, é sugerido aqui a sua utilização como adsorvente de corantes, mais especificamente o azul de metileno, visto que a contaminação por corantes nos efluentes é considerada um sério problema ambiental. Os efeitos da contaminação de rios e lagos por corantes provoca poluição visual, sérios danos à fauna e à flora, isso porque a absorção e reflexão da luz solar na água interferem no crescimento de bactérias causando insuficiência na degradação biológica de impurezas (SILVA; OLIVEIRA, 2012).

1.4 Métodos de síntese

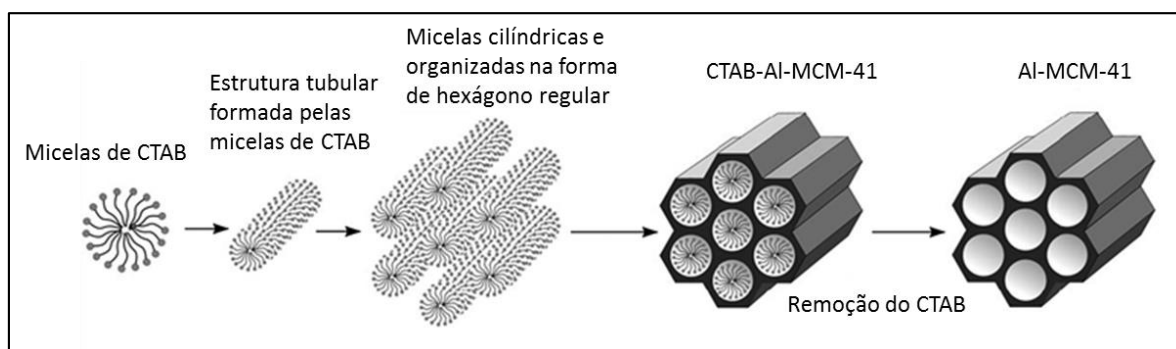
No processo de formação da MCM-41 o agente direcionador de estrutura, um surfactante, desempenha um papel crucial. Nos anos 1990 foram propostos mecanismos para explicar a formação do material MCM-41, com destaque para os métodos propostos por Beck e colaboradores e por Firouzi e colaboradores, porém o mecanismo mais aceito hoje é o proposto por Beck.

De acordo com Beck *et al.* (1992) o surfactante forma micelas cilíndricas que se organizam de forma hexagonal regular, para só depois os ânions de silicato depositarem-se sobre os cilindros. A deposição contínua dos silicatos sobre o surfactante promove a formação de cadeias poliméricas que dão origem às paredes

inorgânicas de MCM-41, o mecanismo mencionado é apresentado na Figura 5. Beck e colaboradores idealizaram esse mecanismo porque o surfactante puro dissolvido em água apresenta estrutura de cristal líquido (mesofase) e direciona a formação da estrutura final do MCM-41. Este é o chamado mecanismo de direcionamento por cristal líquido, ou LCT (*Liquid Crystal Templating*).

Na Figura 5 é mostrado o esquema do mecanismo de síntese do Al-MCM-41 utilizando como surfactante o CTAB. O mecanismo aqui apresentado segue o modelo proposto por Beck *et al.* (1992).

Figura 5 – Figura esquemática do mecanismo de estruturação do CTAB e síntese do Al-MCM-41



Fonte: GIBSON, 2014. Figura adaptada pela autora.

A síntese da Al-MCM-41 tem início a partir da estruturação do CTAB na forma de micelas. Essas se organizam originando os cilindros regulares hexagonais. Após a formação dos cilindros tem-se a deposição da fonte de sílica e alumina formando as cadeias poliméricas do CTAB-Al-MCM-41. O processo de síntese é finalizado com a remoção do surfactante por calcinação obtendo-se o material mesoporoso Al-MCM-41.

1.5 Corantes

A produção mundial estimada de tintas sintéticas é de cerca de 800.000 toneladas por ano. Dentre os aproximados 10.000 tipos de corantes que são produzidos em escala industrial, cerca de 2.000 encontram-se disponíveis para a indústria têxtil. Acredita-se que mundialmente 15% desse total são despejados através dos efluentes industriais. No Brasil a porcentagem é um pouco maior, cerca de 20% dos corantes consumidos pela indústria têxtil são descartados como efluentes. A principal fonte dessa

perda corresponde à fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento (DALLAGO; SMANIOTTO, 2005; HOUAS *et al.*, 2001).

Existe uma ampla variedade de tintas comercialmente disponíveis, e seus componentes apresentam elevada estabilidade à luz, temperatura, detergentes e ataques microbianos. Os corantes do tipo “azo” são produzidos a partir de aminas aromáticas e aparecem como os corantes mais importantes e mais amplamente utilizados nas indústrias têxteis, de couro, de produção de papel, farmacêutica e de alimentos. Esses corantes são notáveis por apresentarem resistência à degradação microbiana aeróbica e por gerarem aminas aromáticas carcinogênicas quando decompostos por biodegradação anaeróbica (TORRES; BUSTOS-JAIMES; LE BORGNE, 2003).

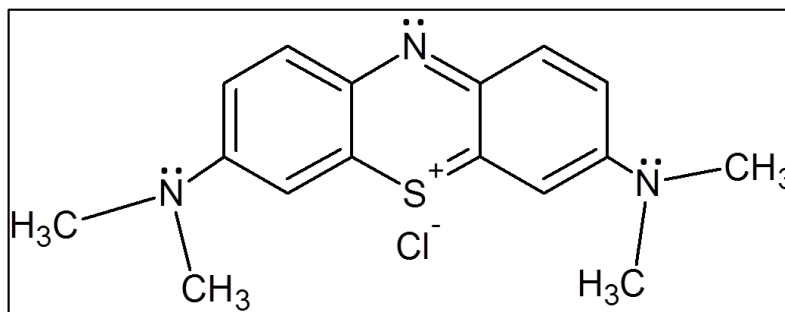
Corantes do tipo azo são usados para os mais diversos processos de tingimento e são componentes potencialmente problemáticos de efluentes industriais, especialmente da indústria têxtil. Esses compostos não apenas formam produtos tóxicos, mas as cores fortes por eles produzidos causam turbidez e conseqüentemente perturbam os ambientes aquáticos (JAMAL *et al.*, 2011). Os compostos do tipo azo, solúveis em meio aquoso, constituem o maior grupo de corantes sintéticos e são os mais lançados no meio ambiente. Corantes desse tipo causam grandes problemas ambientais devido às suas resistências à degradação microbiana, e tendem a sofrer pouca alteração quando submetidos a sistemas convencionais de tratamento (ERTUGRUL; BAKIR; DONMEZ, 2008). Eles são praticamente inalterados quando submetidos à degradação microbiana aeróbica e geram aminas aromáticas carcinogênicas quando decompostos por biodegradação anaeróbica (TORRES; BUSTOS-JAIMES; LE BORGNE, 2003).

Um importante corante dessa classe é o azul de metileno (Figura 6), um corante básico que pertence à classe das fenotiazinas, é orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool, uma substância comumente utilizada para o tingimento de algodão, madeira e seda (OLIVEIRA, 2014). Esse pode ser bastante perigoso visto que, quando em contato com os olhos, pode causar queimaduras e levar à cegueira. Se inalado, pode resultar em períodos curtos de interrupção da respiração, podendo ainda causar náuseas, vômito, sudorese profunda e confusão mental (RAFATULLAH *et al.*, 2010). Deste modo, o azul de metileno se apresenta como um composto que pode ser utilizado como modelo para se avaliar a eficiência de métodos e/ou materiais na sua remoção (VADIVELAN *et al.*, 2005).

Diversos métodos químicos, físicos e biológicos têm sido estudados para a remoção de corantes em efluentes industriais, sendo alguns inclusive patenteados

(MAO-SUNG *et al.*, 2009). Dentre as técnicas de remoção de corantes pode-se citar a ozonólise, fotocátalise heterogênea, coagulação/floculação, processos oxidativos avançados, troca iônica e ultracentrifugação (MA *et al.*, 2015).

Figura 6 – Fórmula estrutural do azul de metileno



Fonte: Elaborada pela autora usando o programa ChemSketch.

No entanto, alguns dos processos de remoção de corantes citados são considerados destrutivos e apresentam alguns inconvenientes, por exemplo, na ozonólise o ozônio que, dependendo da composição química do efluente, pode conduzir à formação de intermediários com maior grau de toxicidade. A fotocátalise heterogênea apresenta como principais limitações, as fontes artificiais de radiação, a dificuldade de sua penetração no meio reacional e a remoção dos fotocatalisadores empregados (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002).

1.6 Adsorção

Dentre outros processos visando a eliminação de corantes dos efluentes com maior aplicação industrial pode-se citar a adsorção, visto que ela está associada a baixos custos e elevadas taxas de remoção. Além disso, em muitos casos, por não se tratar de um método destrutivo, possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química (AL-DEGS *et al.*, 2000).

Por adsorção entende-se o processo de transferência de massa, na qual é estudada a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação de seus componentes (NASCIMENTO, 2014).

Os adsorventes mais eficientes são em geral sólidos porosos. Isso ocorre porque o adsorbato, a espécie que se deseja separar de um determinado meio, costuma

fazer parte de uma fase fluida que, por sua vez, ao entrar em contato com o adsorvente há a transferência de massa entre as fases e o adsorbato se concentra na superfície do adsorvente. Portanto, o aumento da área superficial tende a favorecer a eficiência do processo de adsorção (NIEDERSBERG, 2012).

Há uma enorme quantidade de trabalhos que relatam uma vasta gama de materiais que têm demonstrado elevada eficiência em processos de adsorção de corantes como o azul de metileno. Como exemplo, podemos citar a casca de arroz (VADIVELAN; KUMAR, 2005), o carvão ativado (KANNAN; SUNDARAM, 2001), argilas (BERGMANN; OKONSKI, 1963; GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002), zeólitas (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010), entre outros.

Um material que apresenta alta capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, sua utilização torna-se onerosa. Além disso, em função de sua superfície ser quimicamente positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é limitada (DALLAGO; SMANIOTTO, 2005).

Neste trabalho é indicado como adsorvente para o corante azul de metileno o material mesoporoso Al-MCM-41. Esse tem sido utilizado como adsorvente na remoção de corantes (JUANG; WANG; LEE, 2006), assim como outros materiais da família M41S.

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 são adsorventes propícios para a remoção de moléculas grandes, isso porque eles apresentam área superficial elevada e poros com diâmetros dentro de uma faixa nanométrica (LEE *et al.*, 2007). Um dos obstáculos para o uso da MCM-41 como adsorvente de corantes em escala industrial é sua estabilidade estrutural (JUANG; WANG; LEE, 2006). Nesse sentido, a MCM-41 contendo alumínio, isto é a Al-MCM-41, apresenta propriedades diferenciadas e destaca-se por apresentar elevada estabilidade térmica além da presença de sítios com comportamento de ácido de Brønsted, podendo adsorver corantes como o azul de metileno (EFTEKHARI; HABIBI-YANGJEH; SOHRABNEZHAD, 2010).

Outra questão a ser abordada diz respeito à fonte de silício. Tendo em vista os elevados custos do TEOS e do TMOS, usualmente usados como fontes de silício, torna-se necessário avaliar a possibilidade de utilização de materiais alternativos, como as argilas, na síntese de estruturas hierárquicas, devido às suas múltiplas propriedades, e em adição a sua comprovada adequação como fonte de silício e alumínio na obtenção de um grande número de estruturas zeolíticas além, é claro, do seu fácil acesso e baixo

custo (ALKAN *et al.*, 2005. LUCAS *et al.*, 1992). Em trabalho recente de Liu e Pinnavaia (2004), o metacaulim aparece como precursor promissor para produção, em escala industrial, de aluminossilicatos de alta qualidade com micro e mesoporosidade, o que reforça a necessidade do estudo do uso de argilas como matéria-prima na síntese de materiais hierarquicamente estruturados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Sintetizar aluminossilicato mesoporoso usando matéria prima de baixo custo, caracterizar o material sintetizado através de várias técnicas, assim como os materiais envolvidos na síntese, desde a matéria prima até o produto final, além de testar a capacidade de adsorção para o corante azul de metileno.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar aluminossilicato mesoporoso fazendo uso do caulim como fonte principal de silício e alumínio;
- Caracterizar os materiais sintetizados, por meio de técnicas como difração de raios-X de alto e baixo ângulos, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si e de ^{27}Al , microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e fluorescência de raios-X.
- Avaliar o potencial adsorptivo do material sintetizado na remoção do corante catiônico azul de metileno.
- Otimizar os parâmetros de adsorção em batelada.
- Determinar o modelo de adsorção.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Síntese

3.1.1 Reagentes e padrões usados

Na Tabela 1 estão listadas os reagentes que foram utilizados na síntese do material mesoporoso Al-MCM-41, bem como o corante azul de metileno que foi utilizado nos testes de adsorção.

Tabela 1: Reagentes utilizados no processo de síntese da Al-MCM-41 e o corante utilizado nos testes de adsorção

Reagentes	Fórmula Química	Grau de pureza	Fornecedor
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	PA (96%)	Panreac
Azul de metileno	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl	PA	Dinâmica
Caulim	Al ₄ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₄ (célula unitária)		CAULISA S.A. (Campina Grande-PB)
CTAB	C ₁₉ H ₄₂ BrN	PA (99%)	VETEC
Hidróxido de sódio	NaOH	PA (97%)	Cinética

Fonte: Elaborada pela autora.

3.1.2 Ativação do caulim

A síntese de materiais porosos a partir do caulim tem se mostrado complexa, tendo em vista a elevada estabilidade química da argila. Dessa forma, é necessário promover modificações na argila de modo a aumentar sua reatividade e, assim, torná-la adequada para ser utilizada como matéria-prima na síntese de aluminossilicatos porosos (ZHOU *et al.*, 2014; JOHNSON; ARSHAD, 2014). Essas transformações são descritas a seguir.

O caulim utilizado neste trabalho foi fornecido pela CAULISA S.A. (Campina Grande-PB). Esse foi termicamente ativado por meio de calcinação a 600 °C, durante 4 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O material obtido foi então denominado metacaulim.

Em seguida, o metacaulim foi submetido ao processo de desaluminização realizado por meio de tratamento ácido. 10 g do metacaulim foram transferidos para um

balão de fundo redondo (500 mL) ao qual foram adicionados 100 mL de H_2SO_4 2,5 mol L^{-1} . O balão foi conectado ao sistema de refluxo e a mistura reacional submetida a agitação magnética sob aquecimento de 90 °C durante 2 h. Após o tratamento ácido a mistura foi centrifugada, o sobrenadante descartado, e o material foi lavado uma vez com solução aquosa de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , isso para eliminação de possível excesso de alumínio removido do metacaulim. Logo em seguida, foi feita lavagem com água deionizada (três vezes) e centrifugado a 3.000 rpm por 5 min. O material foi seco a 110 °C durante 12 h. A porcentagem de desaluminização foi de 92,03% e o material final desse processo foi denominado de metacaulim desaluminizado.

3.1.3 Síntese da Al-MCM-41

O procedimento de síntese do material mesoporoso Al-MCM-41 foi baseado no trabalho de Okada *et al.* (2008), com modificações nas proporções dos reagentes. Inicialmente, foi realizada a mistura de 1,00 g do metacaulim desaluminizado com 0,4756 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em 40 mL de solução aquosa de NaOH 0,1 mol L^{-1} . A mistura reacional foi submetida a agitação magnética durante 24 h, seguida de repouso de 24 h e de agitação por 30 min. Em seguida, foi transferida para um reator de teflon revestido com autoclave de aço inox (Figura 7).

Figura 7 – Reator de teflon e autoclave de aço inox utilizado nas sínteses



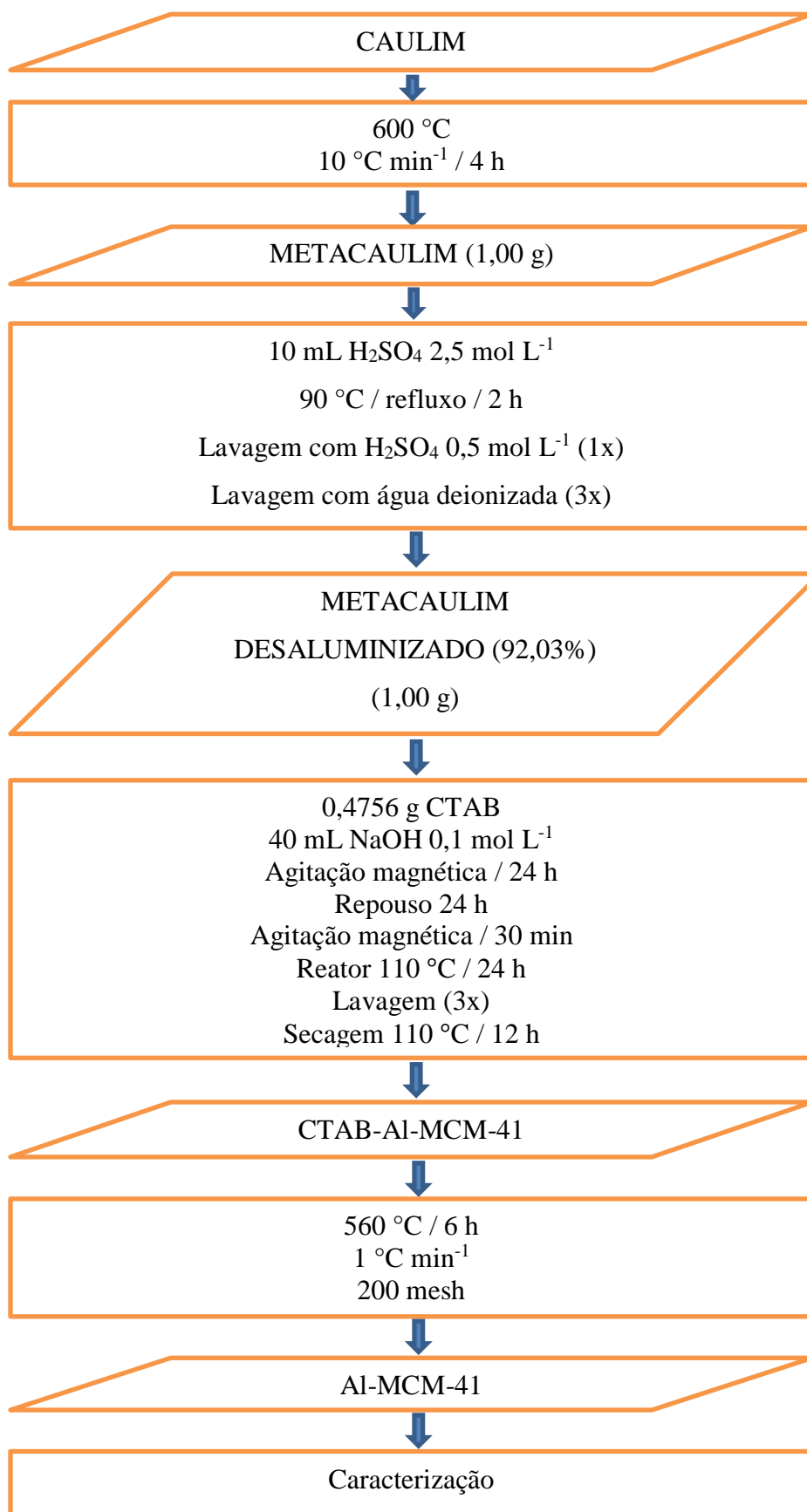
Fonte: Elaborada pela autora.

A mistura reacional dentro do reator de teflon revestido pela autoclave foi submetida a aquecimento de 110 °C durante 24 h, isso para promover a cristalização do aluminossilicato sobre o surfactante. Após resfriamento a temperatura ambiente, o material foi lavado três vezes com água deionizada e centrifugado a 3.000 rpm por 5 min. O material resultante (CTAB-Al-MCM-41) foi seco a 110 °C por 12 h.

Por fim, realizou-se a eliminação do CTAB da estrutura do material mesoporoso por meio de calcinação a 560 °C por 6 h, usando taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹. O material obtido (Al-MCM-41) teve a granulometria padronizada em 200 mesh.

Na Figura 8 é apresentado um esquema que sumariza os processos de tratamento térmico do caulim, a desaluminização do metacaulim, e a síntese do material Al-MCM-41.

Figura 8 – Representação esquemática do procedimento de síntese do Al-MCM-41



Fonte: Elaborada pela autora.

3.1.4 Proporções reacionais

Usualmente, a mistura reacional é expressa em termos de razões molares. Para isso, usou-se a técnica fluorescência de raios-X (seção 3.2.2) a fim de se determinar a porcentagem das principais substâncias que compõem o metacaulim desaluminizado, isso com o objetivo de se calcular a razão molar.

Tabela 2 – Porcentagens, em massa, das principais substâncias constituintes do metacaulim desaluminizado obtidos por meio de fluorescência de raios-X.

SiO₂	Al₂O₃	K₂O	CaO	Fe₂O₃	Outros
95,166	2,516	1,360	0,281	0,332	0,345

Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com Okada *et al.* (2008), a razão molar utilizada no processo de síntese da Al-MCM-41 entre metacaulim desaluminizado, CTAB, NaOH e H₂O foi de 1;0:0,1:0,3:150. Porém, neste trabalho a proporção molar utilizada entre metacaulim desaluminizado, CTAB, NaOH e H₂O é 1;0:0,08:0,25:138.

Para melhor entendimento, as proporções de massa aplicadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Proporções em massa dos reagentes para 1 g de metacaulim desaluminizado

REAGENTES	MASSA
Metacaulim desaluminizado	1,000 g
CTAB	0,4714 g
NaOH	0,1617 g
H ₂ O	40,1681 g

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2 Caracterização

3.2.1 Difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X em alto ângulo foram realizadas em difratômetro para amostras policristalinas Panalytical modelo X-Pert PRO do Laboratório de Raios-X da UFC, com spinner e geometria Bragg-Brentano, operando em modo contínuo com radiação de Cu K α a 40 kV e 45 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo 2θ de 05 a 50° e tempo de contagem de 67 s. A identificação de fases cristalinas na amostra de caulim foi feito utilizando o *software X-Pert HighScore (Panalytical)*.

As medidas de difração de raios-X em baixo ângulo foram realizadas em difratômetro Shimadzu XDR 7000 do Instituto de Química da UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas), numa faixa de 1,5-10 ° 2θ com passo de 0,02° e 6 s usando geometria Bragg-Brentano. O difratograma de pó foi obtido em modo contínuo com velocidade de varredura de 2° min⁻¹ (2θ), usando radiação Cu k α ($\lambda = 0,15406$ nm) com o tubo operando a 40 kV e 30 mA.

3.2.2 Fluorescência de raios-X

Fluorescência de raios-X é uma técnica em que se pode identificar e medir os raios-X característicos, identificando o elemento químico que o origina e determinando sua concentração. Dessa forma, a técnica consiste em “provocar” transições eletrônicas para que ocorra a emissão de raios-X característicos; separar os raios-X característicos, ou por seu comprimento de onda ou por sua energia, para então, identificar os elementos constituintes do material através da medida de suas energias, ED-RF (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*). As medidas de fluorescência de raios-X foram realizadas em Fluorescência de raios-X ZSXMini II – Rigaku do Laboratório de Raios-X da UFC.

3.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes nos materiais

precursores na síntese do material mesoporoso Al-MCM-41, bem como subsidiar a elucidação das modificações estruturais ao longo da síntese deste material. Foram preparadas pastilhas das amostras de caulim, metacaulim, metacaulim desaluminizado, CTAB-Al-MCM-41 e Al-MCM-41 dispersas em KBr (3% em massa), sendo em seguida analisadas em equipamento Perkin-elmer, modelo FT-IR SPECTRUM, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC.

3.2.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si e de ^{27}Al

Medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si e ^{27}Al no estado sólido foram realizadas em espectrômetro Bruker 300 MHz, modelo Avance II do Instituto de Química da UNICAMP. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente com repetição de pulsos a cada 60 s pelo método HPDEC (alto poder de separação de prótons) para núcleos do silício e tempo de contato de 4 ms, e frequência de 60 MHz para o núcleo de silício com 1.130 varreduras no total.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na Central Analítica da UFC utilizando equipamento FEG, modelo Quanta 450. As amostras foram preparadas em fita de carbono de dupla face sobre suportes de alumínio, sendo metalizadas com ouro em atmosfera de argônio sob baixa pressão, em equipamento Quorum, modelo Q15DT ES.

3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão

Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas usando alguns miligramas da amostra Al-MCM-41, na forma de pó, dispersa em acetona e tratadas em banho ultrassônico por 15 min. Duas gotas desta dispersão foram adicionadas ao suporte de cobre (300 mesh) contendo fita de carbono do tipo Lacey. A amostra foi analisada em equipamento Philips, modelo CM-20 do Instituto de Química da UNICAMP, operado a 200 kV.

3.2.7 Adsorção/desorção de N_2

As isotermas de adsorção/desorção de nitrogênio foram obtidas a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ em uma faixa de pressão relativa de 0,01 a 0,995, em equipamento de análise volumétrica de adsorção Micromeritics, modelo ASAP 2010 do Departamento de Física da UFC. A amostra de Al-MCM-41 foi degasada a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h antes das medidas. A área específica foi calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), considerando a porção linear do gráfico BET ($p/p_0 = 0,05-0,25$). O gráfico de distribuição de poros foi determinado por meio do método Barret-Joyner-Halenda (BJH) usando as isotermas de adsorção e desorção.

3.2.8 Análise termogravimétrica

Medidas termogravimétricas (TG) foram realizadas em equipamento TAINstruments, modelo Qseries-50 do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC. Foi usado razão de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético, em uma faixa de temperatura de 30 a $650\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.9 O ponto de carga zero – PZC

As suspensões para análise do pHPZC foram preparadas ajustando a diferentes valores de massas de adsorventes na faixa de 5-100 g do adsorvente para 1 L da solução de KNO_3 0,03 M. As soluções utilizadas apresentaram concentrações de $8,083\text{ g L}^{-1}$ e $16,06\text{ g L}^{-1}$.

As suspensões foram agitadas a 250 rpm durante 24 h e, em seguida, foram filtradas. Antes do início da titulação, um pequeno volume (aproximadamente $50\text{ }\mu\text{L}$) de solução 1,0 M de KOH foi adicionado às suspensões, isso para desprotonar a superfície do adsorvente. A titulação foi realizada sob agitação contínua e acréscimo de $50\text{ }\mu\text{L}$ de HNO_3 0,1 M às suspensões do adsorvente. Após cada adição de alíquota o valor do pH foi registrado. O mesmo procedimento foi aplicado para a solução do branco (KNO_3 0,03 M). Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente.

3.2.10 Adsorção em batelada

Testes de adsorção de azul de metileno foram realizados para se avaliar a capacidade de adsorção do material Al-MCM-41. Todas as medidas foram realizadas em triplicata utilizando-se erlenmeyers de 125 mL. As concentrações das soluções, antes e após o tratamento com o Al-MCM-41, foram determinadas por meio de espectrofotometria na região UV-VIS. As leituras de absorbância foram realizadas em 664 nm.

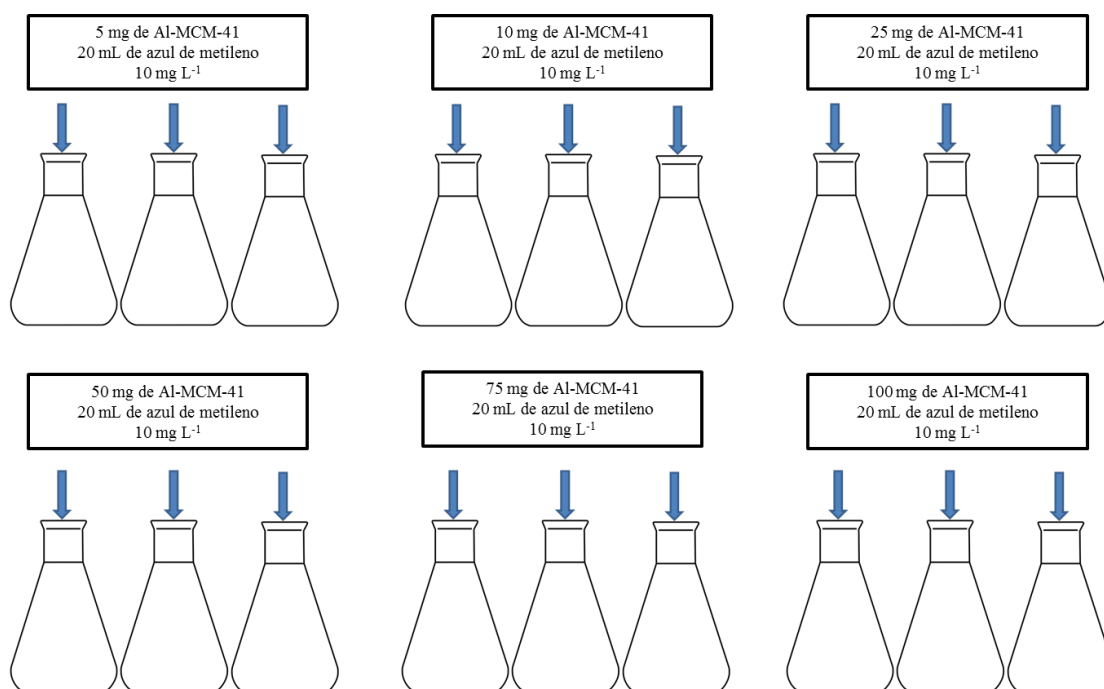
A Espectrofotometria na região UV-VIS do espectro eletromagnético é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função de robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas. Os procedimentos envolvem medidas diretas de espécies que absorvem radiação, e constitui-se uma importante ferramenta para determinação de parâmetros físico-químicos, tais como constantes de equilíbrio e de velocidade de reações. (ROCHA; TEIXEIRA, 2004).

As análises das soluções de azul de metileno em equilíbrio foram realizadas usando o equipamento UV-Spectrophotometer 1800 da SHIMADZU e o programa UVProbe-Spectrum 2.43 do Departamento de Química Analítica da UFC. A curva de calibração foi feita utilizando soluções padrão de azul de metileno nas concentrações 1 mg L^{-1} , 2 mg L^{-1} , 4 mg L^{-1} , 8 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1} .

3.2.11 Efeito da massa do adsorvente

Para determinar a massa mais adequada do material Al-MCM-41 para adsorção do azul de metileno, foi preparada uma solução aquosa de azul de metileno com concentração de 10 mg L^{-1} . Os testes de adsorção foram realizados em triplicata, acrescentando a erlenmeyers de 125 mL as seguintes massas do adsorvente 5 mg, 10 mg, 25 mg, 50 mg, 75 mg, e 100 mg. Em seguida, 20 mL da solução de azul de metileno 10 mg L^{-1} foi adicionado a cada erlenmeyer, os quais foram submetidos a agitação orbital de 250 rpm por 6 h, à temperatura ambiente ($\pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$), conforme apresentado na Figura 9. As soluções foram centrifugadas sob rotação de 1200 rpm durante 1 min e as concentrações residuais (C_e) determinadas por espectrofotometria.

Figura 9 – Representação esquemática dos testes para se avaliar a influência da massa do adsorvente

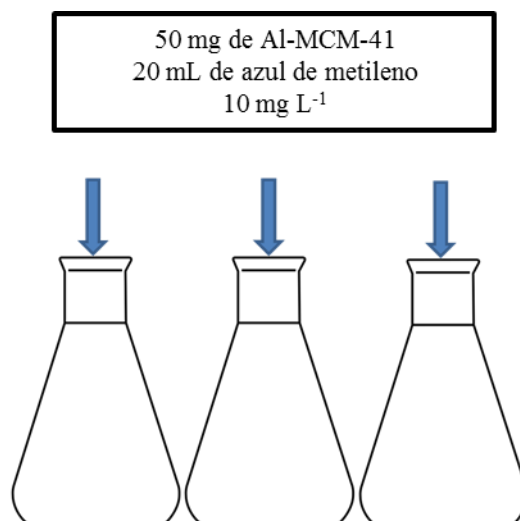


Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.12 Estudo de cinética de adsorção do azul de metileno

O estudo cinético foi conduzido utilizando erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mg do adsorvente (Al-MCM-41), em contato com 20 mL de solução de azul de metileno 10 mg L⁻¹ sob agitação de 250 rpm à temperatura ambiente. Os tempos de batelada variaram de 1-360 min. Após a retirada das alíquotas, estas foram centrifugadas a 1.200 rpm durante 1 min e a concentração residual medidas por espectrofotometria. A Figura 10 mostra a representação de como foi realizada a batelada do teste de cinética.

Figura 10 – Representação esquemática dos testes de cinética



Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.13 Isoterma de adsorção

A influência da concentração do azul de metileno foi avaliada por meio dos testes de adsorção realizados em triplicatas, fazendo uso de 50 mg do adsorvente em erlenmeyers de 125 mL aos quais foram adicionados 20 mL de solução de azul de metileno. As concentrações das soluções de azul de metileno para cada triplicata apresentavam os seguintes valores: 150 mg L⁻¹, 200 mg L⁻¹, 300 mg L⁻¹, 400 mg L⁻¹, 500 mg L⁻¹, 750 mg L⁻¹, 1000 mg L⁻¹, 1250 mg L⁻¹, 1500 mg L⁻¹, 1750 mg L⁻¹ e 2000 mg L⁻¹. Estas foram mantidas sob agitação de 250 rpm durante 30 min, sob temperatura ambiente. As soluções foram centrifugadas a 1.200 rpm por 1 min e as concentrações residuais medidas por espectrofotometria em 664 nm. As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida q_e (mg.g⁻¹) em função de concentração do soluto na fase líquida C_e (mg L⁻¹) foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir.

A capacidade de adsorção do adsorvente foi determinada com base na diferença de concentração do azul de metileno usando a equação (1).

$$q_e = \frac{v(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

Onde:

q_e = Capacidade de adsorção (mg g^{-1})

V = Volume da solução (L)

C_o = concentração inicial da solução (mg L^{-1})

C_e = concentração em equilíbrio da solução (mg L^{-1})

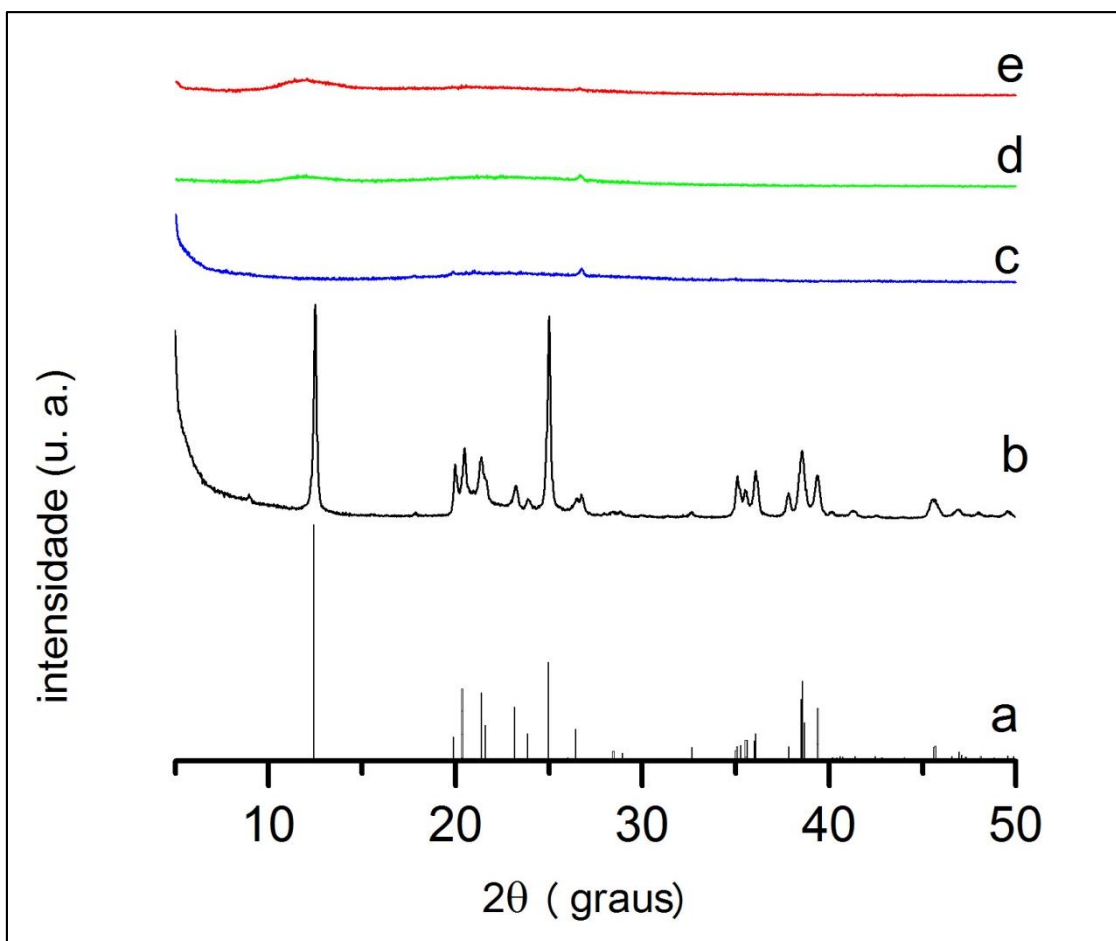
m = massa do adsorvente (g)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 A Difração de raios-X

Na Figura 11 são mostrados os difratogramas de raios-X em alto ângulo, na faixa de 5 a 50 °2θ, do caulim, suas formas modificadas pelos processos de calcinação e tratamento ácido, e a amostra de Al-MCM-41.

Figura 11– Difratogramas de raios-X das amostras de: a) padrão de caulinita b) caulim c) metacaulim, d) metacaulim desaluminizado e e) Al-MCM-41



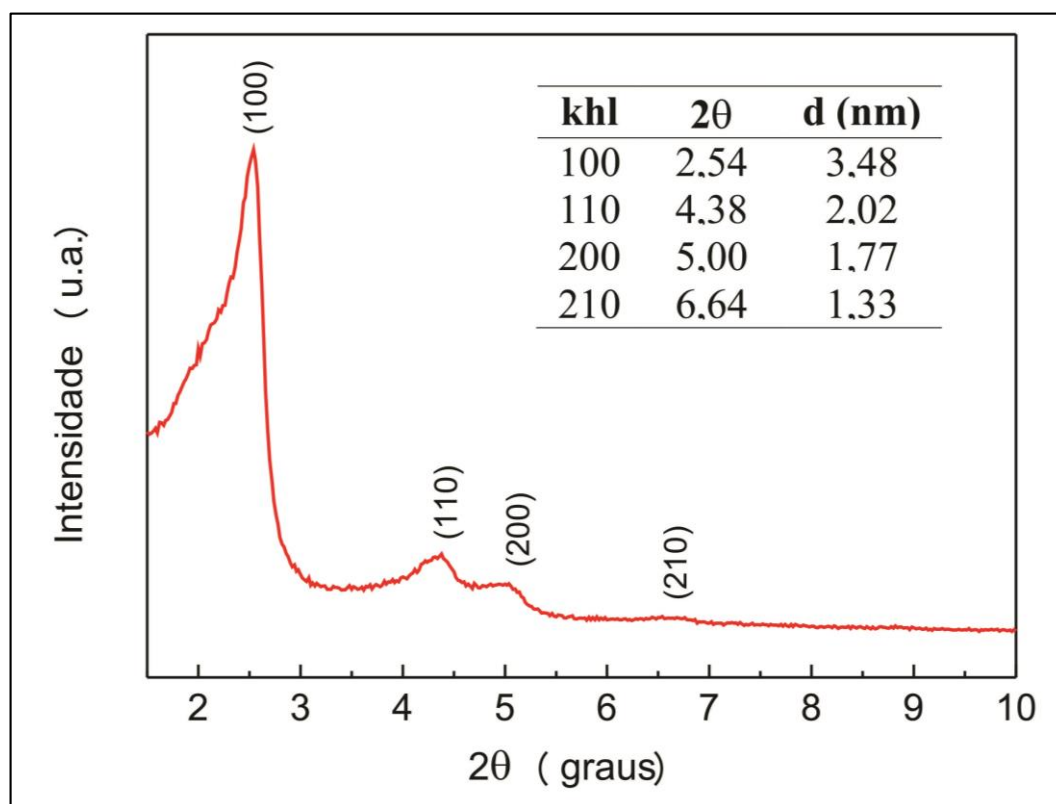
Fonte: Elaborada pela autora.

No difratograma do caulim (Figura 11b) são observados os picos de difração da argila, mais especificamente do argilomineral caulinita, fase cristalina que se apresenta como constituinte principal da argila. Nos demais difratogramas, observa-se claramente a inexistência da maioria dos picos de difração que são registrados no caulim, porém, ainda pode ser notado um pequeno sinal por volta de

$26^\circ 2\theta$ evidenciando vestígios do quartzo nas amostras (c), (d) e (e) da Figura 11. Porém, no geral observa-se a inexistência de estrutura cristalina nas amostras de metacaulim (Figura 11c), metacaulim desaluminizado (Figura 11d) e Al-MCM-41 (Figura 11e). Isso indica a perda das propriedades cristalinas do caulim com o tratamento térmico realizado a 600°C no período de 4 h. A amostra de Al-MCM-41 também não apresenta picos de difração em altos ângulos, demonstrando ser um material amorfo, como esperado.

O difratograma de raios-X a baixo ângulo da amostra do material mesoporoso, Al-MCM-41 (Figura 12) apresenta quatro picos de difração na região de 1 a $8^\circ 2\theta$, os quais foram indexados como (100), (110), (200) e (210), sendo consistentes com uma simetria estrutural hexagonal, típica da estrutura da MCM-41 mesoporosa (ADJDIR *et al.*, 2009; BECK *et al.*, 1992; YANG *et al.*, 2010).

Figura 12– Difratograma de raios-X da amostra de a) padrão da Al-MCM-41 e b) Al-MCM-41



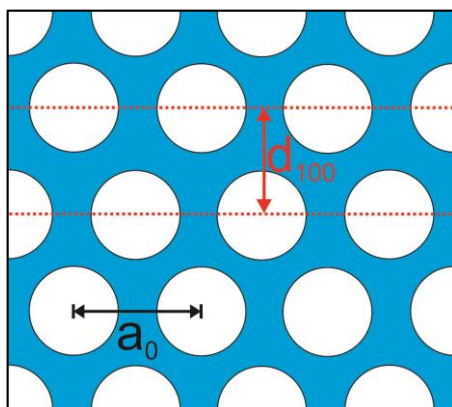
Fonte: Elaborada pela autora.

A distância interplanar na direção [100] é de 3,48 nm e o parâmetro da unidade de célula hexagonal (a_0), o qual é igual ao diâmetro interno de poro mais a

espessura de parede, foi calculado por meio da equação $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ dando um valor de 4,02 nm. Os resultados são consistentes com o que é reportado na literatura para este tipo de material (YANG *et al.*, 2010).

A Figura 13 é uma ilustração na qual pode ser observado como estão organizados os mesoporos em um corte transversal (direção [100]), juntamente com a indicação do parâmetro de célula hexagonal do material mesoporoso Al-MCM-41. Esta disposição de poros, na referida direção, pode também ser constatada por meio das análises de microscopia eletrônica de transmissão, conforme indicado na Figura 22c, cujos resultados são apresentadas mais a diante.

Figura 13 – Ilustração do parâmetro de célula do material mesoporoso Al-MCM-41



Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 Fluorescência de raios-X

Os resultados da fluorescência de raios-X são apresentados na Tabela 4 onde pode ser observado o aumento da razão Si/Al ao longo do processo para a síntese do material Al-MCMM-41.

No caulim tem-se uma porcentagem em massa de 28,802 % de Silício e 17,767 % de Alumínio. A razão Si/Al no caulim é 1,621. No material metacaulim desaluminizado a massa do Silício representa 44,411% da massa total e a massa do alumínio representa 1,332%. Portanto a razão Si/Al após o processo de desaluminização é 33,341. Através dos resultados de fluorescência de raios-X pode ser percebida uma perda aproximada de 92,03% da massa de alumínio no processo de desaluminização.

Tabela 4 – Resultados da fluorescência de raios-X do caulim, metacaulim, metacaulim desaluminizado e Al-MCM-41

Material	SiO₂	Al₂O₃	K₂O	CaO	Fe₂O₃	Outros*
Composição						
Caulim	61,719	33,559	1,852		2,664	0,206
Metacaulim	62,404	31,568	1,934	0,708	1,999	1,387
Metacaulim desaluminizado	95,166	2,516	1,360	0,281	0,332	0,345
Al-MCM-41	95,354	2,558	1,198	0,317	0,332	0,241

* OUTROS: Na₂O, SrO, P₂O₅, Ag₂O, Y₂O₃, Tc.

Fonte: Elaborada pela autora.

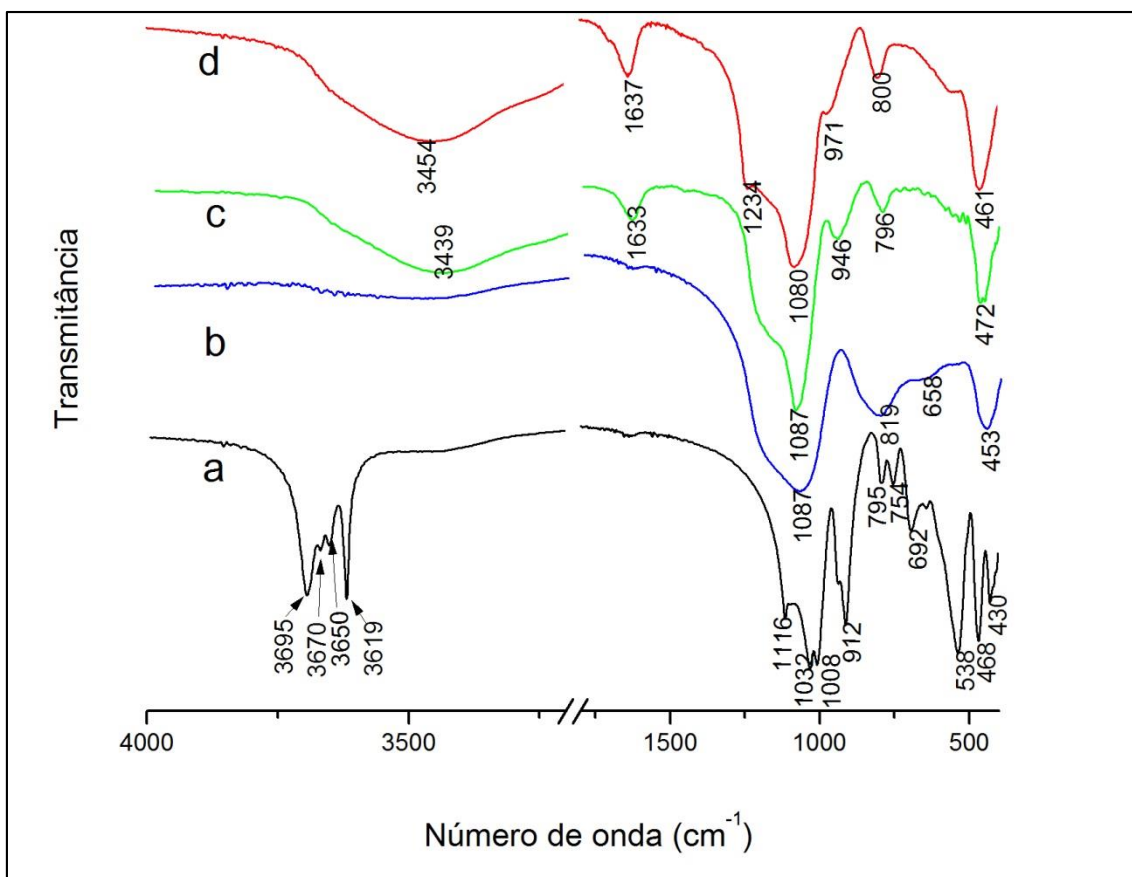
A presença do alumínio concede ao material estabilidade térmica, porém dificulta a sedimentação do material sob o agente direcionador CTAB. Com a perda de apenas parte do alumínio o material mesoporoso Al-MCM-41 é beneficiado com estabilidade térmica pela presença do heteroátomo e a formação de mesoporos a partir do aumento da razão Si/Al proporciona favorável sedimentação do metacaulim desaluminizado sob o CTAB.

4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Na Figura 14 são mostrados os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de caulim, metacaulim, metacaulim desaluminizado e Al-MCM-41.

De acordo com Besoain (1985, p. 1103), bandas características do mineral caulim podem ser observadas em: 3695 cm⁻¹, 3670 cm⁻¹, 3650 cm⁻¹, 3620 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹, 1010 cm⁻¹, 915 cm⁻¹, 700 cm⁻¹, 540 cm⁻¹, 470 cm⁻¹ e 430 cm⁻¹. Na Figura 14a percebe-se a presença de todas as bandas nos valores de 3695 cm⁻¹ a 430 cm⁻¹. As bandas do caulim registradas nessa faixa de comprimento de onda apontam indícios dos grupos que mantem a estrutura cristalina do caulim. A ausência de algumas dessas bandas no metacaulim (Figura 14b) sinaliza a perda da estrutura cristalina na calcinação.

Figura 14 – Espectros vibracionais na região do infravermelho do: a) caulim, b) metacaulim, c) metacaulim desaluminizado, d) Al-MCM-41



Fonte: Elaborada pela autora.

No caulim as bandas em 3695 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} e 3650 cm^{-1} (Figura 14a), referem-se a vibrações dos grupos hidroxilas situados na superfície externa do caulim (Figura 16A), segundo Besoain (1985, p. 1108) essas hidroxilas fazem ligação de hidrogênio ligando as camadas do caulim. A banda em 3619 cm^{-1} corresponde à vibração dos grupos hidroxilas intralamelares ligadas ao alumínio (Al–OH) na superfície interna localizada abaixo das lacunas na camada tetraédrica do silício (Figura 16B) (BESOAIN, 1985). Ainda no espectro do infravermelho do caulim destaca-se também, a banda em 1116 cm^{-1} (Figura 14a) referente à deformação angular das ligações entre o átomo de alumínio com o átomo de oxigênio e do mesmo átomo de oxigênio com o átomo de silício (Al–O–Si), isso também indica a conexão da estrutura octaédrica centrada no alumínio com a estrutura tetraédrica centrada no silício (Figura 16) (BESOAIN, 1985; SAIKIA; PARTHASARATHY, 2010). As bandas em 1032 cm^{-1} e em 1008 cm^{-1} (Figura 14a) correspondem aos estiramentos Si–O da rede Si–O–Si do caulim (BESOAIN, 1985; SAIKIA; PARTHASARATHY, 2010; XIE *et*

al., 2014). No espectro do caulim (Figura 14a) banda em 912 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular das ligações Al–O–H (BESOAIN, 1985; SAIKIA; PARTHASARATHY, 2010; XIE *et al.*, 2014). Ainda no espectro do caulim, a banda em 795 cm^{-1} refere-se à deformação angular das ligações O–H– (Al ou Mg) (SAIKIA; PARTHASARATHY, 2010). A banda observada em 692 cm^{-1} (Figura 14a), pode estar indicando a presença de quartzo misturada à argila (BESOAIN, 1985; SAIKIA; PARTHASARATHY, 2010). A banda em 468 cm^{-1} (Figura 15a) refere-se à deformação vibracional das ligações entre Si–O–Si nas folhas tetraédricas do mineral caulinita (Figura 16) (BESOAIN, 1985; SAIKIA; PARTHASARATHY, 2010; XIE *et al.*, 2014).

As bandas entre 3695 cm^{-1} e 3619 cm^{-1} , observadas no espectro do caulim (Figura 14a), não foram observadas no espectro do metacaulim (Figura 14b) isso, indica a perda de água no caulim, água que provem da eliminação de grupos OH que fazem parte da rede cristalina (Figura 16). A água estrutural é eliminada durante o processo de calcinação, em temperaturas a partir de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BESOAIN, 1985; DU; YANG, 2012; YANG *et al.*, 2010; XIE *et al.*, 2014).

Segundo Du (2012), a calcinação provoca a quebra da estrutura cristalina, a qual pode ser indicada no espectro do metacaulim (Figura 14b) a partir da observação de uma banda larga, resultado da sobreposição das bandas observadas no espectro do caulim entre 1116 cm^{-1} e 1008 cm^{-1} (Figura 14a), bem como a sobreposição das bandas entre 795 cm^{-1} e 754 cm^{-1} em uma banda larga (Figura 14b).

O metacaulim desaluminizado, obtido por meio de tratamento do metacaulim em ácido sulfúrico $2,5\text{ mol L}^{-1}$ a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h, apresenta no seu espectro (Figura 14c) uma banda larga em 3439 cm^{-1} a qual pode ser atribuída a superfícies contendo grupos silanóis com moléculas de água adsorvidas (WANG *et al.*, 2009; XIE *et al.*, 2014). A banda em torno de 1633 cm^{-1} (Figura 14c) corresponde a deformação vibracional de moléculas de água adsorvidas pelo material (WANG *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2010; XIE *et al.*, 2014). Ainda no espectro do metacaulim desaluminizado (Figura 14c), as bandas em 946 cm^{-1} e em 796 cm^{-1} surgem após o tratamento ácido do precursor e indicam um processo eficiente no que diz respeito à remoção do alumínio, e correspondem a vibração de alongamento dos grupos silanóis ligados ao silício tetracoordenado (DU; YANG, 2012; SAIKIA; PARTHASARATHY, 2010).

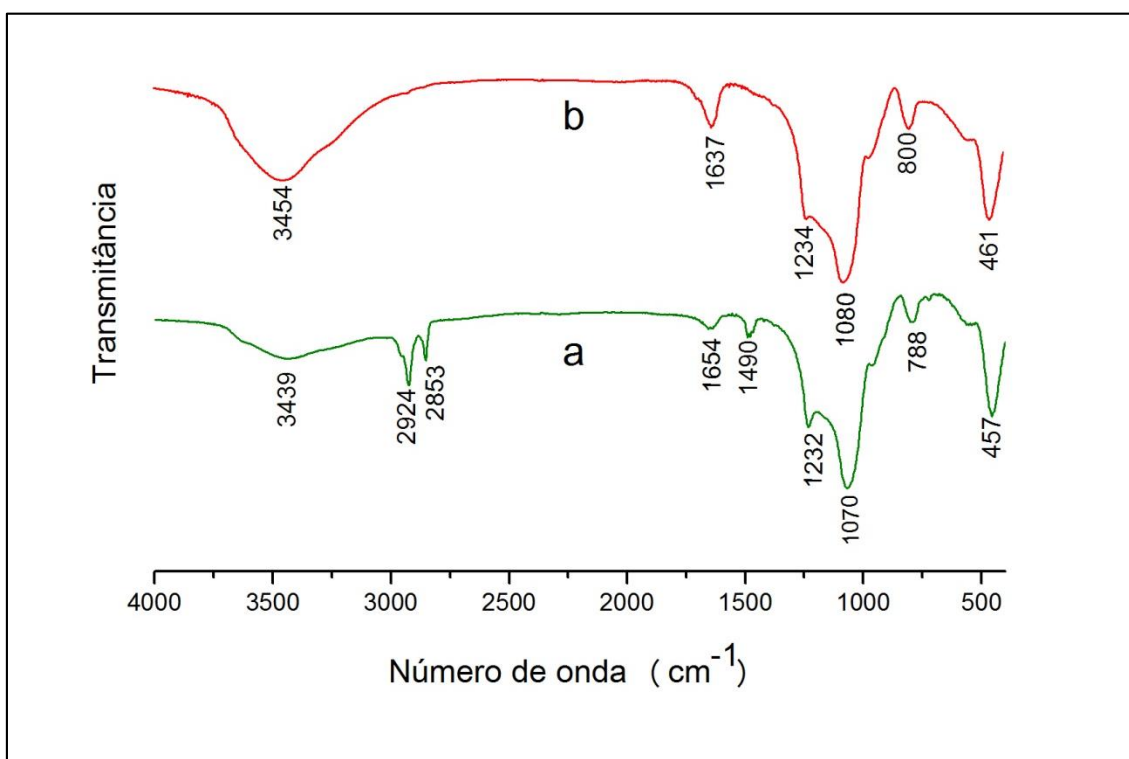
Na análise do infravermelho do material mesoporoso Al-MCM-41 as bandas em 3454 cm^{-1} e em 1637 cm^{-1} (Figura 14d) correspondem a adsorção de água pelos

grupos silanóis localizados na superfície do material mesoporoso e a deformação vibracional da água adsorvida, respectivamente (WANG *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2010; XIE *et al.*, 2014). A banda em 1234 cm^{-1} é tipicamente registrada em material mesoporoso (YANG *et al.*, 2010).

As bandas em 1087 cm^{-1} e 796 cm^{-1} observadas no espectro do metacaulim desaluminizado (Figura 14c), são observadas deslocados no espectro do Al-MCM-41 (Figura 14d), para 1080 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , respectivamente, o que sugere a formação da rede porosa do Al-MCM-41 (ver Figura 17e-f) (XIE *et al.*, 2014).

A Figura 15 mostra os espectros na região do infravermelho do CTAB-Al-MCM-41 e Al-MCM-41.

Figura 15 – Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de a) CTAB-Al-MCM-41 e b) Al-MCM-41



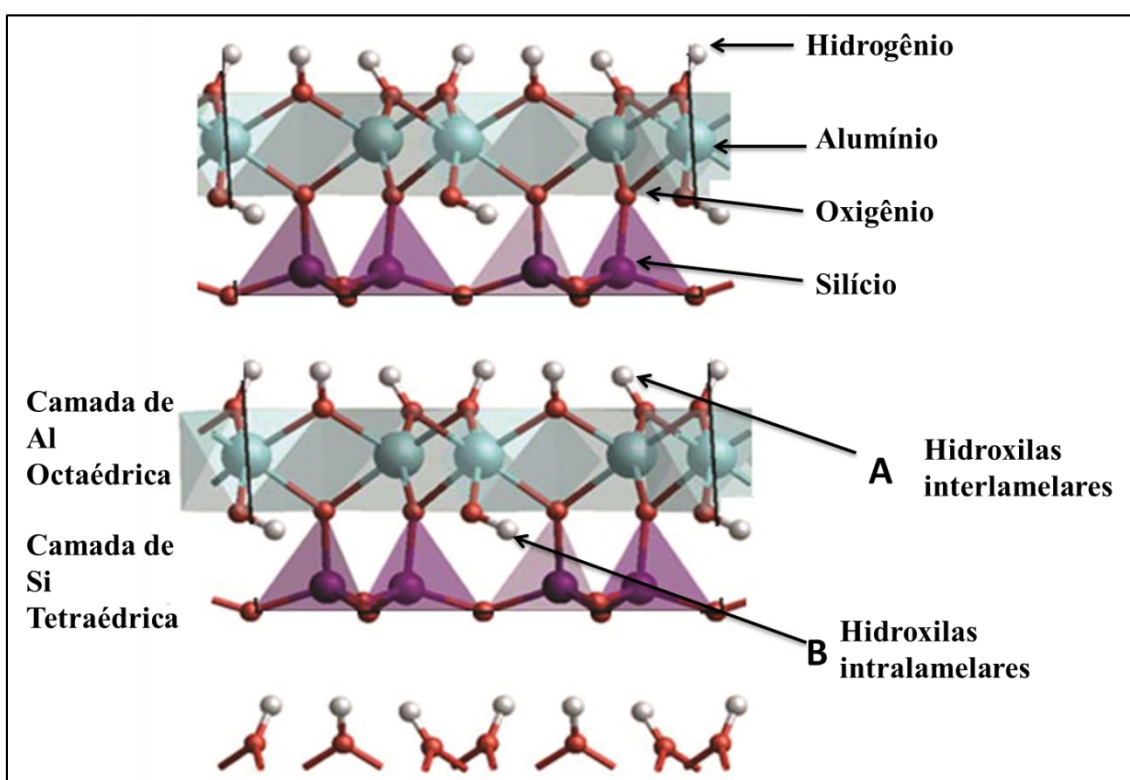
Fonte: Elaborada pela autora.

As bandas observadas no espectro do CTAB-Al-MCM-41 (Figura 15a) em 2924 cm^{-1} e em 2853 cm^{-1} indicam a presença de grupos n-C-H e d-C-H típicos do surfactante empregado no processo de síntese do material mesoporoso, o CTAB (Figura 17d). A ausência destas bandas no espectro do Al-MCM-41 (Figura 15b), isto é, após a

calcinação que remove o CTAB presente na estrutura do material (Figura 17e), indica a completa eliminação do surfactante da estrutura do Al-MCM-4 (Figura 17f) (WANG *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2010; XIE *et al.*, 2014).

Na Figura 16 é mostrada uma representação da organização estrutural do caulim. Pode ser observado o arranjo tetraédrico do silício e o arranjo octaédrico do alumínio. Esta figura tem o intuito de melhorar entendimento da forma estrutural do mineral caulinita.

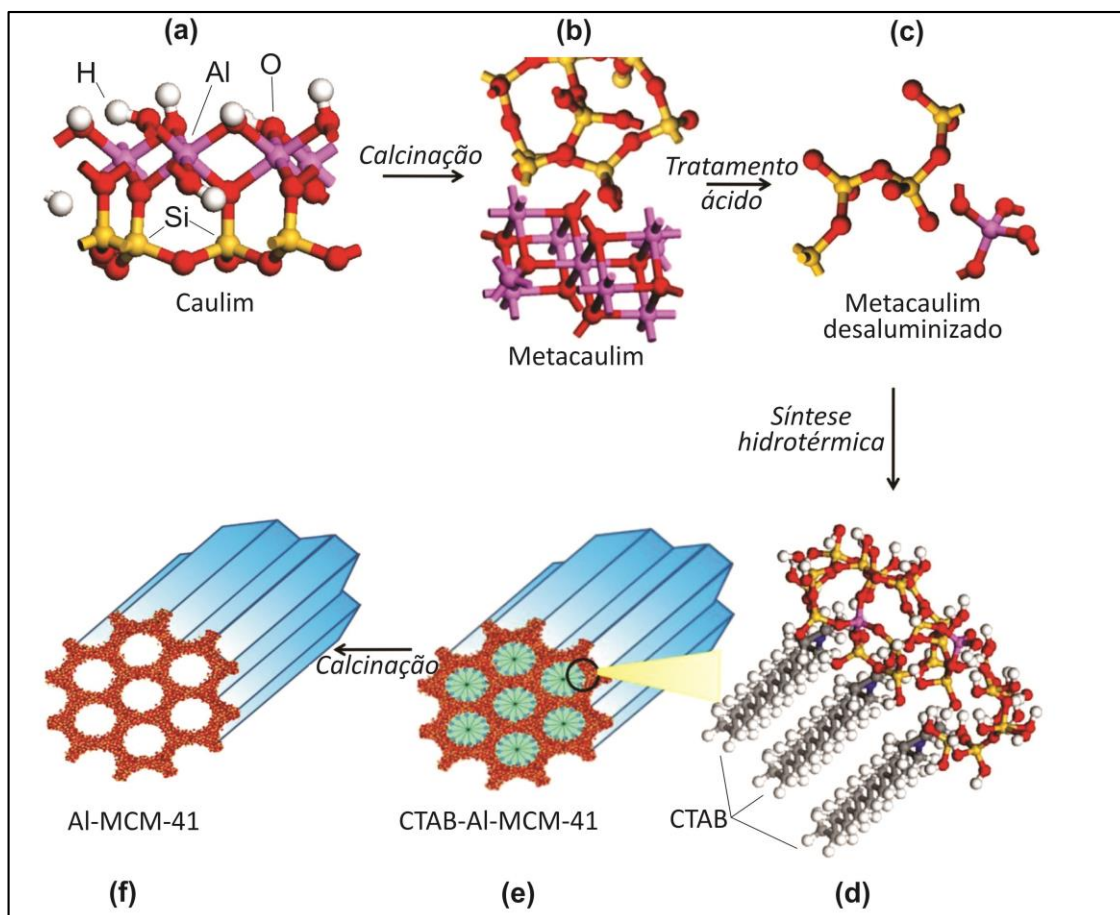
Figura 16 – Camada octaédricas e tetraédricas da estrutura do caulim



Fonte: SPERINCK, 2014, adaptada pela autora.

Na Figura 17 é apresentada uma proposta de mecanismo, com base em informações reportadas na literatura (XIE *et al.*, 2014), em que os processos reacionais que envolvem a produção da Al-MCM-41 são detalhados. Inicialmente é mostrada a representação estrutural do caulim (Figura 17a). Na sequência a estrutura do metacaulim (Figura 17b), caulim após calcinação a 600 °C, a estrutura do metacaulim desaluminizado após o tratamento ácido (Figura 17c), a estrutura do CTAB (Figura 17d), a estrutura do material sintetizado CTAB-Al-MCM-41 (Figura 17e), e por fim o material mesoporoso Al-MCM-41 (Figura 17f).

Figura 17 – Proposta de mecanismo estrutural do a) caulim, b) metacaulim, c) metacaulim desaluminizado, d) CTAB, e) CTAB-Al-MCM-41 e f) Al-MCM-41



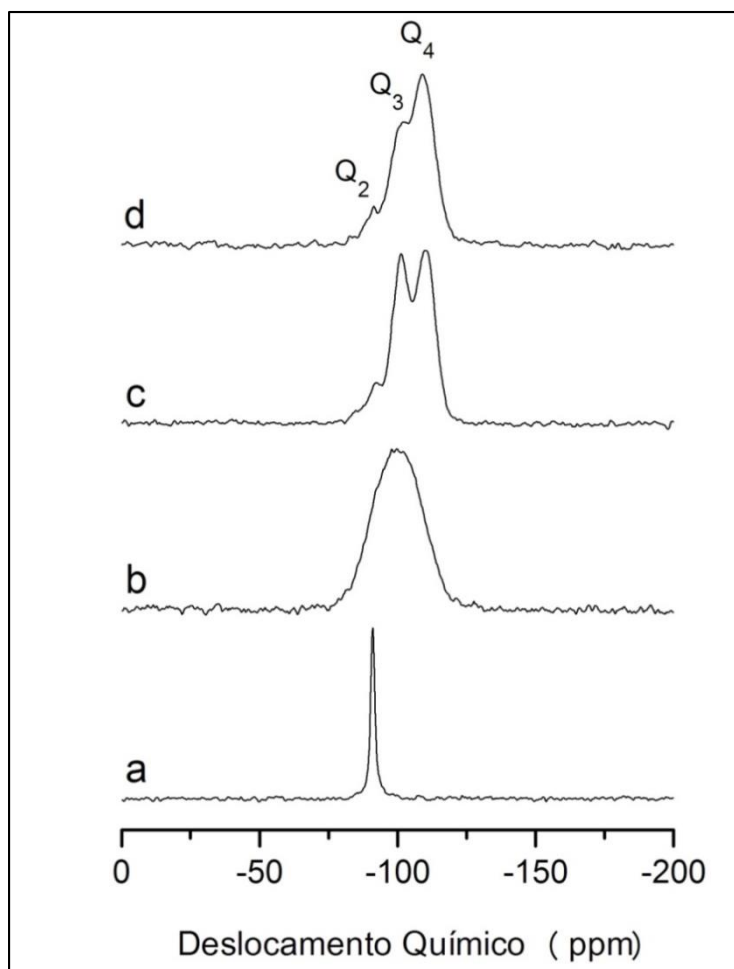
Fonte: XIE *et al.*, 2014. Figura adaptada pela autora.

Na proposta de mecanismo apresentado na Figura 17a pode ser observado os átomos de silício, formando uma estrutura tetraédrica, ligado a quatro átomos de oxigênio, sendo que três destes átomos de oxigênio estão ligados a outros três átomos de silício (Si-O-Si) e um deles ligados ao alumínio (Si-O-Al). Após a calcinação o silício apresenta a mesma estrutura tetraédrica porém todos os átomos de oxigênio ligados apenas a outros átomos de silício (Si-O-Si). Para o átomo de alumínio observa-se a estrutura octaédrica no caulim (Figura 17b), sendo que o alumínio está no centro de seis ligantes, dois do tipo (Al-O-Al), dois do tipo (Al-O-Si) e dois do tipo (Al-O-H). Na estrutura do metacaulim o alumínio se apresenta de forma tetraédrica e todos os átomos de alumínio estão centrados com a seguinte estrutura (Al-O-Al).

4.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si e de ^{27}Al

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido do ^{29}Si e do ^{27}Al (RMN de ^{29}Si e RMN de ^{27}Al) para a amostra de Al-MCM-41 e da matéria-prima utilizada na sua síntese, isto é, caulim, bem como os intermediários são apresentados na Figura 18. Os sinais do RMN ^{29}Si são referidos como $Q_n = \text{Si} [n\text{Si}, (4-n)\text{OH}]$, ou $\text{Si} [n\text{Si}, (4-n)\text{Al}]$, em que n varia de 1 a 4. (SONG *et al.*, 2012) Na Figura 18a, um único sinal estreito em -92 ppm (Q_2) no espectro de RMN de ^{29}Si é característico do silício tetracoordenado, o qual está ligado a outros dois átomos de silício através de oxigênios e também ligado a duas hidroxilas (ver Figura 19) (AKOLEKAR; CHAFFEE; HOWE, 1997). Quando o caulim é ativado termicamente, dando origem ao metacaulim, um pico largo é observado (Figura 18b), indicando uma série de diferentes ambientes químicos e estruturais em torno do átomo de silício, os quais resultam da desidroxilação seguido por mudanças nos ângulos de ligação em Si-O-Si (Al), característicos de silicatos amorfos (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2008).

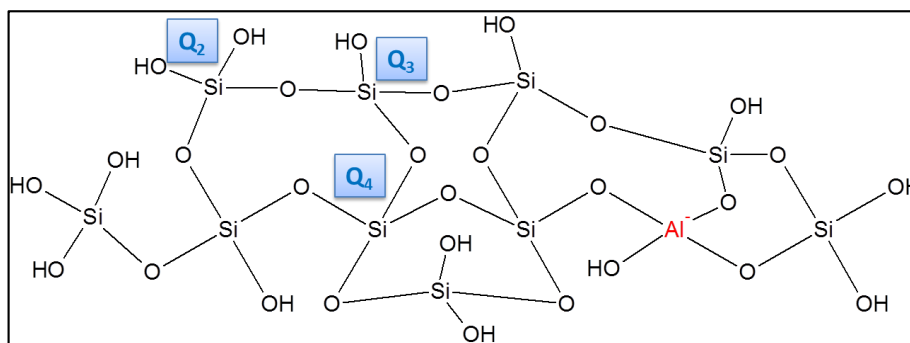
Figura 18 – Espectro de ressonância magnética (RMN) do ^{29}Si presente no a) caulim, b) metacaulim, c) CTAB-Al-MCM-41 e d) Al-MCM-41



Fonte: Elaborada pela autora.

O espectro de RMN do ^{29}Si (Figura 18) apresenta o átomo de silício nos sítios Q_2 , Q_3 e Q_4 que correspondem a $(\text{SiO})_2(\text{SiOH})_2$, $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ e $(\text{SiO})_4\text{Si}$ respectivamente. Esta estrutura pode ser observada na Figura 19.

Figura 19 - Ilustração dos tipos de Si presentes no material mesoporoso Al-MCM-41



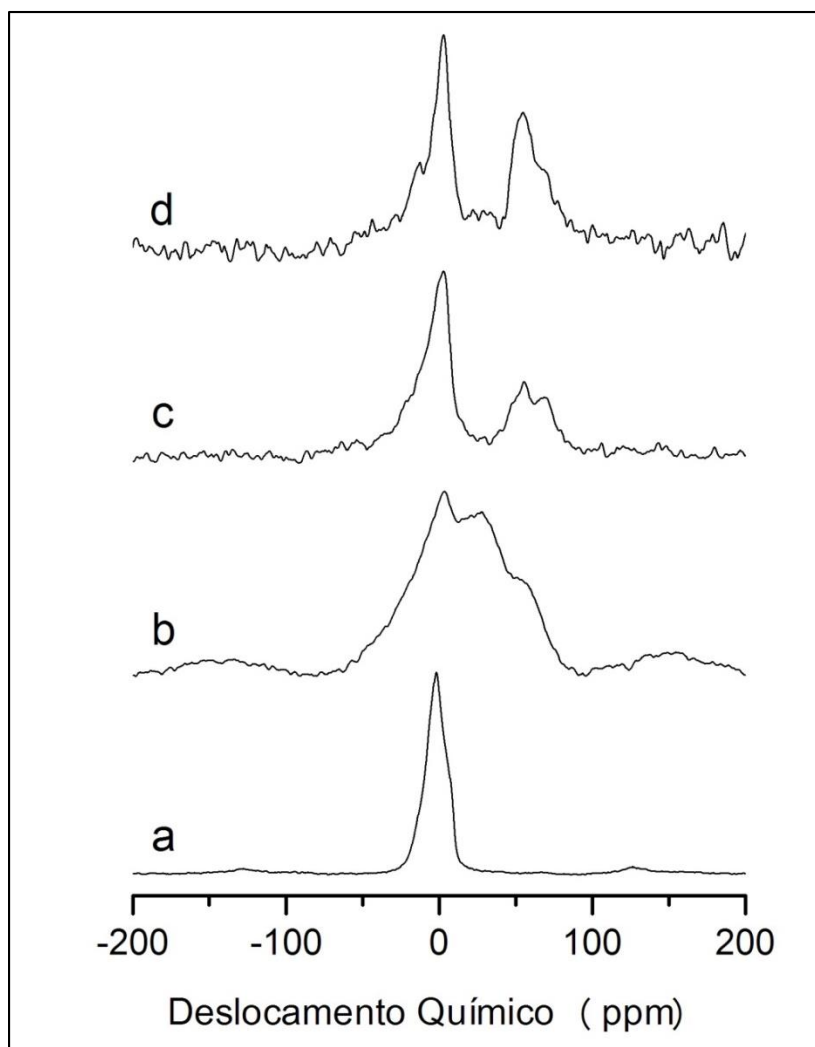
Fonte: Elaborada pela autora usando o programa ChemSketch.

O espectro de RMN de ^{29}Si do metacaulim desaluminizado, isto é, o metacaulim submetido a tratamento ácido, é mostrado na Figura 18c, com dois sinais principais em -102 ppm e em -109 ppm. O primeiro sinal é típico do aparecimento de grupos silanóis livres, $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, indicado como sítio Q_3 , como resultado de modificações das espécies $(\text{SiO})_3\text{SiOAl}$ que sofrem substituição parcial do átomo de alumínio por átomo de hidrogênio. Quando os grupos silanóis condensam, são gerados os grupos siloxano, $(\text{SiO})_4\text{Si}$, os quais são evidenciados pelo sinal em -109 ppm, descritos como sítios Q_4 (DU; YANG 2012). Este é um forte indício de que a estrutura estável bidimensional do caulim foi perdida.

O espectro de RMN de ^{29}Si , para a Al-MCM-41 (Figura 18d) mostra uma clara predominância de sítios Q_4 sobre os outros, uma vez que o sinal em -109 ppm apresenta maior intensidade, o que indica a existência de uma estrutura tridimensional altamente reticulada (HUSSAIN; SONG; IHM, 2013). Além disso, a razão Q_3/Q_4 provê uma forma de medir o grau de condensação dos grupos silanol, ou seja, quanto menor for o valor desta razão, maior será o grau de condensação dos grupos silanóis (SONG *et al.*, 2012).

Na Figura 20 são apresentados os espectros de RMN de ^{27}Al do caulim, dos compostos intermediários e do material mesoporoso Al-MCM-41.

Figura 20 – Espectro de ressonância magnética (RMN) do ^{27}Al presente no a) caulim, b) metacaulim, c) CTAB-Al-MCM-41 e d) Al-MCM-41



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 20a, um pico intenso em -2,5 ppm é observado no espectro de RMN de ^{27}Al , o que pode ser atribuído ao alumínio octaédrico hexacoordenado, $\text{Al}[\text{Al}(\text{VI})]$ (DU; YANG, 2012).

Após o caulim ser convertido em metacaulim por ativação térmica a 600 °C, três picos são observados no espectro de RMN de ^{27}Al (Figura 20b). Enquanto o sinal em 3 ppm indica que a maior parte do alumínio no metacaulim mantém-se sob a forma original encontrada no caulim, o sinal em 55 ppm indica a formação de alumínio tetraédrico (ver Figura 19), que resulta da transformação parcial do alumínio octaédrico do caulim, processo esse que pode ser representado pela equação: $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4] \rightarrow \text{AlO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (WANG, 2009). O terceiro sinal, em 24 ppm, é atribuído à presença de do alumínio pentacoordenado (AKOLEKAR; CHAFFEE; HOWE, 1997), um

intermediário cujo sinal desaparece quando é realizado o tratamento com ácido, como pode ser visto na Figura 20c.

Em uma conversão completa do caulim ao material amorfo Al-MCM-41, as três espécies de alumínio presentes na metacaulim deveriam ser completamente convertidas em alumínio tetraédrico, gerando portanto, um único sinal como indicativo da presença desta espécie no material. (HUSSAIN; SONG; IHM, 2013) No entanto, o espectro exibe dois sinais principais de RMN de ^{27}Al , em 55 ppm e em 3 ppm, atribuídos ao alumínio tetraédrico e octaédrico, respectivamente. Esse último possivelmente sob a forma de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{3+}$ no interior dos poros (DU; YANG 2012; SONG *et al.*, 2012).

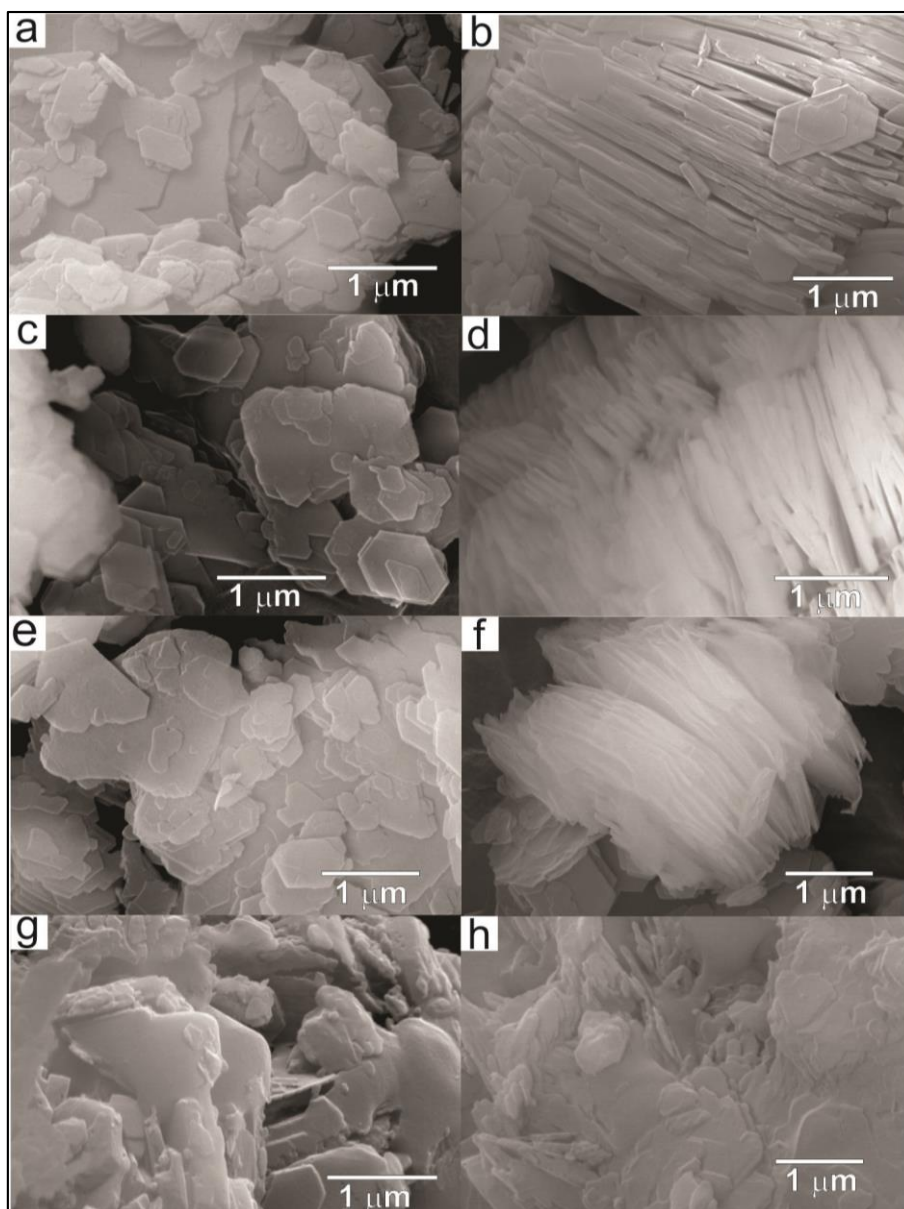
4.5 Microscopia eletrônica de varredura

O caulim pode apresentar ordem cristalina baixa, média ou alta, dependendo de sua origem. O tipo de ordem cristalina afeta apreciavelmente sua estabilidade (ou reatividade) (LOMBARDI *et al.*, 2002). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) quando aplicada à análise do caulim pode se mostrar uma técnica prática para se avaliar tal propriedade. Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura podem ser utilizados com a finalidade de se observar a morfologia do caulim, bem como seus derivados até a amostra de Al-MCM-41, estas são apresentados na Figura 21.

A partir da micrografia do caulim (Figura 21a), pode-se claramente notar a existência de partículas na forma de discos com tamanhos em torno de 1 μm . A Figura 21b mostra as partículas empilhadas na forma de lâminas finas. Segundo Lee (1999, p. 221) a presença de ligações mais fracas do que as ligações Si-O mantém as camadas do mineral caulinita unidas, isso ocorre devido a tendência do mineral a clivar com a formação de lâminas finas que são empilhadas de forma paralela.

Quando o caulim é termicamente ativado, ele é convertido à forma de metacaulim, mostrado na Figura 21c-d. Não é possível observar nenhuma mudança considerável entre o caulim e metacaulim, visto que a modificação composicional entre eles é a perda de água adsorvida e a perda de água pela eliminação de grupos OH estruturais, além da quebra da estrutura cristalina. Essas mudanças não são observáveis no MEV, porém foram constatadas no infravermelho (Figura 14c).

Figura 21 – Micrografias do a,b) caulim, c,d) metacaulim, e,f) metacaulim desaluminizado e h,i) Al-MCM-41



Fonte: Elaborada pela autora.

Após o tratamento ácido do metacaulim, obtem-se o metacaulim desaluminizado, o qual é mostrado na Figura 21e-f. Embora ainda se observe as partículas planas, pode-se inferir a diminuição da espessura devido ao ataque do ácido. É importante notar que esse ataque é direcionado para a remoção de alumínio.

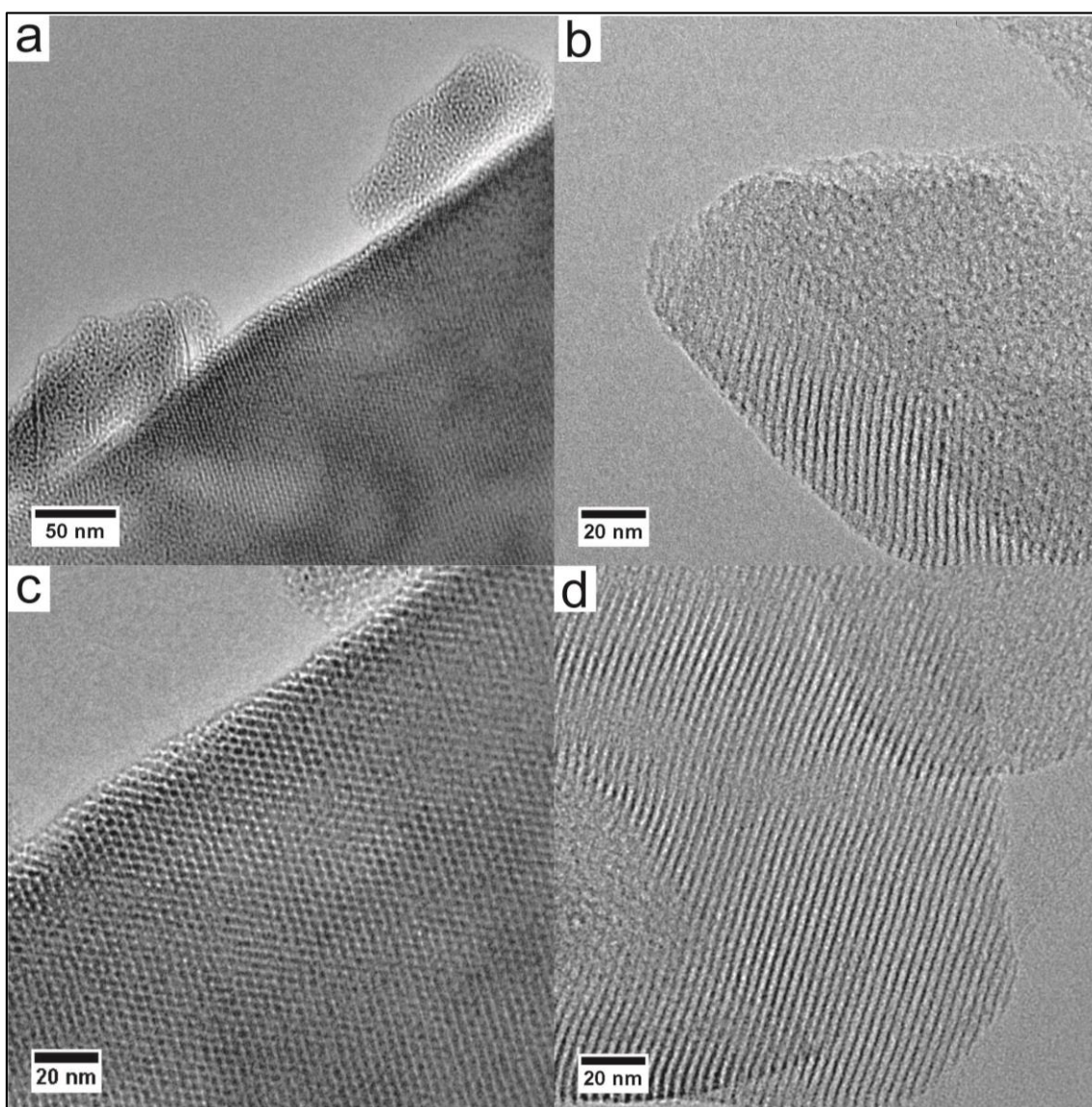
A estrutura hexagonal típica do material Al-MCM-41 não pode ser observada através desta técnica de análise, visto que o MEV não fornece uma resolução de imagens que revele os canais hexagonais e os mesoporos do Al-MCM-41. No entanto, a partir das micrografias do Al-MCM-41 (Figura 21g-h), pode ser observado

que a forma cristalina, característica do caulim, tende a mudar dando origem a partículas com formas de menor espessura e de menor aparência cristalina.

4.6 Microscopia eletrônica de transmissão

Na Figura 22 são mostradas as micrografias de transmissão do material Al-MCM-41 onde pode ser observada na visão transversal, a uniformidade e a organização dos poros, bem como a formação de canais na visão lateral do material.

Figura 22 – Microscopia eletrônica de transmissão do material mesoporoso Al-MCM-41



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 22c mostra que o feixe de elétrons incidiu de forma perpendicular ao eixo principal da amostra analisada, como consequência da densidade eletrônica, obtendo-se imagens claras e escuras que resultam no contraste entre as paredes e o vazio dos poros da Al-MCM-41 (ESCAX *et al.*, 2007). Nessa mesma imagem observa-se que os poros apresentam tamanhos uniformes e estão ordenados em arranjos regulares de forma hexagonal, análogo à estrutura de uma colmeia como é ilustrado na Figura 13. Ainda observando Figura 22c, pode-se perceber que um poro acrescido de sua parede (parâmetro da unidade de célula hexagonal) possui valor por volta de 4,0 nm, estando em conformidade com o que é observado no difratograma de raios-X a baixo ângulo da amostra de Al-MCM-41.

Na Figura 22d a direção do feixe de elétrons é orientada paralelamente ao eixo principal da amostra e a imagem formada traz um arranjo bem ordenado de canais hexagonais. Isso indica a existência de uma área superficial elevada no material mesoporoso, esse fato é confirmando pela adsorção de nitrogênio. Outra observação pertinente na Figura 22d são as linhas paralelas equidistantes. Essas estão relacionadas à repetição entre os tubos que são feitos de canais muito longos dispostos de maneira hexagonal e indica que antes da condensação do metacaulim desaluminizado as hastes de micelas do agente direcionador de estrutura (CTAB) não são afetadas por dobradura e apresentam raio de curvatura extremamente pequeno.

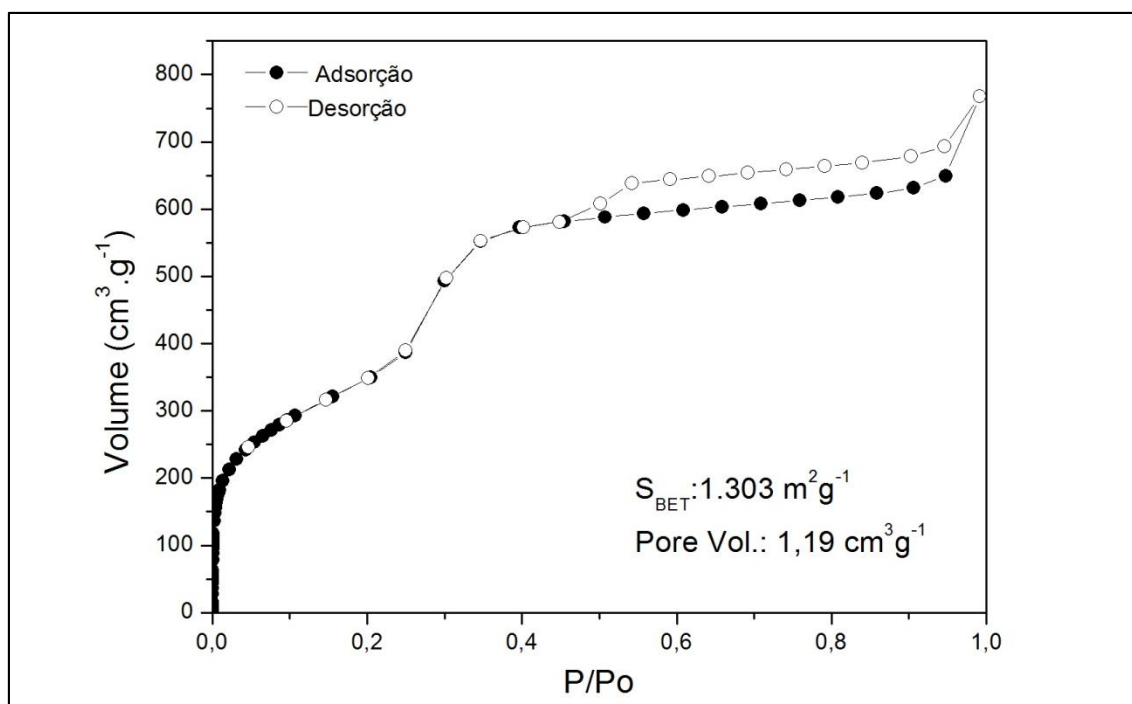
4.7 Adsorção/desorção de N₂

As isotermas de adsorção-desorção de N₂ para a amostra Al-MCM-41 calcinada são mostradas na Figura 23.

As formas das isotermas são consistentes com o tipo IV da IUPAC (SING *et al.*, 1985) e a curva de histerese observada é característica de um material mesoporoso. A área superficial específica BET calculada foi 1.303 m² g⁻¹, com um volume de poros de 1,19 cm³ g⁻¹, valores considerados altos para este tipo de material. (WANG *et al.*, 2009). A inflexão acentuada na relação P/Po = 0,25 também chamada de ponto B, corresponde à condensação do nitrogênio no interior dos mesoporos formando uma monocamada primária de cobertura no interior dos mesoporos. (JIN *et al.*, 2007. DU; YANG, 2012). Um platô com uma ligeira inclinação em valores elevados de pressão relativa (0,3 < P/Po < 0,4) é observado na Figura 23 e pode estar associado à adsorção em multicamadas na superfície externa. (HUI; CHAO, 2006). Na isoterma é mostrada uma

histerese com um loop de adsorção e dessorção no intervalo de $P/P_0 > 0,45$ (Figura 23). Isto indica a presença de mesoporos secundários com uma vasta gama de tamanhos de mesoporos, ou seja, acima dos diâmetros de mesoporos primários, até os de macroporos. Os mesoporos secundários provavelmente são formados por, entre outras coisas, espaço vazio entre estrutura hexagonal adjacentes do material Al-MCM-41. (ROZWADOWSKI, *et al.*, 2000).

Figura 23 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para a amostra Al-MCM-41 calcinada



Fonte: Elaborada pela autora.

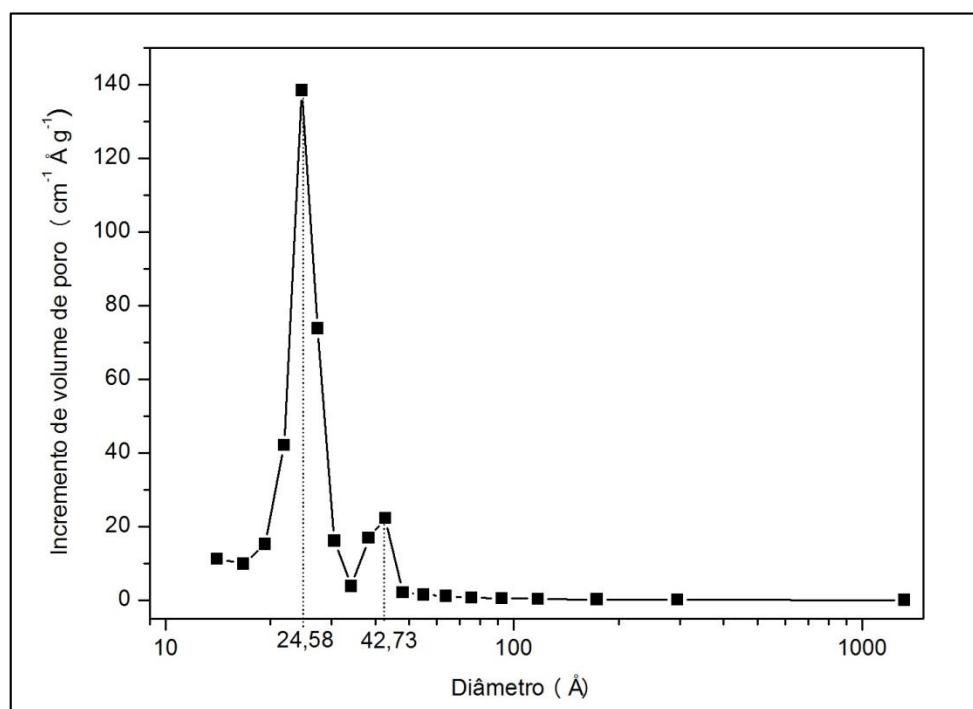
Um rápido incremento da pressão relativa próximo a 1,0 indica a existência de macroporos, provavelmente resultantes da aglomeração de pequenas partículas, e a ligeira queda de pressão por volta de 0,1 indica a existência de microporos. (DU *et al.*, 2011).

A histerese de dessorção apresenta uma inflexão (Figura 23 $P/P_0 \approx 0,5$) que normalmente é diferente nas histereses do tipo IV observada em materiais mesoporosos de sílica pura. Em particular, a introdução de alumínio em sílica MCM-41 contribui para gerar sítios ativos na estrutura, seja por via direta ou por pós-síntese. Porém, geralmente a introdução do heteroátomo resulta numa diminuição da qualidade da estrutura dos poros quando comparados com o grau estrutural dos poros de sílica pura

(RIBEIRO CARROTT *et al.*, 2006). A presença de mesoporos estreitados e/ou bloqueados na Al-MCM-41 causa atraso na evaporação do N_2 , isso produz uma menor pressão de desorção (P/P_0) e mudanças na forma do ramo e na área de desorção da isotérmica. O efeito observado sobre a forma da isoterma e a interpretação da causa desse efeito ser o bloqueio ou o estreitamento dos mesoporos foi igualmente descrito por outros pesquisadores (THIELEMANN *et al.*, 2011).

A distribuição de tamanho dos poros, mostrado na Figura 24 apresenta um pico estreito principal centrado em 2,45 nm, mostrando a presença de mesoporos uniformes, como pode também ser constatado nas análises de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 22c).

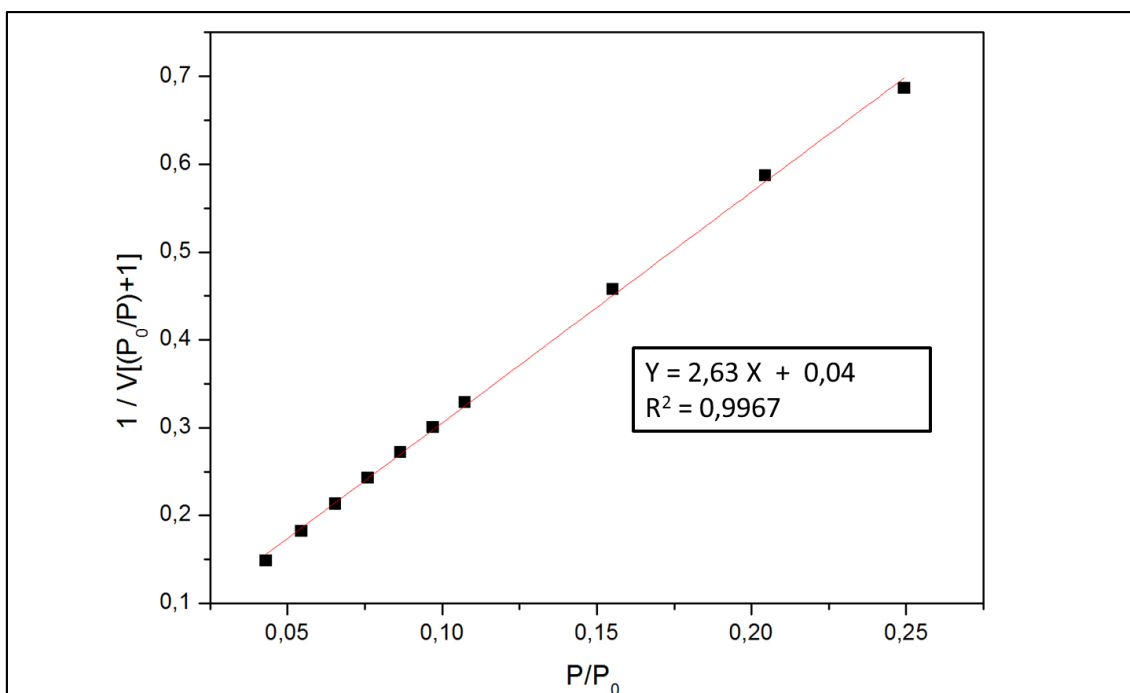
Figura 24 – Distribuição de poros para a amostra de Al-MCM-41



Fonte: Elaborada pela autora.

Além da presença do pico estreito principal centrado em 2,45 nm, é observado outro pico em 4,27 nm que resulta da presença de mesoporos secundários provavelmente formados pelos espaços vazios entre a estrutura hexagonal adjacente do material Al-MCM-41, conforme pode ser observado nas isotermas, em pressões relativas $P/P_0 > 0,45$ da histrese da Figura 23.

Figura 25 – Equação da reta a ser aplicada na equação de BET



Fonte: Elaborada pela autora.

Com base nas simplificações de equações é permitido deduzir uma equação de isoterma para o modelo de múltiplas camadas derivada da teoria da monocamada. A equação obtida é capaz de prever valores compatíveis médios para o volume de gás que completa a primeira camada do material mesoporoso. A equação resultante do método de BET para infinitas camadas é expressa na Equação (2), que é a equação de BET na forma linear, a qual foi utilizada para o cálculo da área superficial.

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) + 1 \right]} = \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad (2)$$

Onde:

C é a constante de BET

V é o volume total de gás adsorvido (L)

V_m é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada (L)

P é a pressão medida no estado de equilíbrio

P_0 é a pressão inicial do sistema

4.8 Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 26 mostra as curvas termogravimétricas (TG) e as correspondentes curvas derivadas (DTG) das amostras de CTAB (Figura 26a), CTAB-Al-MCM-41 (Figura 26b) e Al-MCM-41 (Figura 26c).

As principais informações extraídas das curvas termogravimétricas encontram-se dispostas na Tabela 5. Para maior clareza, os eventos termogravimétricos são denominados de A, B e C, que informam a temperatura e a porcentagem da perda de massa para o CTAB, CTAB-Al-MCM-41 e Al-MCM-41.

Tabela 5 – Dados da análise termogravimétrica de CTAB, CTAB-Al-MCM-41 e Al-MCM-41

AMOSTRA EVENTO	A		B		C		RESÍDUO
	°C	%	°C	%	°C	%	
CTAB	-	-	158-218	96	-	-	0,0
CTAB-Al-MCM-41	22-83,4	5,3	123-227	21,7	251-268	2,0	61,7%
Al-MCM-41	26,8-50,6	16,2	-	-	-	-	79,9%

Fonte: Elaboradora pela autora

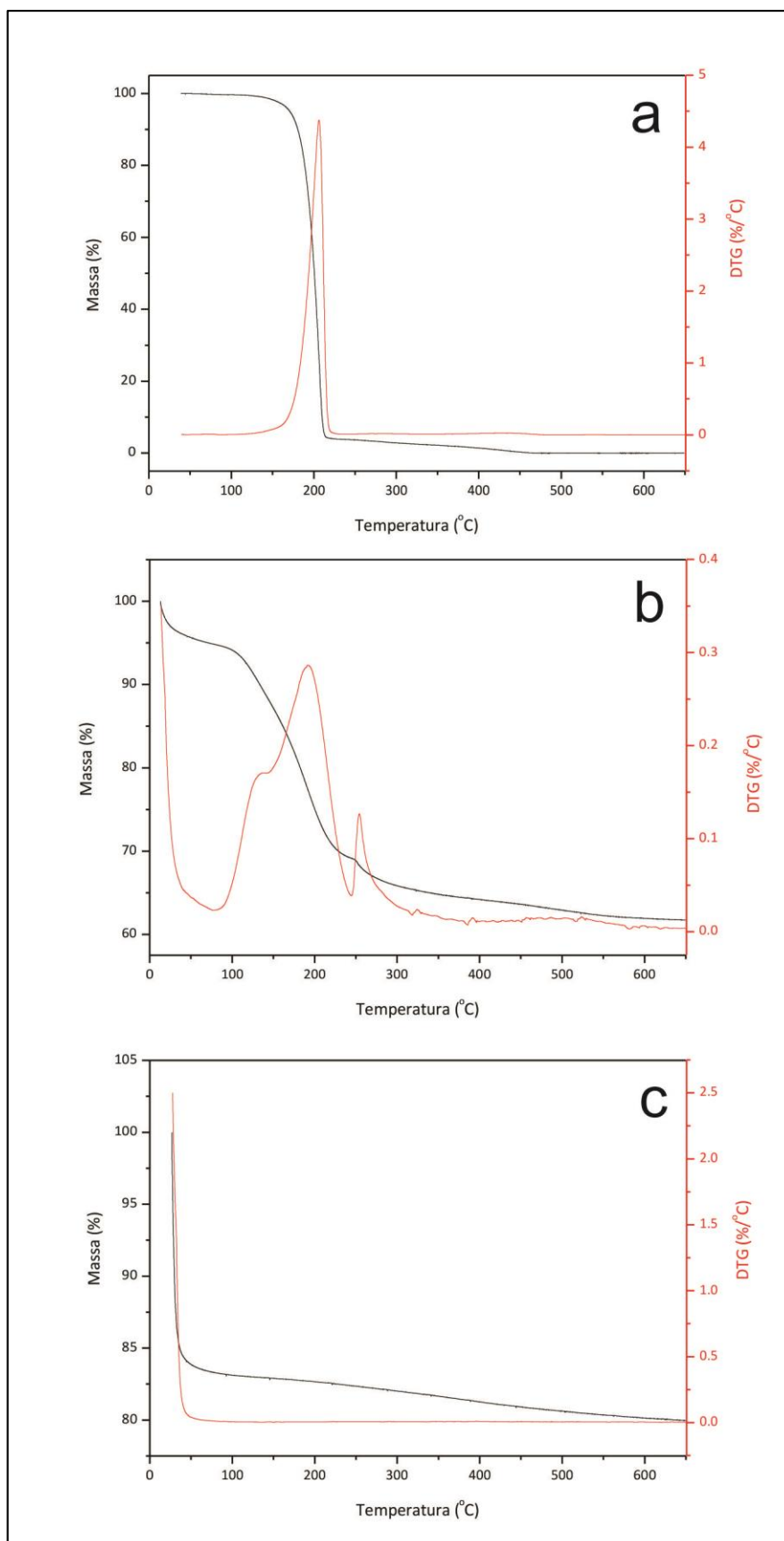
Para a amostra de CTAB, percebe-se 100% de perda da massa na faixa de temperatura que vai de 158 °C a 218 °C. Este resultado pode ser observado na Figura 26a e confirma que a remoção total do CTAB no processo de calcinação do CTAB-Al-MCM-41 que ocorre com uma taxa de aquecimento de 1 °C por minuto até uma temperatura de 560 °C e uma permanência de 6 h.

Para a amostra de CTAB-Al-MCM-41, ocorre perda de massa nos três eventos, A, B e C. Estas perdas de massa são observadas no gráfico de TG da Figura 26b. No evento A, que ocorre da temperatura inicial até por volta de 83 °C, tem-se uma perda de 5,3% da massa da amostra de CTAB-Al-MCM-41, que provavelmente refere-se à água absorvida pelo material. O evento B, que contempla a faixa de temperatura que vai de 123 °C até 227 °C apresenta uma perda de 21,7% da massa do CTAB-Al-MCM-41 que corresponde a eliminação do CTAB da estrutura do material, o que está de acordo com a TG do CTAB. O evento C que está inserido na faixa de temperatura

que vai de 251 °C até 268 °C registra uma perda de 2,0% da massa do material, sendo que nesta faixa de temperatura tem-se apenas o Al-MCM-41 e não mais o CTAB-Al-MCM-41, a massa residual é de 61,7%.

A análise da TG e DTG do Al-MCM-41 mostra que logo no início do aquecimento, por volta de 50,6 °C (Figura 26c), tem-se uma perda de 16,2% da massa do material, provavelmente água absorvida pelo material. Para a faixa de temperatura que vai de 60 °C até 650 ° tem-se uma perda de 3,7% da massa de Al-MCM-41, que provavelmente está associado à perda de água presente na estrutura do material.

Figura 26 – TGA e DTG das amostras (a) CTAB, (b) CTAB-Al-MCM-41 e (c) Al-MCM-41



Fonte: Elaborada pela autora.

4.9 Potencial de carga zero – PZC

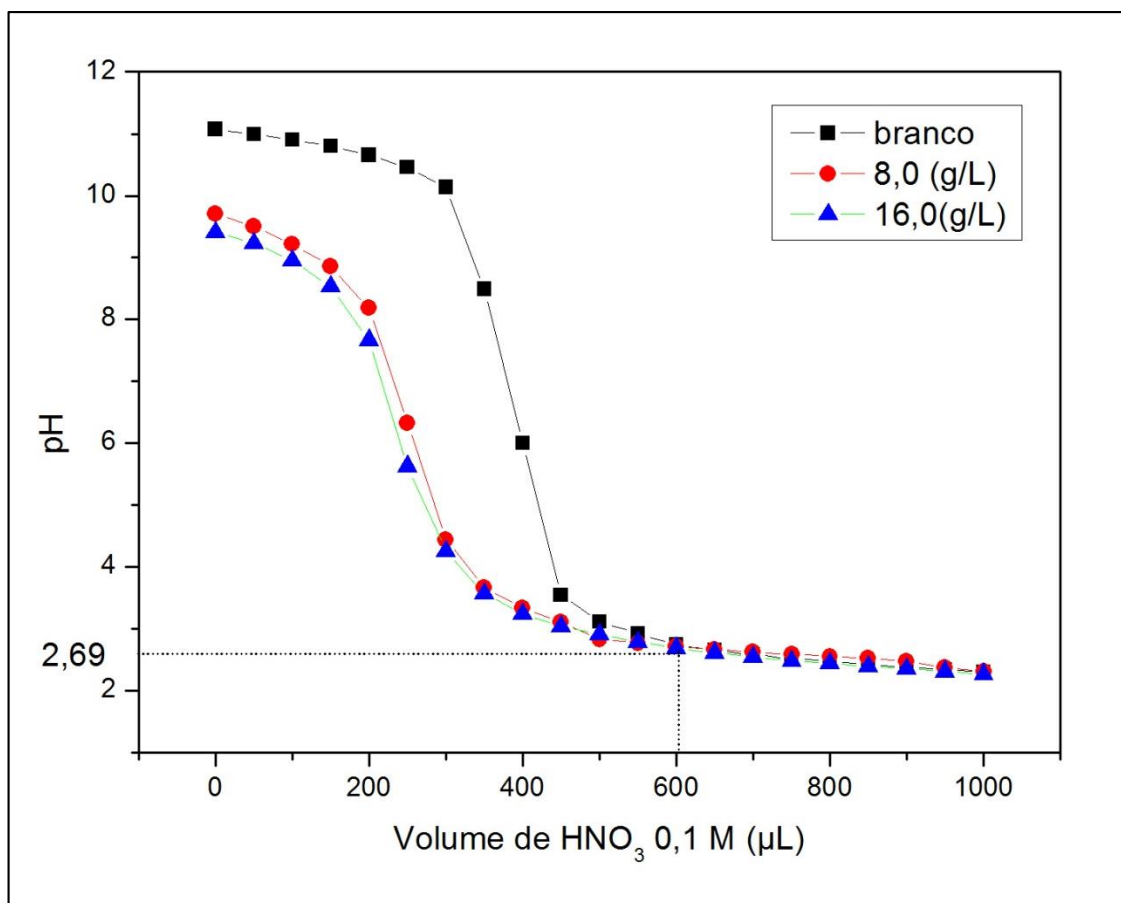
A titulação potenciométrica tem sido utilizada para avaliar as alterações em potencial de superfície em função do pH para determinar o ponto de carga zero de íons em solução (PZC). Neste trabalho foi utilizado o método proposto por Fiol e Villaescusa (2008).

Após as titulações potenciométricas obteve-se a construção da curva do pH em função do volume de HNO₃ 0,1 M, o ponto de encontro do branco com as soluções em suspensão corresponde ao pHPZC. Para o material Al-MCM-41 o ponto de carga zero ou pHPZC encontrado foi de 2,69, isso pode ser observado no gráfico da Figura 27.

O conhecimento de pHPZC permite levantar hipótese sobre a ionização de grupos funcionais e suas interações com espécies iônicas em solução. Soluções cujo pH é maior do que pHPZC a superfície do sorvente é carregada negativamente e poderá interagir com espécies catiônicas, entretanto em soluções de pH menor do que pHPZC a superfície do sorvente é carregada positivamente e poderá interagir com espécies negativas (FIOL; VILLAESCUSA, 2009).

O material Al-MCM-41 apresenta em seus sítios ativos carga positiva, sendo bom adsorvente para íons negativos quando presente em meio ácido com pH abaixo de 2,69, e apresenta seus sítios ativos com carga negativa, sendo promissor adsorvente para cátions quando o pH é maior que 2,69. Portanto o material Al-MCM-41 apresenta comportamento que sugere que o mesmo possa ser utilizado como adsorvente do azul de metileno em solução aquosa, visto que o pH da solução de azul de metileno varia de 4,13 - 5,49 quando a concentração da solução decresce no intervalo de 2000 mg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹.

Figura 27 – Determinação do PZC da amostra de Al-MCM-41



Fonte: Elaborada pela autora

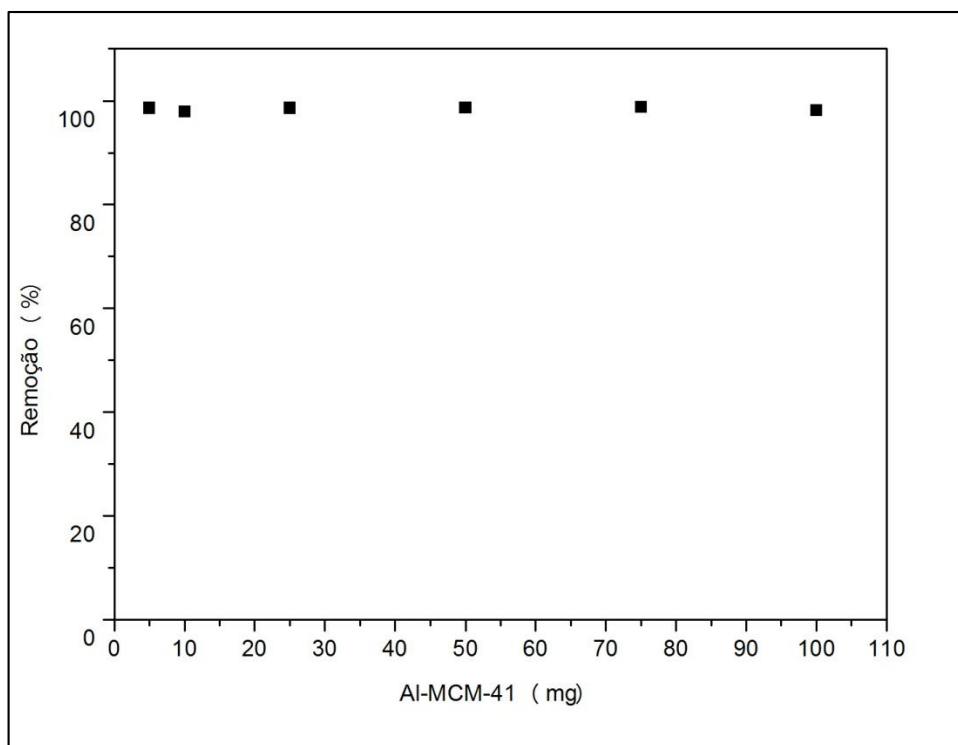
4.10 Adsorção do corante azul de metileno

Os testes de adsorção do azul de metileno pela Al-MCM-41 foram realizados em triplicatas e os resultados estão demonstrados na forma de gráficos nas Figuras 28-31.

4.10.1 Massa ideal

O teste de adsorção da massa ideal foi realizado para avaliar a influência da massa do adsorvente e, deste modo, estimar a massa adequada a ser utilizada nos testes subsequentes. O resultado é apresentado na forma de gráfico (Figura 28) que traz o percentual do adsorbato em função da massa do Al-MCM-41 (mg).

Figura 28 - Resultado do teste de adsorção para determinação da massa ideal. Concentração do azul de metileno 10 mg l^{-1} , temperatura ambiente ($\pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$), pH = 5,5 e tempo de 6 h de agitação a 250 rpm.



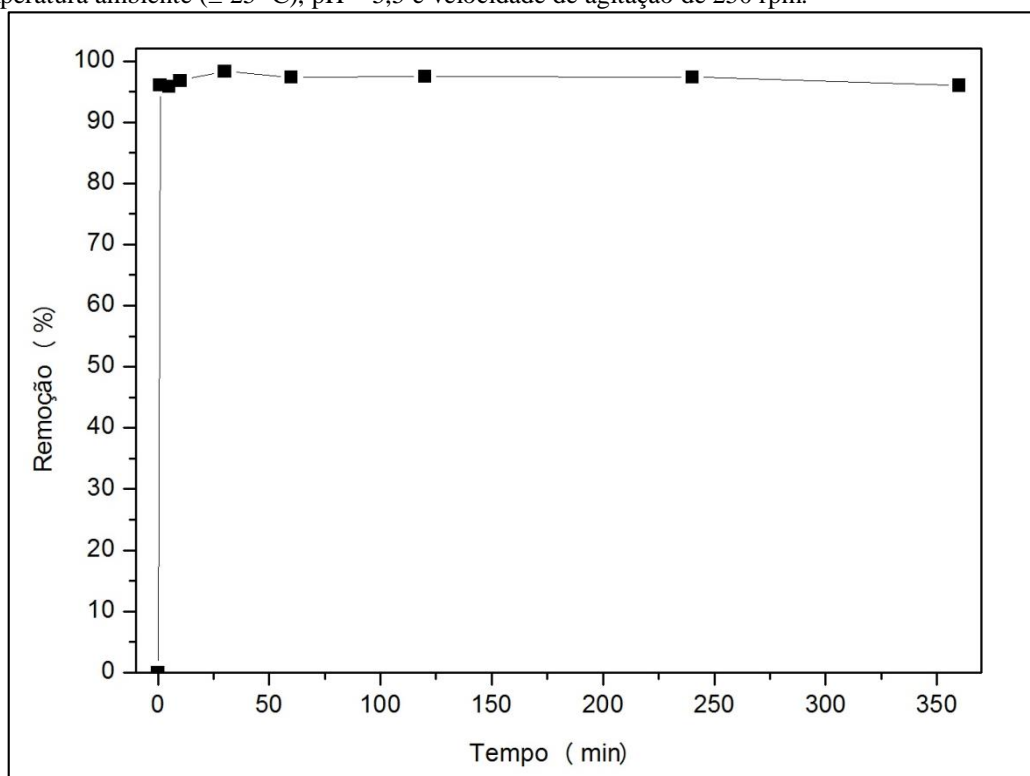
Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 28 constata-se que, para concentração de 10 mg L^{-1} de azul de metileno, mesmo com pequenas quantidades de massa de Al-MCM-41, a remoção do corante foi próximo de 100%. Isso leva a inferir que qualquer massa dentro dessa faixa pode ser usada nos testes de cinética e determinação da isoterma de adsorção.

4.10.2 Cinética de adsorção

A curva de cinética de adsorção foi determinada pela porcentagem de remoção do azul de metileno em função do tempo. O resultado é apresentado na Figura 29. Mesmo com os testes anteriores indicando a necessidade de pouca quantidade do adsorvente, optou-se por utilizar uma massa de 50 mg de Al-MCM-41 neste e nos demais ensaios, uma vez que a manipulação do material não seria comprometida.

Figura 29 – Cinética de adsorção do azul metileno. Concentração do azul de metileno 10 mg l^{-1} , temperatura ambiente ($\pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$), $\text{pH} = 5,5$ e velocidade de agitação de 250 rpm .



Fonte: Elaborada pela autora

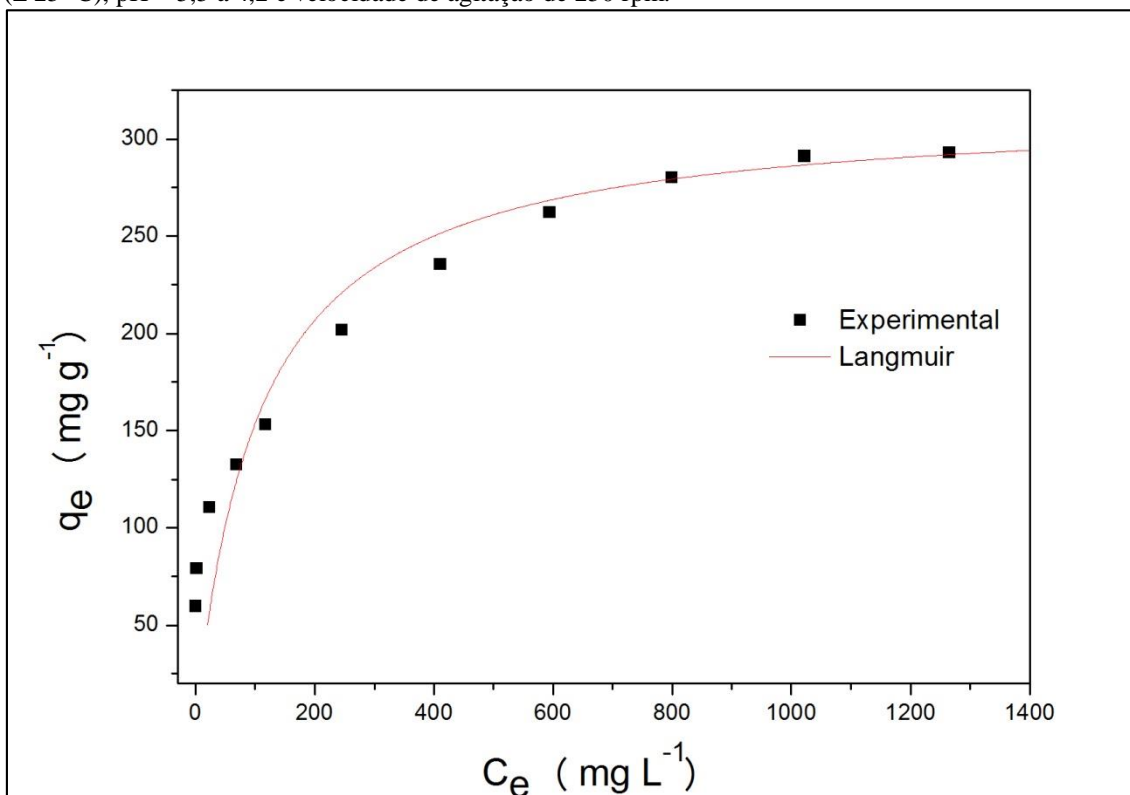
Pela análise do gráfico da cinética de adsorção, pode ser observado que a partir do tempo inicial (1 min) a remoção do corante azul de metileno pelo adsorvente Al-MCM-41 é próximo do máximo. A indicação de elevada cinética de adsorção do azul de metileno pelo Al-MCM-41 indica a necessidade de um pequeno tempo para que o corante seja adsorvido pelo material mesoporoso. Porém, para os testes de avaliação da influência da concentração do azul de metileno optou-se por utilizar o tempo de 30 min, visto que neste tempo observa-se um pequeno aumento da porcentagem de remoção em relação aos demais tempos.

4.10.3 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção foi determinada utilizando os dados experimentais, e para adequação do modelo experimental ao modelo teórico, percebeu-se que essa adequa-se ao modelo teórico de Langmuir. A concentração de equilíbrio (C_e) foi determinada experimentalmente e a capacidade de adsorção (q_e) foi determinada

usando a Equação (1). A isoterma de adsorção e modelo empregado são mostrados na Figura 30.

Figura 30 - Isoterma de adsorção do adsorbato azul de metileno, modelo experimental e teórico. Concentração inicial do azul de metileno variando 150 mg l⁻¹ a 2000 mg L⁻¹, temperatura ambiente (± 25 °C), pH = 5,5 a 4,2 e velocidade de agitação de 250 rpm.



Fonte: Elaborada pela autora.

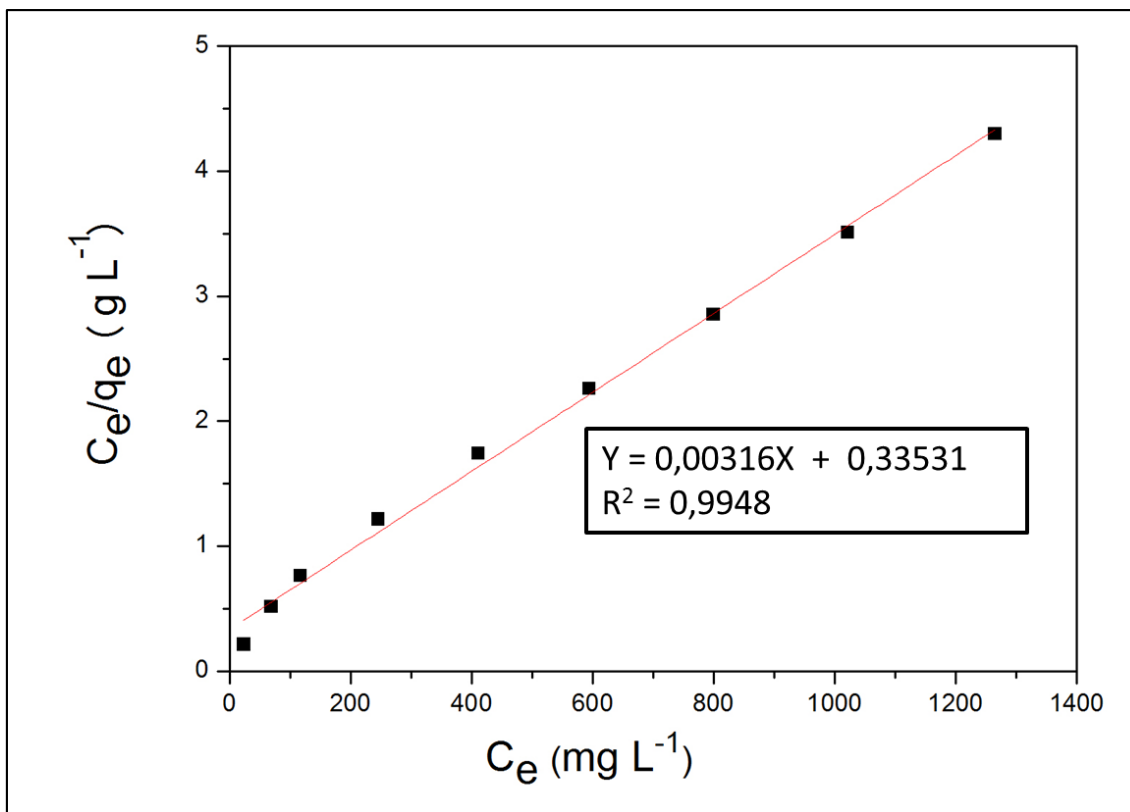
Para determinação da isoterma teórica de acordo com o modelo de Langmuir fez-se necessário o uso da equação de Langmuir (Equação (3)).

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

A forma linear da equação de Langmuir (Equação (4)) foi utilizada para a determinação da capacidade máxima de adsorção (q_{max}) e da constante de Langmuir (K_L), como pode ser visto na Figura 31.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max}K_L} \quad (4)$$

Figura 31- Isoterma de adsorção no formato linear



Fonte: Elaborada pela autora.

O coeficiente angular da reta do gráfico na Figura 31 corresponde a $1/q_{max}$. Por meio dos dados de C_e , q_e e q_{max} pode-se estimar o comportamento teórico da isoterma de adsorção de acordo com o modelo teórico de Langmuir, constatando-se que a isoterma experimental se adequa ao modelo teórico de Langmuir. Portanto, a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) do adsorvente Al-MCM-41 em relação ao adsorbato azul de metileno é de 316 mg g^{-1} e a constante de Langmuir (K_L) $9,42 \times 10^3 \text{ L mg}^{-1}$.

Espera-se que as interações entre as moléculas de azul de metileno e do material mesoporos sejam fortes, possivelmente por meio da superfície hidroxilada do material, isto é, dos grupos silanóis (ERNST; SELLE, 1999). De acordo com Kaewprasit (1998), é esperado que cada molécula de azul de metileno adsorvida esteja coordenada a quatro grupos silanóis presentes em uma MCM-41. No caso do material utilizado neste trabalho, além dos grupos silanóis, espera-se um efeito adicional de estabilidade decorrente de uma estrutura negativamente carregada em virtude da incorporação do alumínio, tetracoordenado, à estrutura do material.

Embora os testes de adsorção não tenham sido realizados levando-se em conta outras variáveis comumente tratadas como o pH e a temperatura, o potencial da Al-MCM-41 como adsorvente do azul de metileno em processo de remoção é claramente evidenciado pelas possíveis interações entre adsorvente e adsorbato, tais como, ligação de Hidrogênio entre os grupos silanóis da Al-MCM-41 e os grupos aminas do azul de metileno, além da atração eletrostática entre o adsorbato catiônico e o adsorvente que, em conformidade com o PZC, em pH superior a 2,69 possui superfície aniônica.

Em comparação ao Al-MCM-41 que apresentou a capacidade máxima de adsorção do azul de metileno de 316 mg g^{-1} é apresentado aqui outros materiais adsorvente do azul de metileno tais como a caulinita rosa que apresenta uma capacidade máxima de adsorção do corante azul de metileno por volta de $1,2 \text{ mg g}^{-1}$, resultado relativamente baixo (LEAL; ANJOS; MAGRIOTIS1, 2011). A utilização de nanopartículas de sílica (SnO_2) na adsorção de azul de metileno a partir de águas residuais apresenta capacidade máxima de adsorção de $73,15 \text{ mg g}^{-1}$ (DUTTA; THAKUR; BAHADUR, 2015). Os materiais mesoporosos Q-MCM e EX-Q-MCM sintetizados usando quartzo (99,9% SiO_2) tendo areia como fonte silício, mostra a capacidade máxima de adsorção de $96,9 \text{ mg g}^{-1}$ (HONG, 2014). A bentonita tratada em plasma frio exibiu uma capacidade máxima de adsorção 303 mg g^{-1} (SAHIN; KAYA; SAKA, 2015). Goma de amêndoa em soluções aquosas apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 500 mg g^{-1} (BOUAZIZ *et al.*, 2015). Esponja de grafeno magnética (Fe_3O_4 -gs) preparada por liofilização apresenta uma capacidade de adsorção de 526 mg g^{-1} (YU *et al.*, 2015). A partir dos resultados de adsorção da maioria desses materiais pode-se inferir que a Al-MCM-41 apresenta elevada capacidade de adsorção do azul de metileno, sendo portanto, indicada para adsorvente do mesmo.

5 CONCLUSÕES

A síntese do Al-MCM-41 por meio do método indicado mostrou-se viável, visto que o material Al-MCM-41 sintetizado apresentou características similares ao relatado na literatura.

O processo de desaluminização do metacaulim por meio do ácido sulfúrico em sistema de refluxo mostrou-se eficiente na remoção de alumínio, aumentando a razão Si/Al da matéria prima de modo a torná-la adequada para a síntese da Al-MCM-41.

Os resultados provenientes de diferentes técnicas de caracterização como difração de raios-X, microscopias eletrônica de varredura e de transmissão, adsorção de nitrogênio, infravermelho e análise termogravimétrica apontam para a obtenção do material mesoporoso Al-MCM-41 com estrutura de poros e arranjo hexagonal bem definidos, apresentando área superficial de 1.303 g cm^{-3} .

A análise de TG confirma que em temperatura superiores a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ o CTAB é eliminado totalmente do CTAB-Al-MCM-41. Portanto, ao submeter o CTAB-Al-MCM-41 a calcinação em $560 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h o material resultante Al-MCM-41 está livre de surfactante, o que também é indicado no infravermelho.

A estabilidade térmica do material Al-MCM-41 é percebida na análise termogravimétrica, onde se observa uma massa residual de 79,9%, sendo que 16,2% da massa eliminada na faixa de temperatura de $26,8\text{-}50,6 \text{ }^\circ\text{C}$ provavelmente é água absorvida pelo material. Apenas uma perda de 3,7% da massa é atribuída Al-MCM-41.

Pelo teste PZC pode ser notado que em valores de pH superiores a 2,69, o material Al-MCM-41 apresenta-se na forma aniônica, o que demonstra potencial para a adsorção de compostos catiônicos, como é o caso do corante azul de metileno.

Os testes de cinética de adsorção revelaram a necessidade de tempos por volta de 1 min para a quase totalidade da remoção do azul de metileno pelo adsorvente Al-MCM-41.

O material Al-MCM-41 apresenta capacidade máxima de adsorção (q_{max}) para o corante azul de metileno em torno de 316 mg g^{-1} . Sendo assim o uso da Al-MCM-41 como removedor desse corante em sistemas aquosos é promissor.

REFERÊNCIAS

ADJDIR, M.; ALI-DAHMANE, T.; FRIEDRICH, F.; SCHERER, T.; WEIDLER, P. G. The synthesis of Al-MCM-41 from volclay - A low-cost Al and Si source. **Appl. Clay Sci.**, v. 46, 2. p. 185-189, 2009.

AKOLEKAR, D., CHAFFEE, A.; HOWE, R. F. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. **Zeolites**, v. 19, 5-6. p. 359-365. 1997.

AL-DEGS Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Wat. Res.**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ALKAN, M.; HOPA, C.; YILMAZ, Z.; GULER, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 86, p. 176-184. 2005.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T. SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

BERGMANN, K.; OKONSKI, C. T. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. **J. Phys. Chem.**, v. 67, 10. p. 2169. 1963.

BESOAIN, E. **Mineralogia de arcillas de suelos**. San José. Costa Rica, IICA, 1985.

BORREGO, T.; ANDRADE, M.; PINTO, M. L.; SILVA, A. R.; CARVALHO, A. P.; ROCHA, J.; FREIRE C.; PIRES, J. Physicochemical characterization of silylated functionalized materials. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 344, p. 603-610, 2010.

BOUAZIZ, F.; KOUBAA, M.; KALLEL, F.; CHAARI, F.; DRISS, D.; GHORBEL, R. E.; CHAABOUNI, S. E. Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. **Ind. Crops Prod.**, v. 74, p. 903-911, 2015.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 108, p. 152-161. 2008.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, 1282-1294, 2007.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Quim. Nova**, v. 28, n. 3, 433-437, 2005.

DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891, p. 813-821, 2002.

DU, C.; YANG, H. Investigation of the physicochemical aspects from natural kaolin to Al-MCM-41 mesoporous materials. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 369, p. 216-222, 2012.

DU, E.; YU, S.; ZUO, L.; ZHANG, J.; HUANG, X.; WANG, Y. Pb(II) sorption on molecular sieve analogues of MCM-41 synthesized from kaolinite and montmorillonite. **Appl. Clay Sci.**, v. 51, p. 94-101, 2011.

DUTTA, D.; THAKUR, D.; BAHADUR, D. SnO₂ quantum dots decorated silica nanoparticles for fast removal of cationic dye (methylene blue) from wastewater. **Chem. Eng. J.**, v. 281, p. 482-490, 2015.

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

EIMER, G. A.; IERELLA, L. B. P.; MONTI, G. A.; ANUNZIATA, O. A. Synthesis and characterization of Al-MCM-41 and Al-MCM-48 mesoporous materials. **Catalysis Letter**, v. 78, n. 1-4, 2002.

ERNST, S.; SELLE, M. Immobilization and catalytic properties of perfluorinated ruthenium phthalocyanine complexes in MCM-41-type molecular sieves. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 27, p. 355-363, 1999.

ERTUGRUL, S.; BAKIR, M.; DONMEZ, G. Treatment of dye-rich wastewater by an immobilized thermophilic cyanobacterial strain: **Phormidium sp.** **Ecological Engineering**, v. 32, p. 244-248, 2008.

ESCAIX, V.; DELAHAYE, E.; IMPÉROTOR-CLERC, M.; BEAUNIER, P.; APPAY, M.-D.; DAVIDSON, A. Modifying the porosity of SBA-15 silicas by post-synthesis basic treatments. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 102, p. 234-241, 2007.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environ Chem Lett**, v. 7, p. 79-84, 2009.

FIROUZI, A.; KUMAR, D.; BULL, LM.; SIEGER, P.; STUCKY, GD.; CHMELKA, BF. Formation of silicate-surfactant mesophases. . **J. Am. Chem. Soc.**, v. 209, p. 6-10, 1995.

GIBSON, L. T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 5163-5172, 2014.

GHOSH, D. e BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Appl. Clay Sci.**, v. 20, 6. p. 295-300. 2002.

HONG, J-M.; LIN, B.; JIANG, J-S.; CHEN, B-Y.; CHANG, C-T. Synthesis of pore-expanded mesoporous materials using waste quartz sand and the adsorption effects of methylene blue. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 20, p. 3667–3671, 2014.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 31, 2. p. 145-157. 2001.

HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H. Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: Influence of synthesis pH. **J. Hazard. Mater.**, v. 137, 2. p. 1135-1148, 2006.

HUSSAIN, M., SONG, S.-K.; IHM, S.-K. Synthesis of hydrothermally stable MCM-41 by the seed crystallization and its application as a catalyst support for hydrodesulfurization. **Fuel**, v. 106, 0. p. 787-792. 2013.

IMPÉROR-CLERC, M.; DAVIDSON, P.; DAVIDSON, A. Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 122. p.11925-11933, 2000.

JAMAL, F.; QIDWAI, T.; PANDEY, P. K.; SINGH, D. Catalytic potential of cauliflower (*Brassica oleracea*) bud peroxidase in decolorization of synthetic recalcitrant dyes using redox mediator. **Catal. Commun.**, v. 15, p. 93-98. 2011.

JIANG, T.; QI, L.; JI, M.; DING, H.; LI, Y.; TAO, Z.; ZHAO, Q. Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property. **Appl. Clay Sci.**, n. 62–63, p. 32-40, 2012.

JIN, S.; QIU, G.; XIAO, F.; CHANG, Y.; WAN, C.; YANG, M. Investigation of the Structural Characterization of Mesoporous Molecular Sieves MCM-41 from Sepiolite. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 90, 3. p. 957-961, 2007.

JOHNSON, E. B. G.; ARSHAD, S. E. Hydrothermally synthesized basead on kaolinite: A review. **Appl. Clay Sci.**, v. 97-98, p 215-221, 2014

JUANG, L.-C.; WANG, C.-C.; LEE, C.-K. Adsorption of basic dyes onto MCM-41. **Chemosphere**, v. 64, 11. p. 1920-1928. 2006.

KAEWPRASIT, C.; HEQUET, E.; ABIDI, N.; GOURLOT, J.P. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: part I. methodology. **J. Cotton Sci.**, 2, 164–173. 1998.

KANG, F.; WANG, Q.; XIANG, S.; Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source. **Materials Letters**, n. 59, p. 1426-1429, 2005.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study. **Dyes Pigm.**, v. 51, 1. p. 25-40. 2001.

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

KUMAR, P.; MAL, N.; OUMI, Y.; YAMANA, K.; SANO T. Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. **J. Mater. Chem.**, n.11, p. 3285–3290, 2001.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova**, v. 25, n. p. 78-82, 2002.

LACERDA, ORS. J.; CAVALCANTI, R. M.; MATOS, T. M.; VENÂNCIO, J. B., BARROS, I. B.; VEIGA-JÚNIOR, V. F.; BARROS, I. C. L. Síntese do material mesoporoso MCM-41 usando esponja de água-doce como fonte de sílica. **Quim. Nova**, v. 36, n. 9, p.1348-1353, 2013.

LEAL, P. V. B.; ANJOS, J. P.; MAGRIOTIS¹, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **J. Biotechnol. Biodiver.**, v. 2, n. 3, p. 38-42, 2011.

LEE, C.-K.; LIU, S-S.; JUANG, L-C.; WANG, C-C.; LIN, K-S.; LYU, M-D. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. **J. Hazard. Mater.**, v. 147, p. 997-1005. 2007.

LEE, John. D. Química inorgânica não tão concisa.; tradução da 5 ed. inglesa: Henrique E. Toma; Koiti Aratki; Reginaldo C. Rocha. São Paulo: Edgard Blücher. 1999.

LIU, J-Y.; CHEN, J-F.; ZHANG, Y. Direct synthesis of Co@Al-MCM-41 catalyst from conventional Co/SiO₂ catalyst. **Chem. Soc. Rev.**, v 5, p. 62931-62935, 2015.

LIU, Y.; PINNAVAIA, T. J. Metakaolin as a reagent for the assembly of mesoporous aluminosilicates with hexagonal, cubic and wormhole framework structures from proto-faujasitic nanoclusters. **J. Mater. Chem.**, v. 14, 23. p. 3416-3420. 2004.

LOIOLA, A. R. **Materiais hierarquicamente estruturados com fase cúbica mesoporosa: síntese, caracterização e uso como suporte na imobilização da enzima HRP**. 2009. 123 f. (Tese de Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

LOMBARDI, K. C.; GUIMARAES, J. L.; MANGRICH, A. S.; MATTOSO, N.; ABBATE, M.; SCHREINER, W. H.; WYPYCH, F. Structural and morphological characterization of the PP-0559 kaolinite from the Brazilian Amazon region. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 13, 2. p. 270-275, 2002.

LUAN, Z.; CHENG, C. F.; ZHOU W.; KLINOWSKI J. Mesopore molecular sieve MCM-41 containing framework aluminum. **J. Phys. Chem.**, n. 99, p. 1018-124, 1995.

LUCAS, A.; UGUINA, M. A.; COYIAN, I.; RODRIGUEZ, L. Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 31, p. 2134-2140. 1992.

LUNA, F. J. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quim. Nova**, v. 24, n. 6, 885-892, 2001.

MA, J.; HUANG, D.; ZOU, J.; LI, L.; KONG, Y.; KOMARNENI, S. Adsorption of methylene blue and Orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel. **J. Porous Mater.**, v. 22, p. 301-311, 2015.

MAO-SUNG, L.; SHAN-SHAN, C.; LEIN-KUEI, T. Apparatus provided with fluidized bed crystallizer for treating wastewater comprises reactor filled with first potable tap water and first carriers, recirculation, and reagent inlet connected to reactor for introducing reagent into reactor. Número de patente: MY 134598-A. Depositante da patente: **Ind Technology Resint.**, 31 dec 2009.

MEIRA, J. M. L. Argilas: o que são, suas propriedades e classificação. **Visa consultores**. 2001. Disponível em:
<http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf> acesso em: 19 abr. 2015.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira; LIMA, Ari Clecius Alaves; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa universitária, Fortaleza, 2014.

NIEDERSBERG Carolina. Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (aleurites fordii), resíduo do processo de produção de óleo. 2012. 65 f. Dissertação (Mestrado, Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul UNISC, Santa Cruz do Sul, 2012.

OKADA K.; YOSHIKAWA, H.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A. Effect of the crystallinity of kaolinite precursors on the properties of mesoporous silicas. **Appl. Clay Sci.**, v.41 p. 10-16, 2008.

OLIVEIRA, A. P. M. Fotocatálise Heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do Azul de Metileno. **Iniciação Científica Tecnológica e Artística**, v. 4, p. 1-19, 2014.

PEDROSA, A.; VITORINO, A.; PEREIRA, D.; DOMINGUES, A.; FIGUEIREDO, A.; BÉRTOLO, A. História das argilas e das cerâmicas no século XX. Disponível em: <<https://mesozoico.wordpress.com/2009/05/13/historia-das-argilas-e-da-ceramica-no-sec-xx/>> acesso em: 21 abr. 2015.

POROUS MATERIALS. Disponível em: <http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/16KJM5100_2006_porous_e.pdf> acesso em: 17 abr. 2015.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **J. Hazard. Mater.**, v. 177, p. 70-80. 2010.

RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; CONCEIÇÃO, F.L.; LOPES, J. M.; CARROTT, P. J. M.; BERNARDES, C.; ROCHA, J.; RAMÔA RIBEIRO F. Comparative study of Al-MCM materials prepared at room temperature with different aluminium sources and by some hydrothermal methods. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v.92, p.270–285, 2006.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria uv-vis. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, 807-812, 2004.

ROZWADOWSKI, M.; LEZANSKA, M.; WLOCH, J.; ERDMANN, K.; GOLEMBIEWSKI, R.; KORNATOWSKI J. Al-MCM-41 modified with carbonaceous deposits : characterisation by nitrogen adsorption measurements. **Chem. Phys.**, v.2, p.5510-5516, 2000.

SAHIN, Ö.; KAYA, M.; SAKA, C.; Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue. **Appl. Clay Science**, v. 116-117 p. 46-53, 2015.

SAIKIA, B. J.; PARTHASARATHY, G. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. **J. Mod. Phys.**, v.1, 206-210, 2010.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Porous heterostructured clays - recent advances and challenges – revisão. **Cerâmica**, v.59, n.352, p. 576-587, 2013.

SHARIFI, M.; MARSCHALL, R.; WILKENING, M.; WARK, M.; Proton conductivity of ordered mesoporous materials containing aluminium. **J. Power Sources**, n.195, p. 7781–7786, 2010.

SHRIVER, Duward F...[*et al.*] Química Inorgânica. tradução Roberto de Barros Faria. **Bookman**. 4. ed. Porto Alegre, 2008.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v.. 8, n. 9, 2012.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). **Pure Appl. Chem.**, v. 57, 4. p. 603-619, 1985.

SONG, W., LIU, X., JING, T.; DENG, Q. Characterization and catalytic properties of Al-MCM-41 mesoporous materials grafted with tributyltin chloride. **Chin. J. Chem. Eng.**, v. 20, 5. p. 900-905. 2012.

THIELEMANN, J. P.; GIRGSDIES, F.; SCHLÖGL, R.; HESS, C. Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. **Beilstein J. Nanotechnol.**, v.2, p.110–118, 2011.

TORRES, E.; BUSTOS-JAIMES, I.; LE BORGNE, S. Potential use of oxidative enzymes for the detoxification of organic pollutants. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 46, n. 1. P, 1-15. 2003.

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

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

WANG, GUANGJIAN.; WANG, YURAN.; LIU, Y.; LIU, Z.; GUO, Y.; LIU, G.; YANG, Z.; XU, M.; WANG, L. Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin. **Appl. Clay Sci.**, v. 44, 1-2. p.185-188, 2009.

XIE, Y.; ZANG, Y.; OUYANG, J.; YANG, H. Mesoporous material Al-MCM-41 from natural halloysite. **Phys Chem Minerals**, v. 41 p. 497-503, 2014.

YANAGISAWA, T.; SHIMIZU, T.; KURODA, K.; KATO, C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. **B. Chem. Soc. Jpn.**, v. 63, n. 4, P, 988-992, 1990.

YANG, H.; DENG, Y.; DU, C.; JIN, S. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. **Appl. Clay Sci.**, v. 47, p 351-355, 2010.

YU, B.; ZHANG, X.; XIE, J.; WU, R.; LIU, X.; LI, H.; CHEN, F.; YANG, H.; MING, Z.; YANG, S-T. Magnetic grapheme sponge for the removal of methylene blue. **Appl. Surf. Sci.**, v. 351, p. 765–771, 2015.

ZHOU, Z.; JIN, G.; LIU, H.; WU, J.; MEI, J. Crystallization mechanism of zeolite A from coal kaolin using a two-step method. **Appl. Clay Sci.**, v. 97-98, p 110-114, 2014.

ZHOUA, C.; GAOA, Q.; LUOA, W.; ZHOUA, Q.; WANGA, H.; YANA, C.; DUANA, P. Preparation, characterization and adsorption evaluation of spherical mesoporous Al-MCM-41 from coal fly ash. **J. Taiw. Int. Chem. Eng.**, n.52, p. 147–157, 2015.