

Síntese e aplicação dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e MCM-48 contendo metais (Ti ou Zn) em adsorção/fotocatálise do corante azul de metileno

Synthesis and application mesoporous materials of MCM-41 an MCM-48 type containing metals (Ti or Zn) in adsorption/photocatalysis of methylene blue dye

DOI:10.34117/bjdv7n4-294

Recebimento dos originais: 07/03/2021

Aceitação para publicação: 12/04/2021

Naionara Ariete Daronch

Mestra/doutoranda

Instituição de atuação atual: Universidade Federal de Santa Catarina

Endereço: Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Campus Reitor João David Ferreira Lima, Florianópolis – SC – Brasil

E-mail: naionaradaronch@gmail.com

Elton Luis Hillesheim

Graduação

Instituição de atuação atual: Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim

Endereço: Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Departamento de Química - Erechim-RS-Brasil

E-mail: hillesheim796@gmail.com

Elen Angelina Menon

Formação acadêmica mais alta: Graduação

Instituição de atuação atual: Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim

Endereço: Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Departamento de Química - Erechim-RS-Brasil

E-mail: elen_menon963333@hotmail.com

Bernardo Araldi da Silva

Mestre/doutorando

Instituição de atuação atual: Universidade Federal de Santa Catarina

Endereço: Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Campus Reitor João David Ferreira Lima, Florianópolis – SC – Brasil

E-mail: bernardoaraldi@hotmail.com

Victor Pedott de Aguiar

Graduação/mestrando

Instituição de atuação atual: Universidade Federal de Santa Catarina

Endereço: Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Campus Reitor João David Ferreira Lima, Florianópolis – SC – Brasil

E-mail: v.a.pedott@gmail.com

Rogério Marcos Dal Lago

Doutor

Instituição de atuação atual: Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim

Endereço: Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Departamento de Química - Erechim-RS-Brasil

E-mail: dallago@uricer.edu.br

Marcelo Luis Mignoni

Doutor

Instituição de atuação atual: Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim

Endereço: Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Departamento de Química - Erechim-RS-Brasil

E-mail: mignoni@uricer.edu.br

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas a síntese de seis materiais zeolíticos utilizando o sólido iônico cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio como agente direcionador de estrutura. O mesmo foi sintetizado utilizando rota clássica de síntese e posteriormente utilizado na síntese dos materiais MCM. Os materiais zeolíticos estudados foram do tipo MCM, com ou sem metais acoplados. Primeiramente foram sintetizados os materiais MCM-41 e MCM-48 puros, os quais apresentaram estado cristalino quando analisados por difração de raios X e picos compatíveis com estas estruturas quando comparados com dados descritos na literatura. Logo após foram sintetizadas os materiais Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Zn-MCM-41 e Zn-MCM-48, os quais apresentaram estado cristalino na presença dos metais quando analisados por difração de raios X. Posteriormente as amostras foram utilizadas para testes preliminares de fotocatalise e de adsorção, onde apenas a amostra de Zn-MCM-48 apresentou atividade, adsorvendo o azul do metileno. O fato de que os outros materiais zeolíticos não apresentaram nenhuma atividade de retenção/degradação do corante, foi devido ao fato de que alguns destes materiais apresentarem características hidrofóbicas. Uma vez que os materiais são hidrofóbicos, a reação em meio aquoso não ficou homogênea, com os materiais ficando na interface água/ar, o que pode ter dispersado a luz, invés de ativar o metal para a catálise.

Palavras-chave: Zeólitas, Líquido Iônico, Fotocatálise Heterogênea, Adsorção.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of six zeolitic materials using the solid ionic 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride as a structure-directing agent was performed. The same was synthesized using a classical route of synthesis and later used in the synthesis of MCM materials. The zeolitic materials studied were of the MCM type, with or without coupled metals. Firstly, pure MCM-41 and MCM-48 materials were synthesized, which presented crystalline state when analyzed by X-ray diffraction and peaks compatible with these structures when compared with data described in the literature. Then, Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Zn-MCM-41, and Zn-MCM-48 materials were synthesized, which presented a crystalline state in the presence of the metals when analyzed by X-ray diffraction. Were used for preliminary photocatalysis and adsorption tests, where only the Zn-MCM-48 sample showed activity, it adsorbed the methylene blue. The fact that the other zeolitic materials did not show any dye retention/degradation activity was due to the fact that some of these materials have hydrophobic characteristics. Since the materials are hydrophobic, the reaction in an aqueous medium was not homogeneous, with the materials remaining at the water/air interface, which may have dispersed the light, instead of activating the metal for catalysis.

Keywords: Zeolites, Ionic Liquid, Heterogeneous Catalysis, Adsorption.

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são materiais mesoporosos com estruturas tridimensionais, o que tem atraído grande atenção para inúmeros processos (Santos *et al.* 2020). Dentre elas uma nova classe que se destaca é a M41S (Mobil 41: Synthesis), sintetizada primeiramente pelos pesquisadores da Mobil Oil (Costa *et al.*, 2021). Esta classe de compostos contém silicatos e aluminossilicatos com diferentes arranjos de poros conhecidos como MCM (*Mobil Composition of Matter*), e possuem fase hexagonal (MCM-41), fase cúbica (MCM-48) e fase lamelar (MCM-50) (Silva, 2009). Estes materiais possuem distribuição uniforme de tamanho de poros, na faixa de mesoporos, variando de 2 a 10 nm, (Silva, 2009).

As propriedades de textura únicas desses materiais fazem com que sejam um bom apoio para catálises heterogêneas devido a sua grande área superficial e um tamanho de poro razoável (Abbas *et al.* 2020; Yokoi, 2004). Estes materiais são muito utilizados como suportes para os mais variados tipos de catalisadores metálicos. Dentre eles, dois que se destacam em diferentes reações são o titânio e o zinco, (Liu *et al.*, 2014).

De maneira geral, a cristalização de uma estrutura zeolítica específica deve ser induzida pela presença de algum componente direcionador de estrutura, sem o qual ela não poderia ser formada, (Mignoni, 2012). Hoje em dia uma das áreas que mais tem

crescido em estudo e número de artigos é a utilização de líquidos iônicos (LIs) como direcionadores de estrutura e solvente em sínteses de zeólitas (Li *et al.* 2020).

A explicação para a formação de SiO₂ mesoporosa usando LI como direcionador de estrutura se deve ao fato de que os ânions interagem com os grupos silanóis, orientando as moléculas ao longo do poro e formando interações π - π adjacentes entre os anéis aromáticos, (Ma, Yu e Dai, 2010).

Os suportes heterogeneizados são utilizados nos mais variados tipos de reações catalíticas, entre elas: hidrogenação (Fujiwara *et al.*, 2015), oxidação (Li *et al.*, 2016), refino (Samborskaya *et al.*, 2015) e também em reações voltadas para a química ambiental, onde podemos destacar as reações de fotocatalise (Dávila-Jiménez *et al.*, 2016).

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Numerosos produtos químicos vêm sendo lançados ao meio ambiente, dentre eles os corantes, que apresentam uma série de riscos para o meio aquático, à medida que alteram a difusão da luz solar nesse meio afetando, por sua vez, o ecossistema, (Jun *et al.* 2019; Merg *et al.*, 2010).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são métodos de tratamento de resíduos que utilizam a geração de agentes oxidantes para a possível mineralização dos poluentes (Coha *et al.* 2021). O principal agente oxidante gerado por este processo é o radical hidroxila (\cdot OH), que possui alto potencial de oxidação, (Padovan, 2010).

O primeiro relato da utilização de um semicondutor para degradação de compostos orgânicos foi feito em 1975 por Carey *et al.* (1976), no qual houve a degradação de bifenila e clorobifenilas, utilizando o dióxido de titânio como catalisador. Vários tipos de catalisadores podem ser utilizados, como por exemplo: TiO₂, ZnO, CeO₂, CdS, ZnS, (Gogate & Pandit, 2003).

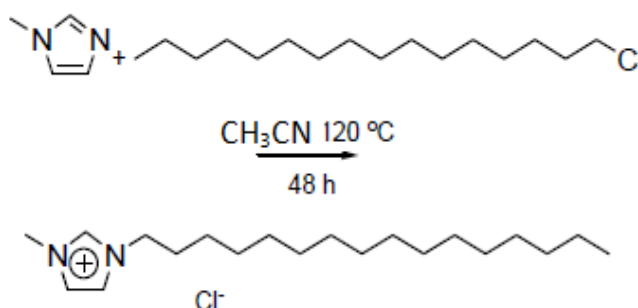
2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa etapa do trabalho, foi realizada a síntese do sólido iônico e posteriormente a sua utilização como direcionador de estrutura de materiais zeolíticos do tipo MCM, contendo ou não a presença de metais em sua estrutura. Posteriormente, estes sólidos foram aplicados em testes de adsorção/fotocatalise do azul de metileno.

3 SÍNTESE DO SÓLIDO IÔNICO CLORETO DE 1-HEXADECIL-3-METILIMIDAZÓLIO

Para a síntese do cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio foi utilizada rota clássica descrita em literatura, (Mignoni, 2012). Inicialmente o metilimidazol (8 mL; 0,100 mol) juntamente com cloro hexadecano (40 mL; 0,132 mol) e acetonitrila (40 mL) foram adicionados a um balão de 100 mL, e posteriormente submetidos à temperatura de 120°C, onde permaneceu por 48 h. A síntese do Cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio está representada na Figura 1.

Figura 1. Síntese esquemática do Cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio



4 SÍNTESE DO MATERIAL MESOPOROSO MCM-41

Para a síntese do material mesoporoso MCM-41 seguiu-se a metodologia descrita em Kumar, *et al*, 2001. Foram diluídos 2,4 g do cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio em 120 g de água deionizada. Após solubilizado foram adicionados 8 mL de NH₄OH (32 wt.%) e deixado a solução em agitação por 5 minutos. Posteriormente adicionou-se 10 mL de TEOS (tetraetilortosilicato) e mantido sob agitação durante 24 h. O produto foi lavado com água até atingir pH neutro e álcool para retirar o excesso de água e mantido em repouso a temperatura ambiente por 24 h, em seguida foi calcinado a uma temperatura de 550 °C por 6 h.

5 SÍNTESE MATERIAL MESOPOROSO MCM-48

Na síntese material mesoporoso MCM-48, foram diluídos 2,4 g de cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio em 50 mL de água deionizada. Após completamente diluído foram adicionados 50 mL de etanol absoluto e 12 mL de NH₄OH (32 wt.%) e deixado em agitação durante 10 minutos. Em seguida foram acrescentados 3,4 g de TEOS e deixado sob agitação durante 2 h. O produto foi lavado com água até atingir pH neutro e álcool para retirar o excesso de água, em seguida o sólido foi mantido em repouso em

temperatura ambiente por 24 h, e posteriormente foi calcinado a uma temperatura de 550 °C por 6 h, como descrito na literatura, (Kumar *et al*, 2001).

6 SÍNTESE DOS MATERIAIS MESOPOROSOS (Ti ou Zn)-MCM-41 e (Ti ou Zn)-MCM-48

Para a síntese dos materiais (Ti ou Zn)-MCM-41 e (Ti ou Zn)-MCM-48, a metodologia utilizada foi a mesma que a descrita anteriormente para os materiais puros, ou seja, sem a presença de metais, a diferença foi que nesta etapa adicionou-se a mistura reacional 10 % do óxido metálico (TiO₂ ou ZnO) em relação ao peso obtido do material MCM puro. O procedimento de lavagem, secagem e calcinação também mantiveram-se iguais aos sólidos sem metais.

7 UTILIZAÇÃO DOS SÓLIDOS OBTIDOS EM TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO/FOTOCATÁLISE UTILIZANDO O AZUL DE METILENO

Previamente foi realizada a curva padrão para o azul de metileno em concentrações de 1 ppm, 5 ppm, 15 ppm, 25 ppm e 30 ppm, analisadas a 664 nm em um espectrofotômetro UV/VIS UV 1600 Pró-Análise.

Em seguida foram realizados 7 ensaios, onde em 6 ensaios cada um continha uma zeólita diferente e um ensaio sem zeólita (branco):

- (a) 5 mL de H₂O₂ + 90 mL de azul de metileno 30 ppm;
- (b) 5 mL de H₂O₂ + 90 mL de azul de metileno 30 ppm + 0,1 g de MCM-41;
- (c) 5 mL de H₂O₂ + 90 mL de azul de metileno 30 ppm + 0,1 g de MCM-48;
- (d) 5 mL de H₂O₂ + 90 mL de azul de metileno 30 ppm + 0,1 g de Ti-MCM-41;
- (e) 5 mL de H₂O₂ + 90 mL de azul de metileno 30 ppm + 0,1 g de Ti-MCM-48;
- (f) 5 mL de H₂O₂ + 90 mL de azul de metileno 30 ppm + 0,1 g de Zn-MCM-41;
- (g) 5 mL de H₂O₂ + 90 mL de azul de metileno 30 ppm + 0,1 g de Zn-MCM-48.

Os ensaios (b) e (c) foram realizados para que se pudesse afirmar, no caso de atividade fotocatalítica, se o responsável foi o óxido metálico acoplado na zeólita ou se somente o material mesoporoso puro serviria como catalisador para o azul de metileno.

Os ensaios foram realizados em uma caixa de fotocatalise com um agitador magnético, um reator de vidro encamisado com capacidade de 100 mL, uma lâmpada de 125 W como fonte de raios UV e um banho termostatzado para manter a temperatura

constante de 23 °C. Foram retiradas alíquotas em 5, 10, 20 e 30 min, para que se pudesse fazer um estudo cinético do melhor tempo de degradação.

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

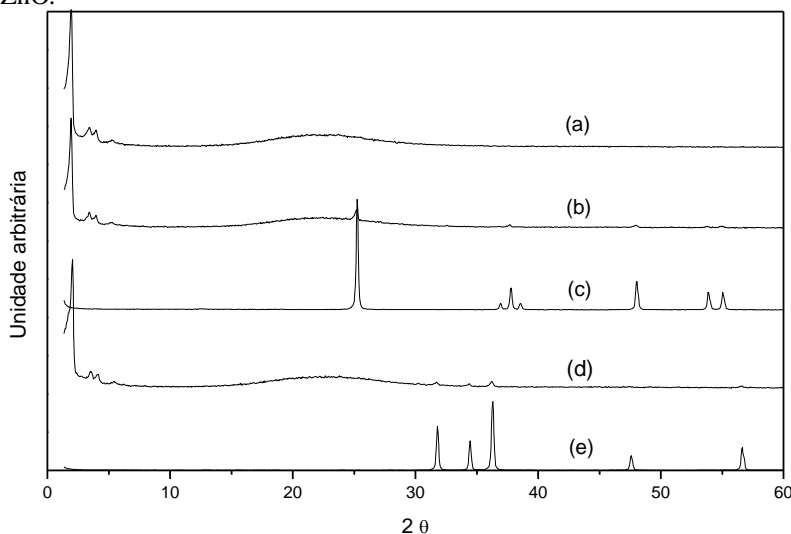
Após o processo de síntese as amostras foram submetidas a análises de difração de raios X (DRX) para verificar a estrutura formada, sua cristalinidade, e se houve a incorporação dos metais, para que depois pudessem ser submetidas aos ensaios de adsorção/fotocatálise.

9 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os sólidos obtidos nos processos foram analisados por difração de raios X por um difratômetro MiniFlex II Desktop X-ray Diffractometer Rigaku.

- *Caracterização do material MCM-41 pura e na presença dos metais Ti e/ou Zn:*
os sólidos obtidos nos processos de preparação do material MCM-41 foram analisados por difração de raios X (Figura 2) onde estes sólidos obtidos apresentaram uma forma cristalina devido ao pico entre 2 e 3° (2θ) em (a), (b) e (d). Para o material Ti-MCM-41 (b) pode-se verificar a presença de titânio em sua estrutura, uma vez que coincide com o pico do titânio entre 25 e 26° (2θ). Os sólidos obtidos nos processos de preparação dos materiais Zn-MCM-41 também apresentaram uma forma cristalina devido ao pico entre 2 e 3° (2θ) em (d), também pode-se verificar a presença de zinco em sua estrutura, uma vez que coincide com o pico do zinco em 32, 34 e 36° (2θ), em (e). Quando comparados os resultados observados na Figura 2 com dados descritos na literatura, é possível observar que houve a formação do material mesoporoso do tipo MCM-41 (Müller, 2013), pura e cristalina, assim como com a presença de Ti e Zn.

Figura 2: Difratomogramas de raios X das amostras, onde (a) MCM-41, (b) Ti-MCM-41, (c) TiO_2 , (d) Zn-MCM-41 e (e) ZnO.

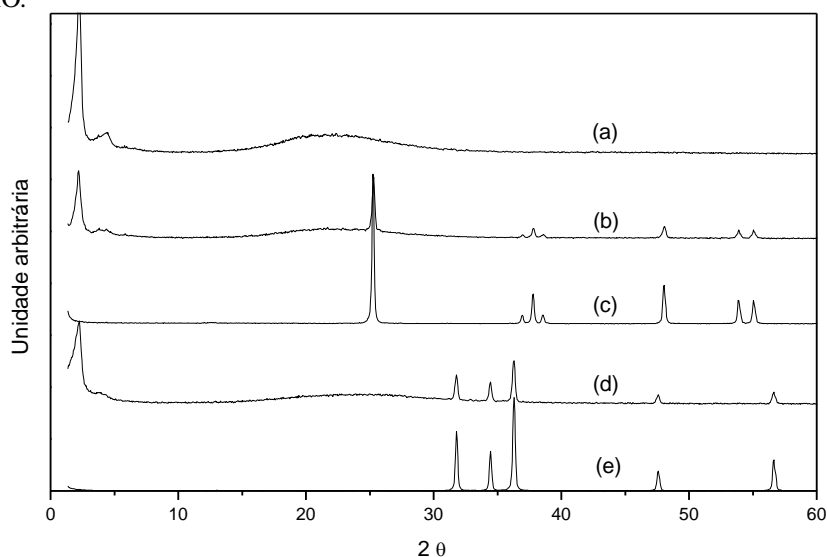


- *Caracterização da zeólita MCM-48 pura, com Ti e/ou Zn:* Os resultados obtidos através da análise de DRX dos sólidos sintetizados nos processos de preparação do material MCM-48 apresentaram muita semelhança com os resultados obtidos com os sólidos MCM-41. Estes também se formaram de forma pura e cristalina, evidenciando novamente a eficácia da síntese (Figura 3).

Observa-se a formação de sólidos cristalinos por apresentarem picos entre 2 e 3° (2θ) em (a), (b) e (d). Estes quando comparados com a literatura, comprovam a formação do material mesoporoso do tipo MCM-48 (Schumacher, *et al*, 1999). Para o material Ti-MCM-48 (b) pode-se verificar a presença de titânio em sua estrutura, uma vez que coincide com o pico do titânio (c) entre 25 e 26° (2θ), como já descrito anteriormente.

Os sólidos obtidos nos processos de preparação do material Zn-MCM-48 também apresentaram ser materiais puros, cristalinos e com a presença de Zn em sua estrutura, devido à presença de picos característicos de materiais cristalinos e comparando com o difratograma de raios X do óxido de zinco puro (e).

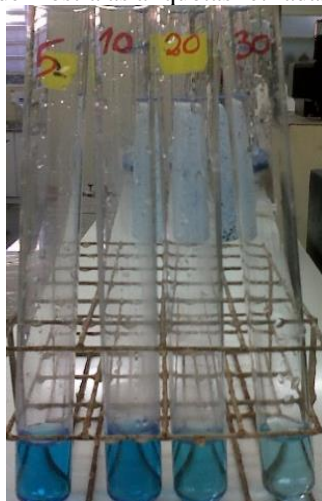
Figura 3: Difratomogramas de raios X das amostras, onde (a) MCM-48, (b) Ti-MCM-48, (c) TiO₂, (d) Zn-MCM-48 e (e) ZnO.



A curva padrão para o azul de metileno foi obtida com $R^2 = 0,9848$.

Após realizadas os ensaios as amostras retiradas em 5, 10, 20 e 30 minutos foram analisadas por espectrofotometria UV/VIS. A Figura 4 apresenta o ensaio (a) realizado. E os resultados obtidos nas reações testes de fotocatalise estão apresentados na Tabela I.

Figura 4. Foto do ensaio (a), onde mostra as alíquotas retiradas em diferentes tempos de reação.



Pode-se observar na Figura 4 que a coloração azul da solução contendo azul de metileno foi ficando menos intensa conforme o passar do tempo reacional.

Tabela I: Concentrações de azul de metileno residual após os ensaios.

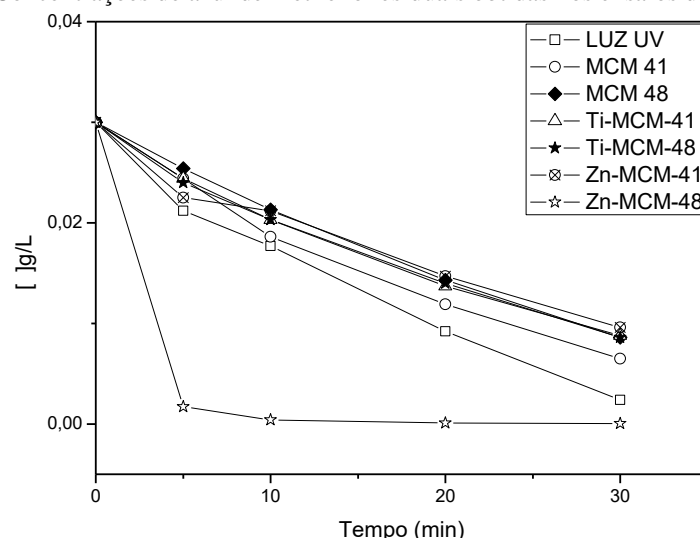
Ensaio		Concentração de azul de metileno (ppm)			
		5 min	10 min	20 min	30 min
(a)	--**	21,2	17,7	09,2	2,4
(b)	MCM-41	24,4	18,6	11,9	6,5
(c)	MCM-48	25,4	21,3	14,3	8,6
(d)	Ti-MCM-41	24,4	20,3	13,7	8,8
(e)	Ti-MCM-48	24,0	20,3	14,0	8,6
(f)	Zn-MCM-41	22,5	21,2	14,7	9,6
(g)	Zn-MCM-48	01,7	00,4	$9,40 \times 10^{-2}$	$3,95 \times 10^{-2}$

* Em todos os ensaios o material MCM foi acompanhado por peróxido de hidrogênio e azul de metileno 30 ppm.

**Ensaio em branco, neste caso não utilizou-se MCM, apenas o peróxido de hidrogênio e o azul de metileno 30 ppm.

Pode-se observar então, exceto pelo ensaio (g), que nenhum dos materiais demonstrou ser um bom fotocatalisador, uma vez que os ensaios não apresentaram concentrações mais baixas do que o ensaio em branco (a), provavelmente pelo fato de que alguns destes materiais (Ti-MCM-41) aparenta não se misturar com a água, ficando na superfície, o que pode ter dispersado a luz, invés de ativar o metal para a catálise. Os resultados podem ser melhores observados na Figura 5.

Figura 5: Concentrações de azul de metileno residuais obtidas nos ensaios de fotocatalise.



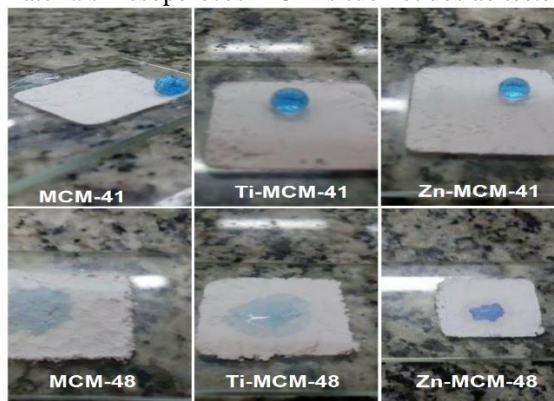
Como pode-se verificar na Figura 5 apresentada acima, o único ensaio que diminuiu a concentração de azul de metileno foi o ensaio com a zeólita do tipo Zn-MCM-48.

Afim de elucidar se o azul de metileno havia sido degradado pelo processo de fotocatalise ou se havia sido adsorvido pela superfície do material, foram realizados ensaios de adsorção. Primeiramente a higroscopicidade dos materiais foi testada.

Foram realizados testes de afinidade entre os materiais mesoporosos sintetizados, com e sem metais, e a solução de azul de metileno para observar a interação entre o par,

adsorvente/adsorvato. Tais testes estão apresentados na Figura 6. Nestes testes foi preparada uma superfície com cada material mesoporoso MCM sintetizado (adsorvente) e sobre ela pingou-se uma gota da solução de azul de metileno (adsorvato).

Figura 6. Fotos dos materiais mesoporosos MCM's submetidos ao teste de afinidade.

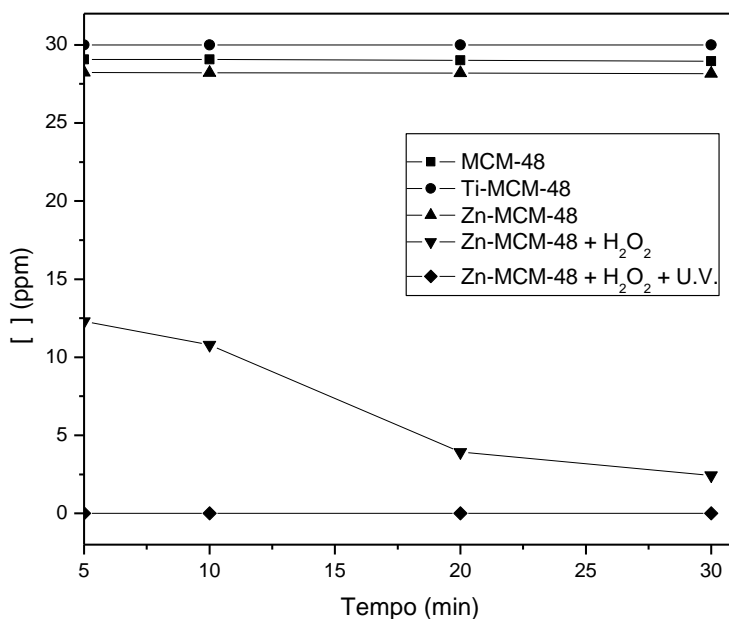


Fonte: Do autor.

Ao analisar a Figura 6, é possível verificar que os materiais MCM-41, com ou sem metal demonstraram repelir a água (hidrofóbicos), pois não houve adsorção do azul do metileno por parte do material MCM-41. Por outro lado, os materiais MCM-48 com e sem metal demonstraram ser hidrofílicos, uma vez que adsorveram a solução de azul de metileno. Com esse fato, pode-se concluir que a MCM-48 tem maior afinidade com a água, muito possivelmente ao fato de que para a sua obtenção, é utilizado na síntese o etanol, e também maior quantidade de hidróxido amônio gerando assim maior quantidade do grupamento -OH na superfície do sólido, o que aumenta as suas afinidades com a água.

Tendo selecionado somente os materiais hidrofílicos, foram realizados ensaios de adsorção, nos quais foram realizados 3 ensaios sem radiação U.V. e sem peróxido de hidrogênio, com a MCM-48, aTi-MCM-48 e a Zn-MCM-48, que havia consumido a maior concentração de azul de metileno da solução, como mostrado na Figura 6. Foi realizado mais um ensaio, com a Zn-MCM-48 e peróxido de hidrogênio, sem radiação U.V., afim de ver se a presença de peróxido influenciava na adsorção. Na Figura 7 estão representados os resultados.

Figura 7. Representação gráfica para os ensaios de adsorção do azul de metileno.



Como pode-se concluir ao observar o gráfico os materiais MCM-48, Ti-MCM-48 e Zn-MCM-48 não apresentaram adsorção significativa. No entanto, quando o material Zn-MCM-48 foi submetido aos ensaios com peróxido de hidrogênio demonstrou adsorver o material. A quantidade de azul de metileno que diminuiu no ensaio com Zn-MCM-48 e peróxido de hidrogênio sem radiação U.V. corresponde à quantidade do corante que foi adsorvida, uma vez que no ensaio usando Zn-MCM-48, peróxido de hidrogênio e U.V. a concentração mínima alcançada foi muito menor, juntando os processos de fotocatalise e de adsorção.

10 CONCLUSÕES

Após o término dos experimentos, pode-se observar que o sólido iônico utilizado como agente direcionador de estrutura foi sintetizado com sucesso, apresentando elevado rendimento. A síntese dos materiais mesoporosos do tipo MCM foram confirmadas através dos resultados de difração de raios X onde verificou-se que os sólidos obtidos são puros e cristalinos. Não obstante, os sólidos sintetizados na presença de óxidos metálicos foram caracterizados por DRX o que possibilitou a confirmação da obtenção dos materiais Ti-MCM-41; Zn-MCM-41; Ti-MCM-48 e Zn-MCM-48 puros e cristalinos.

A aplicação dos mesmos nos experimentos preliminares de remoção do azul do metileno por fotocatalise não resultou em bons resultados, porém, foi possível obter informações muito úteis sobre os materiais zeolíticos quanto a suas propriedades físico-

químicas. Os materiais MCM-41 são hidrofóbicos, enquanto os materiais MCM-48 são hidrofílicos. Nos testes de adsorção o zinco quando no material hidrofílico e na presença de peróxido de hidrogênio induziu a zeólita a adsorver o azul de metileno. Todavia, há a necessidade de maiores experimentos que investiguem estas propriedades. Isto é sugerido para a continuação em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- Abbas, S. H.; Adam, F.; Muniandy, L. "Green synthesis of MCM-41 from rice husk and its functionalization with nickel(II) salen complex for the rapid catalytic oxidation of benzyl alcohol". **Microporous Mesoporous Materials**, n. 305, p. 110192, 2020.
- Coha, M.; Farinelli, G.; Tiraferri, A.; Minella, M.; Vione, D. "Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs". **Chemical Engineering Journal**, n. 414, p. 128668, 2021.
- Santos, C. S.; Caiana, R. R. A.; da Silva, B. B. M.; Macedo, V. K. S. A.; de Medeiros, H. I. R.; de Oliveira, R. J.; Lima, J. A. C.; Silva, J. de F. "Aplicação E Estudo Da Reciclabilidade Da Zeólita Beta Na Reação De Alilação E Elucidação Estrutural Do 1-(4-Nitrofenil)But-3-En-1-Ol Por Técnicas Espectroscópicas". **Brazilian Journal of Development**, p. 55412–55425, 2020.
- Costa, J. A. S.; de Jesus, R. A.; Santos, D. O.; Neris, J. B.; Figueiredo, R. T.; Paranhos, C. M. "Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review". **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. February, p. 105259, 2021.
- Dávila-Jiménez, M. M.; González, M. P. E.; Díaz, E. G.; Aquino, A. M. S. "Assessment of the effectiveness of combined adsorption and photocatalysis for removal of the herbicide isoproturon". **Physics and Chemistry of the Earth**, n. 91, p. 77-86, 2016.
- Fujiwara, M.; Satake, T.; Shiokawa, K.; Sakurai, H. "CO₂ hydrogenation for C₂+ hydrocarbon synthesis over composite catalyst using surface modified HB zeolite". **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 179, p. 37-43, 2015.
- Gogate, P. R.; Pandit, A. B. "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions". **Advances in Environmental Research**, v.8, n.3-4, p. 501-551, 2004.
- Jun, L. Y.; Yon, L. S.; Mubarak, N. M.; Bing, C. H.; Pan, S.; Danquah, M. K.; Abdullah, E. C.; Khalid, M. "An overview of immobilized enzyme technologies for dye and phenolic removal from wastewater". **Journal of Environmental Chemical Engineering**, n. 7, p. 102961, 2019.
- Kumar, D.; Schumacher, K.; Hohenesche C.D.F.V.; Grün, M.; Unger, K.K. "MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation". **Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects** 187–188: 109–116, 2001.
- Li, G.; Vassilev, P.; Sanchez, M. S.; Lercher, J. A.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. "Stability and reactivity of copper oxo-clusters in ZSM-5 zeolite for selective methane oxidation to methanol". **Journal of Catalysis**, n. 338, p. 305-312, 2016.

Li, X.; Ku, C.; Jeong, Y.; Curnow, O. J.; Sit, P. H. L.; Wu, Z.; Choi, J.; Yip, A. C. K. "Microporous and Mesoporous Materials Ionic liquid-templated synthesis of 10-MR zeolites and its origin disclosure". **Microporous Mesoporous Materials**, n. 305, p. 110346, 2020.

Liu, Z.; Liu, Z.; Cui, T.; Li, J.; Zhang, J.; Chen, T.; Wang, X.; Liang, X. "Photocatalysis of two-dimensional honeycomb-like ZnO nanowalls on zeolite". **Chemical Engineering Journal**, n. 235, p. 257-263, 2014.

Ma, Z., Yu, J., Dai, S. "Preparation of Inorganic Materials Using Ionic Liquids". **Advanced Materials**, China, v. 22, p. 261-285, 2010.

Merg, J. C.; Rossett, F.; Penha, F. G; Pergher, S. B. C.; Petkowicz, D. I.; Santos, J. H. Z. "Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea". **Quim. Nova**, v. 33, n. 7, p. 1525-1528, 2010.

Mignoni, M. L. "**Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade**". Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, 2012.

Müller, A. "**Emprego de MCM-41 contendo líquidos iônicos na fixação química de CO₂ em carbonatos cíclicos**". Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

Padovan, R. N. "**Desempenho do acoplamento de um reator de lodo ativado á fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV) no decoloramento de um efluente industrial**". Dissertação de mestrado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2010.

Samborskaya, M. A.; Mashina, V. V.; Cherednichenko, O. A.; Makarovskikh, A. V. "Modeling of reactor of straight-run gasoline fractions refining on zeolite catalysts". **Procedia Chemistry**, n. 15, p.237-244, 2015.

Schumacher, K.; Grün, M.; Unger, K.K. "Novel synthesis of spherical MCM-48". **Microporous and Mesoporous Materials** 27, 201-206, 1999.

Silva, Marta Ligia Pereira. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. Tese de doutorado. Faculdade de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2009.

Yokoi, T.; Yoshitake, H.; Tatsumi, T. "Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes". **J. Mater. Chem.** v. 14, p. 951-957, 2004.