

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

RAIMUNDO ALVES LIMA SOBRINHO

SÍNTESE DE CARBONO MICRO-MESOPOROSO ORDENADO VIA
NANOCASTING A PARTIR DE ÓLEO DE DENDÊ RESIDUAL E O SEU
POTENCIAL DE ADSORÇÃO PARA CORANTES REATIVOS EM SOLUÇÕES
AQUOSAS

SÃO CRISTÓVÃO, SE-BRASIL

NOVEMBRO DE 2018

SÍNTESE DE CARBONO MICRO-MESOPOROSO ORDENADO VIA
NANOCASTING A PARTIR DE ÓLEO DE DENDÊ RESIDUAL E O SEU
POTENCIAL DE ADSORÇÃO PARA CORANTES REATIVOS EM SOLUÇÕES
AQUOSAS

RAIMUNDO ALVES LIMA SOBRINHO

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. IARA DE FÁTIMA GIMENEZ

CO-ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. ANNE MICHELLE GARRIDO PEDROSA DE
SOUZA

SÃO CRISTÓVÃO, SE-BRASIL

NOVEMBRO DE 2018

SÍNTESE DE CARBONO MICRO-MESOPOROSO ORDENADO VIA
NANOCASTING A PARTIR DE ÓLEO DE DENDÊ RESIDUAL E O SEU
POTENCIAL DE ADSORÇÃO PARA CORANTES REATIVOS EM SOLUÇÕES
AQUOSAS

RAIMUNDO ALVES LIMA SOBRINHO

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como
parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof^a. Dr^a. Iara de Fátima Gimenez

Prof^a. Dr^a Ledjane Silva Barreto

Prof^a. Dr^a. Rosane Maria Pessoa
Betânio Oliveira

Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa

Prof^a. Dr^a. Katlin Ivon Barrios Eguiluz

SÃO CRISTÓVÃO, SE-BRASIL

NOVEMBRO DE 2018

“Missão dada é missão cumprida.”

Capitão Nascimento

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, pela presença constante e marcante em todos os momentos da minha vida.

À minha esposa, companheira e amiga Mariana, e aos meus filhos Maria Clara e Rafael, pela compreensão, incentivo, companheirismo, auxílio e amor em todos os momentos, principalmente naqueles mais difíceis. Amores da minha vida.

Aos meus pais, José Alves Lima Filho e Josefa dos Santos Lima, pelo exemplo de caráter, ética, honestidade, simplicidade, generosidade e amor, e por acreditarem sempre na minha capacidade de superação. A meus irmãos por incentivarem cada conquista alcançada. À memória dos meus avós que foram a semente de minha formação ética e humana.

À minha orientadora, Iara de Fátima Gimenez, referência profissional e humana, pela confiança, dedicação e oportunidade de trabalhar e aprender ao seu lado no momento mais difícil da condução deste trabalho. Minha mais profunda gratidão e respeito.

A Maria José dos Santos e Gilaene dos Santos, minhas queridas tias, pelo apoio incondicional durante essa realização e pra toda vida. A todos meus amigos e familiares pelo incentivo na realização de mais essa etapa.

A todos os docentes e técnicos que contribuíram na conclusão desse projeto.

Aos amigos do P²CEM, em especial para Douglas, Cris, Vivi, Diego, Marcos Fábio, Ricardo, Givanilson, Paulo Henrique, Yslaine, Mário (meu filho), Lucas, Elton, Tiago Estrela, pela amizade e pelas incansáveis noites de estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro concedido para realização deste trabalho.

A todos que de forma direta ou indireta auxiliaram na concretização deste trabalho. Os meus sinceros agradecimentos.

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

SÍNTESE DE CARBONO MICRO-MESOPOROSO ORDENADO VIA
NANOCASTING A PARTIR DE ÓLEO DE DENDÊ RESIDUAL E O SEU
POTENCIAL DE ADSORÇÃO PARA CORANTES REATIVOS EM SOLUÇÕES
AQUOSAS

Raimundo Alves Lima Sobrinho

Novembro/2018

Orientadora: Prof. Dra. Iara de Fátima Gimenez

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O crescimento populacional, as atividades industriais e agrícolas produzem diariamente quantidades consideráveis de águas residuais que contém inúmeros poluentes orgânicos (corantes orgânicos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) que são lançados diretamente no meio ambiente, causando efeitos à saúde dos seres humanos e aquáticos. Os corantes são amplamente utilizados em diversos segmentos industriais, como cosméticos, couro, impressão, papel, alimentos e têxtil e são considerados poluentes perigosos, pois apresentam estabilidade química em meio aquoso e possuem natureza não biodegradável o que dificulta sua remoção. Dentre os diversos métodos de tratamento empregados, a adsorção tem sido considerada uma das tecnologias mais promissoras devido à sua alta eficiência, conveniência e viabilidade. O carvão ativado é certamente o adsorvente mais utilizado devido às suas propriedades físicas (elevada área superficial e porosidade) e químicas de superfície, entretanto, devido a sua estrutura microporosa é ineficiente na remoção de moléculas de elevado peso molecular, tais como os corantes. Dessa forma, neste trabalho foi sintetizado um novo tipo de carbono micro-mesoporoso (OMC) via *Nanocasting*, a partir de um molde de sílica (HZSM-5/SBA-15), em diferentes

proporções mássicas, preparado por cominuição e do resíduo da fritura do óleo de dendê como fonte de carbono. Os materiais foram caracterizados através das análises de difração de raios X (DRX), adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) e potencial zeta. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a eficiência da cominuição para todas as proporções mássicas, enquanto que as propriedades texturais foram fortemente influenciadas pela presença de SBA-15. Os difratogramas de raios X dos carbonos mesoporosos ordenados (OMC's) confirmaram a manutenção da ordenação cristalina característica dos moldes. O material de carbono resultante foi estudado como adsorvente para diferentes moléculas de corantes, incluindo moléculas com cargas e tamanhos diferentes. Os resultados mostraram que o carbono apresentou alta afinidade para os corantes catiônicos devido a presença de grupos funcionais com cargas negativas em sua superfície, que a estrutura mesoporosa favorece as altas taxas de difusão e uma maior eficiência de adsorção comparado aos demais adsorventes (carvão ativado, SBA-15, SBA-15/HZSM-5-50, OMC-NC).

Palavras-chaves: Adsorção, réplica de carbono, corantes e materiais micro-mesoporosos.

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

SYNTHESIS OF MICRO-MESOPOROUS CARBON ORDERED BY ROUTE
NANOCASTING FROM RESIDUAL PALM OIL AND ITS ADSORPTION
POTENTIAL FOR REACTIVE DYE IN AQUEOUS SOLUTIONS

Raimundo Alves Lima Sobrinho

November/2018

Advisor: Prof^a. Dra. Iara de Fátima Gimenez

Postgraduate Program in Materials Science and Engineering

Population growth, industrial and agricultural activities produce daily considerable amounts of wastewaters containing numerous organic pollutants (organic dyes, benzene, toluene, ethylbenzene and xylene), which are thrown directly into the environment, causing health effects to humans as well as aquatic beings. Dyes are widely used in several industrial segments including cosmetics, leather, printing, paper, food and textile, being considered hazardous pollutants due to high chemical stability in aqueous medium, possessing also no biodegradable nature making their removal difficult. Among the number of methods employed for the treatment of aqueous effluents, adsorption has been considered one of the most promising ones owing to the high efficacy, convenience and feasibility. Activated carbon is certainly the most used adsorbent owing to physical properties (high surface area and porosity) as well as surface chemistry. However, activated carbons are usually inefficient to remove high molecular weight molecules such

as dyes, owing to the microporous structure. Thus, a novel type of micro-mesoporous carbon has been synthesized in the work employing a mechanosynthesized silica template (HZSM-5/SBA-15) in variable mass proportions, as well as palm oil cooking waste as carbon source. Materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption isotherms using BET model, Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and zeta potential determination. Scanning electron microscopy images showed the efficiency of the mechanosynthesis to all mass proportions used, while the textural properties were strongly influenced by the presence of SBA-15. X-ray diffraction patterns for ordered mesoporous carbons (OMC's) confirmed the maintenance of the crystalline order typical of the templates. The resulting mesoporous carbon has been evaluated as adsorbent to different dye molecules, including molecules with distinct sizes and electrical charges. Results revealed that the carbon adsorbent exhibited high affinity for cationic dyes owing to the presence of negatively charged functional groups onto the surface and also that the mesoporous structure favors high diffusion rates leading to a higher adsorption efficiency compared to the other adsorbents studied (activated carbon, SBA-15, SBA-15/HZSM-5-50, OMC-NC).

Keywords: Adsorption, Carbon replica, dyes, microporous-mesoporous materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático da rede de uma estrutura zeolítica	24
Figura 2 - Representação das unidades primárias de formação das zeólitas	26
Figura 3 - Unidades secundárias de construção (as letras C, D e T designam respectivamente, o ciclo, os anéis duplos e o tetraedro isolado)	27
Figura 4 - Representação de unidades poliédricas de construção	27
Figura 5 - Representação das seletividades de forma de zeólitas	28
Figura 6 - Ilustração do sítio ácido de Bronsted em zeólita	30
Figura 7 - Estrutura mesoporosa da SBA-15	32
Figura 8 - Estrutura molecular do copolímero tribloco P123	33
Figura 9 - Esquema da síntese de materiais mesoporosos ordenados	34
Figura 10 - Representação esquemática da via nanocasting que conduz a materiais não silicosos mesoporosos	38
Figura 11 - Modelo de autoclave utilizado na síntese hidrotérmica da SBA-15: a) Foto, b) Esquema representativo	47
Figura 12 - Fluxograma geral para a síntese, lavagem e calcinação do SBA-15	48
Figura 13 - Perfil típico de aquecimento das amostras durante a calcinação	48
Figura 14 - Esquema ilustrativo do processo de síntese de carbono mesoporoso via nanocasting	49
Figura 15 – Ilustração das estruturas químicas dos corantes utilizados nos ensaios de adsorção.	54
Figura 16 - Difratoograma de raios X da amostra de HZSM-5 e padrão JCPDS.	57
Figura 17 - a) Padrão de DRX de baixo ângulo para SBA-15, b) Padrão de DRX para HZSM-5, c) Padrão de DRX de baixo ângulo para i) SBA-15, ii) SBA-15/HZSM-5-75/25, iii) SBA-15/HZSM-50/50 e iv) amostras SBA-15/HZSM-5-25/75	58
Figura 18 - Padrões de DRX de baixo ângulo para SBA-15 (a) e OMC-50 (b) e de alto ângulo da OMC-50 (c)	59
Figura 19 - Isotermas de adsorção de N ₂ (a) e distribuição de tamanho de poros (b) para as amostras SBA-15, SBA-15/HZSM-5-25/75, SBA-15/HZSM-5-50/50 e SBA-15/HZSM-5-75/25.	60

Figura 20 - a, c) isothermas de adsorção de N ₂ b, d) e gráficos de distribuição de tamanhos de poros para moldes de sílica e réplicas de carbono resultantes.....	63
Figura 21 - Espectros de FTIR para amostras (OMC-50/SBA-15/HZSM-5-50/50 antes, a) e após a lixiviação do molde (OMC-50, b), com um zoom do espectro de OMC-50 em (c).....	65
Figura 22 - Imagem MEV (a) e imagem MET-AR (b) para SBA-15; Imagens MEV para sílicas compostas SBA-15/HZSM-5-25/75 (c, f), SBA-15/HZSM-5-50/50 ((d, g) e SBA-15/HZSM-5-75/25 (e, h)	66
Figura 23 – Imagens MET-AR para sílicas compostas SBA-15/HZSM-5-50/50.....	67
Figura 24 - Imagens MEV de diferentes regiões na superfície do OMC-50.....	68
Figura 25 - Imagens MEV de diferentes regiões na superfície do OMC-50.....	68
Figura 26 - Cinética de adsorção de diferentes corantes (Fucsina "F", Alaranjado de Metila "MO", Amarelo de Tiazol "TY", Azul de Metileno "MB") em carbono (OMC-50). C ₀ = 1,0 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , dosagem de OMC-50 em água destilada: 50 mg/10 mL, T = 298 K.....	70
Figura 27 - Efeito da quantidade de adsorvente (OMC-50) na adsorção de MB. C ₀ = 1,0 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , dosagem de OMC-50 em água destilada: 50 mg/10 mL, T = 298 K.....	71
Figura 28 - Influência da variação de pH na adsorção de corante MB por OMC-50. C ₀ = 1,0 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , dosagem de OMC-50 em água destilada: 50 mg/10 mL, T = 298 K.....	72
Figura 29 - Cinética de adsorção de diferentes adsorventes em MB. C ₀ = 1,0 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , dosagem de OMC-50 em água destilada: 50 mg/10 mL, T = 298 K.	73
Figura 30 - Potencial Zeta do OMC-50 em função do pH.	74
Figura 31 - Imagens de MEV das amostras: (a) SBA-15 5k, (b) SBA-15 20k, (c) SBA-15/HZSM-5-50 5k, (d) SBA-15/HZSM-5-50 20k.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos poros de algumas peneiras moleculares	29
Tabela 2 - Dados da variação de massa do OMC-50 no processo de adsorção do corante azul de metileno (MB).....	53
Tabela 3 - Dados da massa do OMC-50 utilizados no processo de adsorção dos diferentes corantes.	54
Tabela 4 - Propriedades texturais (Dp: diâmetro dos poros, Vp: volume de poros e S _{BET} : área superficial específica (modelo de Brunauer-Emmett-Teller) das amostras de sílica preparadas através de cominuição.	61
Tabela 5 - Propriedades texturais (Dp: diâmetro de poro, Vp: volume de poros e S _{BET} : área de superfície específica (modelo de Brunauer-Emmett-Teller) das amostras precursoras de sílica e da réplica de carbono.....	63
Tabela 6 - Propriedades físico-químicas dos corantes.	69

LISTA DE SIGLAS, NOMENCLATURAS E ABREVIATURAS

AC	Activated Carbon
AIMCM	Mobil Composition of Matter Protonado
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret, Joyner and Halenda
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
CBV8014	Zeólita ZSM-5 comercial
CVD	Chemical Vapor Deposition
CNT	Carbon Nanotubes
D_p	Diâmetro do poro
DRX	Difração de raios X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDLC	Electric Double Layer Capacitor
F	Fucsina diamante
FDU	Fudan University
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier
HDPE	High Density Polyethylene
H-FER	Ferrierita pura
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica
HZSM-5	Zeólita ZSM-5 na forma ácida
INTI	Instituto Nacional de Tecnologia Industrial
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

MB	Methylene blue
MCM	Mobil Composition of Matter
MET-AR	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Modernite Five
MO	Methylene orange
MSU-H	Highly Ordered Mesoporous Sílica
M41S	Família de peneiras moleculares mesoporosas composta das mesoestruturas MCM-41, MCM-48 e MCM-50
NH ₄ ZSM-5	Zeólita ZSM-5 amoniacal
OMC	Ordered Mesoporous Carbon
OMC/SBA-15-100	Compósito carbono-sílica com 100% de SBA-15
OMC/SBA-15-50	Compósito carbono-sílica com 50% de SBA-15
OMC/SBA-15-NC	Compósito carbono-sílica não calcinada
OMC-100	Carbono mesoporoso ordenado com 100% de SBA-15
OMC-50	Carbono mesoporoso ordenado com 50% de SBA-15
OMC-NC	Carbono mesoporoso ordenado com 100% de SBA-15 não calcinada
PALM	Óleo de palma (dendê) residual
PEO	Polioxietileno
PPO	Polioxipropileno

PSD	Pore Size Distribution
RB-4	Reactive Blue 4
RPO	Solução de óleo de dendê dissolvido em água destilada e etanol
SAR	Razão de Si/Al
SBA-15	Santa Bárbara Amorphous
S _{BET}	Área superficial específica
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Termogravimetria
TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamônio
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia a temperatura programada
TY	Yellow thiazole
UPC	Unidade Primária de Construção
USC	Unidade Secundária de Construção
UTC	Unidade Terciária de Construção
UV-Vis	Espectroscopia de absorção no UV-Vis
V _p	Volume do poro
Y/MCM	Aluminossilicatos com núcleo de zeólito
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil

LETRAS GREGAS

CuK α	Feixe de radiação monocromática
--------------	---------------------------------

SUMÁRIO

Resumo da Tese	v
Abstract of Thesis	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SIGLAS, NOMENCLATURAS E ABREVIATURAS	xii
SUMÁRIO.....	xv
Capítulo I.....	18
1. INTRODUÇÃO	19
Capítulo II.....	21
2. REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1. Poluição Ambiental	22
2.2. Tecnologias para remoção de corantes.....	22
2.3. Materiais adsorventes.....	23
2.3.1. Zeólitas	23
2.3.1.1. Estrutura das Zeólitas	26
2.3.1.2. Propriedades Catalíticas das Zeólitas	27
2.3.1.2.1. Seletividade	27
2.3.1.2.2. Troca iônica.....	30
2.3.1.2.3. Acidez.....	30
2.3.2. Zeólita ZSM-5	31
2.3.3. Sílica Mesoporosa SBA-15	31
2.3.4. Carvão ativado	34
2.3.5. Carbonos mesoporosos.....	35
2.3.6. Híbridos micro-mesoporosos	36
2.3.7. Carbono Mesoporoso Ordenado (OMC).....	37
Capítulo III	43
3. Objetivos.....	44
3.1. Objetivo Geral	44
3.2. Objetivos Específicos.....	44
Capítulo IV.....	45

4. METODOLOGIA	46
4.1. Síntese dos Materiais HZSM-5, SBA-15, HZSM-5/SBA-15 e Réplica de Carbono (OMC)	46
4.1.1. Preparação da Zeólita HZSM-5.....	46
4.1.2. Síntese da SBA-15	46
4.1.3. Preparação do Material Híbrido HZSM-5/SBA-15.....	49
4.1.4. Síntese da Réplica de Carbono Poroso Ordenado (OMC)	49
4.2. Caracterização dos materiais	50
4.2.1. Difractometria de Raios X (DRX)	50
4.2.2. Adsorção/dessorção de Nitrogênio a 77 K.....	51
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (MET-AR).....	51
4.2.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	52
4.2.6. Avaliação do efeito do pH (Potencial Zeta)	52
4.2.7. Avaliação do potencial de adsorção	52
Capítulo V	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1. Preparação do Carbono Micro-mesoporoso Ordenado (OMC).....	56
5.2. Caracterização por DRX	56
5.3. Adsorção/dessorção de Nitrogênio a 77 K.....	59
5.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	63
5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (MET-AR)	65
5.6. Avaliação do potencial de adsorção	69
5.6.1. Variação das propriedades e estruturas dos corantes	69
5.6.2. Influência da dosagem (massa) do adsorvente	70
5.6.3. Estudo da adsorção de corantes para diferentes valores de pH.....	71
5.6.4. Avaliação da eficiência de adsorção de diferentes adsorventes	72
5.7. Avaliação do efeito do pH (POTENCIAL ZETA).....	73
Capítulo VI.....	75
6. CONCLUSÕES	76
Capítulo VII	77

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
Capítulo VIII	92
8. TRABALHOS FUTUROS.....	93
Capítulo IX.....	94
9. APÊNDICE	95

Capítulo I

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A rápida urbanização, as indústrias químicas e petroquímicas, o crescimento populacional e as atividades agrícolas, produzem diariamente quantidades consideráveis de águas residuais que contém inúmeros poluentes orgânicos como corantes orgânicos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, que são tóxicos, causando uma séria ameaça para a vida humana e aquática [1-3]. Os corantes são amplamente utilizados em diversos segmentos industriais, como cosméticos, couro, impressão, papel, alimentos e têxtil e são considerados poluentes perigosos, pois apresentam estabilidade química em meio aquoso e possuem natureza não biodegradável o que dificulta sua remoção [4]. Com isso, faz-se necessário desenvolver tecnologias ambientalmente corretas para minimizar a contaminação por corantes.

Dentre as várias técnicas de tratamento de efluentes para remoção de contaminantes orgânicos relatadas na literatura, a adsorção se destaca como uma das tecnologias mais promissoras, devido à sua alta eficiência, conveniência e viabilidade [5]. Diferentes adsorventes têm mostrado potencial para tratamento de águas residuais, mas o carvão ativado é certamente o mais utilizado devido às suas propriedades físicas (elevada área superficial e porosidade) e químicas de superfície [6]. Entretanto, o carvão ativado, devido a sua estrutura microporosa com uma grande fração de microporos (< 2 nm) [7], é eficiente na remoção de moléculas de baixo peso molecular, já para moléculas de elevado peso molecular, tais como corantes, podem ter bloqueio ou baixa difusão no interior dos poros [8, 9].

Dessa forma, uma atenção crescente tem sido direcionada ao carbono mesoporoso nos processos de remoção de corantes em soluções aquosas. Esses materiais são muito importantes, tanto do ponto de vista tecnológico como científico, graças a características atrativas, como elevada área superficial e altos valores de volume de poros, que ajuda a melhorar significativamente a cinética de adsorção e auxilia o processo de regeneração [9], abundância de precursores, estabilidade química, mecânica e térmica, e flexibilidade na formação de diversas nanoestruturas, aliado a necessidade imediata de desenvolvimento de procedimentos de baixo custo.

A síntese de materiais porosos ordenados de carbono, particularmente os mesoporosos, tem tido atenção muito especial, visto que, as moléculas se movem mais facilmente através de canais porosos ordenados do que através dos canais tortuosos apresentados nos materiais de carbono convencionais [10]. Os OMC's (Carbonos

Mesoporosos Ordenados) mostram um grande potencial de melhoria ambiental por sua capacidade de remover contaminantes inorgânicos e orgânicos das fases líquida e gasosa [11]. Já os materiais híbridos micro-mesoporosos possuem as propriedades de derivar as características individuais de cada um dos componentes associado com o efeito sinérgico de ambos. Estes materiais apresentam estruturas bem ordenadas, atividade e seletividade para aplicação no processamento de moléculas volumosas presentes no petróleo pesado e ultra-pesados [12]. Muitos trabalhos relacionados à síntese de compostos mesoporosos utilizando a técnica de replicação de um molde rígido (*nanocasting*) são encontrados na literatura, com bastante e diversas aplicações tecnológicas.

O uso de fontes de carbono de biomassa de baixo custo ou de resíduos para preparar OMC's deve ser um procedimento de baixo custo muito promissor [13], e confere aos OMC's um grande potencial de melhoria ambiental [11]. Nesse sentido, atualmente um dos grandes desafios na ciência é desenvolver materiais híbridos que combinem a estrutura microporosa e alta atividade catalítica das zeólitas com a acessibilidade mais fácil das estruturas mesoporosas.

Capítulo II

Revisão da Literatura

2. REVISÃO DA LITERATURA

Nesse capítulo, será realizada inicialmente uma breve revisão sobre os problemas ambientais relativos à contaminação com corantes e os respectivos métodos utilizados no tratamento de efluentes. Em seguida, serão descritas as principais características e aplicações do método de adsorção e a sua relevância frente aos demais métodos. Também serão apresentadas as propriedades dos diversos materiais disponíveis atualmente no mercado, além de uma abordagem do que há de novidade na síntese de materiais porosos com propriedades adsorventes. Por final, será denotada a relevância do estudo de novas estratégias para o desenvolvimento de materiais adsorventes a partir de diferentes rotas, utilizando resíduos orgânicos como matéria-prima.

2.1. Poluição Ambiental

O crescimento da população mundial e a consequente expansão das cidades, e o desenvolvimento industrial e de suas atividades, tem gerado um aumento significativo na poluição da água de abastecimento das grandes cidades com diversos produtos químicos, principalmente com poluentes de origem orgânica, como os compostos de benzeno, fenólicos e poliaromáticos heterocíclicos [14]. Dentre os inúmeros poluentes aquosos, os corantes têm despertado maior preocupação devido à sua utilização extensiva em muitas indústrias, como têxtil, borracha, plásticos, cosméticos, farmacêutica, impressão, couro e alimentar [15]. Os corantes são poluentes conhecidos por interferir nas atividades fotossintéticas da vida aquática, e alguns corantes e seus metabólitos são relatados como tóxicos e cancerígenos para seres humanos e outros animais [16]. Dentre os corantes sintéticos mais utilizados, destacam-se os azo-reativos, que são altamente solúveis em água e caracterizam-se pela presença de ligações nitrogênio-nitrogênio ($-N = N-$) e cor brilhante quando em soluções aquosas [17].

2.2. Tecnologias para remoção de corantes

A regulamentação relacionada às descargas de efluentes das indústrias está cada vez mais rigorosa, desse modo, exigindo tratamentos mais cuidadosos. Com isso, é

crecente a demanda por tecnologias ambientalmente apropriadas para remoção de corantes dos efluentes [16]. Os principais métodos convencionais utilizados no tratamento de efluentes coloridos são a oxidação, filtração por membrana, coagulação e floculação, método biológico, etc. Porém, quando aplicados unicamente, esses métodos são incapazes de remover todas às formas de cor, no caso particular de corantes reativos, que apresentam elevada solubilidade na água e baixa biodegradabilidade [18]. Diante desse fato, numerosas técnicas de tratamento foram desenvolvidas, como permutação iônica, degradação fotocatalítica e adsorção [16].

2.3. Materiais adsorventes

2.3.1. Zeólitas

O vocábulo zeólito tem origem etimológica nos termos gregos, prefixo Zeo (que significa que ferve) e no sufixo Lithos (que significa Pedra), significando assim pedra que ferve [20]. A primeira menção sobre zeólita foi do Barão Sueco Axel Fredrick Crönstedt em 1756, quando evidenciou a descoberta do zeólito mineral estilibita [21]. Ele observou que as pedras (do mineral natural), ao serem aquecidas rapidamente, pareciam “ebulir” pela dessorção da água fisissorvida e começavam a saltitar à medida que a água evaporava. No entanto, transcorreram em torno de duzentos anos desde o conhecimento científico desses sólidos e sua aplicação como catalisadores em reações químicas [22].

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de ocorrência natural ou sintética, formadas estruturalmente pela combinação tridimensional de tetraedros de silício ou alumínio (SiO_4 e AlO_4^- , respectivamente) ligados entre si por átomos de oxigênio, resultando numa estrutura cristalina inorgânica microporosa. A diferença entre as cargas dos átomos de silício (+4) e alumínio (+3) causa um desbalanceamento químico na estrutura, o que torna necessário a utilização de cátions de compensação, C^{n+} (metais alcalinos ou alcalinos terrosos, NH_4^+ , H^+ , etc), como mostrado na Figura 1 [23].

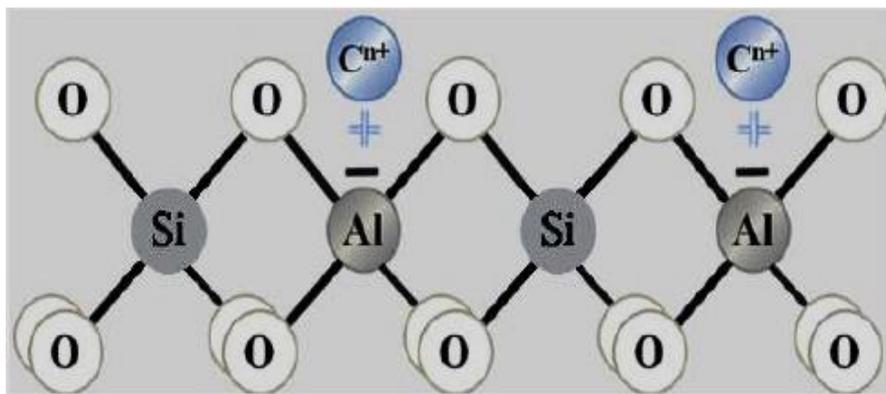
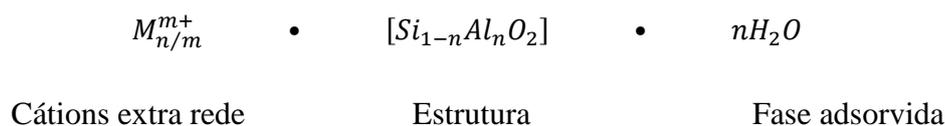


Figura 1 - Desenho esquemático da rede de uma estrutura zeolítica. Adaptado de Giannetto, 1985 [23].

Segundo Vu *et al.* [24], zeólitas, também denominadas como peneiras moleculares, são classificadas como materiais constituídos por aluminossilicatos hidratados de ocorrência natural ou sintética, de estrutura cristalina complexa, formada por uma rede tridimensional de tetraedros (unidades primárias) interligados através dos átomos de oxigênio, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion (TO_4 , onde $T = Si, Al$). Elas são caracterizadas pela presença de espaços vazios regulares (canais ou gaiolas), com dimensões livres que variam de cerca de 0,3 até mais de 1 nm, capazes de permitir a adsorção e difusão de íons e moléculas. Os tipos de zeólitas são representados de acordo com o tamanho de poro [25]. A descrição da composição química das zeólitas pode ser melhor detalhada através dos três componentes estruturais:



A dimensão relativamente pequena dos poros destas peneiras moleculares frequentemente impõe limitações à difusão, principalmente quando as moléculas dos reagentes envolvidos têm diâmetros cinéticos maiores. O acesso restrito aos poros e o lento transporte difusional até os sítios ativos da zeólita tem levado a utilização de catalisadores de eficiência inferior, impactando negativamente na atividade, seletividade e, por vezes, o tempo de vida de um catalisador à base de zeólita. As principais estratégias para superar as limitações inerentes às zeólitas conduzem a reduzir o comprimento do caminho de difusão ou desenvolver novos materiais com poros maiores [24].

A zeólita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil) possui abertura de poros entre 0,5 - 0,6

nm, caracteriza-se por um alto teor de silício, com razão Si/Al compreendida entre 11 e infinito, que tem importante influência sobre as propriedades dos materiais (densidade de carga negativa na rede, estabilidade térmica, capacidade de troca iônica, dentre outras) [26].

A ZSM-5 é resistente a diversas reações químicas devido a apresentar altas estabilidades térmica e hidrotérmica, além de possuir propriedade ácida. É caracterizada também pelas suas propriedades de alta seletividade (principalmente de forma), alta área superficial, capacidade adsorptiva e microporosidade, o que lhe confere diversas aplicações industriais [27].

De acordo com Fouad *et al.* [28], os reagentes necessários para sintetizar a zeólita ZSM-5 são: fontes de SiO_2 e Al_2O_3 , Na_2O , H_2O e, composto orgânico, catiônico ou não (direcionador de estrutura). Como fontes de alumínio a literatura relata os estudos de diversos pesquisadores que utilizaram o sulfato de alumínio [29], nitrato de alumínio [30], aluminato de sódio [31], hidróxido de alumínio [32], dentre outros. Já para fontes de silício, se utiliza o tetraetilortosilicato (TEOS) [33], o silicato de sódio [34], sílica coloidal [34] e a sílica fumê [35].

Os direcionadores de estrutura (orgânicos, inorgânicos, carregados ou neutros) conferem uma maior estabilidade estrutural e são utilizados na síntese do catalisador ZSM-5 com a finalidade de induzir a cristalização [36]. Dentre os compostos relatados, destacam-se o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) [37], hidróxido de tetraetilamônio [38], líquidos iônicos [39], hexametilenoimina [40], dentre outros.

Outro fator importante na síntese da ZSM-5 é a razão Si/Al, que para altos valores tem impacto na morfologia e no tamanho de partícula, aumentando o tamanho médio do cristalito [34], além de influenciar na superfície ácida das amostras [41]. Quanto maior o tempo de reação, maior será a nucleação e crescimento dos cristais, ocorrendo um avanço da cristalização. Já a temperatura influencia a morfologia do produto final, já que impacta de forma direta a cinética da cristalização, formando diferentes produtos [42].

O método mais comum de síntese de ZSM-5 é o tratamento hidrotérmico do gel de síntese [43], que consiste na mistura dos materiais precursores, seguido pelo acondicionamento em recipiente inerte e colocado em frasco de aço inox para suportar altas temperaturas e pressões autógenas. A forma mais prática de obtenção da sua forma ácida, HZSM-5, é a partir da calcinação do produto comercial CBV8014 que representa a amostra ZSM-5 amoniacal ($\text{NH}_4\text{ZSM-5}$).

A fim de superar estas limitações de difusão, muito esforço tem se concentrado na redução do tamanho ou espessura dos cristais de zeólita, de forma que os caminhos de difusão sejam mantidos mais curtos e mais sítios ativos estejam expostos a moléculas residentes para uma determinada massa de material de zeólita [44].

2.3.1.1. Estrutura das Zeólitas

As estruturas primárias das zeólitas (unidade primária de construção – UPC) são construídas basicamente vinculando em um padrão periódico uma unidade primária, que é o tetraedro, que tem no seu centro átomos com eletronegatividades relativamente baixas (SiIV, AlIII, PV, ZnII, etc.) e coordenado por quatro átomos de oxigênio cada um, (Figura 2). O resultado dessas combinações são representadas na forma $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{PO}_4]$, etc., e o termo TO_4 é utilizado para descrever de modo geral qualquer tetraedro, onde T representa a espécie tetraédrica [45].

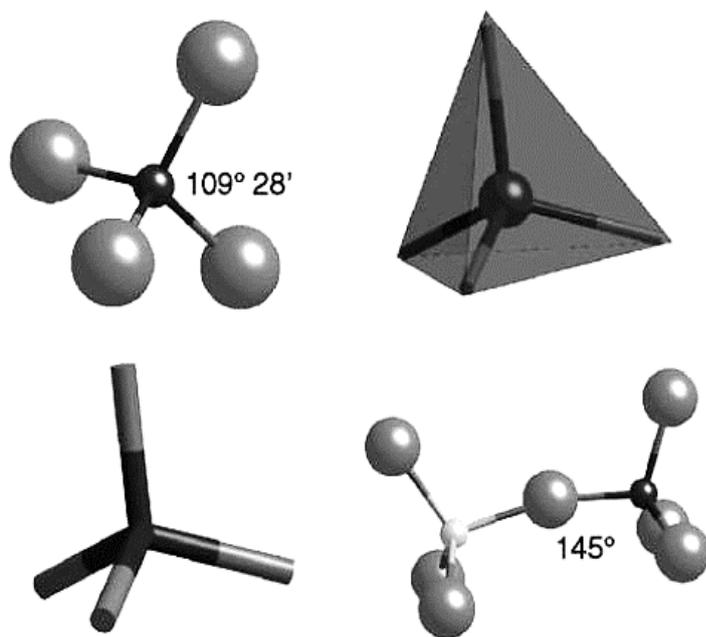


Figura 2 - Representação das unidades primárias de formação das zeólitas [45].

Já em um segundo nível estrutural secundário (USC) mais complexo, as zeólitas são formadas ligando em conjunto os grupos de unidades primárias, em diversas seqüências, resultando assim em anéis tetraédricos simples (C) ou duplo (D) de diferentes arranjos conforme representação da (Figura 3), sendo os mais comuns constituídos por 4, 5, 6, 8, 10, ou 12 tetraedros [20].

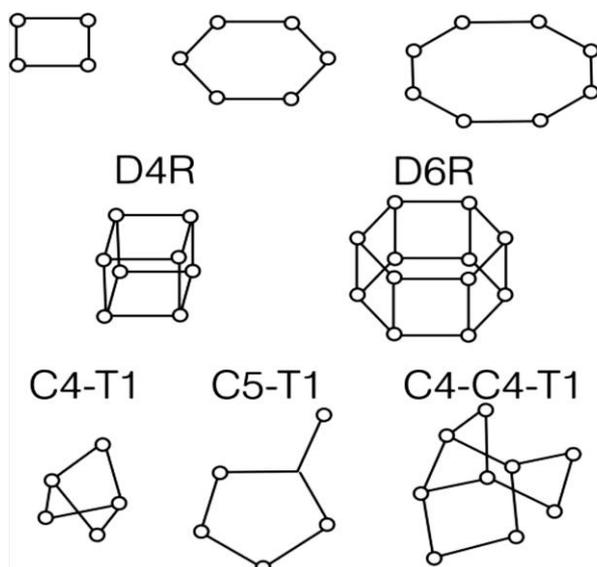


Figura 3 - Unidades secundárias de construção (as letras C, D e T designam respectivamente, o ciclo, os anéis duplos e o tetraedro isolado) [45]

No nível estrutural terciário (UTC) as unidades secundárias (USC) agrupam-se de diferentes maneiras em poliedros, os quais são também conhecidos por cavidades ou material zeolítico (Figura 4)[45].

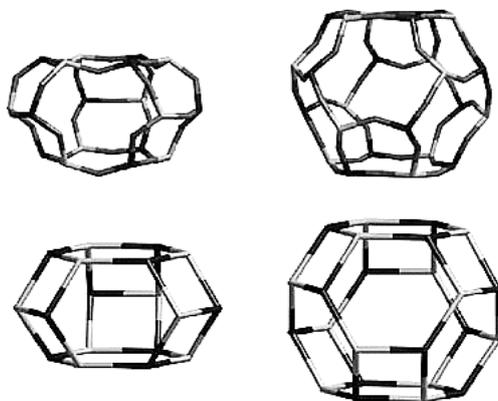


Figura 4 - Representação de unidades polidricas de construção [45]

2.3.1.2. Propriedades Catalíticas das Zeólitas

2.3.1.2.1. Seletividade

Em seus estudos Luna e Schuchardt [22] citaram que a eficiência das zeólitas em processos catalíticos depende de propriedades intrínsecas, dentre elas a seletividade de

reagente, de produto e de estado de transição, devido à complexa rede de canais e cavidades inerentes ao material, sendo útil para condução da reação na direção do produto desejado, impedindo ocorrência de reações indesejadas. Berend e Theo [46], classificaram a seletividade de forma como uma das aplicações mais importantes das zeólitas, definindo que a transformação química de moléculas depende do espaço disponível nos poros da zeólita.

Teketel e Erichsen [47] em seus trabalhos distinguiram os três tipos de seletividade de forma da zeólita de acordo com a dependência das limitações do transporte de massa na entrada de reagentes, na saída dos produtos ou na formação do estado de transição como:

- i. Seletividade de reagentes: somente moléculas com tamanho suficientemente pequeno conseguem se difundir através dos poros para serem convertidos nos sítios ativos (Figura 5a).
- ii. Seletividade de produtos: algumas moléculas do produto são muito volumosas para se difundirem através dos poros e com isso devem sofrer reações para se transformar em moléculas menores capazes de sair do interior da zeólita (Figura 5b).
- iii. Seletividade de estado de transição: impossibilidade de ocorrência de certas reações devido o correspondente estado de transição exigir maiores dimensões das cavidades ou poros (Figura 5c).

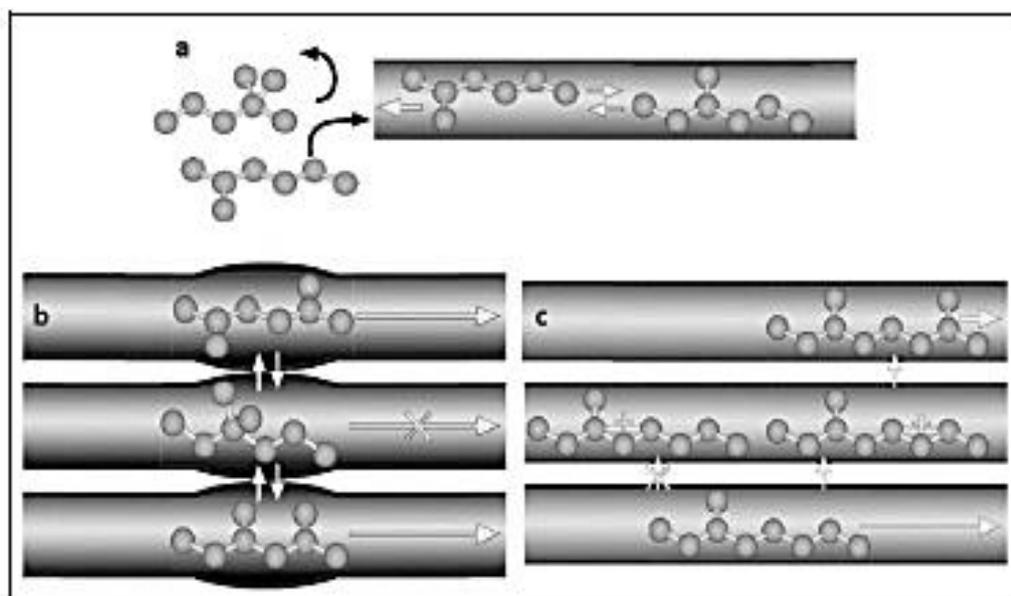


Figura 5 - Representação das seletividades de forma de zeólitas adaptado de Berend e Theo, 2008 [46].

De acordo com Luna e Schuchardt [22], as zeólitas podem ser classificadas em relação ao tamanho de seus microporos, a partir do arranjo dos canais e cavidades que a formam. A IUPAC utiliza um código de três letras vinculado somente à estrutura para classificar as zeólitas, como exemplificado na Tabela 1.

Tabela 1 - Características dos poros de algumas peneiras moleculares Luna et al., 2011[22].

tamanho do microporo	diâmetro do poro/Å	nome comum	símbolo estrutural	*dimensionalidade	maior molécula adsorvível
pequeno	4,1	zeólita A	LTA	3	n-hexano
	5,3 x 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3	ciclohexano
médio	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	1	ciclohexano
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1	
	7,3	AIPO-5	AFI	1	neopentano
grande	7,4	zeólita X, Y	FAU	3	tributilamina
	~6 x ~7	zeólita β	BEA	3	
	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1	
supergrande	12,1	VPI-5	VFI	1	triisopropilbenzeno
	13,2 x 4,0	cloverita	CLO	3	
mesoporo	15 -100	MCM-41		1	

* Dimensionalidade: 1 = canais unidirecionais. 2 = canais cruzados. 3 = canais nas três direções x, y e z.

2.3.1.2.2. Troca iônica

Conforme Teketel e Erichsen [47], trocadores iônicos são materiais sólidos susceptíveis a trocar íons quando numa solução e liberar uma quantidade equivalente de outros íons na mesma solução. As zeólitas possuem essas características de trocadores iônicos devido à existência de cátions de compensação em função do desequilíbrio eletrônico gerado pela presença do alumínio na rede cristalina sobre o oxigênio a ele ligado [48].

2.3.1.2.3. Acidez

Segundo Teketel e Erichsen [47] quando um átomo tetravalente de silício é substituído por um átomo trivalente de alumínio numa estrutura inicialmente neutra formada somente por átomos de silício e oxigênio, a estrutura passa a ficar carregada negativamente, sendo neutralizada por um cátion residente no interior dos poros da zeólita. Esses cátions quando trocados ionicamente com prótons formam na estrutura da zeólita sítios ácidos fortes de Bronsted (Figura 6).

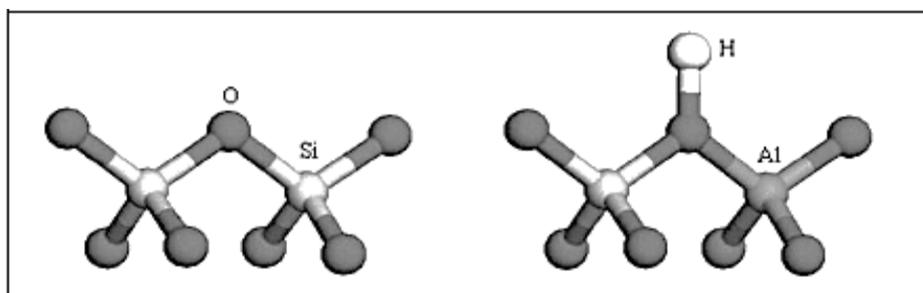


Figura 6 - Ilustração do sítio ácido de Bronsted em zeólita [47]

Coelho *et al.* [49] investigou o efeito da acidez da zeólita HZSM-5 na degradação catalítica do polietileno de alta densidade (HDPE) através das análises simultâneas por termogravimetria (TG) e de calorimetria de varrimento diferencial (DSC). Após alterada a acidez do catalisador por permuta iônica com sódio, foi observado o efeito do aumento da acidez na redução de temperatura de degradação e de modo análogo, com a diminuição da força ácida do catalisador houve exigência de maior temperatura de degradação.

2.3.2. Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (MFI) é um catalisador sólido-ácido muito versátil e um dos mais conhecidos e utilizados em inúmeros processos. É uma zeólita sintética cristalina da família pentasil e foi sintetizada pela primeira vez pela *Mobil Corporation* [21].

A literatura mostra que a zeólita ZSM-5 tem importância crescente na catálise heterogênea e é frequentemente utilizada em processos industriais, como na síntese de etilbenzeno, no craqueamento catalítico de hidrocarbonetos, na isomerização de xilenos, dentre outros pertinentes às Indústrias química e petroquímica [50].

Os trabalhos disponíveis na literatura referentes à utilização de catalisadores ácidos em processos de conversão catalítica de hidrocarbonetos favorecem a transformação de parafinas, aldeídos, olefinas, ácidos carboxilílicos e hidrocarbonetos saturados em aromáticos [51, 52].

Jae *et al.* [51] em seus estudos analisaram o comportamento de diferentes zeólitas (ZK-5, SAPO-34, FER, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, MCM-22, SSZ-20, SSZ-55, IM-5, TNU-9, Beta e Y) em função dos seus tamanhos de poros e estruturas. Verificaram que os maiores rendimentos na conversão de glucose em aromáticos por pirólise catalítica foram obtidos por zeólitas de tamanho de poro médio, principalmente a ZSM-5, além de uma menor formação de coque.

Bastiani *et al.* [52] compararam em seu trabalho, o potencial de craqueamento catalítico do n-hexano para produção de olefinas leves, pela ferrierita pura (H-FER), pela zeólita HZSM-5 e pela mistura H-FER/HZSM-5 e observaram que o maior rendimento foi obtido pela mistura das zeólitas, devido à combinação das contribuições da ferrierita no controle das reações de transferência de hidrogênio e da HZSM-5 compensando a baixa atividade da ferrierita.

2.3.3. Sílica Mesoporosa SBA-15

Os materiais mesoporosos ordenados surgiram da necessidade de catalisadores com diâmetro de poros superior ao das zeólitas. De acordo com a IUPAC, o sistema particular de poros desses materiais são excepcionalmente largos, da ordem de 2 - 50 nm, além de áreas de superfície elevadas (700-1500 m².g⁻¹). São compostos por aluminossilicatos, possuem poros e sistemas de canais uniformes, estrutura regular ordenada, alta estabilidade térmica e resistência à coqueificação [53]. O material mesoporoso do tipo SBA-15 (*Santa Bárbara Amorphous*) foi sintetizado por

pesquisadores na Universidade de Santa Bárbara na Califórnia, Estados Unidos, no final da década de 1990 [54]. A família SBA-15, sílica mesoporosa ordenada, foi descoberta em 1998 por Zhao *et al.* na Universidade de Santa Bárbara na Califórnia [55]. A atratividade do uso crescente da SBA-15 em relação aos demais materiais mesoporosos é sua estrutura em arranjo hexagonal de canais cilíndricos interligados, com diâmetro de poro entre 5 e 30 nm, elevada área superficial (em torno de 600 a 1000 m².g⁻¹), espessas paredes de poros (30 a 60 Å) e alta estabilidade térmica [56], além da singularidade em apresentar microporos internos irregulares conectados com canais mesoporosos adjacentes [57], como mostrado na Figura 7.

A família de peneiras moleculares de sílica mesoporosa apresenta relevante interesse para aplicações em áreas como separação, catálise, adsorção, imobilização de biomoléculas, suportes para cromatografia e sensores de gás semiconductor [58, 59].

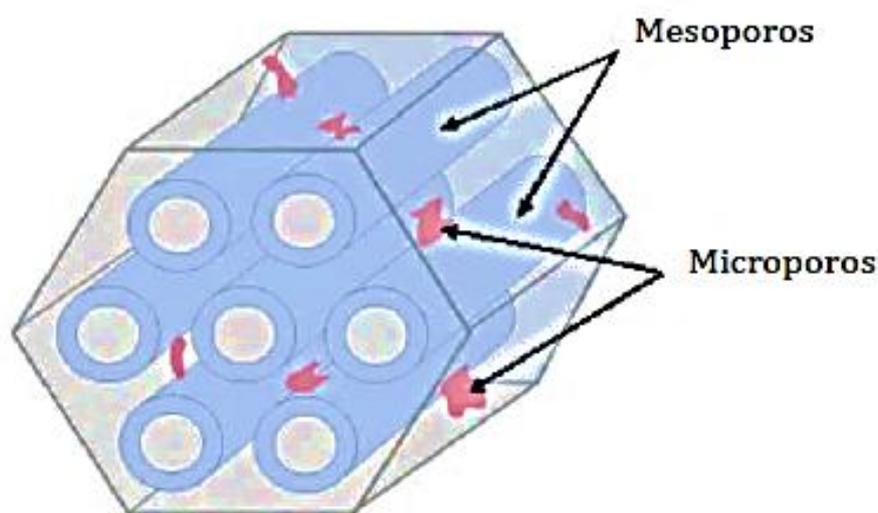


Figura 7 - Estrutura mesoporosa da SBA-15 adaptado de Luz *et al.*, 2010 [60].

Os estudos de Vu *et al.* [24] resultaram na descoberta de materiais com estrutura mesoporosa ordenadas como M41S e SBA-15. Esses materiais, com tamanhos de poros grandes e uniformes na faixa de 2 - 30 nm, podem superar as limitações de difusão que ocorrem na catálise da zeólita microporosa, oferecendo potenciais catalisadores versáteis e/ou suportes para a conversão de moléculas volumosas. Contudo, a estes materiais mesoporosos faltam propriedades pertinentes às zeólitas, como a acidez intrínseca e elevada estabilidade hidrotérmica do zeólito original, devido à natureza não cristalina das paredes mesoporosas. Entretanto, a introdução de unidades constituintes da zeólita nas

paredes mesoporosas, usando as sementes de zeólitas, para a construção de uma mesoestrutura tem sido extensivamente estudada.

O método mais comum de obtenção da SBA-15 é a síntese hidrotérmica, que utiliza como substâncias precursoras, uma solução ácida (geralmente o ácido clorídrico), água destilada, uma fonte de silício e surfactantes (direcionador) catiônicos, oligoméricos não iônicos ou copolímero tribloco, este último, com a finalidade de promover a obtenção de um material com poros ordenados. Os copolímeros do tipo tribloco, como o Pluronic P123 (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀), são formados por um bloco central de polioxipropileno (PPO) e blocos terminais de polioxietileno (PEO), como mostrado na Figura 8 [61].

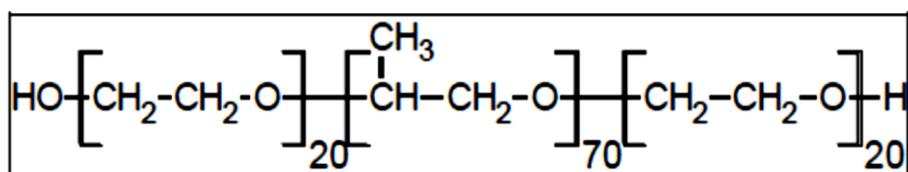


Figura 8 - Estrutura molecular do copolímero tribloco P123 [61].

As moléculas do direcionador se organizam em micelas e em seguida agrupam-se formando tubos cilíndricos, sobre à interface dos quais ocorre uma série de reações de condensação e polimerização das espécies de silício. A presença de microporos que conectam os canais mesoporosos entre si de forma aleatória é observada na estrutura da SBA-15 e se deve ao caráter hidrofílico das cadeias do grupo de óxido de etileno que são capturados durante o processo de condensação de espécies de silício [62], como mostrado na Figura 9.

O esquema geral de síntese de materiais mesoporosos ordenados ocorre geralmente em três etapas, que se inicia com a formação de micelas a partir do direcionador (surfactantes) em água, seguido pela condensação da fonte de silício ao redor das micelas e por fim, a remoção do direcionador por calcinação, como representado na Figura 9 [63].

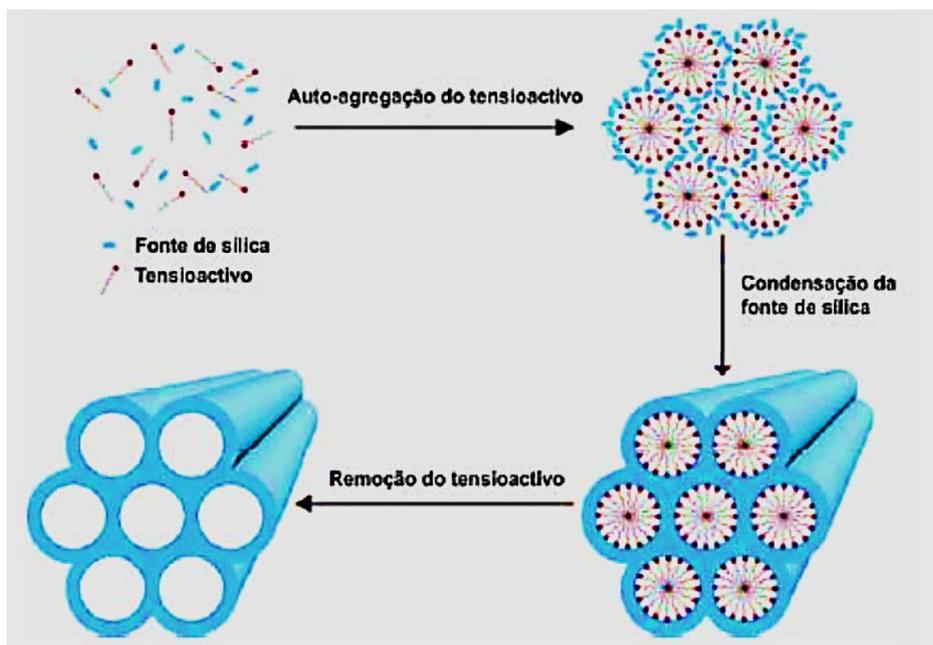


Figura 9 - Esquema da síntese de materiais mesoporosos ordenados adaptado de HATTON et al., 2005 [64].

Zhao *et al.* [54] sintetizaram a SBA-15 utilizando copolímeros de blocos, como surfactante, proporcionando-lhe poros de estrutura hexagonal bidimensional, apresentando mesoestrutura μm com poros de até 300 Å e espessura de paredes de poros uniforme (31 a 64 Å). O autor ainda afirma que o copolímero tribloco poli (óxido de alquilenos) tal como poli (óxido de etileno) - poli (óxido de propileno) - poli (óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) possuem excelentes propriedades de ordenação mesoestrutural, características anfifílicas, disponibilidade comercial, baixo custo e biodegradabilidade. A utilização de Pluronic L121 ($\text{EO}_5\text{PO}_{70}\text{EO}_5$) em baixas concentrações (0,5 a 1% em massa) na ausência de espécies co-solventes conduz ao material com estrutura hexagonal SBA-15, enquanto que em concentrações mais elevadas (2 a 5% em massa) podem produzir uma mesoestrutura lamelar instável. Para elevadas razões EO/PO no copolímero, tais como $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$, $\text{EO}_{100}\text{PO}_{39}\text{EO}_{100}$, ou $\text{EO}_{80}\text{PO}_{30}\text{EO}_{80}$, podem produzir sílica mesoporosa com estrutura cúbica. Os copolímeros em blocos invertidos PPO-PEO-PPO (por exemplo, $\text{PO}_{19}\text{EO}_{33}\text{PO}_{19}$) também podem ser utilizados na síntese da SBA-15 com estrutura hexagonal. O Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) também possibilitou a formação de SBA-15 com alto grau de organização hexagonal mesoscópica.

2.3.4. Carvão ativado

Os materiais a base de carbono, como os carvões ativados (AC's) e os nanotubos

de carbono (CNT), são os mais investigados na literatura, principalmente o primeiro, devido à sua ampla disponibilidade. Em relação aos carvões ativados, se apresentam em uma numerosa quantidade e com uma ampla variedade de estruturas microporosas e mesoporosas. A síntese do carvão ativado pode utilizar diversas matérias-primas como fonte de carbono, exemplos do carvão, coque de breu, madeira ou fontes de biomassa (pó de serra, cascas de coco, caroços de azeitonas, etc.), geralmente realizada através das etapas de carbonização e ativação [65].

Os materiais de carbono poroso são muito importantes do ponto de vista tecnológico e científico, graças a características atrativas como altas áreas superficiais, abundância de precursores, alta capacidade de adsorção de espécies inorgânicas e orgânicas, estabilidade química, mecânica e térmica e flexibilidade na formação de diversas nanoestruturas. Os carbonos ativados são amplamente estudados e, neste contexto, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EUA) citou a adsorção em carbono ativado como uma das melhores tecnologias disponíveis para o controle de resíduos [66]. O carvão ativado também é amplamente utilizado na adsorção, no entanto, sua natureza microporosa, de acordo com a classificação IUPAC, exibindo diâmetros dos poros < 2 nm tem limitado a sua capacidade de adsorção de moléculas volumosas, frequentemente atribuída à inacessibilidade de alguns sítios de sorção pelos adsorbatos, fato que também ocorre com as zeólitas. Os microporos são adequados para a adsorção de íons e moléculas pequenas, mas as dimensões reduzidas dos poros tornam a difusão das espécies de adsorvente muito lenta. Por outro lado, a presença de mesoporosidade, com diâmetros na faixa de 2-50 nm [11], torna o material adequado para a adsorção de moléculas maiores, melhorando as taxas de difusão [67-69].

2.3.5. Carbonos mesoporosos

Devido às limitações de transferência de massa em materiais microporosos, os carbonos mesoporosos ordenados têm sido vastamente explorados, devido apresentar área de superfície elevada, tamanhos de mesoporos ajustáveis e estruturas de poros ordenadas, tornando-se atrativos para aplicações emergentes como suportes de catalisadores, adsorventes de moléculas volumosas em fase líquida [70], armazenamento de energia em supercapacitores de camada dupla [71], suporte catalítico em eletrodos de células de combustível [72], etc.

A síntese de materiais porosos ordenados de carbono, particularmente os

mesoporosos, tem tido atenção muito especial, visto que, as moléculas se movem mais facilmente através de canais porosos ordenados do que através dos canais tortuosos apresentados nos materiais de carbono convencionais [10]. Na última década, inúmeras estratégias foram desenvolvidas e estão disponíveis na literatura. O primeiro relato científico de síntese de um OMC usando uma sílica mesoporosa ordenada MCM-48 (*Mobil Composition of Matter*) como molde, sacarose como precursor de carbono e ácido sulfúrico como catalisador de polimerização foi descrito por Ryoo e Joo [73]. O material obtido embora apresentasse um arranjo de poros altamente ordenado não se constituiu uma réplica fiel do molde, visto que sofreu transformação sistemática em sua simetria estrutural durante a remoção do molde. A primeira réplica fiel do molde, sem transformação estrutural durante a remoção do molde de sílica foi obtida usando SBA-15 em vez de MCM-48 [74].

Na última década, inúmeras estratégias foram desenvolvidas e estão disponíveis na literatura. Em seus estudos, Asouhidou *et al.* [17], sintetizaram via *nanocasting* dois tipos de carbonos com estrutura mesoporosa (uma amostra hexagonal altamente ordenada e uma outra desordenada, usando sacarose como fonte de carbono e sílica mesoporosa como molde) e verificaram através dos dados de adsorção no equilíbrio, maiores capacidades de adsorção quando comparados a três carvões ativados comerciais, e a uma sílica mesoporosa. Nanotubos de carbono multicamadas e de parede simples foram preparados por deposição catalítica de vapor químico (CVD), e usados como adsorventes para a remoção efetiva de corante têxtil *Reactive Blue 4* (RB-4) de soluções aquosas. Os resultados comparativos mostraram uma maior capacidade de adsorção dos nanotubos de carbono multicamadas [75].

Uma nova réplica de carbono mesoporoso foi sintetizada pelo método *soft-template* (molde macio), por carbonização do compósito sacarose/sílica gel, seguido por remoção da sílica, e foi testado quanto à adsorção de diferentes corantes reativos [9]. Carbono mesoporoso ordenado incorporado com nanopartículas de cobalto foi sintetizado através de um método simples de infusão das nanopartículas de cobalto nos poros da réplica de carbono mesoporoso, e foi utilizado como adsorvente altamente eficaz na remoção do corante fluorescente Rodamina B [76].

2.3.6. Híbridos micro-mesoporosos

A presença de uma estrutura micro-mesoporosa também pode ser vantajosa em

muitos casos, devido à combinação de seletividade de tamanho com altas taxas de difusão. Os materiais híbridos micro-mesoporosos são definidos como uma combinação de duas estruturas inorgânicas intimamente ligadas através de um sistema homogêneo, cujas propriedades consolidadas se originam das características individuais de cada um dos componentes e estão associadas ao efeito sinérgico de ambas. Estes materiais também são conhecidos como sólidos micro-meso estruturados ou materiais híbridos zeólito-mesoporosos. Esses materiais são muito significativos, pois combinam a alta atividade catalítica das zeólitas com a maior facilidade de acesso aos sítios ativos dos mesoporos. Os catalisadores híbridos devem ser constituídos por fases cristalina/não-cristalinas de aluminossilicatos combinados com uma estrutura de micro-mesoporos, e estão atraindo a atenção de pesquisadores devido às suas potenciais aplicações em tecnologias de catálise e adsorção para as indústrias química e petroquímica [12].

Khitev *et al.* [77] desenvolveram materiais compósitos em diferentes razões de micro e meso porosidade através do método de recristalização hidrotérmica. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), adsorção/dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Neste trabalho, foi discutida a influência da concentração de álcalis sobre a distribuição de micro e mesoporos. O processo de recristalização conduziu a um aumento significativo da acessibilidade aos sítios ácidos e uma diminuição da acidez total. As propriedades catalíticas foram investigadas no processo de isomerização do 1-buteno. Todos os materiais recristalizados mostraram melhora na atividade catalítica e seletividade na isomerização.

2.3.7. Carbono Mesoporoso Ordenado (OMC)

Os carbonos porosos são comumente obtidos através da carbonização de precursores naturais ou sintéticos produzindo principalmente microporos, seguidos de etapas de ativação para formar mesoporos [78-80], embora vários outros métodos tenham sido relatados [81, 82]. Uma abordagem alternativa para a obtenção de carbonos mesoporosos é o método da replicação do sistema de poros de um molde, usualmente chamado de “*nanocasting*”, que deu origem à classe de carbonos mesoporosos ordenados (OMC's) [73, 83], e se apresenta como uma rota sintética promissora na fabricação de materiais porosos com tamanho e distribuição de poros, morfologia, propriedades e

composição de rede controláveis.

A técnica *nanocasting* é classificada de acordo com o tipo de molde, em *soft template* (molde macio) ou *hard template* (molde rígido), embora nos processos de replicação à escala macroscópica utilize-se geralmente o molde rígido (cera, gesso, metal ou outros) [84]. Essa técnica, que geralmente usa sílica mesoestruturada como molde rígido, é adotada para sintetizar carbonos mesoporosos ordenados, pois oferece um controle de porosidade favorável e um bom ordenamento estrutural dos produtos [19]. Este processo é tipicamente constituído pelas etapas mostradas na Figura 10: (i) fabricação do molde; (ii) seleção e infiltração do molde com um precursor de carbono e subsequente polimerização no interior da rede porosa; (iii) carbonização do compósito sílica/carbono e (iv) remoção do molde por tratamento com HF ou NaOH [10], [86].

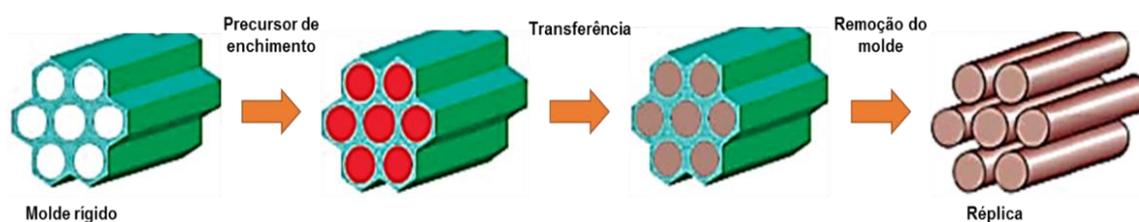


Figura 10 - Representação esquemática da via nanocasting que conduz a materiais não silicosos mesoporosos adaptado de Gu *et al.*, 2014 [86].

As obras de Ryoo e Joo [73] foram pioneiras, mas quase simultaneamente, outro grupo de pesquisa desenvolveu um OMC semelhante usando o AIMCM-48 (*Mobil Composition of Matter*) como molde, e fenol e formaldeído como fonte de carbono [85]. Eventualmente, verificou-se que moldes como o MCM-48 e o SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*) são particularmente adequados para a formação de réplicas de carbono 3D devido à presença de mesoporos e microporos menores que conectam os principais canais mesoporosos, em contraste com o MCM-41 que levam a carbonos microporosos [83].

Os pesquisadores têm explorado diferentes materiais e métodos de modificação para melhorar as capacidades e cinética de adsorção, e ciclos de regeneração [87], e os materiais de carbonos mesoporosos ordenados (OMC's) surgem como alternativa à microporosidade do carvão ativado e das zeólitas, apresentando propriedades intrínsecas tais como estrutura mesoporosa regular, elevada área superficial, elevado volume específico de poros, estabilidade hidrotérmica, hidrofobicidade e resistência a ambientes agressivos [15].

Em seu trabalho Wang *et al.* [88] sintetizaram um OMC grafítico utilizando a sílica mesoporosa como molde e gordura de semente natural (óleo de soja) em estado líquido como precursor de carbono através de um método simples de impregnação por moagem sólido-líquido. O novo material foi usado como suporte para catalisadores de TiO_2 e mostraram desempenho fotocatalítico superior na foto-redução de CO_2 com H_2O em comparação a outros catalisadores comuns. O alto desempenho dessa atividade é atribuído à elevada condutividade de elétrons nos materiais de carbono grafítico.

Guo *et al.* [89] avaliaram o comportamento de OMC's sintetizados em diferentes temperaturas (70, 90, 110 e 150 °C) e modificados com ácido nítrico na adsorção do composto orgânico resorcinol, e foi verificado a maior capacidade de adsorção em comparação ao OMC original e ao carbono ativado comercial, com melhor desempenho dos OMC's sintetizados a 90°C.

Konggidinata *et al.* [1] produziram e caracterizaram um novo OMC a partir SBA-15 (molde) e sacarose (precursor de carbono), e estudaram as isotermas de adsorção, a cinética de adsorção, os efeitos das temperaturas e concentrações iniciais do adsorvato BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) no processo de adsorção. Foi analisada a remoção de BTEX de águas residuais sintéticas e foi verificado um melhor desempenho na adsorção em comparação ao produto comercial.

Ren *et al.* [11] estudaram a influência da razão mássica molde (SBA-15) e precursor (ácido acrílico), e do pós-tratamento dos OMC's com NaOH, ureia, NH_4OH e AlCl_3 na capacidade de adsorção de resorcinol. Os resultados mostraram que a proporção crescente de SBA-15 em relação ao precursor de carbono poderia levar a uma maior área superficial e a maior capacidade de adsorção de resorcinol pelo OMC tratado com hidróxido de amônio comparado com o OMC original.

O grande desafio atualmente é sintetizar estruturas ordenadas de carbono poroso, que requer uma seleção cuidadosa do molde para se adequar às aplicações finais desejadas para a réplica. O molde deve apresentar ordenação de poros com área superficial suficiente, resistência a altas temperaturas para a etapa de carbonização e facilidade na remoção da réplica de carbono [90]. Os moldes dos grupos de sílica amorfa Santa Barbara (SBA-15 e SBA-16) e o grupo de sílica *Mobil Composition of Matter* (MCM-41 e MCM-48) são os mais reportados na síntese por *nanocasting* de carbono mesoporoso [91], devido à sua estrutura bem ordenada (canais cilíndricos ordenados hexagonalmente), com os carbonos obtidos como réplicas inversas altamente ordenados [7].

A etapa de infiltração do molde é o estágio mais crítico para o sucesso da

replicação, no qual o precursor de carbono deve ter dimensões adequadas e interações favoráveis com as paredes do molde de sílica [92]. Os precursores de carbono orgânico geralmente são infiltrados no molde sólido, em estado líquido de modo a otimizar o preenchimento do molde [86]. Muitos trabalhos são relatados na literatura sobre o uso de açúcares, principalmente sacarose, como precursores de carbono, mas esse processo envolve a necessidade de múltiplas etapas de infiltração, até a obtenção da polimerização apropriada [93]. A busca por precursores de carbono e moldes mais eficientes e menos prejudiciais ao meio-ambiente se torna a grande motivação do desenvolvimento desse projeto. Embora muitos artigos estejam buscando soluções para essas lacunas, existem muitos desafios a serem elucidados.

A presença de uma estrutura altamente ordenada pode ser desejável em contextos importantes como catálise, separações, adsorção, peneiramento molecular, conversão e armazenamento de energia eletroquímica. Os moldes rígidos mais utilizados são as sílicas mesoporosas, como MCM, SBA, FDU, MSU-H e HMS, entre outros [94]. A abordagem foi ainda melhorada pelo aumento da fração microporosa através da ativação de carbonos ordenados mesoporos, produzindo carbonos ordenados micro-mesoporosos [95]. Os materiais resultantes foram estudados como capacitores elétricos de camada dupla (EDLC's), evidenciando que a estrutura mesoporosa altamente ordenada melhora significativamente a capacitância específica em altas taxas de varredura devido ao aumento da difusão de moléculas [96].

Após o desenvolvimento de sílicas híbridas microporosas/mesoporosas hierarquicamente ordenadas como uma classe promissora de materiais catalíticos, combinando as vantagens de zeólitas e peneiras moleculares mesoporosas [97, 98], esses materiais foram utilizados como moldes rígidos para síntese de materiais de carbono. Dependendo do método de preparação, materiais drasticamente diferentes podem ser obtidos, tais como cristais de zeólita mesoestruturados revestidos com filmes finos de materiais mesoporosos, materiais compósitos constituídos por duas fases co-cristalizadas e materiais mesoporosos contendo pequenos fragmentos zeolíticos nas paredes. A cominuição também tem sido relatada como uma estratégia bem sucedida para produzir materiais micro-mesoporosos com estrutura compósita que consiste em duas fases distintas [99]. Comparada à abordagem de recristalização de compósitos co-cristalizados, a cominuição, que envolve a co-moagem em etapas de diferentes fases para garantir a mistura íntima e a diminuição do tamanho das partículas, pode ser muito mais simples, rápida e barata.

Em relação ao uso de materiais de sílica micro-mesoporosa como moldes de carbono, Enterría *et al.* [100] relataram a utilização de aluminossilicatos com núcleo de zeólito Y/MCM-48 bimodal como moldes de carbono por deposição química de vapor (CVD) de fontes gasosas de carbono. O acetileno e o propileno foram avaliados na replicação da estrutura, revelando que o acetileno era mais adequado para replicar a estrutura do microporo, enquanto que o propileno proporciona uma melhor replicação da mesoestrutura, embora conduza ao bloqueio dos poros. Isso evidencia a importância da escolha da fonte de carbono.

De modo a respeitar as legislações ambientais e contribuir com um meio ambiente mais seguro, despertou-se o interesse em utilizar precursores de carbono na síntese de OMC's, com baixa toxicidade, baixo custo, disponibilidade e facilidade no manuseio, como alternativa ao carvão ativado, que possui uma excelente capacidade de adsorção, mas tem seu uso proibido, devido ao seu custo relativamente elevado, baixa seletividade e problemas de regeneração [17].

Diante da necessidade, pesquisadores vêm direcionando seus estudos na busca de alternativas que proporcionem a minimização do prejuízo à natureza e atendam às necessidades estruturais e morfológicas do novo produto. A utilização de precursores de carbono têm recebido atenção especial [86], e dentre os materiais mais citados na literatura, destacam-se o óleo de soja como um dos mais recentes e menos explorados [101-103], além de sacarose que é um dos mais estudados [17, 104, 105], $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [106], soluções aquosas de nitrato de prata, níquel e cobalto [107, 108], resina pitch e o antraceno [109], resorcinol, glicose, phloroglucinol [110, 111], etc. Mais recentemente, tem sido relatado o uso de óleos vegetais, como soja, colza, amendoim, sementes de girassol, milho, como fonte de carbono, por meio da impregnação por moagem [88] e pelo uso adicional de surfactantes [101] em SBA-15.

Essa abordagem ainda é incipiente e pode fornecer uma alternativa para transformar os resíduos de óleo vegetal em produtos alto valor agregado. Neste contexto, o uso de óleos comestíveis como matérias-primas, para produtos como o biodiesel, suscita críticas devido à possibilidade de poder desviar a produção agrícola das culturas, reduzindo a produção de alimentos [112]. No entanto, o uso de resíduos de óleo de cozinha em vez de óleo virgem pode ser uma alternativa eficaz de abordar esta crítica ao resolver o problema da eliminação de resíduos. O descarte do resíduo de óleo de palma é um problema de alguns países, como a Malásia [113] e em algumas regiões do Brasil. Apenas alguns trabalhos relataram a aplicação de resíduos de cozimento de óleo de palma

na preparação de materiais de carbono, como os nanotubos de carbono, com resultados promissores [114, 115].

Em geral, esses trabalhos concentram os estudos nas propriedades morfológicas, de adsorção e biodegradabilidade das réplicas de carbono sintetizadas a partir de materiais mesoporosos. No entanto, até onde foi possível realizar a pesquisa, os trabalhos publicados sobre esse tipo de síntese não abordam a elaboração de um material através de um molde rígido micro-mesoporoso, e pouco relata sobre a utilização de precursores de carbono por intermédio de óleos vegetais residuais.

Capítulo III

Objetivos

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Sintetizar materiais de carbono via *nanocasting* com diferentes contribuições de micro e mesoporosidade (SBA-15/HZSM-5) a partir de óleo de dendê residual e avaliar o seu potencial deste material como adsorvente para corantes reativos em soluções aquosas.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar a zeólita HZSM-5;
- Sintetizar o material mesoporoso SBA-15 via rota hidrotérmica;
- Sintetizar o material híbrido micro-mesoporoso do tipo SBA-15/ HZSM-5 por meio da mistura mecânica (cominuição);
- Caracterizar os moldes de sílica por difratometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Adsorção/dessorção de Nitrogênio a 77 K (BET) e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Caracterizar o Carbono Meso-microporoso Ordenado (OMC) por difratometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR), Adsorção e dessorção de Nitrogênio a 77 K (BET), Potencial Zeta e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Realizar ensaios de adsorção de corantes reativos com os adsorventes sintetizados e avaliar suas potencialidades adsorventes.

Capítulo IV

Metodología

4. METODOLOGIA

Neste tópico serão descritos os procedimentos e técnicas utilizados para preparação e caracterização dos materiais microporosos, mesoporosos, micro-mesoporosos estudados, na seguinte ordem: HZSM-5, SBA-15, HZSM-5/SBA-15 e OMC.

4.1. Síntese dos Materiais HZSM-5, SBA-15, HZSM-5/SBA-15 e Réplica de Carbono (OMC)

4.1.1. Preparação da Zeólita HZSM-5

A partir da calcinação do produto comercial CBV8014, que representa a amostra ZSM-5 amoniacal ($\text{NH}_4\text{ZSM-5}$), foi obtida a zeólita ZSM-5 na sua forma ácida, representada por HZSM-5, com razão de $\text{Si/Al} = 80$ (SAR). O procedimento consistiu em pesar num cadinho 5,808 g de $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, a qual foi tratada termicamente numa mufla na faixa de temperatura de 30 °C a 450 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ por 4 h. Após a calcinação foram obtidos 5,264 g do catalisador HZSM-5.

4.1.2. Síntese da SBA-15

O material mesoporoso SBA-15 foi sintetizado por meio do método hidrotérmico, empregando-se o procedimento adaptado da metodologia descrita por Coutinho *et al.* [116]. Os reagentes químicos utilizados como substâncias precursoras foram os seguintes: Tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich, 98% - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$); Pluronic P123 (Copolímero Tribloco, Sigma-Aldrich, $\text{PM}_{\text{médio}} = 5750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) como direcionador de estrutura; ácido clorídrico (Merck, HCl, 37%); água destilada. As composições químicas molares dos hidrogéis de síntese foram obtidas com base na composição molar: 2,8 HCl : 1,0 TEOS : 0,017 P123 : 180 H₂O.

As sínteses hidrotérmicas foram realizadas utilizando-se autoclaves em teflon de 220 mL envolvidos em uma proteção de aço inoxidável fabricados pela INTI como mostrado na Figura 11.

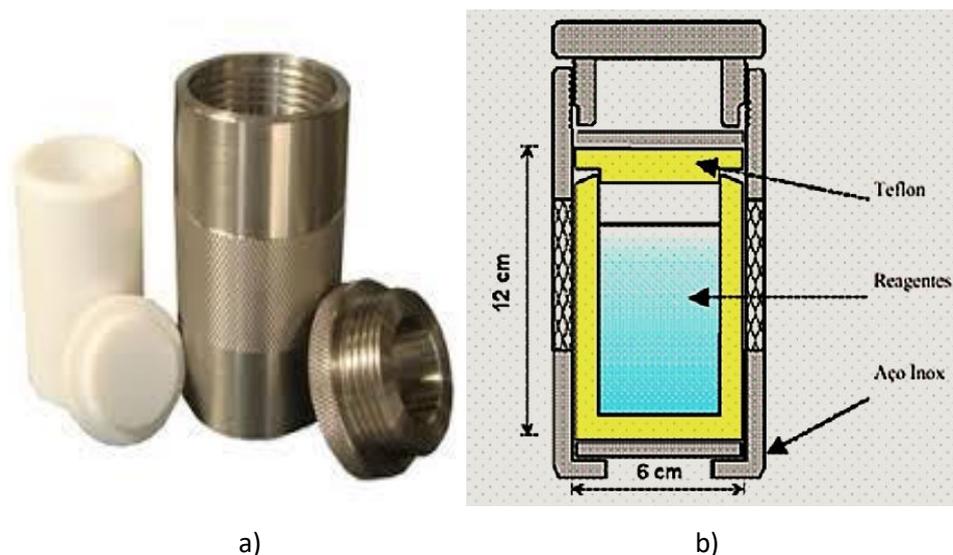


Figura 11 - Modelo de autoclave utilizado na síntese hidrotérmica da SBA-15: a) Foto, b) Esquema representativo.

O procedimento de síntese consistiu no preparo de uma solução, sem controle de pH, contendo o copolímero tribloco P123, HCl concentrado e água destilada. Primeiramente, o direcionador P123 foi dissolvido completamente em água destilada e HCl, nessa ordem, sob agitação a 40 °C, até completa homogeneização do gel. Após dissolução completa do P123, a fonte de sílica, tetraetilortosilicato (TEOS), foi adicionada lentamente à dispersão e a mistura foi mantida sob agitação a 40 °C por 24 h, a fim de obter um gel homogêneo. O gel formado foi então transferido para os reatores (autoclaves).

As autoclaves em seguida foram colocadas na estufa para tratamento hidrotérmico realizado à temperatura constante de 100 °C durante 48 h. O produto resultante foi filtrado à vácuo, lavado com água destilada e secado à temperatura ambiente por 48 h. A calcinação foi realizada a 500 °C durante duas horas, sob atmosfera dinâmica de ar sintético. A temperatura de calcinação foi atingida a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O fluxograma do processo está representado na Figura 12. A Figura 13 mostra o perfil de aquecimento esperado durante a calcinação das amostras.

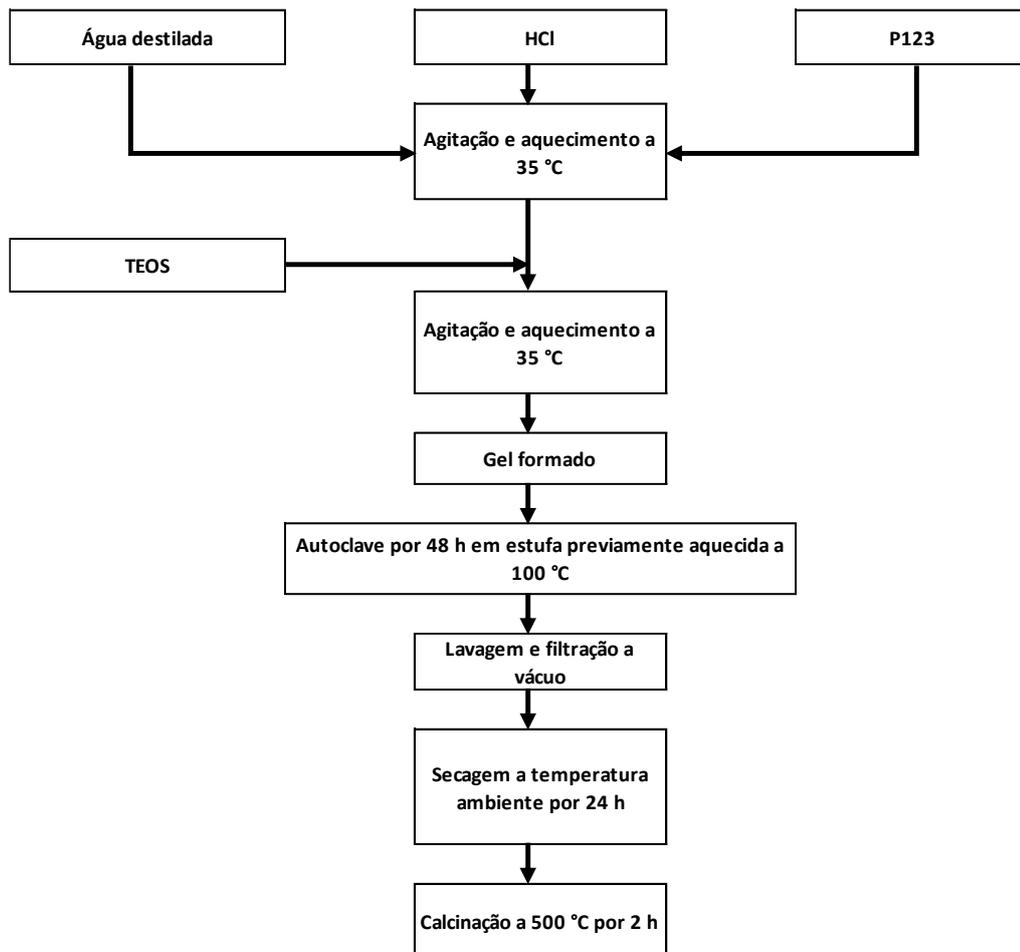


Figura 12 - Fluxograma geral para a síntese, lavagem e calcinação do SBA-15.

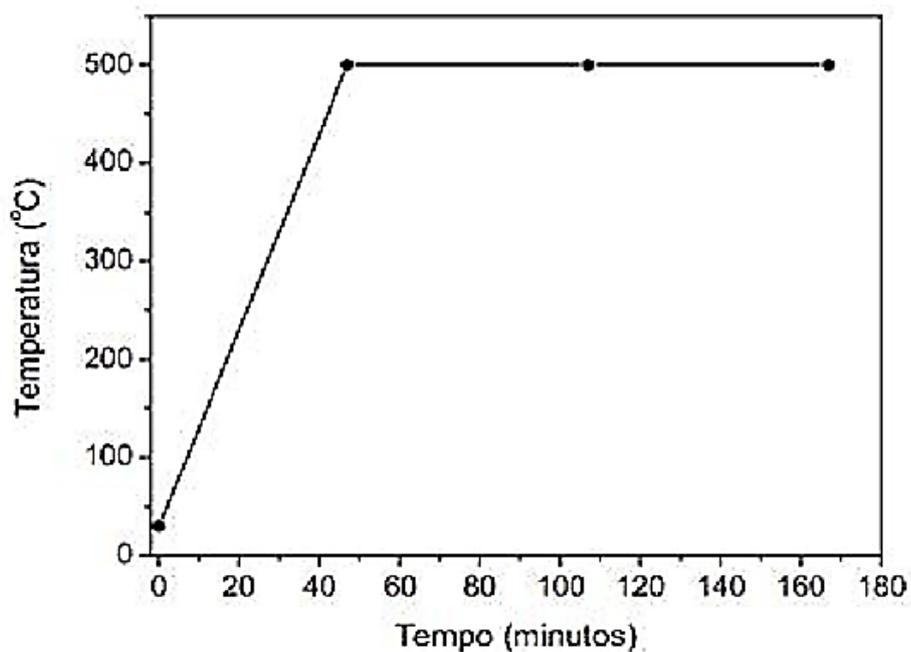


Figura 13 - Perfil típico de aquecimento das amostras durante a calcinação.

4.1.3. Preparação do Material Híbrido HZSM-5/SBA-15

O material híbrido HZSM-5/SBA-15 foi preparado via cominuição. Inicialmente foram pesadas as massas dos materiais microporoso (HZSM-5) e mesoporoso (SBA-15) calcinados, em proporções mássicas previamente definidas, considerando-se a necessidade de acidez para o processo e difusidade. Após as pesagens, estes foram misturados através da moagem num almofariz durante 20 min até homogeneização. O processo de moagem foi realizado em quatro etapas: uma quantidade equivalente a 1/4 da massa do material microporoso e 1/4 do material mesoporoso (previamente pesados na proporção estabelecida) foi espalhada no almofariz e submetidos à moagem contínua durante 5 min. Este procedimento foi repetido por mais três vezes, sendo que a cada etapa a massa dos materiais micro e mesoporosos era adicionada sobre o material já moído contido no almofariz.

4.1.4. Síntese da Réplica de Carbono Poroso Ordenado (OMC)

A síntese das réplicas de carbono foi realizada utilizando SBA-15 calcinada (SBA-15-100), SBA-15 não-calcinada (SBA15-NC) e o híbrido SBA-15/HZSM-5-50/50, como moldes rígidos, e o óleo de dendê residual (PALM) da fritura de acarajé como precursor de carbono. Os carbonos mesoporosos ordenados (OMC's) foram preparados utilizando uma nova rota de *nanocasting*, numa adaptação de Wang *et al.* [101, 102] como mostrado na Figura 14.

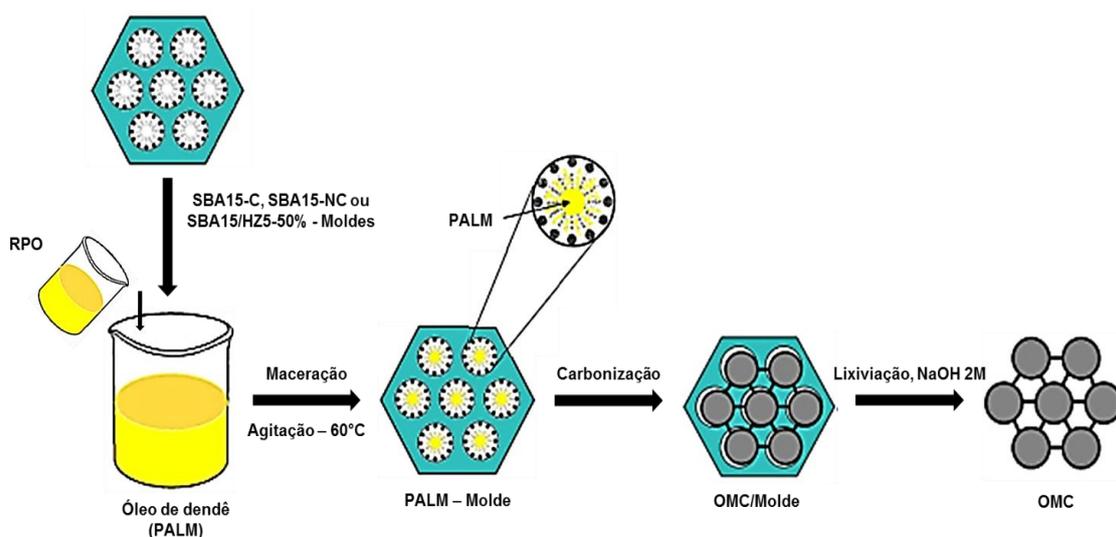


Figura 14 - Esquema ilustrativo do processo de síntese de carbono mesoporoso via nanocasting (Adaptado de Wang *et al.*, 2016 [101]).

Numa síntese típica, o molde foi impregnado com óleo de dendê residual (PALM), após ter sido triturado (moagem) durante 20 minutos com o óleo e dissolvido em uma solução (RPO), composta de óleo de dendê, álcool etílico e água (1:20:60). O material resultante foi ainda dissolvido num solvente binário de ácido sulfúrico e água deionizada, com a razão em massa de 1:2:6:0,2:10 (molde: PALM : RPO: H₂SO₄: H₂O). Em seguida, a mistura foi agitada continuamente durante 120 min a 60 °C, para que ocorresse uma melhor impregnação à superfície da sílica porosa e polimerização das moléculas de PALM. A etapa seguinte consistiu em secar a mistura a 100 °C durante 8 h, em seguida a temperatura foi elevada para 160 °C e mantida por 6 h. A mistura escura resultante foi impregnada novamente com PALM em RPO e num solvente binário de ácido sulfúrico e água com a razão de massa de 1,8:5: 0,15: 8.

O resíduo obtido foi seco novamente sob o mesmo procedimento de modo a completar a reação de polimerização. O processo de pirólise deste material foi realizado num forno tubular por aquecimento da mistura de 30 °C a 830 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, sob uma atmosfera de fluxo de N₂ de 180 mL.min⁻¹. Ao atingir 830 °C a temperatura foi mantida constante durante 6 h e depois arrefecida até 30 °C novamente. Foi obtido um compósito carbono-sílica (OMC/SBA15-NC, OMC/SBA15-HZ5-50 e OMC/SBA15-100) de coloração escura.

Para remoção da sílica (SBA-15) presente no material calcinado foi realizada uma lavagem (lixiviação) com solução quente de NaOH 2 mol.L⁻¹ (Etanol: H₂O=1:1). Em seguida, o compósito de carbono obtido foi submetido à filtração a vácuo, com diversas lavagens com água e etanol e posterior secagem a 80 °C por 12 h, obtendo como produto final o compósito de carbono mesoporoso ordenado (OMC-NC, OMC-50 e OMC-100).

4.2. Caracterização dos materiais

4.2.1. Difractometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X possibilita a determinação das estruturas cristalinas dos materiais sinterizados, identificação e quantificação de fases, tamanhos e orientação dos grãos [117]. Os materiais sintetizados, calcinados e ácido, a mistura mecânica dos moldes e a réplica de carbono foram submetidos à análise de DRX pelo método do pó, para verificar se ocorreu a formação da estrutura desejada, no caso dos materiais sintetizados, e se houve manutenção da integridade da estrutura, para os materiais calcinados e ácido.

As análises foram realizadas em um equipamento modelo RIGAKU X-RAY DIFFRACTOMETER, utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), em uma voltagem de 40 KV e corrente de tubo de 40 mA, com filtro de Fe, e passo de $0,02^\circ$. Para a zeólita HZSM-5 foi utilizada a faixa 2θ entre $5 - 60^\circ$. Para as amostras dos moldes de sílica e a réplica de carbono (OMC-50), os dados de DRX foram registrados em um difratômetro modelo Bruker D8 Advance, utilizando radiações $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 KV, 40 mA). As medidas foram realizadas para obter difratogramas de baixo ângulo resolvidos em 2θ entre $0,5 - 5^\circ$ e $0,5 - 90^\circ$.

4.2.2. Adsorção/dessorção de Nitrogênio a 77 K

A adsorção/dessorção de N_2 foi realizada para a SBA-15, os compósitos de sílica (moldes) e para as réplicas de carbono sintetizadas, com o objetivo de verificar o tipo de material poroso obtido por comparação entre isotermas de adsorção desse material e isotermas de classificação IUPAC para materiais porosos. Além de obter informações sobre as propriedades texturais específicas dos materiais.

As isotermas de adsorção/dessorção e as propriedades texturais foram obtidas em um equipamento modelo NOVA 1200e, da QuantaChrome Instruments. Antes das medições, as amostras foram desgaseificadas sob vácuo a 300°C durante 2 h. Foi utilizado o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para estimar a área superficial específica (S_{BET}) usando dados de adsorção em uma faixa de pressão relativa de 0,05-0,3. As distribuições de tamanho de poro (PSD) foram derivadas dos ramos de adsorção das isotermas usando a abordagem BJH [118]. O volume total de poros, V_t , foi estimado a partir da quantidade adsorvida a pressão relativa de 0,995.

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com a finalidade de verificar a morfologia da superfície dos materiais. As imagens foram obtidas em um microscópio JEOL (JSM-5700) operando a 10 kV, onde para a realização das análises as amostras em pó foram aderidas ao porta amostra por meio de uma fita de carbono, sendo realizadas com ampliações na faixa de 500 a 20.000.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (MET-AR)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram

obtidas usando um equipamento modelo JEOL 2100 operando a 200 kV. As amostras foram preparadas pelo gotejamento de uma suspensão, da amostra em álcool isopropílico, sobre telas de cobre revestidas por uma camada de carbono, e deixando secar sob atmosfera ambiente.

4.2.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR foi utilizado com a finalidade de identificar os grupos funcionais característicos dos materiais. As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IRPrestige-21, e os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . As pastilhas foram preparadas com o material e 2% em peso de KBr.

4.2.6. Avaliação do efeito do pH (Potencial Zeta)

A contribuição do pH no potencial de adsorção do OMC-50 foi analisada através do método de potencial Zeta que foi verificado em um equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS90. A suspensão do OMC-50 foi preparada e teve seu pH alternado para os valores pré-determinados onde foram efetuadas as medições de carga superficial.

4.2.7. Avaliação do potencial de adsorção

Para estudar as propriedades e os fatores que influenciaram a adsorção, experimentos cinéticos foram realizados utilizando soluções aquosas de corantes e um agitador magnético multiponto. Inicialmente foi preparada uma solução estoque ($1,053 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) do corante azul de metileno (MB) e uma suspensão do OMC-50 na proporção de 5,0 mg do adsorvente em 1,0 mL de água destilada. Numa experiência típica de adsorção, foram adicionadas alíquotas de 1,0 mL da suspensão do adsorvente, em duplicata, a 19,0 ml de solução do corante, e em tempos pré-determinados (0 a 120 min) foram coletadas alíquotas da solução sobrenadante em tubos de microcentrífuga de polietileno de 2,0 mL. Cada amostra coletada foi submetida à rotação a 8500 rpm por 1 min. Os experimentos foram realizados a temperatura (25 °C) e pH (pH \cong 7,20) constantes. Um espectrofotômetro UV-Vis modelo Perkim Elmer LAMBDA 45 foi utilizado para determinar a concentração residual de MB por medições de absorbância a 664 nm.

Para o estudo de variação da massa do adsorvente, volumes diferentes da suspensão do OMC-50 (100, 300 e 500 μL) foram adicionados a 19,0 mL da solução do MB, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Dados da variação de massa do OMC-50 no processo de adsorção do corante azul de metileno (MB).

Volume da suspensão do material (μL)	Volume de água (μL)*	Volume do corante (mL)	Massa correspondente do material (mg)**
100	900	19,0	0,5
300	700	19,0	1,25
500	500	19,0	2,5

* Ajuste do volume final da mistura (20,0 mL).

** Em 20,0 mL da mistura.

Para avaliação do efeito do pH da solução na remoção do corante MB, foram preparados 100 mL de solução de MB a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de concentração inicial em pH 4, 7 e 10 ajustados com soluções aquosas diluídas de NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Para analisar o comportamento do adsorvente, foram utilizados corantes (Figura 15) que mesclaram diferentes características de dimensões moleculares (cadeias pequenas e grandes) e cargas superficiais (aniônicos e catiônicos). Inicialmente foram preparadas soluções dos corantes azul de metileno “MB”, alaranjado de metila “MO”, amarelo de tiazol “TY.”, fucsina diamante “F”, com concentração inicial de $1,053 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e analogamente aos experimentos anteriores, foi adicionada a suspensão de OMC. A concentração residual da solução foi determinada pela absorvância em 464 nm para alaranjado de metila, 395 nm para amarelo de tiazol e 544 nm para a fucsina diamante através de medidas do espectro de absorvância após contato com o material adsorvente, usando curvas de calibração UV/Vis.

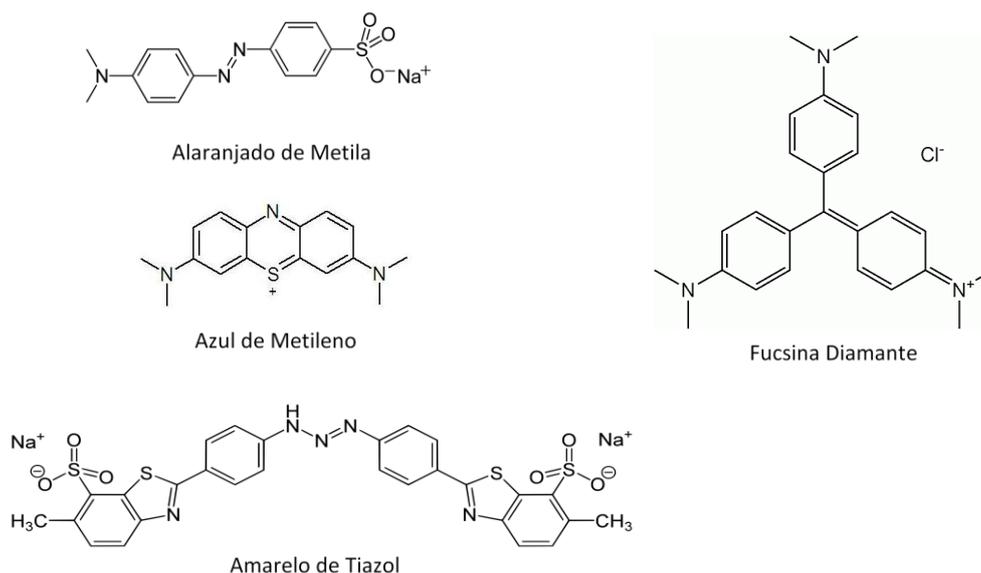


Figura 15 – Ilustração das estruturas químicas dos corantes utilizados nos ensaios de adsorção.

A eficiência de adsorção do OMC-50 em relação a outros adsorventes (carvão ativado, SBA-15, SBA-15/HZSM-5-50, OMC-NC), foi estudada por meio de experimentos cinéticos que foram realizados usando uma solução aquosa de azul de metileno como adsorvato e os dados da Tabela 3 como referência.

Tabela 3 - Dados da massa do OMC-50 utilizados no processo de adsorção dos diferentes corantes.

Volume da suspensão do material (μL)	Volume de água (μL)*	Volume do corante (mL)	Massa correspondente do material (mg)**
300	700	19,0	1,25

O percentual de remoção do corante foi calculado conforme a Equação 1:

$$\% \text{Remoção} = \frac{C}{C_0} \times 100 \quad 1$$

onde C_0 e C são as concentrações inicial e final da solução de corante (mg.L^{-1}), respectivamente.

Capítulo V

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos da síntese e caracterizações dos materiais preparados e dos testes de adsorção de corantes reativos pela réplica de carbono (OMC) sintetizada, comparando-os com os adsorventes mais comuns encontrados na literatura.

5.1. Preparação do Carbono Micro-mesoporoso Ordenado (OMC)

A micro-mesoestrutura da réplica de carbono obtida pela metodologia descrita foram confirmadas e caracterizadas. Na etapa de síntese do material, foram testadas várias rotas, alternando a composição dos reagentes e os processos de maceração e impregnação, até obtenção do produto desejado. Os resultados obtidos se mostraram condizentes com a literatura. A melhor rota de síntese apresentou como principais características, a necessidade de duas etapas de impregnação por maceração do molde com o óleo precursor de carbono, em paralelo com a impregnação líquida em uma solução do precursor (RPO). Além disso, o processo de carbonização foi realizado em atmosfera inerte em fluxo contínuo de N₂ na faixa de temperatura de 160 °C – 830 °C.

5.2. Caracterização por DRX

O difratograma da amostra da zeólita obtida, na sua forma ácida, HZSM-5 é apresentado na Figura 16. Para fins de comparação foi incluído o difratograma padrão da zeólita HZSM-5 (ficha padrão JCPDS 00-080-0922). O padrão de DRX obtido para a HZSM-5 revelou uma estrutura altamente cristalina, em boa concordância com a literatura [119].

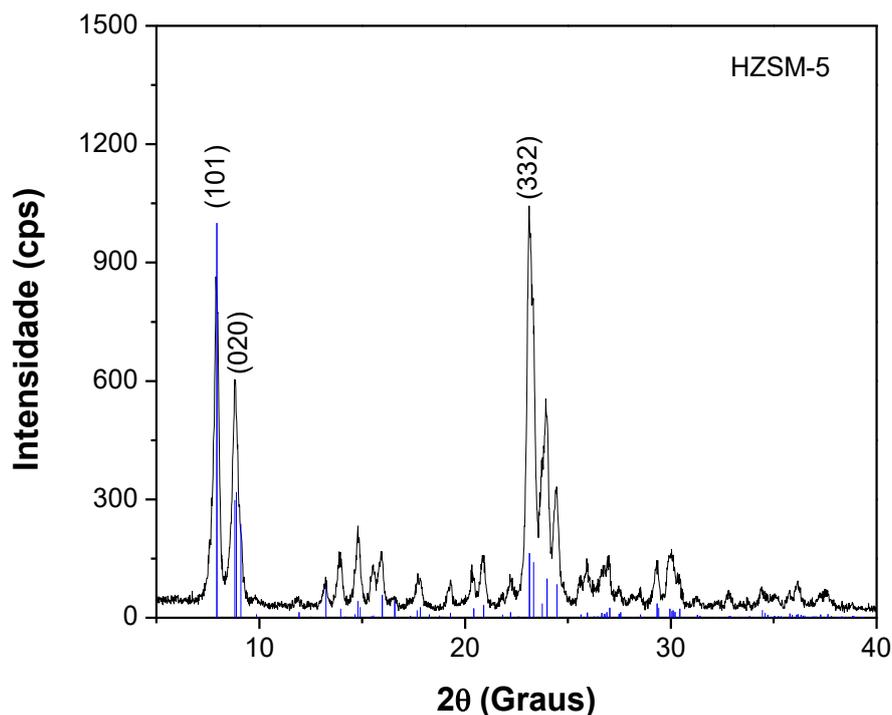


Figura 16 - Difratoograma de raios X da amostra de HZSM-5 e padrão JCPDS.

Verificou-se também a partir do difratograma, em comparação com trabalhos reportados na literatura [120], que os picos intensos característicos da zeólita ZSM-5 obtidos, comprovam um material com estrutura do tipo MFI (*Modernite Five*), indicando que o material encontra-se na sua forma pura, ou seja, sem a presença de fases secundárias e impurezas. As linhas de difração mais intensas ocorrem próximas a $2\theta = 7,9^\circ$; $8,8^\circ$ e $23,1^\circ$, cujos índices de Miller são respectivamente, (101), (020) e (332). Estes picos são característicos desse tipo de material.

Os dados de DRX mostrados na Figura 17 evidenciam que os componentes individuais de sílica foram obtidos com sucesso. A sílica SBA-15 sintetizada exibiu três picos de difração atribuídos aos planos (100), (110) e (200), o que indica um alto grau de ordenação de canais. Após o procedimento de cominuição para preparação dos compósitos de sílica, pequenas diferenças foram observadas nos padrões de DRX de baixo ângulo, como uma diminuição progressiva nas intensidades dos picos relacionados à SBA-15, à medida em que a proporção de HZSM-5 aumentou, juntamente com um ligeiro deslocamento para ângulos menores. Embora de baixa magnitude (em torno de $0,1^\circ$), os deslocamentos foram sistematicamente observados para todas as amostras e podem ser resultado da diminuição do tamanho das partículas.

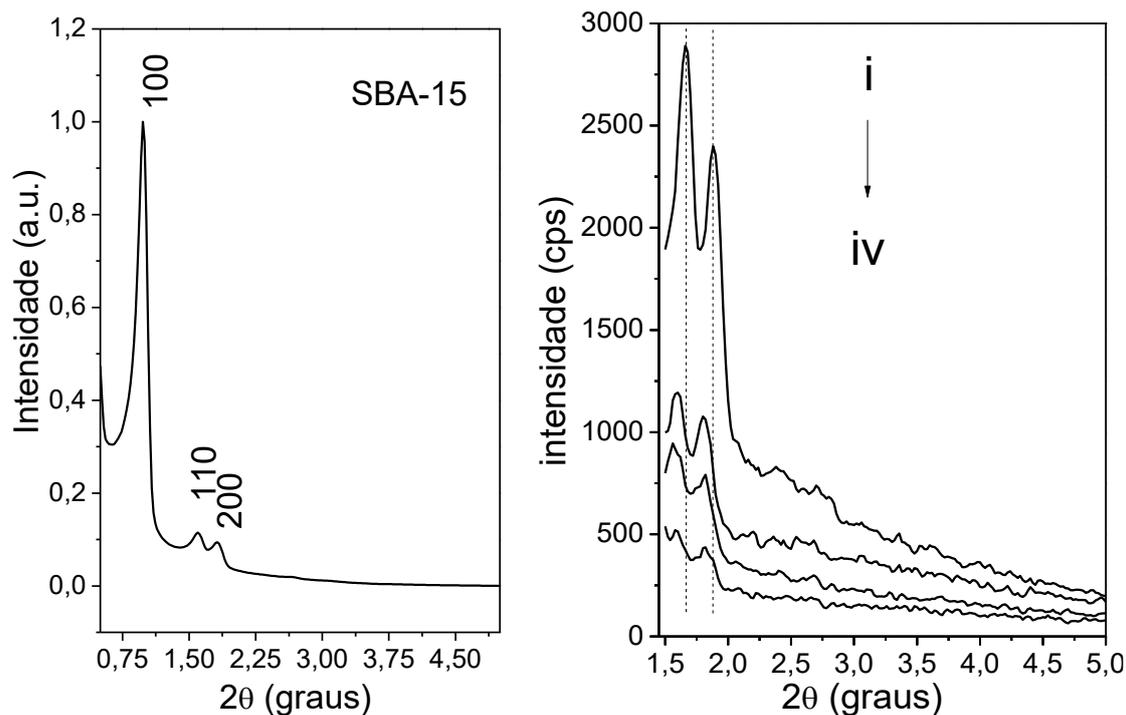


Figura 17 - a) Padrão de DRX de baixo ângulo para SBA-15, b) Padrão de DRX para HZSM-5, c) Padrão de DRX de baixo ângulo para i) SBA-15, ii) SBA-15/HZSM-5-75/25, iii) SBA-15/HZSM-50/50 e iv) amostras SBA-15/HZSM-5-25/75.

Comparando o padrão de DRX de baixo ângulo da sílica SBA-15 com o da réplica de carbono OMC-50, Figura 18a, b, pode-se verificar que os três picos de baixo ângulo da SBA-15 (indexados como 100, 110 e 200) podem ser observados no material de carbono. É visto que o OMC-50 apresenta estrutura semelhante que se replica do molde de sílica, e um pico mais agudo e intenso (100) a $0,92^\circ$, indicando a estrutura mesoporosa ordenada do OMC-50 [11, 13, 110]. Segundo Ren *et al.* [11], a diminuição na intensidade no pico de difração (100) é possivelmente causada devido a falhas no processo de polimerização e do dano atribuído ao tratamento térmico a alta temperatura no procedimento de carbonização.

Em seus trabalhos, Imperor-Clerc *et al.* [121] e Ryoo e Joo [73] relataram que o padrão de DRX de uma réplica de carbono derivada de SBA-15 preserva a estrutura hexagonal $p6mm$ do molde após a sua remoção, fato condicionado à presença de interconexões entre os canais mesoporosos. Lakhi *et al.* [105] observaram que os pequenos microcanais que interligam os longos mesocanais primários do molde contribuíram na manutenção da estrutura do molde nos OMC's, visto que eles ligam fortemente as paredes de carbono formadas com os mesocanais primários com as paredes de carbono vizinhas após a remoção do molde por lixiviação.

O padrão de DRX de alto ângulo do OMC-50 mostra três picos de difração bem resolvidos em torno de 24,4, 43,3, e 79,6° (Figura 18c), que podem ser atribuídos às reflexões 002, 101 e 110 de carbonos grafíticos típicos [70, 103, 122], indicando que o OMC-50 apresenta estrutura grafiticada.

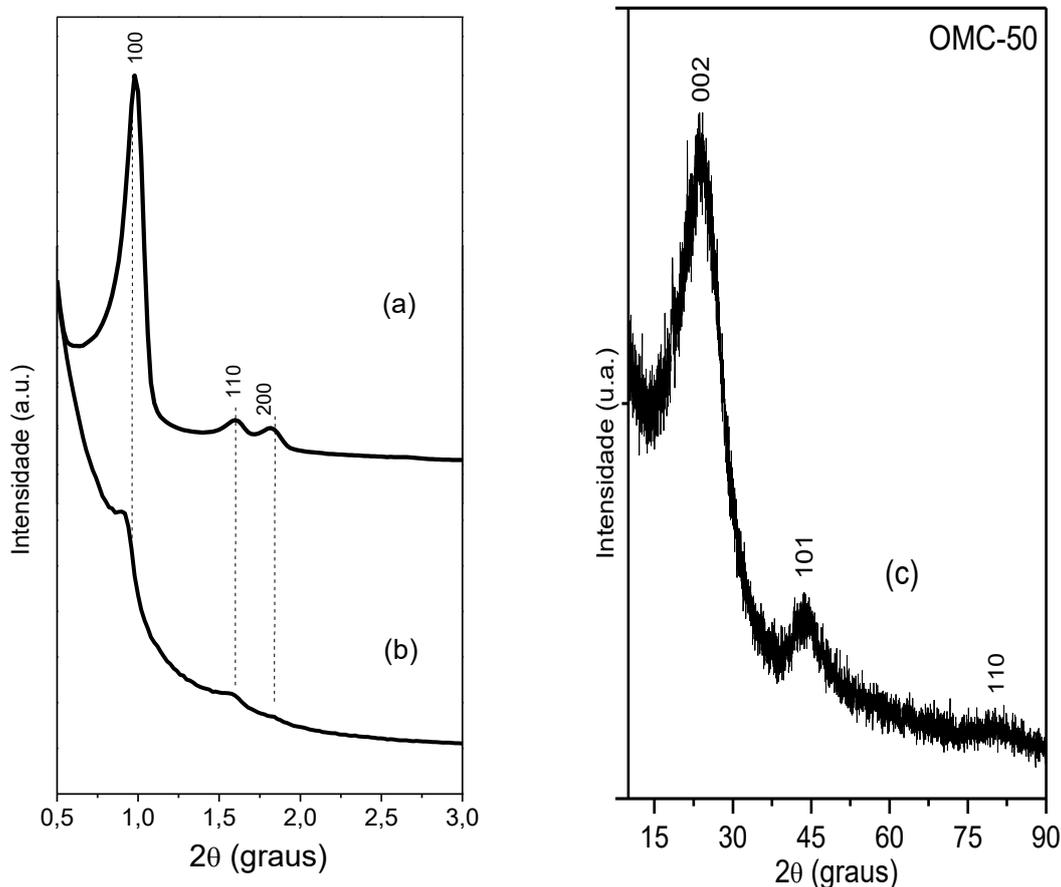


Figura 18 - Padrões de DRX de baixo ângulo para SBA-15 (a) e OMC-50 (b) e de alto ângulo da OMC-50 (c).

5.3. Adsorção/dessorção de Nitrogênio a 77 K

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os materiais compósitos são apresentadas na Figura 19a. Uma sobreposição significativa de adsorção de nitrogênio em monocamada e multicamadas pode ser observada para todas as amostras, tornando impossível identificar claramente a formação de monocamada em qualquer um dos materiais. Os perfis das isotermas para estes materiais sugerem que a interação adsorvato-adsorvente é relativamente fraca e que as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais de adsorção mais favoráveis na superfície sólida. Por outro lado, é possível

observar que a montagem molecular é seguida por preenchimento de poros a pressões relativas mais elevadas. Em outras palavras, a condensação de gás ocorre nas condições que sugerem diâmetros de poros superiores a 20 Å. Além disso, o perfil da isoterma observado para a SBA-15 é semelhante ao tipo V e muito próximo ao tipo IV descrito na classificação IUPAC [123], indicando um sólido poroso, possivelmente com meso e macroporos.

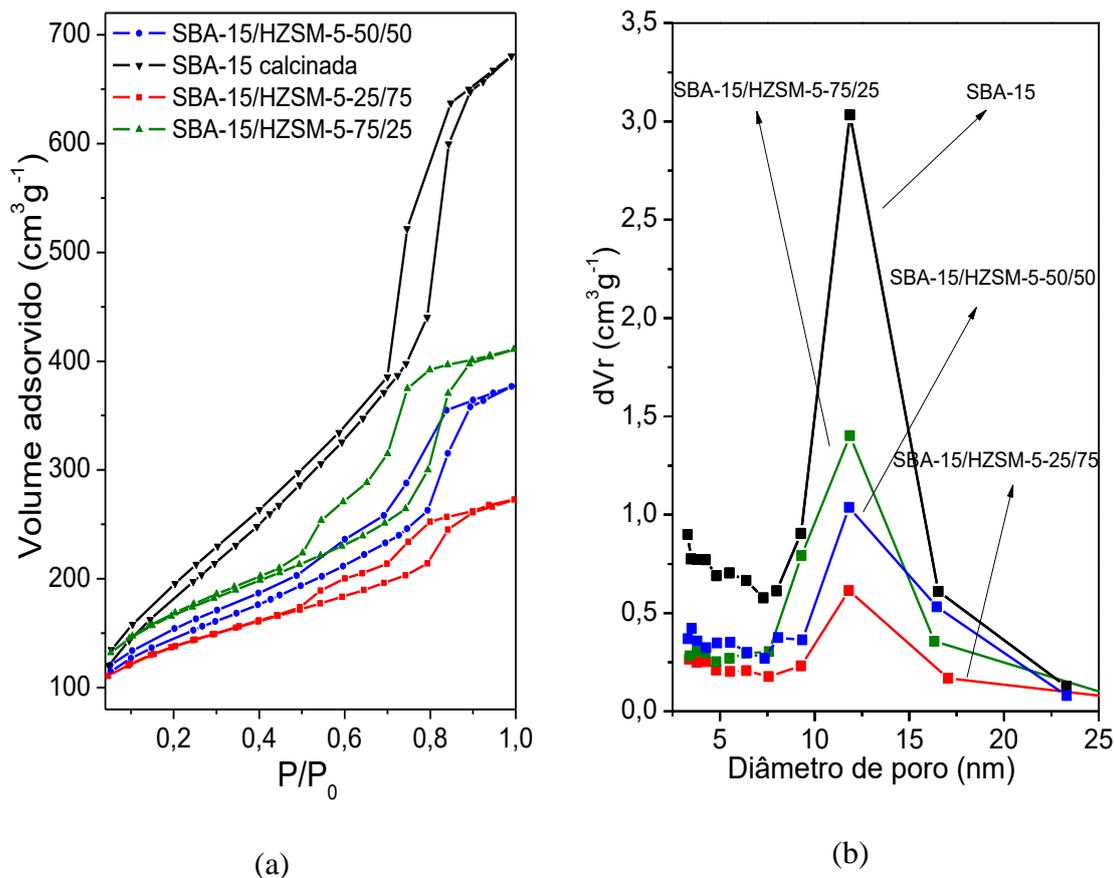


Figura 19 - Isothermas de adsorção de N_2 (a) e distribuição de tamanho de poros (b) para as amostras SBA-15, SBA-15/HZSM-5-25/75, SBA-15/HZSM-5-50/50 e SBA-15/HZSM-5-75/25.

O principal efeito da presença do HZSM-5 é uma diminuição no volume total de gás adsorvido e uma mudança progressiva da forma da linha em direção a um platô horizontal, devido à contribuição do zeólito. Os resultados da distribuição do tamanho de poros mostram que todas as amostras apresentam poros com 11 nm de diâmetro, relacionadas à presença de SBA-15, pois este é o valor observado para a amostra SBA-15 obtida, conforme Figura 19b.

A amostra de SBA-15 mostrou os ramos de histerese do tipo H1 resultantes da

evaporação de N₂ dos mesoporos a pressões abaixo dos valores típicos da condensação capilar, indicando que as etapas de adsorção e dessorção são irreversíveis. Adicionalmente, a forma da histerese sugere que o material é, ou formado por partículas reticuladas por canais quase cilíndricos ou por agregados de partículas esferoidais. Para os materiais compósitos, o perfil de histerese mudou gradualmente à medida que a quantidade de zeólita aumentou no material, possivelmente em direção a um tipo H5. Embora este tipo seja considerado incomum, ele está associado a uma forma distinta relacionada a certas estruturas contendo poros abertos, além de mesoporos parcialmente bloqueados. Os parâmetros estimados de textura para os materiais citados estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades texturais (Dp: diâmetro dos poros, Vp: volume de poros e S_{BET}: área superficial específica (modelo de Brunauer-Emmett-Teller) das amostras de sílica preparadas através de cominuição.

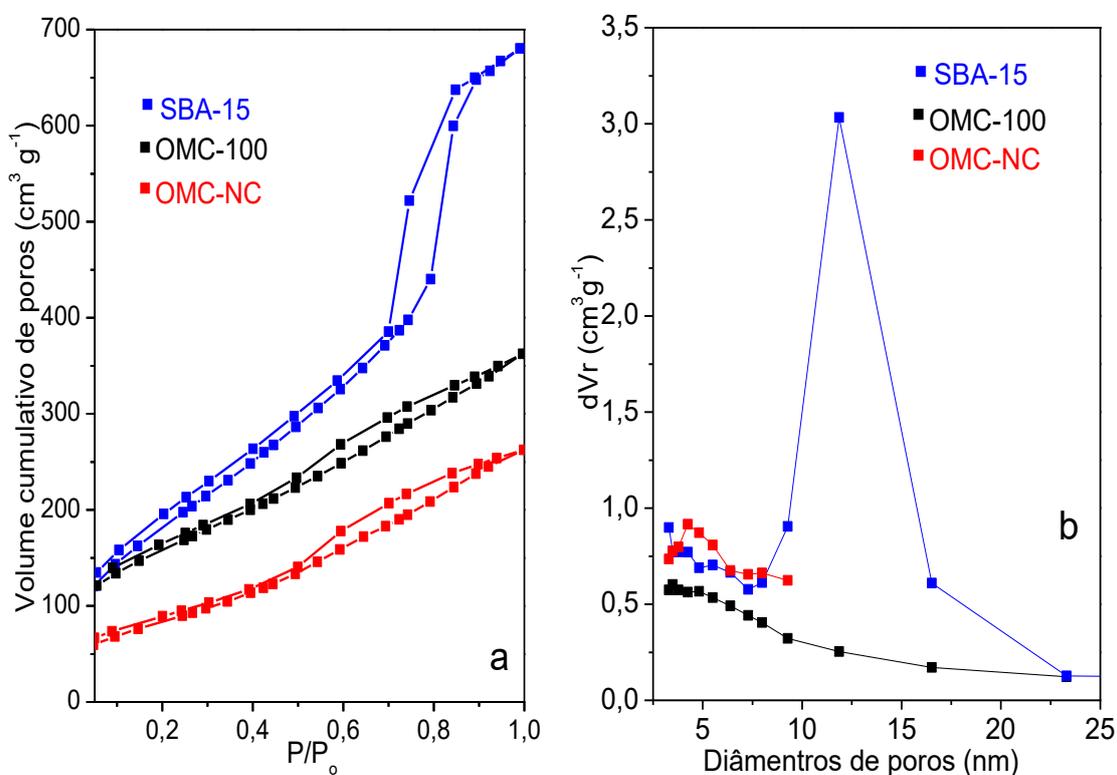
Amostra	Dp (nm)	Vp (cm ³ g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
SBA-15-100	3,30	0,852	690
SBA-15/HZSM-5-25/75	3,38	0,233	462
SBA-15/HZSM-5-50/50	3,50	0,389	497
SBA-15/HZSM-5-75/25	5,93	0,429	566

Comparando as isotermas da SBA-15 com as de carbono obtidos da SBA-15 não calcinada e calcinada, Figura 20a, pode-se observar que o ramo de condensação capilar da SBA-15 está associado a mesoporos ordenados e uniformes, em contraste com as isotermas suaves dos carbonos, que sugerem poros não uniformes. As distribuições dos tamanhos dos poros, Figura 20b, confirmam a distribuição nítida de mesoporos para SBA-15, mostrando que a amostra OMC-NC contém uma fração relativamente baixa de mesoporos em torno de 5 nm e a OMC 100 tem ampla distribuição de tamanhos de poros, provavelmente relacionada a vazios interpartículas. Considerando que a amostra SBA-15/HZSM-5-50/50 apresentou o grau mais íntimo de mistura, além de propriedades texturais satisfatórias, esta foi escolhida como molde para a preparação do carbono mesoporoso ordenado.

A Figura 20c compara as isotermas do material de carbono resultante (OMC-50) com a do molde do compósito de sílica (SBA-15/HZSM-5-50/50). O OMC-50 tem uma isoterma com um ramo de condensação menos acentuado em comparação com a isoterma do molde, indicativo da presença de mesoporos não uniformes. A SBA-15 mostra uma

histerese do tipo H1, típica de materiais mesoporosos ordenados, enquanto que para o OMC-50 uma histerese do tipo H2 sugere a presença de redes de poros mais complexas, com poros em forma de gargalo de garrafa. Neste caso, a evaporação dos poros é atrasada em comparação com a SBA-15. As isotermas dos OMC's exibem perfis próximos das curvas representativas do tipo IV e V (de acordo com a classificação IUPAC), que são características dos materiais mesoporosos não silicosos preparados por uma rota de molde rígido (isto é, MCM-41 e SBA-15) [7, 3, 88].

Para o OMC-50, a distribuição do tamanho dos poros é nítida e intensa em torno de 4,5 nm, além de uma ampla população de mesoporos maiores (ver a diminuição suave da curva de PSD acima de 6-18 nm, Figura 20d). Em seus estudos Guo *et al.* [88], Barrera *et al.* [109] constataram que a diminuição drástica de tamanho dos poros do OMC é possivelmente uma consequência do fato de que precursor sofre uma substancial contração de volume durante a pirólise, a qual ocorre no espaço confinado dos poros da sílica e as forças de compressão são transferidas para a sua estrutura, resultando no encolhimento da mesma. Comparando as propriedades texturais, o OMC-50 apresentou a maior área superficial e volume de poros de todos os carbonos, até maior que o SBA-15. Os parâmetros estimados de textura para os materiais citados estão listados na Tabela 5.



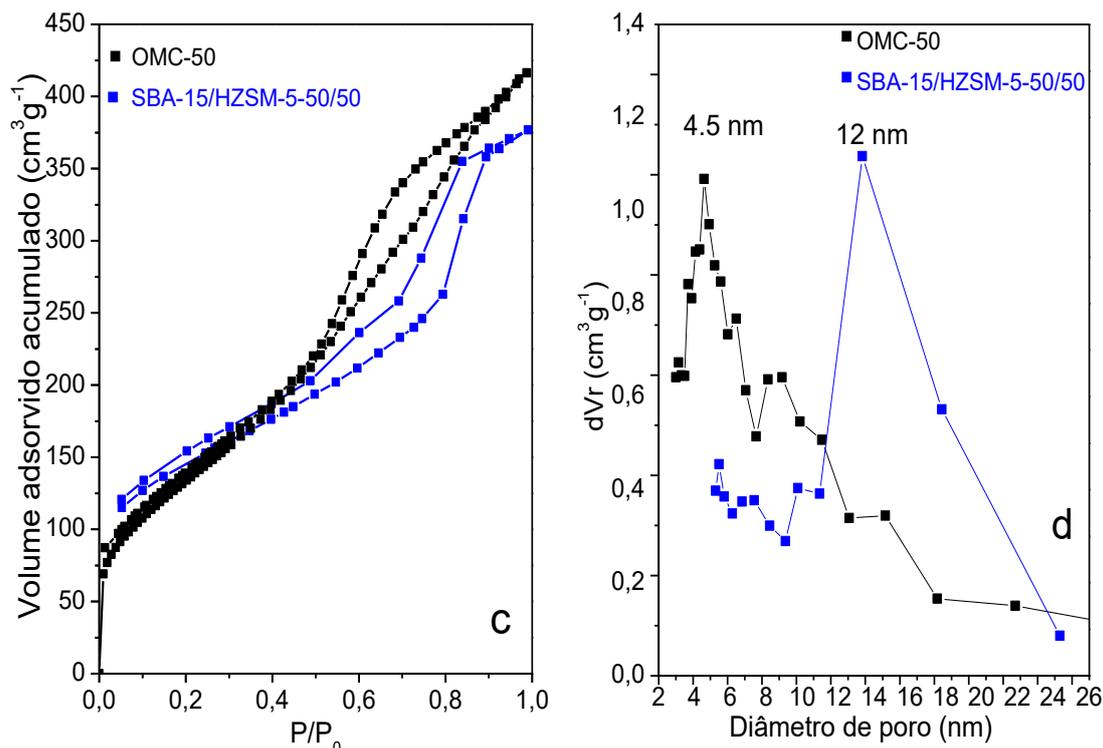


Figura 20 - a, c) isotermas de adsorção de N_2 b, d) e gráficos de distribuição de tamanhos de poros para moldes de sílica e réplicas de carbono resultantes.

Tabela 5 - Propriedades texturais (D_p : diâmetro de poro, V_p : volume de poros e S_{BET} : área de superfície específica (modelo de Brunauer-Emmett-Teller) das amostras precursoras de sílica e da réplica de carbono.

Amostras	D_p (nm)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)
SBA15-NC	4,24	0,302	308
SBA-15/HZSM-55-50/50	3,50	0,389	497
SBA15-100	3,30	0,852	690
OMC-NC	4,23	0,302	309
OMC-50	4,25	0,924	887
OMC-100	3,28	0,322	560

5.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR (Figura 21) evidenciaram que, após a calcinação, o espectro da amostra antes da lixiviação apresenta bandas referentes ao molde de sílica e também do carbono formado. É observada a presença de uma banda larga em 3410 cm^{-1} atribuída ao estiramento dos grupos OH [124, 125], envolvendo contribuições de grupos

carbonílicos contendo silanol e hidroxila. Na região de 2910 cm^{-1} , a presença de um sinal fraco pode ser atribuída a estiramentos entre a ligação CH dos grupos carbonáceos. A banda em 1610 cm^{-1} pode resultar tanto do estiramento dos grupos OH, atribuída às vibrações angulares das moléculas de água adsorvida na superfície do material, quanto das ligações C = C, a partir de anéis aromáticos da fase de carbono, enquanto que a 1419 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação angular dos grupos CH_2 e CH_3 . As bandas nas regiões 1095 cm^{-1} e 810 cm^{-1} na amostra antes da lixiviação do molde é principalmente devida ao alongamento assimétrico e simétrico das ligações O-Si-O e Si-O [126, 127], respectivamente, da estrutura do silicato, enquanto as bandas de 678 cm^{-1} e 470 cm^{-1} são devidas, respectivamente, à deformação de grupos CH-CH fora do plano e à deformação de anéis aromáticos.

Depois do processo de lixiviação da sílica, todas as bandas atribuídas ao molde estão ausentes no OMC resultante, e foi observada uma diminuição significativa na intensidade do espectro, como esperado, considerando a quantidade relativamente elevada do molde (a intensidade da banda a 678 cm^{-1} foi mantida constante para comparação (Figura 21a). No entanto, um aumento da escala de intensidade (Figura 21c) revela a presença das bandas relacionadas à fase de carbono, indicando que sua estrutura contém anéis aromáticos (bandas de 1610 cm^{-1} e 470 cm^{-1}), bem como contendo grupos hidroxilas (banda a 3410 cm^{-1}). Ombros em torno de 1700 cm^{-1} podem ser atribuídos a grupos carbonila. O espectro obtido aqui para a fase de carbono está em muito boa concordância com a literatura [128].

A intensidade da banda próxima a 1095 cm^{-1} (atribuída a grupos O-Si-O, mas certamente envolvendo contribuição de alongamento de CO) em relação a 678 cm^{-1} foi 20 vezes maior antes da lixiviação, ficando 0,55 vezes inferior após a remoção do molde, evidenciando que o molde foi removido com sucesso. Vale a pena mencionar que o tratamento da SBA-15 pura, sob condições idênticas da lixiviação, leva à completa dissolução sem resíduo sólido remanescente.

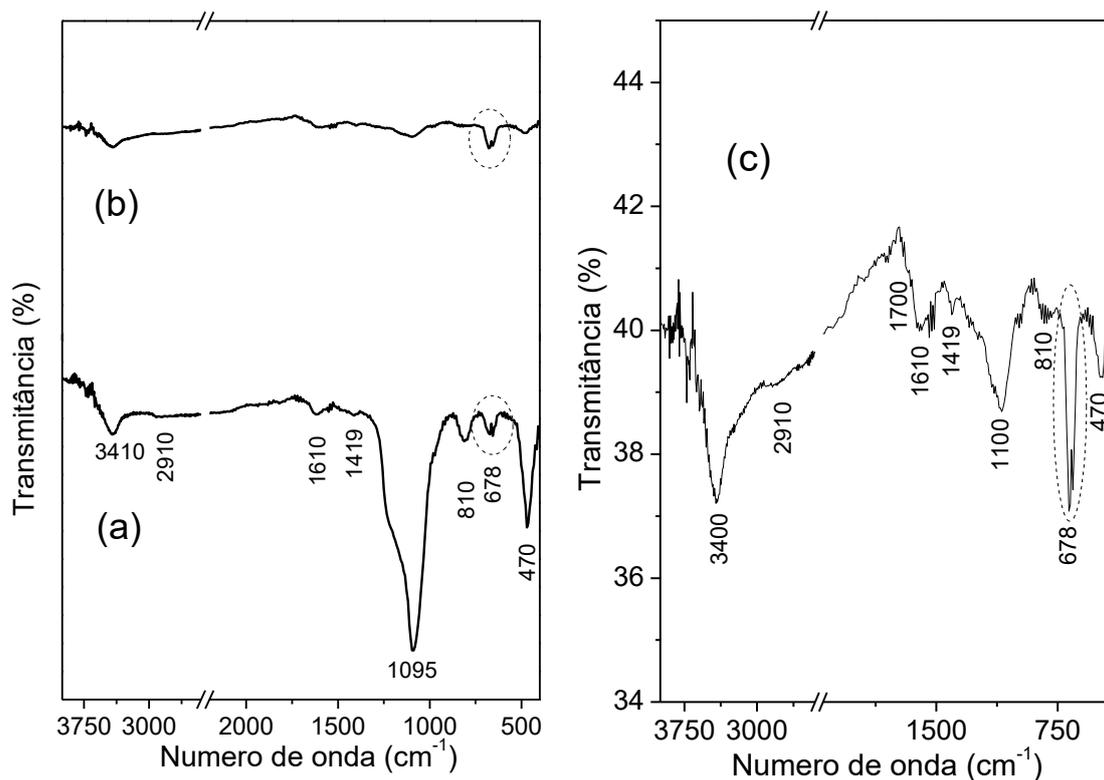


Figura 21 - Espectros de FTIR para amostras (OMC-50/SBA-15/HZSM-5-50/50 antes, a) e após a lixiviação do molde (OMC-50, b), com um zoom do espectro de OMC-50 em (c).

5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (MET-AR)

A micrografia da amostra de SBA-15 (Figura 22a) apresentou a morfologia típica de partículas vermiculares na forma de tubos cilíndricos, alongadas alinhadas em linhas lateralmente empacotadas, com canais orientados com disposição ordenada hexagonalmente [55, 105, 110, 121], como visto na imagem MET-AR (Figura 3b). Imagens com menor ampliação (Figura 22c-e) mostram a predominância de morfologias mistas, incluindo partículas quase esféricas, partículas alongadas e placas irregulares, sem os conjuntos típicos de barras vermiculares da SBA-15. Isto sugere que o processo de moagem foi capaz de desmontar e fragmentar as hastes de SBA-15, embora muito poucos conjuntos de hastes SBA-15 tenham sido observados com maior ampliação para todos os compósitos (Figura 3f-h) [129]. Estes resultados nos permitiram verificar que a abordagem de cominuição foi de fato bem-sucedida, como pode ser visto na Figura 31 (nos anexos), independentemente da proporção dos componentes (com base na baixa quantidade da SBA-15 originalmente agregada em todos os compósitos, como observado

nas imagens de MEV).

Imagens MET-AR (Figura 23, amostra SBA-15/HZSM-5-50/50) também sugerem que o revestimento de bastões SBA com partículas HZSM-5 pode ocorrer em algumas regiões. Finalmente, considerando que todos os compósitos possuíam propriedades texturais similares, influenciados principalmente pela presença de SBA-15, a amostra SBA-15/HZSM-5-50/50 foi selecionada para ser utilizada como modelo para a preparação de carbono.

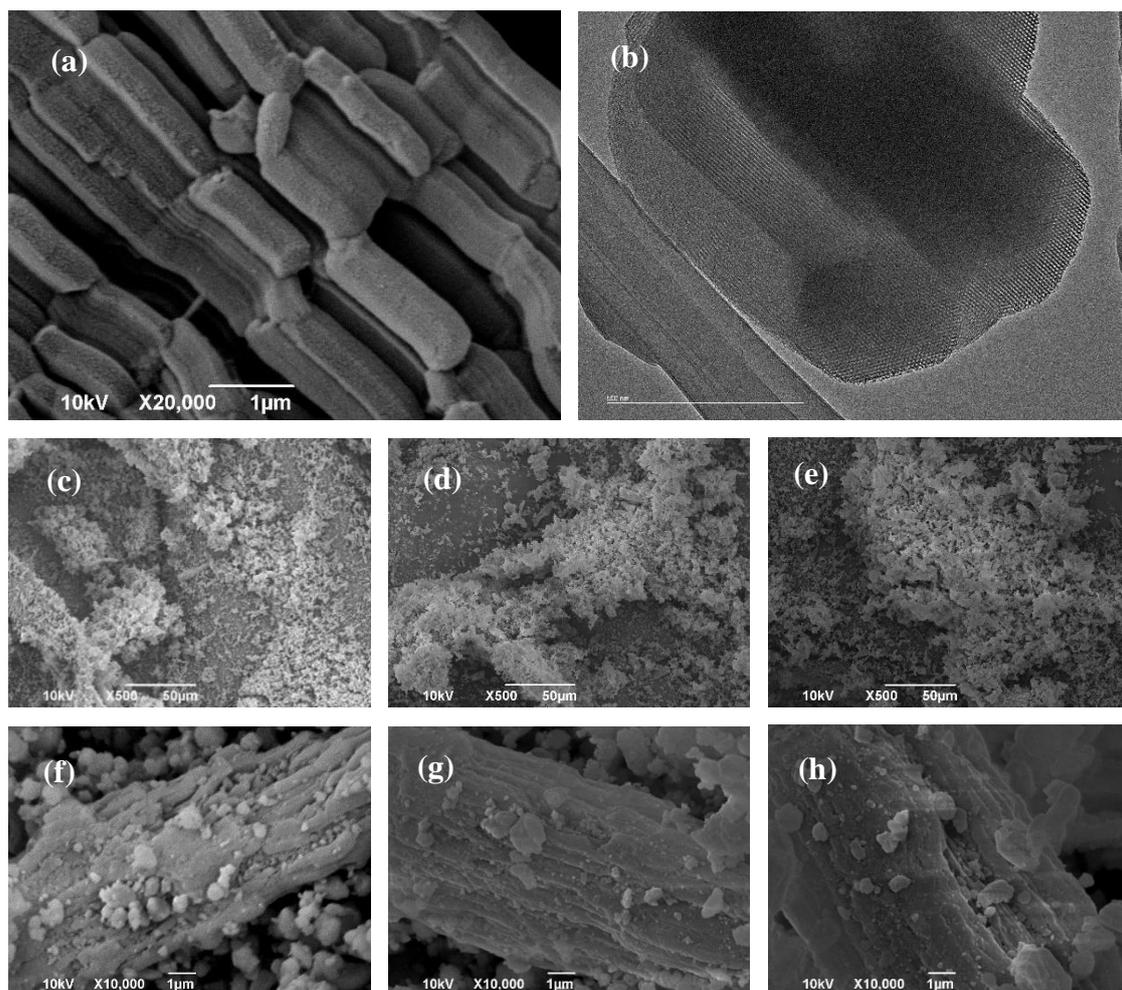


Figura 22 - Imagem MEV (a) e imagem MET-AR (b) para SBA-15; Imagens MEV para sílicas compostas SBA-15/HZSM-5-25/75 (c, f), SBA-15/HZSM-5-50/50 ((d, g) e SBA-15/HZSM-5-75/25 (e, h).

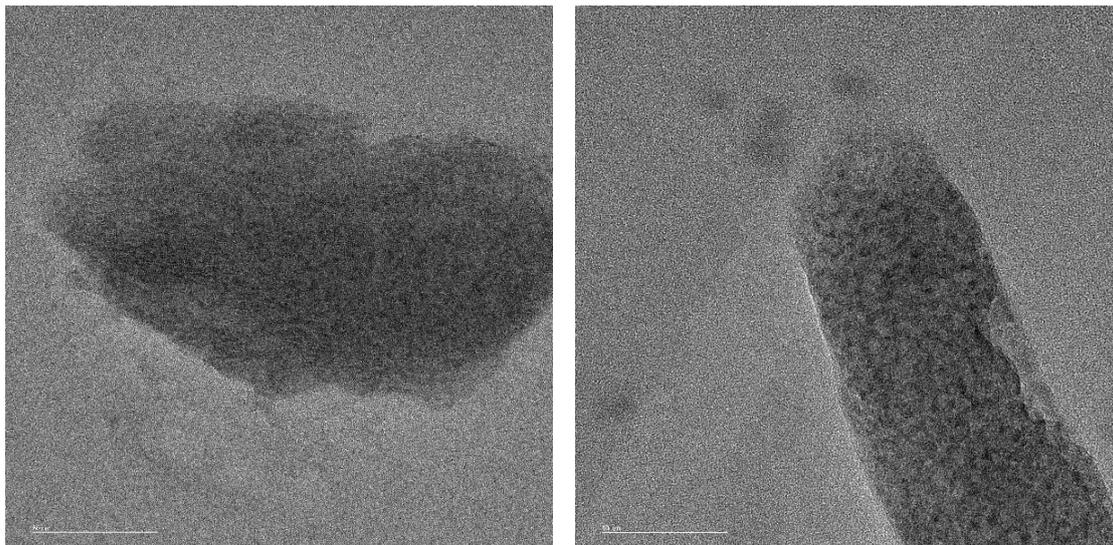


Figura 23 – Imagens MET-AR para sílicas compostas SBA-15/HZSM-5-50/50.

Imagens de MEV do carvão (OMC-50), Figura 24, mostram regiões com a típica morfologia da forma vermicular da SBA-15, além do formato de flocos esponjosos, que é a morfologia predominante também para os carbonos obtidos da SBA-15 (Figura 25), sugerindo então, uma replicação macroscópica do molde, embora não apresente uma superfície lisa como ocorreu para os moldes de sílica. Essa rugosidade superficial (Figura 25) indica possivelmente alguma deposição de carbono na superfície das partículas após a etapa de carbonização [100].

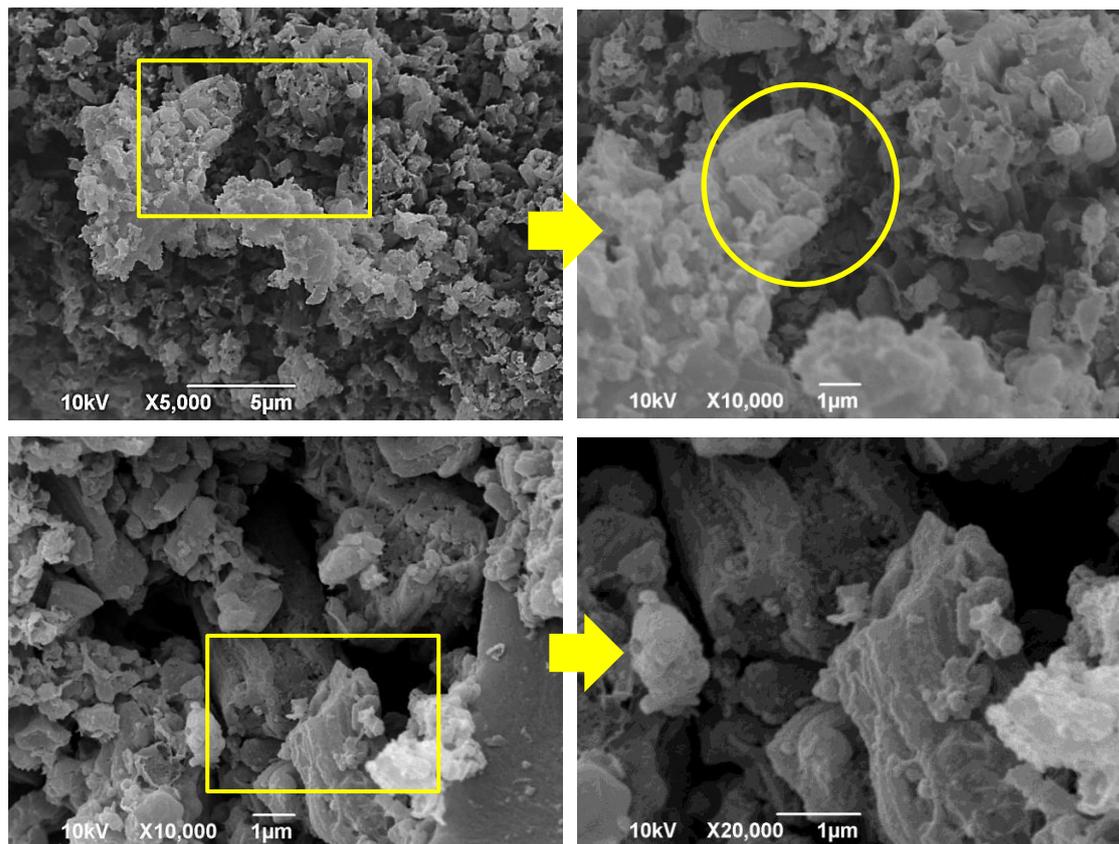


Figura 24 - Imagens MEV de diferentes regiões na superfície do OMC-50.

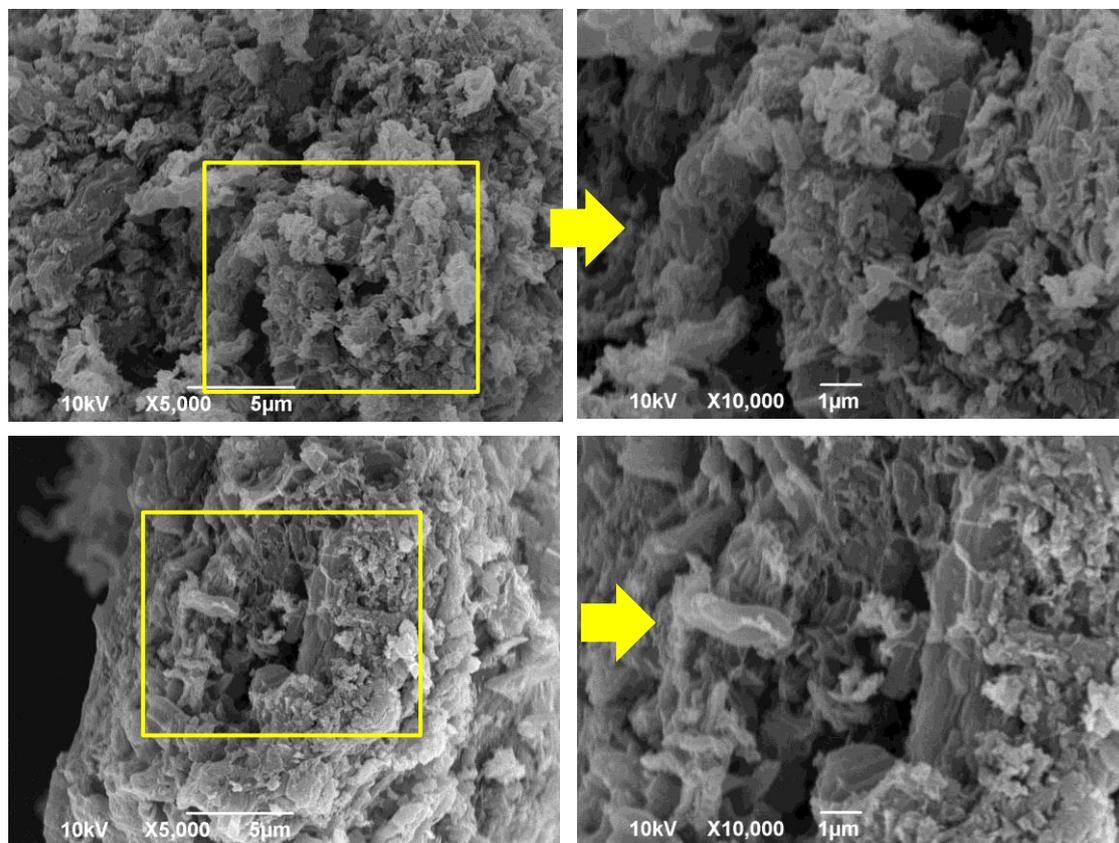


Figura 25 - Imagens MEV de diferentes regiões na superfície do OMC-50.

5.6. Avaliação do potencial de adsorção

5.6.1. Variação das propriedades e estruturas dos corantes

A Figura 26 mostra os espectros de absorção UV/Vis para os diferentes corantes propostos, obtidos a partir do tratamento com o OMC-50 em $\text{pH} \cong 7,20$. Como mostrado na Tabela 6, os corantes utilizados mesclaram cargas superficiais (aniônicos e catiônicos) e dimensões moleculares (cadeias pequenas e grandes), com intuito de compreender qual o comportamento do adsorvente para tais variações. A capacidade de adsorção do OMC-50 foi avaliada em relação aos corantes catiônicos (azul de metileno e fucsina) e aniônicos (alaranjado de metila e amarelo de tiazol) a partir de soluções aquosas. A Figura 26 mostra um gráfico de C/C_0 como uma função do tempo para os diferentes corantes, evidenciando que o OMC-50 tem uma afinidade significativamente maior para corantes catiônicos, o que sugere uma predominância de cargas negativas sobre a superfície de carbono.

A etapa de lixiviação com hidróxido de sódio durante o preparo do OMC provavelmente deve ter contribuído na funcionalização da superfície do material, com espécies OH^- . Observando a Figura 26, verifica-se que a cinética de adsorção para os corantes catiônicos é extremamente rápida, de modo a se chegar ao equilíbrio nos 5 primeiros minutos de contato, diferentemente dos corantes aniônicos que adsorvem de forma mais lenta e em proporção bem inferior. O pH das soluções finais apresentou variação de pH com relação ao inicial em torno de $\cong 0,1$, que pode ser considerada negligenciável.

Tabela 6 - Propriedades físico-químicas dos corantes.

Corante	Carga superficial	Tamanho da molécula
Fucsina "F"	positiva	1,40 nm X 1,25 nm
Alaranjado de Metila "MO"	negativa	1,46 nm X 0,54 nm
Amarelo de Tiazol "TY"	negativa	2,10 nm X 0,80 nm
Azul de Metileno "MB"	positiva	1,40 nm X 0,60 nm

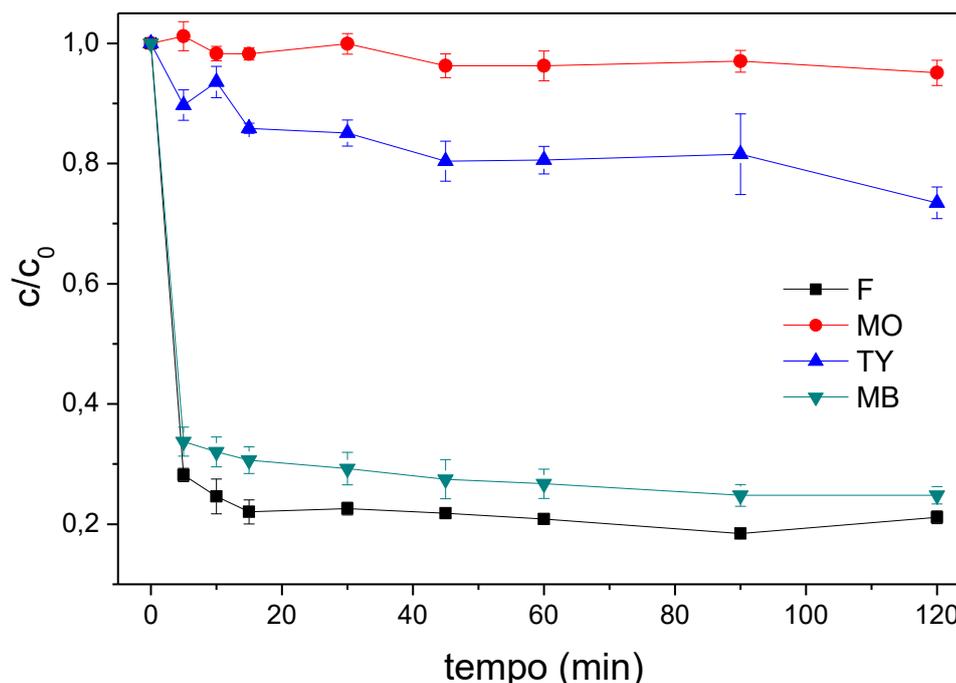


Figura 26 - Cinética de adsorção de diferentes corantes (Fucsina "F", Alaranjado de Metila "MO", Amarelo de Tiazol "TY", Azul de Metileno "MB") em carbono (OMC-50). $C_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, dosagem de OMC-50 em água destilada: 50 mg/10 mL, $T = 298 \text{ K}$.

O espectro de FTIR (Figura 21c) revelou a presença de grupos contendo oxigênio, tais como ligações hidroxila e carbonila, que podem pertencer a grupos ácidos. Trabalhos anteriores sugerem que grupos ácidos na superfície de carbonos ativados podem ter valores de pKa abaixo de 4,0 [130].

5.6.2. Influência da dosagem (massa) do adsorvente

A informação obtida anteriormente sobre a afinidade química (carga superficial) do adsorvente contribuiu para determinar o corante MB como modelo no estudo da influência da variação de determinados parâmetros de controle (massa, pH e adsorventes) no processo de adsorção. A Figura 27 representa o efeito de variação da massa do adsorvente na remoção do corante MB. As taxas de adsorção são muito rápidas em todos os casos estudados, sendo observado que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da massa de adsorvente, devido à maior disponibilidade de área superficial e sítios ativos para adsorção de moléculas de corante [4].

O efeito da dosagem de adsorvente (Figura 27) indicou que 0,5 mg não foram suficientes para promover a remoção extensiva do corante para a concentração inicial

utilizada, e que 1,25 mg e 2,5 mg levaram a graus de remoção similares. Desse modo, a dosagem de 1,25 mg do adsorvente foi selecionada como referência para as demais experiências. No entanto, esta avaliação mostra que o equilíbrio de adsorção foi alcançado em tempos de contato muito curtos, independentemente da massa inicial utilizada, o que revela que a estrutura mesoporosa favorece altas taxas de difusão e que os grupos superficiais têm uma afinidade muito alta com as moléculas adsorvidas.

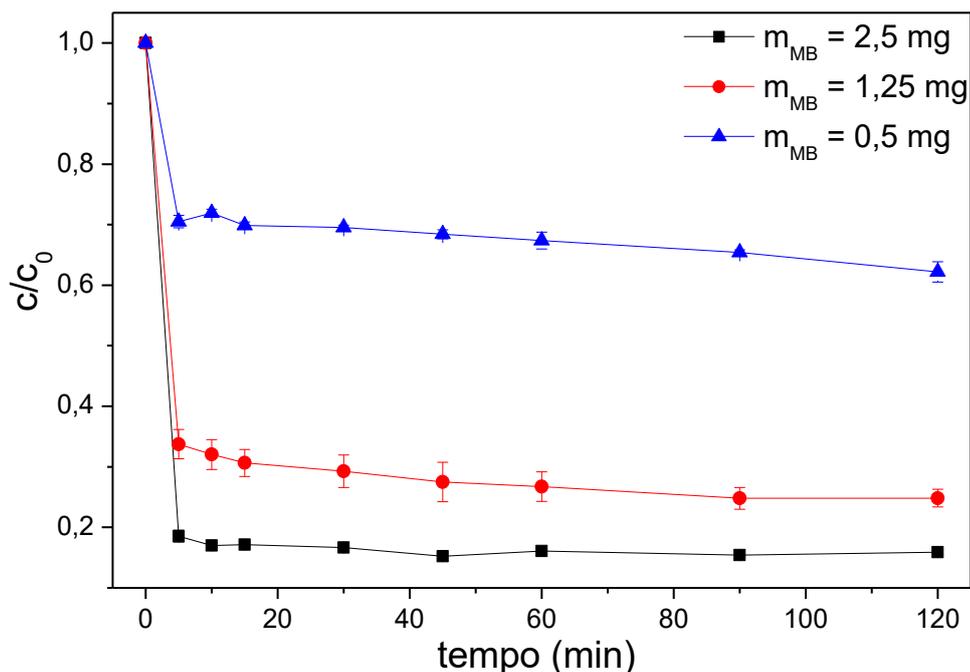


Figura 27 - Efeito da quantidade de adsorvente (OMC-50) na adsorção de MB. $C_0 = 1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, dosagem de OMC-50 em água destilada: 50 mg/10 mL, T = 298 K.

5.6.3. Estudo da adsorção de corantes para diferentes valores de pH

O pH da solução é um parâmetro fundamental no controle da cinética de adsorção, visto que pode afetar a carga superficial do adsorvente, influenciando a interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorbato [4]. A Figura 28 mostra os espectros de absorção UV/Vis do tratamento da solução de MB com o OMC-50 a diferentes valores de pH, nos quais verifica-se que a capacidade de adsorção do soluto diminuiu ligeiramente à medida que o pH está aumentando. Esse fato pode ser bem explicado pelas propriedades de protonação do adsorvente [131]. Possivelmente, para valores baixos de pH, ou seja, maior concentração de íons de hidrogênio, o MB permanece em sua forma catiônica e assim pode ser neutralizado com as cargas negativas

da superfície do adsorvente [4]. Embora tenha se observado alguma influência do pH, esta não foi significativa na adsorção dos corantes, portanto, por questões operacionais e ambientais, o $\text{pH} \cong 7,20$ foi usado como referência para continuidade dos demais experimentos [9].

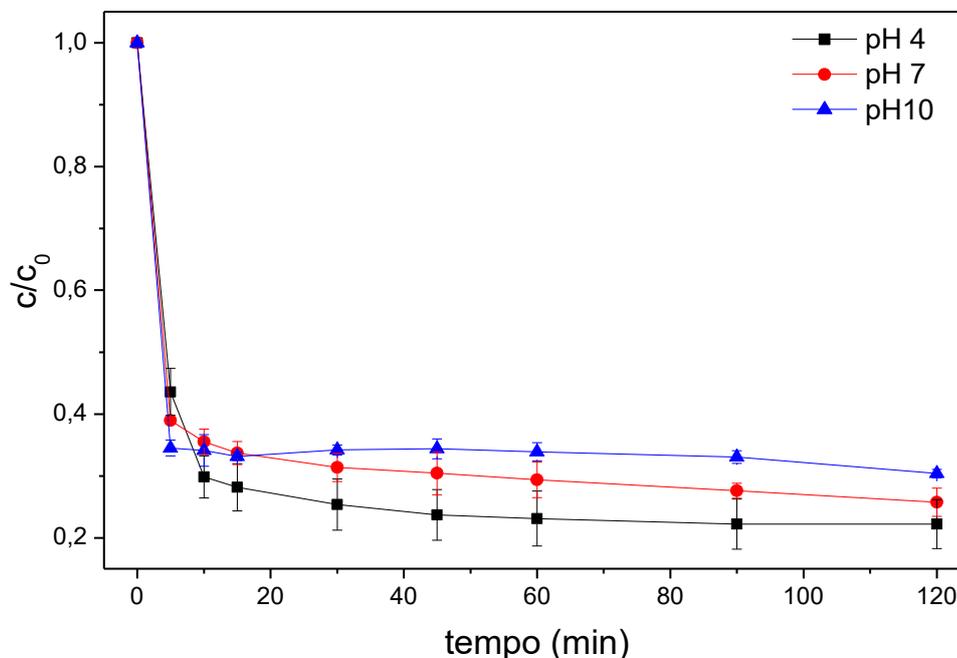


Figura 28 - Influência da variação de pH na adsorção de corante MB por OMC-50. $C_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, dosagem de OMC-50 em água destilada: 50 mg/10 mL, $T = 298 \text{ K}$.

5.6.4. Avaliação da eficiência de adsorção de diferentes adsorventes

A Figura 29 avalia o desempenho do OMC-50, em comparação com o molde do compósito de sílica (SBA15/HZ5-50), o carbono ativado comercial, a SBA-15 calcinada e o OMC-NC (SBA-15 não calcinada) para adsorção do corante catiônico azul de metileno. Todas as curvas mostram uma taxa muito rápida no início da adsorção e atingimento do equilíbrio em torno de 5 min, o que pode ser atribuído à dimensão reduzida do corante, que facilita o acesso aos poros. A maior capacidade de adsorção do carvão OMC-50, possivelmente é devido à sua melhor distribuição na suspensão aquosa e pela grande afinidade de moléculas de corantes catiônicos solúveis à superfície aniônica do mesmo, embora as taxas de difusão terem sido elevadas em quase todos os materiais devido às suas características estruturais mesoporosas [132].

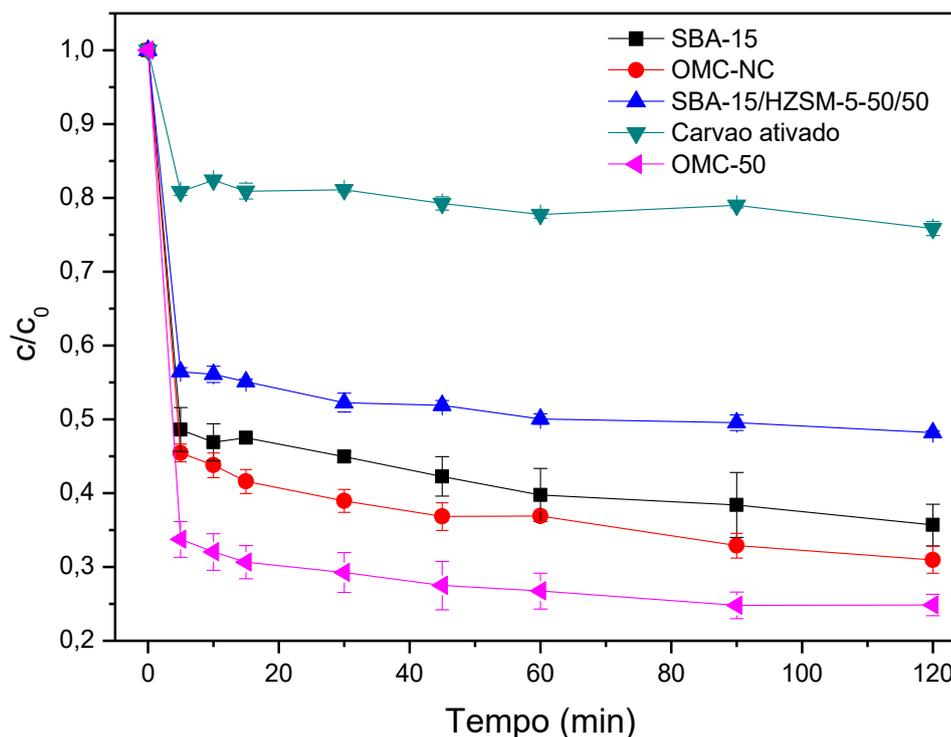


Figura 29 - Cinética de adsorção de diferentes adsorventes em MB. $C_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, dosagem de OMC-50 em água destilada: 50 mg/10 mL, $T = 298 \text{ K}$.

5.7. Avaliação do efeito do pH (POTENCIAL ZETA)

O pH no ponto de carga zero, para qualquer adsorvente, é uma característica que determina o pH no qual a superfície tem neutralidade elétrica líquida [131]. Neste trabalho, o potencial Zeta da amostra OMC-50 foi medido em uma ampla faixa de pH (2-10). Como mostrado na Figura 30, a carga superficial e a protonação do OMC-50 é claramente influenciada pelo pH da solução.

O ponto zero do potencial Zeta foi 2,1, logo, a superfície do adsorvente estava carregada positivamente quando a solução estava com pH abaixo de 2,1 e tornou-se cada vez mais carregada negativamente com o aumento do pH. Foi, então, verificado que o OMC-50 possui carga negativa na faixa de pH estudada e por isso apresentou uma capacidade de remoção superior para os corantes catiônicos (azul de metileno e fucsina diamante), independentemente do tamanho da molécula. Provavelmente, a contribuição das forças de Van der Waals no processo de adsorção (adsorção física) é menos significativa que as interações eletrostáticas entre corantes reativos e adsorventes, visto que essas interações são induzidas pelos dipolos elétricos permanentes e transientes na

superfície adsorvente, devido à presença de diferentes grupos funcionais na superfície do carbono mesoporoso: hidroxila, ácidos carboxílicos, carbonila, etc [9].

A literatura reporta que existem evidências da formação de ligações de hidrogênio superficiais entre os átomos de nitrogênio do MB e os grupos hidroxila na superfície do adsorvente [133]. A etapa de lixiviação com hidróxido de sódio durante o preparo do OMC-50 provavelmente deve ter contribuído na funcionalização da superfície do material, com espécies OH^- .

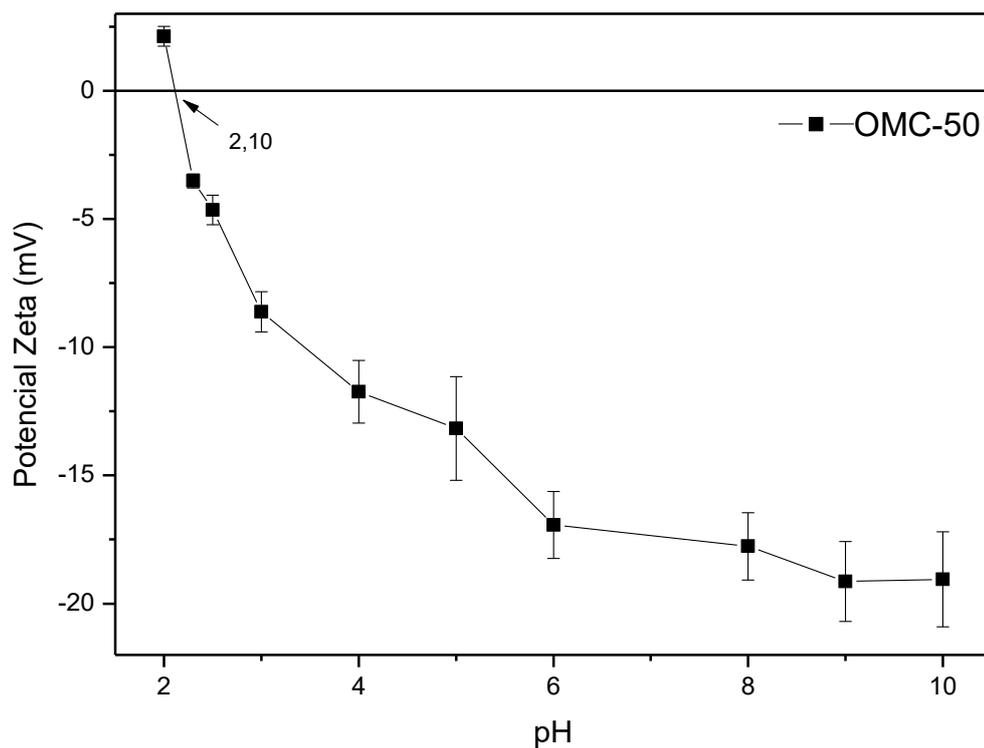


Figura 30 - Potencial Zeta do OMC-50 em função do pH.

Capítulo VI

Conclusões

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que a síntese da réplica de carbono (OMC) pode ser realizada com sucesso via *nanocasting* a partir de um molde híbrido micro-mesoporoso do tipo SBA-15/HZSM-5, utilizando o óleo residual de fritura do dendê como fonte de carbono. As otimizações realizadas evidenciaram que a abordagem de mistura mecânica (cominuição) foi bem-sucedida para produzir o compósito de sílica micro-mesoporoso com o maior grau de mistura observado para a proporção de 50%, o mais adequado para síntese do OMC.

Os difratogramas de raios X do carvão obtido evidenciaram a preservação das fases micro-mesoporosas do molde, mesmo após as etapas de síntese, e não ocorreu colapso da estrutura de carbono após o tratamento a elevadas temperaturas. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K obtidas para as réplicas de carbono comprovaram o aumento na área superficial do OMC-50 frente a todos os moldes de sílica e os demais carbonos sintetizados. Os espectros de infravermelho confirmaram a eficiência do processo de lixiviação, com solução de NaOH, na retirada dos principais grupos funcionais característicos do molde de sílica, preservando somente bandas vibracionais dos grupos carbonáceos.

A carga superficial negativa do OMC-50 e a rápida diminuição da intensidade de adsorção com o avanço do tempo de contato confirmaram a eficiência do adsorvente na remoção de corantes catiônicos de soluções aquosas. Foi verificado que uma grande extensão da adsorção ocorre em intervalos de tempo muito curtos, mas com capacidade de adsorção do OMC-50 muito superior aos demais adsorventes. Os experimentos realizados com variação do pH da solução de corante mostraram que a sua influência é negligenciável para as situações propostas, apresentando uma ligeira afinidade adsortiva no pH básico.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KONGGIDINATA, M.I., CHAO, B., LIAN, Q., et al. “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of BTEX onto Ordered Mesoporous Carbon (OMC)”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 336, pp. 249–259, 2017.
- [2] LI, S., JIA, Z., LI, Z., et al. “Synthesis and characterization of mesoporous carbon nanofibers and its adsorption for dye in wastewater”, *Advanced Powder Technology*, v. 27, pp. 591–598, 2016.
- [3] AHMED, K., REHMAN, F., PIRES, C.T.G.V.M.T., et al. “Aluminum doped mesoporous silica SBA-15 for the removal of remazol yellow dye from water”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 236, pp. 167–175, 2016.
- [4] GOSWAMI, M., PHUKAN, P. “Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 4, pp. 3508–3517, 2017.
- [5] GHORAI, S., SARKAR, A., RAOUFI, M., et al. “Enhanced removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution using a nanocomposite of hydrolyzed polyacrylamide grafted xanthan gum and incorporated nanosilica”, *ACS Applied Materials Interfaces*, v. 6, n. 7, pp. 4766–4777, 2014.
- [6] ANNADURAI, G., JUANG, R-S., LEE, D-J. “Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate”, *Advances in Environmental Research*, v. 6, pp. 191-198, 2002.
- [7] FUERTES, A.B. “Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 67, n. 2–3, pp. 273–281, 2004.
- [8] LORENC-GRABOWSKA, E., GRYGLEWICZ, G., GRYGLEWICZ, S. “Development of mesoporosity in activated carbons via coal modification using Ca- and Fe-exchange”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 76, n. 1–3, pp. 193–201, 2004.
- [9] GALÁN, J., RODRÍGUEZ, A., GÓMEZ, J.M., et al. “Reactive dye adsorption

- onto a novel mesoporous carbon”, *Chemical Engineering Journal*, v. 219, pp. 62–68, 2013.
- [10] ENTERRÍA, M., FIGUEIREDO, J.L. “Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry”, *Carbon*, v. 108, pp. 79–102, 2016.
- [11] REN, H., SHOU, W., REN, C., et al. “Preparation and post-treatments of ordered mesoporous carbons (OMC) for resorcinol removal”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 13, n. 6, pp. 1505–1514, 2016.
- [12] CORIOLANO, A.C.F., SILVA, C.G.C., COSTA, M.J.F., et al. “Development of HZSM-5/AlMCM-41 hybrid micro-mesoporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 172, pp. 206–212, 2013.
- [13] FANG, Y., DAI, W., CHEN, L., et al. “Facile synthesis of ordered mesoporous carbon with finger citron residue as carbon precursor”, *Materials Letters*, v. 174, pp. 246–248, 2016.
- [14] ANBIA, M., DERAKHSHAN, M., DEHGHAN, R., et al. “Cobalt functionalized ordered mesoporous carbon as effective adsorbent for removal of organic pollutants from aqueous media”, *Int. J. Environ. Res.*, v. 9, n. 2, pp. 649–656, 2015.
- [15] LIU, Y., ZENG, G., TANG, L., et al. “Highly effective adsorption of cationic and anionic dyes on magnetic Fe/Ni nanoparticles doped bimodal mesoporous carbon,” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 448, pp. 451–549, 2015.
- [16] GONG, J.-L., WANG, B., ZENG, G.-M., et al. “Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2–3, pp. 1517–1522, 2009.
- [17] ASOUHIDOU, D.D., TRIANTAFYLLIDIS, K.S., LAZARIDIS, N.K., et al. “Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 117, n. 1–2, pp. 257–267, 2009.
- [18] SUN, D., ZHANG, Z., WANG, M., et al. “Adsorption of reactive dyes on activated carbon developed from *Enteromorpha prolifera*”, *American Journal of Analytical*

- Chemistry*, v. 4, n. 7, pp. 17–26, 2013.
- [19] ZENG, G., LIU, Y., TANG, L., et al. “Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon”, *Chemical Engineering Journal*, v. 259, pp. 153–160, 2015.
- [20] GIANNETTO, G.P., *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas, Editorial Innovación Tecnológica, 2000.
- [21] GUISET, M., RIBEIRO, R.F., *Zeólitas: um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- [22] LUNA, F.J., SCHUCHARDT, U. “Modificação de zeólitas para uso em catálise”, *Quimica Nova.*, v. 24, n. 6, pp. 885–892, 2001.
- [23] GIANNETTO, G., PEROT, G., GUISET, M. “Catalytic Properties of ZSM-11 and ZSM-5 Zeolites - synthesis, structure, technology and application”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 24, pp. 631 – 638, 1985.
- [24] VU, X. H., BENTRUP, U., HUNGER, M., et al. “Direct synthesis of nanosized-ZSM-5/SBA-15 analog composites from preformed ZSM-5 precursors for improved catalytic performance as cracking catalyst”, *J. Mater. Sci.*, v. 49, n. 16, pp. 5676–5689, 2014.
- [25] SANTANA, J.C., MACHADO, S.W.M., SOUZA, M.J.B., et al. “Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM-41”, *Quimica Nova*, v. 38, n. 3, pp. 321–327, 2015.
- [26] SCHERZER, J. “Octane-Enhancing, Zeolitic FCC catalysts: Scientific and technical aspects”, *Catalysis Reviews Science and Engineering.*, v. 31, n. 3, pp. 215 – 354, 1989.
- [27] SHAIKH, I.R., SHAIKH, R.A., SHAIKH, A.A., et al. “H-ZSM-5 zeolite synthesis by sourcing silica from the wheat husk ash: characterization and application as a versatile heterogeneous catalyst in organic transformations including some multicomponent reactions”, *Journal of Catalysts*, v. 2015, pp. 1 – 14, 2015.
- [28] FOUAD, O.A., MOHAMED, R.M., HASSAN, M.S., et al. “Effect of template type and template/silica mole ratio on the crystallinity of synthesized nanosized

- ZSM-5”, *Catalysis Today*, v. 116, pp. 82–87, 2006.
- [29] HUANG, X., WANG, Z. “Synthesis of zeolite ZSM-5 small particle aggregates by a two-step method in the absence of an organic template”, *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, v. 32, pp. 1702 – 1711, 2011.
- [30] MAKARFI, Y.I., YAKIMOVA, M.S., LERMONTOV, A.S., et al. “Conversion of bioethanol over zeolites”, *Chemical Engineering Journal*, v. 154, n. 1-3, pp. 396 – 400, 2009.
- [31] PANPA, W., JINAWATH, S. “Environmental Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash”, *Applied Catalysis B*, v. 90, pp. 389 – 394, 2009.
- [32] KIM, D.J., CHUNG, H. S. “Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from serpentine”, *Applied Clay Science*, v. 24, pp. 69 – 77, 2003.
- [33] BERGGRUND, M., INGELSTEN, H.H., SKOGLUNDH, M., et al. “Influence of synthesis conditions for ZSM-5 on the hydrothermal stability of Cu-ZSM-5”, *Catalysis Letters*, v. 130, pp. 79 – 85, 2009.
- [34] SHIRAZI, L., JAMSHIDI, E., GHASEMI, M.R. “The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size”, *Crystal Research and Technology*, v. 43, n. 12, pp. 1300 – 1306, 2008.
- [35] IWAKAI, K., TAGO, T., KONNO, H., et al. “Preparation of nano-crystalline MFI zeolite via hydrothermal synthesis in water/surfactant/organic solvent using fumed silica as the Si source”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 141, pp. 167 – 174, 2011.
- [36] SANG, S., CHANG, F., LIU, Z., et al. “Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates”, *Catalysis Today*, v. 93–95, pp. 729 – 734, 2004.
- [37] XUE, T., WANG, Y.M., HE, M. “Synthesis of ultra-high-silica ZSM-5 zeolites with tunable crystal sizes”, *Solid State Sciences*, v. 14, n. 4, pp. 409 – 418, 2012.
- [38] DUAN, C., ZHANG, X., ZHOU, R., et al. “Hydrothermally synthesized HZSM-5/SAPO-34 composite zeolite catalyst for ethanol conversion to propylene”, *Catalysis Letters*, v. 141, n. 12, pp. 1821 – 1827, 2011.

- [39] KORE, R., SRIVASTAVA, R. “Synthesis of triethoxysilane imidazolium based ionic liquids and their application in the preparation of mesoporous ZSM-5”, *CATCOM*, v. 18, pp. 11 – 15, 2012.
- [40] JUN, J.W., AHMED, I., KIM, C.U., et al. “Synthesis of ZSM-5 zeolites using hexamethylene imine as a template: Effect of microwave aging”, *Catalysis Today*, v. 232, pp. 108 – 113, 2014.
- [41] WEI, R., LI, C., YANG, C., et al. “Effects of ammonium exchange and Si/Al ratio on the conversion of methanol to propylene over a novel and large partical size ZSM-5”, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 20, pp. 261 – 265, 2011.
- [42] GERVASINI, A. “Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites”, *Applied Catalysis A: General*, v. 180, n. 1-2, pp. 71 – 82, 1999.
- [43] JIN, H., ANSARI, M.B., PARK, S. “Microwave synthesis of mesoporous MFI Zeolites”, *Advanced Porous Materials*, v. 1, n. 1, pp. 72 – 90, 2013.
- [44] YOO, W.C., ZHANG, X., TSAPATSI, M., et al. “Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 149, n. 1, pp. 147–157, 2012.
- [45] AUERBACH, S.M., CARRADO, K.A., DUTTA, P.K. *Handbook of zeolite science and Tecnology*. New York, Marcel Dekker, 2004.
- [46] BEREND, S., THEO, L.M.M. “Towards a molecular understanding of shape selectivity”, *Nature*, v. 451, pp. 671–678, 2008.
- [47] TEKETEL, S., ERICHSEN, M.W., BLEKEN, F.L., et al. “Shape selectivity in zeolite catalysis – The methanol to hydrocarbons (MTH) reaction”, *Catalysis*, v. 26, pp. 179 – 217, 2014.
- [48] LUZ, A.B., *Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais*. CETEM/CNPq., 1995.
- [49] COELHO, A., COSTA, L., MARQUES, M.M., et al. “The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis”, *Applied Catalysis A: General*, v. 413–414, pp. 183–191, 2012.

- [50] WEITKAMP, J. “Zeolites and Catalysis”, *Solid State Ionics*, v. 131, pp. 175–188, 2000.
- [51] JAE, J., TOMPSETT, G.A., FOSTER, A.J., et al. “Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion”, *Journal of Catalysis*, v. 279, n. 2, pp. 257–268, 2011.
- [52] BASTIANI, R., LAM, Y.L., HENRIQUES, C.A., et al. “Application of ferrierite zeolite in high-olefin catalytic cracking,” *Fuel*, v. 107, pp. 680–687, 2013.
- [53] KUMAR, N., LEINO, E., MÄKI-ARVELA, P., et al. “Synthesis and characterization of solid base mesoporous and microporous catalysts: Influence of the support, structure and type of base metal”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 152, pp. 71–77, 2012.
- [54] ZHAO, D.Y., FENG, J.L., HUO, Q.S., et al. “Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores”, *Science*, v. 279, pp. 548–552, 1998.
- [55] ZHAO, D., HUO, Q., FENG, J., et al. “Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 120, pp. 6024 – 6036, 1998.
- [56] JEON, M.J., JEON, J.K., SUH, D.J., et al. “Catalytic pyrolysis of biomass components over mesoporous catalysts using Py-GC/MS”, *Catalysis Today*, v. 204, pp. 170–178, 2013.
- [57] FECHETEA, I., WANG, Y., VÉDRINE, J.C. “The past, present and future of heterogeneous catalysis”, *Catalysis Today*, v. 189, n. 1, pp. 2–27, 2012.
- [58] BENAMOR, T., VIDAL, L., LEBEAU, B., et al. “Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 153, pp. 100–114, 2012.
- [59] KRESGE, C.T., LEONOWICZ, M.E., ROTH, W.J., et al. “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism”, *Nature*, v.

- 359, pp. 710–712, 1992.
- [60] LUZ JR., G.E., MELO, A.C.R., LIMA, S.H., et al. “Desidratação de etanol sobre material nanoestruturado do tipo LaSBA-15”, *Quimica Nova*, v. 33, pp. 1646–1648, 2010.
- [61] FUSCO, S., BORZACCHIELLO, A., NETTI, P.A. “Perspectives on: PEO-PPO-PEO triblock copolymers and their biomedical applications interdisciplinary”, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, v. 21, pp. 149–164, 2006.
- [62] KRUK, M., JARONIEC, M., SAKAMOTO, Y., et al. “Determination of pore size and pore wall structure of mcm-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, pp. 292–301, 2000.
- [63] UNIVERSITY OF STRATHCLYDE, “Sorbent Synthesis and application”, 2010. Disponível em <http://info.chem.strath.ac.uk/people/academic/lorraine_gibson/research/sorbents>. Acessado em: dez, 2017.
- [64] HATTON, B., LANDSKRON, K.A.I., WHITNALL, W., et al. “Past, present, and future of periodic mesoporous organosilicas – The PMOs”, *Acc. Chem. Res.*, v. 38, pp. 305–312, 2005.
- [65] SAYARI, A., BELMABKHOUT, Y., SERNA-GUERRERO, R. “Flue gas treatment via CO₂ adsorption”, *Chem. Eng. J.*, v. 171, pp. 760–774, 2011.
- [66] DERBYSHIRE, F., JAGTOYEN, M., ANDREWS, R., et al. “Carbon materials in environmental applications”, *Chemistry and Physics of Carbon*, v. 27, pp. 1–66, 2001.
- [67] BRIÃO, G.V., JAHN, S.L., FOLETTTO, E.L., et al. “Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 508, pp. 313–322, 2017.
- [68] XIA, K., WANG, G., ZHANG, H., et al. “Synthesis of bimodal mesoporous carbon nanospheres for methyl orange adsorption”, *Journal of Porous Materials*, v. 24, pp. 1605–1612, 2017.

- [69] CHEN, A., LI, Y., YU, Y., et al. “Synthesis of mesoporous carbon nanospheres for highly efficient adsorption of bulky dye molecules”, *Journal of Materials Science*, v. 51, pp. 7016–7028, 2016.
- [70] LI, J., LIANG, Y., DOU, B., et al. “Nanocasting synthesis of graphitized ordered mesoporous carbon using Fe-coated SBA-15 template”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 138, n. 2–3, pp. 484–489, 2013.
- [71] YOON, S., LEE, J., HYEON, T., et al. “Electric Double-Layer capacitor performance of a new mesoporous carbon”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 147, n. 7, pp. 2507-2512, 2000.
- [72] JOO, S.H., CHOI, S.J., OH, I., et al. “Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles”, *Nature*, v. 412, n. 6862, pp. 169–172, 2001.
- [73] RYOO, R., JOO, S.H., JUN, S. “Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation”, *The Journal of Physical Chemistry B.*, v. 103, n. 37, pp. 7743–7746, 1999.
- [74] JOO, S.H., LIU, Z., TERASAKI, O., et al. “Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 43, pp. 10712–10713, 2000.
- [75] MACHADO, F.M., BERGMANN, C.P., LIMA, E.C., et al. “Adsorption of a textile dye from aqueous solutions by carbon nanotubes”, *Materials Research*, v. 17, n. 1, pp. 153–160, 2014.
- [76] TANG, L., CAI, Y., YANG, G., et al. “Cobalt nanoparticles-embedded magnetic ordered mesoporous carbon for highly effective adsorption of rhodamine B”, *Applied Surface Science*, v. 314, pp. 746–753, 2014.
- [77] KHITEV, Y.P., KOLYAGIN, Y.G., IVANOVA, I.I., et al. “Synthesis and catalytic properties of hierarchical micro/mesoporous materials based on FER zeolite”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 146, n. 1–3, pp. 201–207, 2011.
- [78] GIRGIS, B.S., SOLIMAN, A.M., FATHY, N.A. “Development of micro-mesoporous carbons from several seed hulls under varying conditions of

- activation”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 142, n. 2–3, pp. 518–525, 2011.
- [79] TIAN, Z., QIU, Y., ZHOU, J., et al. “The direct carbonization of algae biomass to hierarchical porous carbons and CO₂ adsorption properties”, *Materials Letters*, v. 180, pp. 162–165, 2016.
- [80] NELSON, K.M., MAHURIN, S.M., MAYES, R.T., et al. “Preparation and CO₂ adsorption properties of soft-templated mesoporous carbons derived from chestnut tannin precursors”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 222, pp. 94–103, 2016.
- [81] DÍEZ, N., MYSYK, R., ZHANG, W., et al. “One-pot synthesis of highly activated carbons from melamine and terephthalaldehyde as electrodes for high energy aqueous supercapacitors”, *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 28, pp. 14619–14629, 2017.
- [82] FAN, Y., YANG, X., ZHU, B., et al. “Micro-mesoporous carbon spheres derived from carrageenan as electrode material for supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, v. 268, pp. 584–590, 2014.
- [83] RYOO, R., JOO, S.H., KRUK, M., et al. “Ordered mesoporous carbons”, *Advanced Materials*, v. 13, n. 9, pp. 677–681, 2001.
- [84] LU, A.H., SCHÜTH, F. “Nanocasting pathways to create ordered mesoporous solids”, *Comptes Rendus Chimie*, v. 8, n. 3–4, pp. 609–620, 2005.
- [85] LEE, J., YOON, S., HYEON, T., et al. “Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors”, *Chem. Commun.*, pp. 2177–2178, 1999.
- [86] GU, D., SCHÜTH, F. “Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides”, *Chem. Soc. Rev.*, v. 43, n. 1, pp. 313–344, 2014.
- [87] KONGGIDINATA, M.I., CHAO, B., LIAN, Q., et al. “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of BTEX onto Ordered Mesoporous Carbon (OMC)”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 336, pp. 249–259, 2017.
- [88] WANG, Y.G., ZHANG, C.L., KANG, S.F., et al. “Simple synthesis of graphitic ordered mesoporous carbon supports using natural seed fat”, *J. Mater. Chem.*, v.

- 21, n. 38, pp. 14420-14423, 2011.
- [89] GUO, R., GUO, J., YU, F., et al. "Synthesis and surface functional group modifications of ordered mesoporous carbons for resorcinol removal", *Microporous Mesoporous Materials*, v. 175, pp. 141–146, 2013.
- [90] MOHD DIN, A.T., AHMAD, M.A., HAMEED, B.H. "Nanocasting of ordered mesoporous carbon from polyethylene glycol 400 and its adsorption potential for pharmaceuticals", *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 11, n. 11, pp. 7184–7187, 2016.
- [91] IGNAT, M., POPOVICI, E. "Synthesis of mesoporous carbon materials via nanocasting route—comparative study of glycerol and sucrose as carbon sources", *Revue Roumaine de Chimie*, v. 56, n. 10–11, pp. 947–952, 2011.
- [92] TITIRICI, M.M., THOMAS, A., ANTONIETTI, M. "Replication and coating of silica templates by hydrothermal carbonization", *Advanced Functional Materials*, v. 17, n. 6, pp. 1010–1018, 2007.
- [93] SUN, J., MA, D., ZHANG, H., et al. "Macro-mesoporous silicas complex and the carbon replica", *Microporous Mesoporous Materials*, v. 100, n. 1–3, pp. 356–360, 2007.
- [94] LIANG, C., LI, Z., DAI, S. "Mesoporous carbon materials: synthesis and modification", *Angewandte Chemie*, v. 47, pp. 3696–3717, 2008.
- [95] ENTERRÍA, M., SUÁREZ-GARCÍA, F., MARTÍNEZ-ALONSO, A., et al. "Synthesis of ordered micro-mesoporous carbons by activation of SBA-15 carbon replicas", *Microporous Mesoporous Materials*, v. 151, pp. 390–396, 2012.
- [96] ENTERRIA, M., CASTRO-MUNIZ, A., SUAREZ-GARCIA, F., et al. "Effects of the mesostructural order on the electrochemical performance of hierarchical micro-mesoporous carbons," *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 30, pp. 12023–12030, 2014.
- [97] IVANOVA, I.I., KNYAZEVA, E.E., MAERLE, A.A., et al. "Design of micro/mesoporous zeolite-based catalysts for petrochemical and organic syntheses", *Kinetics and Catalysis*, v. 56, n. 4, pp. 549–561, 2015.

- [98] IVANOVA, I.I., KNYAZEVA, E.E. “Micro–mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications”, *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, n. 9, pp. 3671–3688, 2013.
- [99] SANTOS, S.C.G., PEDROSA, A.M.G., SOUZA, M.J.B., et al. “Carbon dioxide adsorption on micro-mesoporous composite materials of ZSM-12/MCM-48 type: The role of the contents of zeolite and functionalized amine”, *Materials Research Bulletin*, v. 70, pp. 663–672, 2015.
- [100] ENTERRÍA, M., SUÁREZ-GARCÍA, F., MARTÍNEZ-ALONSO, A., et al. “Hierarchical micro-mesoporous carbons by direct replication of bimodal aluminosilicate templates”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 190, pp. 156–164, 2014.
- [101] WANG, Y., BAI, X., WANG, F., et al. “Surfactant-assisted nanocasting route for synthesis of highly ordered mesoporous graphitic carbon and its application in CO₂ adsorption”, *Scientific Reports*, v. 6, pp. 1–7, 2016.
- [102] WANG, Y., YAO, M., CHEN, Y., et al. “General synthesis of magnetic mesoporous FeNi/graphitic carbon nanocomposites and their application for dye adsorption”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 627, pp. 7–12, 2015.
- [103] WANG, Y., WANG, F., CHEN, Y., et al. “One-step nanocasting synthesis of ordered mesoporous carbon with graphitic frameworks”, *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, n. 6, pp. 7868–7874, 2013.
- [104] ANBIA, M.A.G. “Removal of malachite green from dye wastewater using mesoporous carbon adsorbent”, *Journal of the Iranian Chemical Society*, v. 8, pp. 67–76, 2011.
- [105] LAKHI, K.S., CHA, W.S., CHOY, J.H., et al. “Synthesis of mesoporous carbons with controlled morphology and pore diameters from SBA-15 prepared through the microwave-assisted process and their CO₂ adsorption capacity”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 233, pp. 44–52, 2016.
- [106] GU, D., JIA, C.-J., BONGARD, H., et al., “Ordered mesoporous Cu-Ce-O catalysts for CO preferential oxidation in H₂-rich gases: Influence of copper content and pretreatment conditions”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 152–153, pp.

11–18, 2014.

- [107] SAYLER, F.M., GRANO, A.J., SMÅTT, J.H., et al. “Nanocasting of hierarchically porous Co_3O_4 , Co, NiO, Ni, and Ag, monoliths: Impact of processing conditions on fidelity of replication”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 184, pp. 141–150, 2014.
- [108] GRANO, A.J., SAYLER, F.M., SMÅTT, J.H., et al. “In situ observation of sintering of nickel nanoparticles during nanocasting into mesoporous silica”, *Materials Letters*, v. 111, pp. 154–157, 2013.
- [109] PENG, X., HU, F., HUANG, J., et al. “Preparation of a graphitic ordered mesoporous carbon and its application in sorption of ciprofloxacin: Kinetics, isotherm, adsorption mechanisms studies”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 228, pp. 196–206, 2016.
- [110] BARRERA, D., DÁVILA, M., CORNETTE, V., et al. “Microporous and mesoporous materials pore size distribution of ordered nanostructured carbon CMK-3 by means of experimental techniques and Monte Carlo simulations”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 180, pp. 71–78, 2013.
- [111] MA, T.-Y., LIU, L., YUAN, Z.-Y. “Direct synthesis of ordered mesoporous carbons”, *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, n. 9, pp. 3977–4003, 2013.
- [112] ENWEREMADU, C.C., MBARAWA, M.M. “Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil-A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 9, pp. 2205–2224, 2009.
- [113] RAHMAN, M.T., HAININ, M.R., BAKAR, W.A.W.A. “Use of waste cooking oil, tire rubber powder and palm oil fuel ash in partial replacement of bitumen”, *Construction and Building Materials*, v. 150, pp. 95–104, 2017.
- [114] SURIANI, A.B., NORHAFIZAH, J., MOHAMED, A., et al. “Scaled-up prototype of carbon nanotube production system utilizing waste cooking palm oil precursor and its nanocomposite application as supercapacitor electrodes”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, v. 27, n. 11, pp. 11599–11605, 2016.

- [115] SURIANI, A.B., SAFITRI, R.N., MOHAMED, A., et al. “Synthesis and field electron emission properties of waste cooking palm oil-based carbon nanotubes coated on different zinc oxide nanostructures”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 656, pp. 368–377, 2016.
- [116] COUTINHO, A.C.S.L.S., QUINTELLA, S.A., ARAUJO, A.S. “Thermogravimetry applied to characterization of SBA-15 nanostructured material”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, pp. 457–461, 2007.
- [117] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., *Princípios de Análise Instrumental*. 6 ed. Porto Alegre, Bookman, 2002.
- [118] GREGG, S.J., SING, K.S.W., SALZBERG, H.W. “Adsorption, surface area and porosity”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 114, p. 279C, 1967.
- [119] AL-DUGHAITHER, A.S., DE LASA, H. “HZSM-5 Zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios. characterization and NH₃ desorption kinetics”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, pp. 15303–15316, 2014.
- [120] TREACY, M.M.J., HIGGINS, J.B. *Collection of Simulated XRD powder patterns for zeolites*. 4 ed. 2001.
- [121] IMPEROR-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, n. 48, pp. 11925–11933, 2000.
- [122] WANG, Y.G., KORAI, Y., MOCHIDA, I., et al. “Modification of synthetic mesophase pitch with iron oxide, Fe₂O₃”, *Carbon*, v. 39, pp. 1627–1634, 2001.
- [123] CYCHOSZ, K.A., GUILLET-NICOLAS, R., GARCÍA-MARTÍNEZ, J., et al. “Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials”, *Chemical Society Reviews*, v. 46, pp. 389–414, 2017.
- [124] CANSADO, I.P.P., MOURÃO, P.A.M., FALCÃO, A.I., et al. “The influence of the activated carbon post-treatment on the phenolic compounds removal”, *Fuel Process. Technol.*, v. 103, pp. 64–70, 2012.

- [125] SWIATKOWSKI, A., PAKULA, M., BINIAK, S., et al. "Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions", *Carbon*, v. 42, pp. 3057–3069, 2004.
- [126] SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5 ed. New York, Wiley, 1991.
- [127] BÉRUBÉ, F., KALIAGUINE, S. "Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials", *Microporous Mesoporous Materials*, v. 115, n. 3, pp. 469–479, 2008.
- [128] SHAWABKAH, R. "Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge", *Brazilian J. Chem. Eng.*, v. 26, pp. 127–136, 2009.
- [129] FATTAHI, M., BEHBAHANI, R.M., HAMOULE, T. "Synthesis promotion and product distribution for HZSM-5 and modified Zn/HZSM-5 catalysts for MTG process", *Fuel*, v. 181, pp. 248–258, 2016.
- [130] SALAME, I.I., BANDOSZ, T.J. "Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 240, pp. 252–258, 2001.
- [131] MOHAMMADI, N., KHANI, H., GUPTA, V.K., et al. "Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material-kinetic and thermodynamic studies", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 362, n. 2, pp. 457–462, 2011.
- [132] DONG, X., FU, J., XIONG, X., et al. "Preparation of hydrophilic mesoporous carbon and its application in dye adsorption", *Materials Letters*, v. 65, n. 15–16, pp. 2486–2488, 2011.
- [133] AL-GHOUDI, M.A., LI, J., SALAMH, Y., et al. "Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent", *Journal Hazardous Materials*, v. 176, pp. 510–520, 2010.

Capítulo VIII

Trabalhos Futuros

8. TRABALHOS FUTUROS

Com base na metodologia usada e nos resultados obtidos nesse trabalho, para trabalhos futuros sugere-se:

- Testar a metodologia experimental consolidada, em diferentes moldes e fontes de carbono, de modo a minimizar custos e atender ao apelo ambiental no reuso de resíduos orgânicos;
- Realizar a adsorção para diferentes tipos de efluentes;
- Estudar as condições de regeneração do material adsorvente (OMC-50);

Capítulo IX

Apêndice

9. APÊNDICE

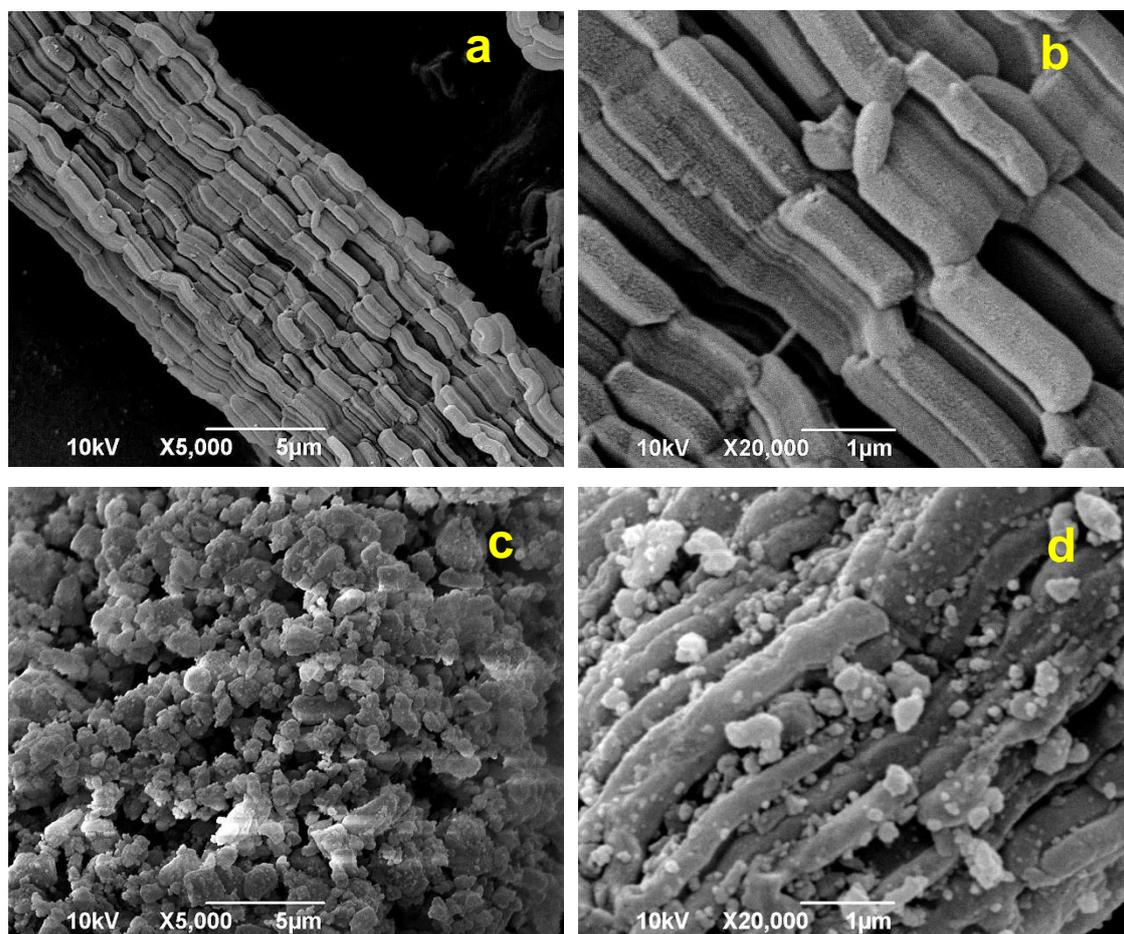


Figura 31 - Imagens de MEV das amostras: (a) SBA-15 5k, (b) SBA-15 20k, (c) SBA-15/HZSM-5-50 5k, (d) SBA-15/HZSM-5-50 20k.