



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**SÍNTESE DE ADSORVENTES NaY COM FONTE
SUSTENTÁVEL DE SÍLICA E MODIFICAÇÃO COM
SURFACTANTE DESTINADOS A REMOÇÃO DE
CORANTES TÊXTEIS**

TESE DE DOUTORADO

THIAGO RODRIGO BARBOSA BARROS

Campina Grande – PB

2021

THIAGO RODRIGO BARBOSA BARROS

SÍNTESE DE ADSORVENTES NaY COM FONTE
SUSTENTÁVEL DE SÍLICA E MODIFICAÇÃO COM
SURFACTANTE DESTINADOS A REMOÇÃO DE
CORANTES TÊXTEIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para cumprimento da exigência para obtenção do título de Doutor.

Área de concentração: Fenômenos de Superfície e Reações.

Orientadores: Prof.^a. Dr.^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Prof. Dr. José Nilton da Silva

CAMPINA GRANDE – PB.

2021

B277s

Barros, Thiago Rodrigo Barbosa.

Síntese de adsorventes NaY com fonte sustentável de sílica e modificação com surfactante destinados a remoção de corantes têxteis / Thiago Rodrigo Barbosa Barros. – Campina Grande, 2022.

129 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Prof. Dr. José Nilton da Silva".

Referências.

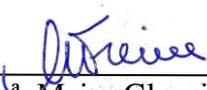
1. Fenômenos de Superfície e Reações. 2. Vermiculita. 3. Rota Sustentável. 4. Surfactante. 5. Corante Reativo Amarelo. 6. Adsorção. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Silva, José Nilton da. III. Título.

CDU 66.01(043)

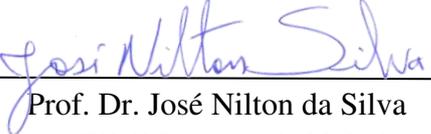
THIAGO RODRIGO BARBOSA BARROS

SÍNTESE DE ADSORVENTES NaY COM FONTE
SUSTENTÁVEL DE SÍLICA E MODIFICAÇÃO COM
SURFACTANTE DESTINADOS A REMOÇÃO DE
CORANTES TÊXTEIS

Tese de Doutorado defendida em 10 de dezembro de 2021 avaliada pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores:



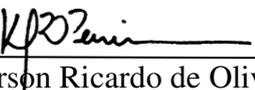
Prof.^a. Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues
(UFCG/CCT/UAEQ/PPGEQ)
Orientadora



Prof. Dr. José Nilton da Silva
(UFCG/CCT/UAEQ/PPGEQ)
Orientador



Prof.^a Dr.^a Marta Lígia Pereira da Silva
(UFERSA)
Examinadora externa



Prof. Dr. Kleberison Ricardo de Oliveira Pereira
(Pesquisador Visitante PRH-ANP 36/UFBA)
Examinador externo



Prof. Dr. Luís Sales Vasconcelos
(UFCG/CCT/UAEQ/PPGEQ)
Examinador interno



Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos (UFCG/CCT/UAEQ/PPGEQ)
Examinador interno

BREVE CURRÍCULO DE PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO

Artigos publicados em periódicos:

RODRIGUES, M. G. F.; BARBOSA, T. S. B.; **BARROS, T. R. B.**; LIMA, E. G.; Barbosa, T. L. A.; LIMA, W. S. Síntese do catalisador Al-SBA-15 visando a obtenção do BioQuerosene de Aviação. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, v. 4, p. 1271-1278, 2021. DOI: 10.34188/bjaerv4n1-103

BARBOSA, T. S. B.; **BARROS, T. R. B.**; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F.; Green Synthesis for MCM-41 and SBA-15 Silica Using the Waste Mother Liquor. *Silicon*, v. 1, p. 1-11, 2021. DOI: 10.1007/s12633-021-01329-4

SILVA, F. M. N.; **BARROS, T. R. B.**; BARBOSA, T. S. B.; LIMA, E. G.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Expansibility of vermiculite (Santa Luzia, Brazil) irradiated with microwave. *Cerâmica*, v. 67, p. 230-235, 2021. DOI: 10.1590/0366-69132021673823110

FILHO, G. F. F. A.; ARAÚJO, A. B. F. S.; SILVA, L. R. B.; **BARROS, T. R. B.**; BARBOSA, T. S. B.; PAULA, G. M.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Valorization of solid waste (sugarcane bagasse ash) with applications in synthesis of zeolite NaA / Valorização de resíduos sólidos (cinza de bagaço de cana) com aplicações em síntese de zeólita NaA. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, p. 58748-58763, 2021. DOI: 10.34117/bjdv7n6-324

PAULA, L. N. R.; PAULA, G. M.; **BARROS, T. R. B.**; BARBOSA, T. S. B.; CLERICUZI, G. Z. ; SILVA, M. L. P. ; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. MCM-41 molecular sieve: Preparation and application for removal of yellow reactive dye. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, p. 53032-53046, 2021. DOI: 10.34117/bjdv7n5-621

Artigos aceitos para publicação em periódicos:

BARROS, T. R. B.; BARBOSA, T. S. B.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorption of reactive yellow BF-3R dye by CTABr modified zeolite NaY. *Research, Society and Development*, 2021. (ACEITO)

BARBOSA, T. S. B.; **BARROS, T. R. B.**; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, D. P. A.; RODRIGUES, M. G. F. Oil removal from oil/water emulsion by Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8): A study of pH, and adsorption kinetic. *Research, Society and Development*, 2021. (ACEITO)

Capítulos de livros publicados:

BARROS, T. R. B.; BARBOSA, T. S. B.; RODRIGUES, M. G. F. Tratamento térmico e ácido do caulim visando o aumento do teor de sílica. In: Frederico Celestino Barbosa. (Org.). *Pesquisa e Desenvolvimento: Um Olhar Sobre a Humanidade*. 3ed. Piracanjuba - GO: Conhecimento Livre, 2021, v. 3, p. 299-311.

NOGUEIRA, A. C.; BARBOSA, T. S. B.; **BARROS, T. R. B.**; RODRIGUES, M. G. F. Caracterização e aplicação de argilas vermiculita e esmectita (verde lodo) na adsorção de corantes na indústria têxtil. Pesquisas multidisciplinares em ciências exatas. 1ed. Rio de Janeiro - RJ: Editora e-Publicar, 2021, p. 369-379.

NOGUEIRA, A. C.; **BARROS, T. R. B.**; BARBOSA, T. S. B.; RODRIGUES, M. G. F. Cinza da casca de arroz como fonte renovável para a produção de zeólita Y: Estabilidade térmica. Pesquisas multidisciplinares em ciências exatas. 1ed.: Editora e-Publicar, 2021, v. 1, p. 528-540.

BARBOSA, T. S. B.; **BARROS, T. R. B.**; BARBOSA, T. L. A. ; RODRIGUES, M. G. F. Análise comparativa de diferentes argilas organofílicas no teste de Inchamento de Foster. In: Claudio Luis de Araújo Neto; Julio Cesar Bresolin Marinho; Weruska Brasileiro Ferreira. (Org.). Tecnologia, Investigação, Sustentabilidade e os desafios do Século XXI. 4ed.Realize: Campina Grande, 2019, v. 4, p. 100-116.

BARROS, T. R. B.; BARBOSA, T. S. B.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Transesterificação do óleo de soja sobre catalisadores heterogêneos: influência do suporte. In: Claudio Luis de Araújo Neto; Julio Cesar Bresolin Marinho; Weruska Brasileiro Ferreira. (Org.). Tecnologia, Investigação, Sustentabilidade e os desafios do Século XXI. 4ed.Campina Grande: Realize, 2019, v. 4, p. 895-910.

Artigos publicados em Anais de Eventos:

FRANCA, J. A. M.; GALLINDO, A. A. S.; BARBOSA, T. S. B.; **BARROS, T. R. B.**; RODRIGUES, M. G. F. Utilização de biomassas para capacidade de adsorção de solventes orgânicos. In: IV Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e VI Workshop de Engenharia de Petróleo, 2021, Evento Online. Anais do IV CONEPETRO E VI WEPETRO. Campina Grande: Realize eventos, 2021. v. 4.

FRANCA, J. A. M.; BARBOSA, T. S. B.; **BARROS, T. R. B.**; Barbosa, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Avaliação da capacidade de adsorção de zeólitas NaY: Rota verde e Rota convencional. In: IV Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e VI Workshop de Engenharia de Petróleo, 2021, Evento Online. Anais do IV CONEPETRO E VI WEPETRO. Campina Grande: Realize eventos, 2021. v. 4.

LOPES, A. G. S.; BARBOSA, T. S. B.; **BARROS, T. R. B.**; RODRIGUES, M. G. F.; LIMA, E. G. Influência do tempo de reação na ativação ácida da vermiculita. In: Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências - CONAPESC, 2019, Campina Grande. Anais IV CONAPESC. Campina Grande: Realize, 2019. v. 1.

BARROS, T. R. B.; BARBOSA, T. S. B.; RODRIGUES, M. G. F. Tratamento térmico e ácido do caulim visando o aumento do teor de sílica. In: Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2019, Campina Grande. Anais IV CONAPESC. Campina Grande: Realize, 2019. v. 1.

RODRIGUES, M. G. F.; MARINHO, J. C.; BARBOSA, T. S. B.; **BARROS, T. R. B.**; BARBOSA, T. L. A.; LIMA, E. G. Síntese do catalisador Al-SBA-15 visando a obtenção

do BioQuerosene de Aviação (BQA). In: I Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação, 2019, Natal. I Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação. São Paulo: Metallum, 2019. v. 1.

*A minha filha, Maria Heloísa,
minha esposa, Thianne Barbosa e a minha
mãe Rosalba Maria.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar pela vida, saúde, paz, força e por permitir que tenha alcançado mais uma conquista. Sem ele não teria chegado aqui, gratidão e muita fé sempre.

Em memória ao meu Vô, José Santino Barbosa Filho, por todo ensinamento, amizade, carinho e amor. Sempre te amarei.

A minha filha, Maria Heloisa Silva Barbosa, por ser meu maior motivo de viver e lutar a cada dia pelos meus objetivos.

A minha amada esposa, Thianne Barbosa, por ser minha eterna parceira na vida e no trabalho, sempre me apoiando e dando incentivo, te amo.

A minha querida mãe, Rosalba Maria, por toda educação, carinho, dedicação, amor, ensinamento, apoio e confiança em todos os momentos da minha vida. Essa conquista é muito da senhora, pois sem as suas decisões não teria chegado aqui.

A minha Vó, Severina Salomé, por me apoiar nessa conquista e ter me ajudado sempre.

A orientadora e prof. Dra. Meiry Rodrigues, pela oportunidade de fazer parte do excelente laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), gratidão sempre pelo apoio, ensinamentos fundamentais para conquista e finalização desse trabalho e por ter acreditado em mim.

Aos amigos, alunos e pesquisadores do LABNOV e LIEP, que contribuíram de maneira significativa para a construção e finalização desse trabalho.

Ao orientador e prof. Dr. José Nilton, pelo apoio no começo da pesquisa e contribuições ao longo deste trabalho.

Aos professores, Marta Lígia, Luís Sales Vasconcelos, Wagner Brandão Ramos e o pesquisador Kleber Ricardo de Oliveira que participaram da banca examinadora,

muito obrigado por todas as sugestões e colaborações que auxiliaram grandemente na finalização desse trabalho.

A coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela Bolsa de Estudos

A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), a Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) e a Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química (PPGEQ).

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Conservemo-nos firmemente apegados à nossa esperança,
porque é fiel aquele cuja promessa aguardamos

Hebreus 10, 23.

Guardai-me, ó Deus, porque é em vós que procuro refúgio
Vós me ensinareis o caminho da vida, há abundância de
alegria junto de vós, e delícias eternas à vossa direita

Salmo 15, 1,11

RESUMO

Esta tese teve como objetivos preparar a zeólita NaY utilizando fonte alternativa de sílica, e modificar a zeólita com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio e avaliar seu potencial como adsorvente na remoção de corante reativo amarelo. As zeólitas NaY foram preparadas por duas rotas de sínteses hidrotérmicas distintas, uma convencional tendo como fonte de sílica o silicato de sódio e a outra sustentável utilizando como fonte de sílica a argila vermiculita. A vermiculita foi submetida a um tratamento ácido, seguido por um tratamento básico para obtenção da sílica. As zeólitas NaY foram modificadas por um surfactante orgânico CTABr utilizando o método de troca iônica. Foram realizados testes de estabilidade química na presença da solução do corante reativo amarelo, com temperatura de 25 °C, variando o tempo de 1 a 7 dias e estabilidade térmica em forno mufla na faixa de temperatura de 200 a 500 °C por 1 hora, com a finalidade de avaliar a resistência estrutural das zeólitas NaY. Após esses testes foram realizadas análises de DRX. Em estudos batelada foram avaliadas a influência do pH, a evolução cinética e isotermas de equilíbrio. Os resultados mostraram que a utilização da vermiculita tratada com ácido e base como fonte de sílica foi eficaz para a obtenção da zeólita NaY. Os testes de tratamento térmico evidenciaram uma estabilidade térmica estável para os materiais adsorventes. Os testes de estabilidade química, utilizando solução de corante reativo amarelo, mostraram ser maiores para os adsorventes modificados devido as propriedades do surfactante CTABr. As zeólitas modificadas com CTABr apresentaram melhores resultados na remoção do corante amarelo reativo e em relação à cinética, se adequando melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R, o modelo de maior ajuste foi o de Langmuir para as zeólitas, assumindo que a adsorção homogênea foi predominante.

Palavras-chave: Rota sustentável, vermiculita, surfactante, corante reativo amarelo, adsorção.

ABSTRACT

This thesis aimed to prepare NaY zeolite using an alternative source of silica and modify the zeolite with the surfactant cetyltrimethylammonium bromide and evaluate its potential as an adsorbent for removing reactive yellow dye. The NaY zeolites were prepared by two distinct hydrothermal synthesis routes, a conventional one having sodium silicate as silica source and the other sustainable using vermiculite clay as a silica source. The vermiculite was subjected to an acid treatment, followed by a basic treatment to obtain silica. NaY zeolites were modified by an organic surfactant CTABr using the ion exchange method. Chemical stability tests were carried out in the presence of the yellow reactive dye solution, with a temperature of 25 °C, varying the time from 1 to 7 days and thermal stability in a muffle furnace in the temperature range of 200 to 500 °C for 1 hour, in order to evaluate the structural strength of NaY zeolites. After these tests, XRD analyzes were performed. In batch studies, the influence of pH, kinetic evolution and equilibrium isotherms were evaluated. The results showed that the use of vermiculite treated with acid and base as a source of silica was effective for obtaining zeolite NaY. The heat treatment tests showed a stable thermal stability for the adsorbent materials. The chemical stability tests, using a yellow reactive dye solution, showed to be higher for the modified adsorbents due to the CTABr surfactant properties. The CTABr-modified zeolites showed better results in the removal of the reactive yellow dye and in relation to the kinetics, being better suited to the pseudo-second order model. The adsorption isotherms were fitted to the Langmuir and Freundlich models to the experimental data of adsorption of the reactive yellow dye BF-3R, the model with the best fit was the Langmuir model for zeolites, assuming that homogeneous adsorption was predominant.

Key words: Sustainable route, vermiculite, surfactant, reactive yellow dye, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Corantes têxteis de acordo com grupo cromóforo.	30
Figura 2 – Corante reativo amarelo BF-3R.	32
Figura 3 – Formas de isoterma de adsorção.	35
Figura 4 – Tipos de zeólitas sintéticas.	37
Figura 5 – Unidade básica da estrutura das zeólitas e o cátion (M^+).	38
Figura 6 – Representação das estruturas de um tensoativo.	39
Figura 7 – Estrutura do surfactante CTABr.	40
Figura 8 – Estrutura da argila vermiculita.	42
Figura 9 – Vermiculita in natura e triturada.	46
Figura 10 – Argila vermiculita após tratamento ácido.	46
Figura 11 – Diagrama do tratamento ácido da vermiculita.	47
Figura 12 – Filtrado após tratamento básico da vermiculita.	48
Figura 13 – Diagrama do tratamento básico da vermiculita.	48
Figura 14 – Diagrama de obtenção da zeólita NaY.	50
Figura 15 – Diagrama da modificação da zeólita Y.	52
Figura 16 – Estabilidade química das zeólitas com corante amarelo BF-3R.	55
Figura 17 – Estabilidade térmica das zeólitas.	56
Figura 18 – Difratoograma da Vermiculita.	61
Figura 19 – Imagem obtida por MEV da argila Vermiculita.	63
Figura 20 – Espectro de Infravermelho da Vermiculita.	64
Figura 21 – Curva Termogravimétrica da Vermiculita.	65
Figura 22 – Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da Vermiculita.	66
Figura 23 – Difratoograma da Zeólita NaY_C.	67
Figura 24 – Difratoograma da zeólita NaY_V.	68
Figura 25 – Espectro da zeólita NaY_C.	71
Figura 26 – Espectro da zeólita NaY_V.	71
Figura 27 – Curva Termogravimétrica da zeólita NaY_C.	72
Figura 28 – Curva Termogravimétrica da zeólita NaY_V.	73
Figura 29 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita NaY_C.	74
Figura 30 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da NaY_V.	74
Figura 31 – Difratoograma da zeólita NaY_C_CTABr.	76
Figura 32 – Difratoograma da zeólita NaY_V_CTABr.	76

Figura 33 – Espectro da zeólita NaY_C_CTABr.	79
Figura 34 – Espectro da zeólita NaY_V_CTABr.	79
Figura 35 – Curva Termogravimétrica da zeólita NaY_C_CTABr.	80
Figura 36 – Curva Termogravimétrica da zeólita NaY_V_CTABr.	81
Figura 37 – Difrátogramas de raios-X da zeólita NaY_C antes e após os testes de estabilidade química.	82
Figura 38 – Difrátogramas de raios-X da zeólita NaY_V antes e após os testes de estabilidade química.	83
Figura 39 – Difrátogramas de raios-X da zeólita NaY_C_CTABr e após os testes de estabilidade química.	84
Figura 40 – Difrátogramas de raios-X da zeólita NaY_V_CTABr e após os testes de estabilidade química.	84
Figura 41 – Difrátogramas de raios-X das zeólitas NaY_C.	86
Figura 42 – Difrátogramas de raios-X das zeólitas NaY_V.	86
Figura 43 – Difrátograma de raios-X da estabilidade térmica da zeólita NaY_CTABr.	88
Figura 44 – Difrátograma de raios-X da estabilidade térmica da zeólita NaY_V_CTABr.	89
Figura 45 – Cinética de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R em zeólita NaY_C e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: sistema batelada, T = 25 °C, pH = 1, Ci = 50 mg.L ⁻¹	93
Figura 46 – Cinética de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R em zeólita NaY_V e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: sistema batelada, T = 25 °C, pH = 1, Ci = 50 mg.L ⁻¹	94
Figura 47 – Cinética de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R em zeólita NaY_C_CTABr e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: sistema batelada, T = 25 °C, pH = 8, Ci = 50 mg.L ⁻¹	97
Figura 48 – Cinética de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R em zeólita NaY_V_TABr e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: sistema batelada, T = 25 °C, pH = 2, Ci = 50 mg.L ⁻¹	97
Figura 49 – Isotermas de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R na zeólita NaY_C e ajustes: Modelos de Freundlich e Langmuir.	100
Figura 50 – Isotermas de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R na zeólita NaY_V e ajustes: Modelo de Freundlich e Langmuir.	101

Figura 51 – Isotermas de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R na zeólita NaY_C_CTABr e ajustes: Modelos de Freundlich e Langmuir..... 103

Figura 52 – Isotermas de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R na zeólita NaY_V_CTABr e ajustes: Modelos de Freundlich e Langmuir. 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Trabalhos desenvolvidos no LABNOV na área de obtenção e aplicação de sílica.....	25
Tabela 2 – Propriedades Brometo de Cetiltrimetilamônio.	44
Tabela 3 – Características do Corante Amarelo Reativo BF – 3R.	45
Tabela 4 – Composição química in natura e após tratamento.	62
Tabela 5 – Parâmetros Texturais da Vermiculita.	67
Tabela 6 – Parâmetros Cristalográficos das zeólitas NaY.....	69
Tabela 7 – Composição química da zeólita NaY_C e NaY_V.....	70
Tabela 8 – Parâmetros Texturais das zeólitas NaY_V e NaY_V.	75
Tabela 9 – Parâmetros Cristalográficos das zeólitas NaY.....	77
Tabela 10 – Composição química das zeólitas modificadas com CTABr.....	78
Tabela 11 – Cristalinidade relativa das amostras NaY_C e NaY_V.....	87
Tabela 12 – Cristalinidade relativa das amostras NaY_C_CTABr e NaY_V_CTABr.	90
Tabela 13 – Capacidade de adsorção e percentual de remoção das zeólitas NaY_C e NaY_V em diferentes valores de pH.....	91
Tabela 14 – Capacidades de adsorção e percentual de remoção das amostras em diferentes valores de pH.	92
Tabela 15 – Parâmetros obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	95
Tabela 16 – Porcentagens de remoção obtidos nas cinéticas de adsorção.	96
Tabela 17 – Parâmetros obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	98
Tabela 18 – Porcentagens de remoção obtidos nas cinéticas de adsorção.	99
Tabela 19 – Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich	101
Tabela 20 – Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich.....	104

Lista de Abreviaturas e Siglas

NaY	Zeólita Y convencional
NaY_V	Zeólita Y obtida pela rota sustentável
NaY_CTABr	Zeólita Y convencional modificada com brometo cetiltrimetilamônio
NaY_V_CTABr	Zeólita Y sustentável modificada com brometo cetiltrimetilamônio
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Análise Termogravimétrica
IV	Espectroscopia na Região do Infravermelho
BET	Brunauer Emmett Teller
BJH	Barret Joyner Halenda
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novo Materiais
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
H₂SO₄	Ácido Sulfúrico
NaOH	Hidróxido de Sódio
HCl	Ácido Clorídrico
BF-3R	Corante Reativo Amarelo
LIEP	Laboratório de Integração de Engenharia e Processos
NaAlO₂	Aluminato de Sódio
Na₂SiO₃	Silicato de Sódio
H₂O	Água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
IZA	International Zeolite Association
UV-VIS	Análise por Espectrofotometria
FRX	Fluorescência de Raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVOS	24
2.1	Geral	24
2.2	Específicos	24
3	INOVAÇÃO E ORIGINALIDADE DA PESQUISA	25
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
4.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	27
4.2	EFLUENTES TÊXTEIS	28
4.3	CORANTES	29
4.4	PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	33
4.5	ZEÓLITA Y	36
4.6	MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS COM SURFACTANTES	39
4.7	FONTES SUSTENTÁVELS DE SÍLICA	40
5	MATERIAIS E MÉTODOS	44
5.1	MATERIAIS	44
5.2	MÉTODOS.....	45
5.2.1	Beneficiamento da argila vermiculita.....	45
5.2.1.1	Tratamento ácido da argila vermiculita (lixiviação)	46
5.2.1.2	Tratamento básico da argila vermiculita	47
5.2.2	Síntese da Zeólita NaY via rota convencional	49
5.2.2.1	Filtração, Lavagem e Secagem.....	49
5.2.3	Síntese da zeólita NaY via rota sustentável (NaY_V)	50
5.2.4	Modificação da zeólita NaY com o surfactante CTABr	51
5.2.5	Caracterização	53
5.2.5.1	Difração de Raio X (DRX).....	53

5.2.5.1.1	Cristalinidade Relativa (%)	53
5.2.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
5.2.5.4	Adsorção Física de Nitrogênio	54
5.2.5.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	54
5.2.5.6	Análise Termogravimétrica (TG)	54
5.2.5.7	Análises por espectrofotometria UV-VIS	55
5.2.6	Estabilidade das Zeólitas	55
5.2.6.1	Estabilidade Química	55
5.2.6.2	Estabilidade Térmica	56
5.2.7	Preparo das soluções sintéticas dos corantes	56
5.2.7.1	Estudo da influência do pH	57
5.2.7.2	Cinética de adsorção	57
5.2.7.3	Isotermas de adsorção	58
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
6.1	Caracterização da argila vermiculita	61
6.1.1	Difração de Raio-X	61
6.1.2	Fluorescência de Raios-X (FRX)	62
6.1.3	Microscopia de Varredura (MEV) da Vermiculita	63
6.1.4	Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) da Vermiculita	64
6.1.5	Análise Termogravimétrica (TG)	65
6.1.6	Adsorção Física de Nitrogênio	66
6.2	Caracterização da zeólita NaY, influência da fonte de sílica	67
6.2.1	Difração de Raios-X (DRX)	67
6.2.2	Fluorescência de Raios-X (FRX)	70
6.2.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	70
6.2.4	Análise Termogravimétrica (TG)	72
6.3	Modificação das zeólitas NaY_C e NaY_V com o surfactante CTABr	75

6.3.1	Difração de Raios-X (DRX).....	75
6.3.3	Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	79
6.3.4	Análise Termogravimétrica (TG).....	80
6.4	Estabilidade das zeólita	81
6.4.1	Estabilidade Química	82
6.4.2	Estabilidade Térmica.....	85
6.5	Processo de Adsorção.....	90
6.5.1	Influência do pH.....	90
6.5.2	Cinética de Adsorção.....	93
6.5.3	Isotermas de Adsorção	99
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	106
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
	REFERÊNCIAS.....	109

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil é considerado um dos maiores consumidores industriais de água do mundo, sendo também responsável por descartarem inadequadamente grande quantidade de efluentes em corpos d'água e, assim, levando ao declínio da biodiversidade dos ecossistemas, devido às suas altas concentrações, forte toxicidade e baixa biodegradabilidade (RADOOR et al.; 2020; MA et al., 2020). Com o avanço gradativo da produção industrial, os corantes têm sido amplamente aplicados em diversos setores, tais como: têxteis, tintas, farmacêuticas, cosméticos, plásticos, papel etc. (RADOOR et al., 2021).

Os corantes sintéticos também têm consequências adversas para saúde humana e uma exposição prolongada pode até causar dificuldade respiratória, náusea e confusão mental devido à sua natureza carcinogênica e mutagênica (MITTAL et al., 2020). Com base na estrutura química, os corantes são classificados em três tipos: aniônicos (ou ácido, reativo e corante direto), catiônicos (corantes básicos) e não iônicos (corantes dispersos) (MITTAL et al., 2015; LI et al., 2016). Portanto o tratamento adequado de águas residuais contendo corantes é de fundamental importância, a fim de proteger o meio ambiente e seus habitantes dos possíveis riscos associados a essas substâncias.

Diferentes processos têm sido propostos para tratamentos e remoção de corantes, tais como: precipitação, filtração por membrana, floculação, troca iônica, degradação biológica, remediação eletroquímica, coagulação, oxidação (RADOOR et al., 2021; MA et al., 2020; SIVALINGAM e SEN, 2019; F, SAKR et al., 2020). Essas técnicas sofrem de uma ou mais limitações, como por exemplo, serem de alto custo operacional, tornando assim a exigência de um processo econômico e ecológico. Diante desse contexto, a adsorção aparece como uma técnica mais eficaz, avançada, de fácil operação e de baixo custo para remoção de corante (MADAN et al., 2019; SAEED et al., 2010; HOU et al., 2012).

A adsorção é um método de tratamento físico-químico, no qual um material adsorvente irá retirar moléculas específicas (adsorbato) de um meio fluido por interações de fisissorção ou quimissorção, no qual depende de vários fatores, tais como: temperatura, pressão, concentração do meio reacional, características físicas e químicas do adsorvente, como também a área superficial do mesmo (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984; NGULUBE et al., 2017). Diferentes adsorventes eficazes e de baixo custo para remoção de corantes, tais como: argila, nanopartículas magnéticas, resíduos agrícolas e zeólitas,

foram sintetizados e modificados por diferentes pesquisadores (RADOOR et al., 2021; SIVALINGAM e SEN, 2019).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, microporosos, hidratados, com unidades tetraédricas alternadas de SiO_4 e AlO_4 que são covalentemente unidas por átomos de oxigênios para formar estruturas bem definidas, possuem grande área de superfície, canais amplos, diâmetro de poros com maiores aberturas, além de exibir uma grande capacidade de adsorção com boas propriedades de troca catiônica (DICKSON, 2020; YUWATIDA, 2008; MOHAMMED, 2019). Esses materiais possuem uma carga negativa devido à substituição isomórfica, por átomos de Al, em alguns locais de Si em sua estrutura, que deve ser compensada por outros cátions, principalmente, das famílias 1A e 2A. (MOHAMMED, 2019).

A obtenção desses materiais porosos sintéticos a partir de produtos químicos de laboratório são caros, o que limita seu uso em escala industrial (HUDCOVÁ,2021). Uma opção atualmente disponível, a fim de produzir zeólitas eficientes e de baixo custo é a utilização de subprodutos, resíduos ou materiais minerais ricos em Si e Al, por exemplo, cinzas volantes, argilas, bagaço de cana, pó de vidro, cinza de casca de arroz ou resíduos de perlita (HUDCOVÁ,2021; MOHAMED et al.,2015; HAMIDI, 2021; QUEROL et al., 2002; ISMAEL e GEOCHEM, 2010; KASAI et al., 2019; KRÓL et al., 2016).

As argilas são minerais abundantes, consistindo principalmente de minerais de aluminossilicatos com vestígios de óxido de ferro e óxidos de metais alcalinos, apresentam uma elevada área superficial e ligações químicas não saturadas, a maioria dos argilominerais existem em abundância, fácil manuseio e são subdivididos em função de suas propriedades estruturais que fornecem o desempenho desses materiais para aplicações numa série de produtos acabados (GRIM, 1968).

Para melhorar as propriedades das zeólitas e obter uma melhor eficiência na remoção de corantes por adsorção, esses materiais devem ser modificados. Um dos métodos de modificação é o uso de surfactantes que são estruturalmente compostos com uma pequena cabeça hidrofílica positiva que resulta na ocupação de apenas um local e possui uma cauda de hidrocarboneto hidrofóbico, o qual ajuda a adsorver moléculas orgânicas em solução aquosa (SADAT, 2019; WANG e PENG,2010).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho visa utilizar fonte sustentável de sílica (vermiculita) na obtenção da zeólita Y e avaliar a potencialidade como adsorvente na remoção de corantes têxteis.

2.2 Específicos

Preparar os adsorventes a partir da zeólita Y utilizando o método de síntese hidrotérmica. Foram selecionadas duas rotas distintas: rota convencional, utilizando silicato de sódio como fonte de sílica e rota sustentável, utilizando a argila vermiculita como fonte de sílica.

Avaliar a modificação da zeólita NaY com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) nas propriedades estruturais. O processo aplicado foi o método de troca catiônica.

Caracterizar a vermiculita e as zeólitas pelas técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Adsorção Física de N₂, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TG) e Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).

Investigar as modificações ocorridas nas zeólita NaY após tratamento térmico por meio da difração de raios-X.

Avaliar a estabilidade química nas zeólitas NaY sob condições aquosas.

Avaliar o desempenho das zeólitas, obtidas por rotas convencional e sustentável na remoção do corante reativo amarelo BF-3R.

Realizar estudo cinético em sistema batelada com ajuste dos modelos não linearizados (pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem).

Realizar estudo de equilíbrio do processo de adsorção em sistema batelada com ajuste dos modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich).

3 INOVAÇÃO E ORIGINALIDADE DA PESQUISA

O grupo de pesquisa Laboratório de Desenvolvimento de Novo Materiais (LABNOV) vem desenvolvendo alguns trabalhos sobre a obtenção de fonte de sílica proveniente de diferentes matérias primas visando à preparação e caracterização de diversos materiais porosos. Na Tabela 1 estão apresentados os trabalhos realizados no LABNOV na área de obtenção e aplicação de sílica.

Tabela 1 – Trabalhos desenvolvidos no LABNOV na área de obtenção e aplicação de sílica.

Matéria-prima	Tratamento	Temperatura (°C)/ tempo (h) Concentração	Aplicação	Referência
Casca de arroz	Térmico e Ácido	600 °C/ 4 h 1M (HCl)	MCM 22	(BARBOSA 2012)
Argila chocolate B	Ácido e Básico	H ₂ SO ₄ 6M/ 2 h NaOH 1M/ 6 h	MCM-41 SBA-15	(DE PAULA 2014)
Casca de arroz	Térmico e Básico	600° C/ 4 h NaOH 1M/ 6 h	SBA-15, MCM-41, NaY	(LIMA 2015)
Pó de vidro	Básico	NaOH 1M/ 6 h	MCM-41, SBA-15, ZSM-5	(DE PAULA 2016)
Bagaço de cana-de-açúcar	Térmico e Ácido	600 °C/ 4 h HCl 1M/ 2 h	MCM-41	(LIMA 2014)
Bagaço de cana-de-açúcar	Ácido e Básico	H ₂ SO ₄ 6M/ 2h NaOH 1M/ 6h	Zeólita A	(ARAÚJO et al., 2021)

Fonte: Própria (2021).

Essa tese dará continuidade a linha de trabalhos do laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na obtenção de uma nova fonte de sílica utilizando a argila vermiculita como matéria prima para o desenvolvimento de materiais porosos, nesse estudo em específico a zeólita NaY.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Nos últimos anos, o desenvolvimento industrial vem utilizando vários corantes como matérias-primas de diferentes processos de fabricação de materiais, tais como: têxteis, papel, plástico, couro, alimentos e produtos farmacêuticos que causam sérios problemas ambientais, além de serem tóxicos e cancerígenos (HISADA et al., 2019). O crescimento industrial levou à geração de efluentes de águas residuais e poluição do solo, que devem ser gerenciados e tratados com base em rigorosos protocolos ambientais internacionais (REN et al., 2017).

A indústria têxtil está presente em todos os países, por exemplo, na área hospitalar, na decoração, militar entre outros, devido à necessidade humana de vestuário e usos utilitários variados. No Brasil em 1882, estima-se que havia cerca de 48 fábricas produzindo 20 milhões de metros de tecido anualmente, este número viria a aumentar nos próximos anos para 134 estabelecimentos espalhados por 17 estados do país (FUJITA e JORENTE, 2015).

Em 2011 o Brasil apresentava a 7ª posição para a produção de artigos confeccionados e a 8ª posição entre os maiores produtores têxteis. Enquanto no comércio internacional sua participação era pequena, ocupando 26ª posição em exportação de têxteis e a 48ª em exportação de artigos confeccionados, sendo a China o país que mais exportava tanto produtos têxteis quanto artigos confeccionados (AMORIM, 2011).

Essas indústrias têxteis são um dos setores dominantes responsáveis pela sobre-exploração dos recursos hídricos subterrâneos do mundo, o aumento da manufatura e outras operações relacionadas aos processos têxteis causam impactos diretos na saúde humana e nos recursos ambientais, que requerem uma solução eficiente e econômica para mitigar os problemas de escassez de água, para aumentar o conceito de “produção mais limpa” e “economia mais verde” nas empresas industriais (CHEN et al., 2017; RENTERÍA, BARBERÁN, MUR, 2020).

O setor têxtil representa um grande problema ambiental, sendo que um dos motivos está no fato de necessitarem alto consumo de água (ZAFRILLA et al., 2008). Devido a atividade de lavagem de jeans, que é a etapa responsável pela geração de poluentes hídricos, são produzidos de 50.000 a 300.000 L/dia, proveniente da etapa de tingimento das peças de jeans (MONTEIRO et al., 2010). Cerca de 28,0 milhões de

toneladas de produtos têxteis são tingidos a cada ano nas indústrias, que consomem mais de 5,0 bilhões de m³ dos recursos de água doce (HOSSAIN, 2019).

Espera-se que a demanda de água para as indústrias manufatureiras em todo o mundo aumente em 400 % até o ano 2050 (HAQUE; NAHAR; SAYEM, 2021). A água é utilizada em quase todas as fases do processo de produção no setor têxtil, apresentando um elevado consumo de água por quilo de tecido, dependendo da fibra e dos processos utilizados o consumo médio do setor pode ser de 117 L Kg⁻¹ de tecido, sendo responsável pela sobre-exploração dos recursos hídricos subterrâneos no mundo. (REVISTA ÁGUA, 2011; RENTERÍA; BARBERÁN; MUR, 2020).

4.2 EFLUENTES TÊXTEIS

A poluição da água é um dos problemas ambientais mais indesejáveis do mundo e requer cuidados. Dependendo do tipo de corante usado, o consumo de água de uma fábrica têxtil de médio porte com uma produção de cerca de 8000 kg de tecido por dia é cerca de 1,6 milhões de litros (KANT, 2012). Os principais poluentes em águas residuais têxteis incluem corantes, pigmentos, sais de metal, ácidos, bases e dispersantes, além dos altos níveis de sólidos suspensos, sólidos totais dissolvidos e cor intensa complicam ainda mais sua composição (KHAN et al., 2019; PAL, 2017).

O conceito contemporâneo da indústria 4.0 também foi implementado no setor têxtil, com o foco particular na invenção de tecnologias inovadoras para a fabricação robusta e eficiente de produtos, avanços nas técnicas de processamento úmido, auditorias de energia, produtividade do tecido e melhorias de qualidade, mas apenas destaca o lado da produção digital, não abordando os desafios da sustentabilidade ambiental e de recursos hídricos (CHEN et al., 2019; FROMHOLD-EISEBITH et al., 2021).

Atualmente, várias indústrias descartam seus efluentes contendo corantes em ambientes aquosos com demandas químicas e bioquímicas de oxigênio altas quanto 5000 ppm e 1000 ppm, respectivamente (YASEEN - SCHOLZ, 2019; SOLTANI et al., 2013). O descarte de efluentes industriais com uma quantidade substancial de corantes confere toxicidade ao meio aquático, pois muitos desses corantes são cancerígenos, mutagênicos, teratogênicos e tóxicos para seres humanos, espécies de peixes e microrganismos. Portanto, sua remoção das águas residuais aquáticas se torna ambientalmente fundamental (ASFARAM et al., 2017).

As indústrias têxteis durante o processo de coloração liberam cerca de 15 a 20 % de corantes nas águas residuais (DURAN-JIMENEZ et al., 2014). Tendo como principal responsável o processo de tingimento devido ao seu alto consumo de produtos químicos, energia, água e corantes (PELÁEZ-CID et al., 2013). Além disso, a presença de corantes no ecossistema é muito visível devido à concentração média em torno de 300 mg L⁻¹ (ALBADARIM et al., 2017).

As condições e padrões exigidos para o lançamento de efluentes líquidos no meio ambiente de acordo com a resolução 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) instituiu que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições padrões e exigências nela dispostas e em outras normas aplicáveis. Além disso, a coloração do efluente deve ser inferior a 75 mg Pt-Co L⁻¹ (CONAMA, 2011).

4.3 CORANTES

Os corantes são um dos principais contribuintes na poluição das fontes de água, sendo relatado que as indústrias têxteis em todo o mundo são as principais fontes de descarte de efluentes de corantes (NUPEARACHCHI et al., 2017; WANYONYI et al., 2014). Existem mais de 100.000 corantes disponíveis comercialmente com mais de 7x10⁵ toneladas de corantes produzidos anualmente (JOSE et al., 2018). Esses materiais têm estruturas aromáticas complexas e exibem uma grande diversidade estrutural, suas propriedades são aprimoradas para oferecer resistência ao desbotamento, melhorar a distribuição aos tecidos e ter variedade de tonalidades, o que os torna altamente resistentes à degradação (KABRA et al., 2011).

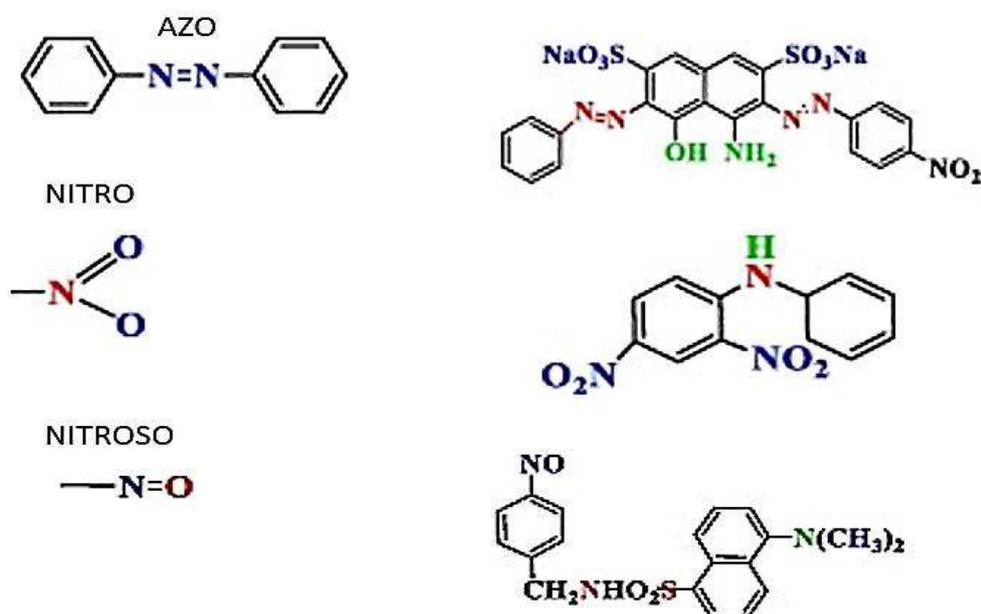
Essas substâncias podem ser definidas como compostos orgânicos que têm cor e são usados para dar cor a diferentes substratos, como cosméticos, papel, medicamentos, couro, peles, tintas para cabelos, ceras, plásticos e materiais têxteis (NGULUBE et al., 2017). Eles podem ser de fontes naturais ou sintéticas. Corantes naturais são extraídos de fontes, incluindo plantas, animais e minerais (DAWOOD e SEN, 2014). Eles são geralmente menos alergênicos e tóxicos do que os corantes sintéticos e geram águas residuais que podem ser tratadas por biodegradação (SILVA et al., 2020).

Já os corantes sintéticos substituíram os corantes naturais quase completamente, principalmente na indústria de tecidos têxteis (CHEN et al., 2016). São caracterizados

por sua capacidade de absorver a radiação luminosa no espectro visível (de 380 a 750 nm). Na verdade, um corante é um corpo capaz de absorver certas radiações luminosas e então refletir as cores complementares (BENKHAYA, RABET, HARFI, 2020).

Esses compostos orgânicos apresentam três grupos essenciais em suas moléculas: o cromóforo, o autocromo e a matriz (LAURENT et al., 2010). O cromóforo é o sítio ativo do corante, podendo resumir a localização espacial dos átomos que absorvem a energia da luz, os grupos de átomos mais comuns dos cromóforos são nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), tiocarbonil ($-\text{C}=\text{S}$), carbonil ($-\text{C}=\text{O}$), bem como os alcenos ($-\text{C}=\text{C}-$) (AZZOPARDI et al., 2017; BENKHAYA, RABET, HARFI, 2020). A Figura 1 mostra a classificação de alguns corantes têxteis de acordo com a estrutura do cromóforo.

Figura 1 – Corantes têxteis de acordo com grupo cromóforo.



Fonte: Adaptado de Benkhaya, Rabet, Harfi (2020).

Os corantes reativos, em particular, são os mais usados devido às suas características favoráveis de cor brilhante, resistência à água, técnicas de aplicação simples e baixo consumo de energia. Por apresentar diferentes estruturas químicas, não são facilmente biodegradáveis, portanto, mesmo após tratamentos extensos, a cor ainda pode permanecer no efluente (AHMAD, RAHMAN, 2011).

Mesmo uma quantidade muito pequena de corantes sintéticos na água é altamente visível, afetando o aspecto estético, a transparência e a solubilidade dos gases nas águas,

os quais representam um sério risco para a vida aquática e humana. Após o processo de tingimento, a perda de corantes para o meio ambiente é de aproximadamente 10 a 50 % (JOSE et al., 2018).

Os corantes são classificados nas categorias: ácidos, básicos, diretos, mordentes, ao enxofre, de cuba, azoicos, dispersos e reativos, incluindo derivados de antraquinona, indigoide, trifenilmetil, xanteno e ftalocianina (CARLOS et al., 2009). Esta classificação expressa uma propriedade característica geral do corante.

- Corantes ácidos: são conhecidos como corantes aniônicos. Realizam o processo de tingimento em solução aquosa com pH ácido entre 2,0 e 6,0, sendo aplicados a fibras hidrofílicas como lã, algodão e náilon (SHARMA, SHARMA, SONI, 2021). Muitos desses corantes são sais de ácidos sulfônicos, sendo classificados de acordo com seus grupos cromóforos em azoicos, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas (CHATIA, ASGHER, IQBAL, 2017; PATHAK et al., 2015).
- Corantes básicos: São derivados de bases orgânicas e ionizam-se na água que forma cátions coloridos, por isso são conhecidos como corantes básicos ou catiônicos. Em geral, esses corantes são comercializados na forma de sais, geralmente cloretos, mas frequentemente como oxalatos ou mesmo sais duplos contendo cloreto de zinco (CLARK, 2011; BENKHAYA, RABET, HARFI, 2020), classificados em: azoicos, antraquinona, triazina, oxima, triarilmetano, acridina e quinolina (DONKADOKULA et al., 2020).
- Corantes diretos: são solúveis em águas capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose), através das interações de Van der Waals, alguns de seus exemplos são a flolocianina, azo, oxazina e stilbene (BHARDWAJ, BHARADVAJA, 2021).
- Corantes mordentes: são ligados à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. Os mordentes mais utilizados são o ácido crômico, ácido fênico e iodo (BHARDWAJ, BHARADVAJA, 2021; DONKADOKULA et al., 2020).
- Corantes ao enxofre: são altamente insolúveis em água, após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polisulfetos (HAO, KIM, CHIANG, 2010; GOMES et al., 2013). Proporciona melhor resistência à

luz, foram caracterizados em quatro grupos: enxofre, enxofre Leco, corantes de enxofre solubilizado e condensado (BURKINSHAW, SALIHU, 2019).

- Corantes de cuba: são insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco derivado (solúvel em água) por ação de um meio alcalino (NaOH) e agente redutor, como o hidrossulfito de sódio (BHARDWAJ, BHARADVAJA, 2021; GOMES et al., 2013; DONKADOKULA et al., 2020). Também são utilizados para melhor estabilidade de cor e excelentes propriedades de brilho (BURKINSHAW, SON, 2010).
- Corantes azoicos: constituem a maior classe de corantes sendo utilizados para mais de 60% das demandas totais em diversas indústrias, como farmacêuticas, cosméticas, alimentos, couro e têxtil, são gerados no interior das fibras, no momento da reação de tingimento, por meio da aplicação de dois componentes, o naftol e uma base (BHARDWAJ, KUMAR, BHARADVAJA, 2020; SAINI, 2017; KUMAR, BHARADVAJA, 2020).
- Corantes dispersos: são suspensões de compostos orgânicos insolúveis em água associados a uma ou mais fibras de natureza hidrofóbica, tais como poliéster ou acetato de celulose, esses corantes não são iônicos, por isso são facilmente voláteis e seus vapores são altamente absorvidos pela fibra hidrofóbica (CORSO, DE ALMEIDA, 2009; YAGUB et al., 2014; SEN et al., 2016).
- Corantes reativos: são compostos que contêm um ou mais grupos reativos (vinil sulfona e clorotriazina) os quais se difundem na fibra interna, o que aumenta a fixação do corante nas fibras capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras proteicas e poliamidas (BHARDWAJ, BHARADVAJA, 2021; GOMES et al., 2013). A Figura 2 representa a estrutura do corante amarelo reativo BF-3R.

Figura 2 – Corante reativo amarelo BF-3R.



Fonte: Silva et al., (2020).

Um eletrólito como NaCl ou Na₂SO₄ é aplicado para facilitar a transferência do corante para a fibra. Qualquer grupo que seja capaz de reagir a sítios de fibras, como grupos –OH na fibra de celulose e grupos –OH, –SH e –NH₂ na lã, é um grupo reativo possível a ser integrado em um corante reativo (KHATRI et al., 2014a; KHATRI et al., 2014b). Para melhorar os níveis de reatividade, os grupos reativos mais usados são difluorocloropirimida, tricloropirimidina, aminocloro-s-triazina, aminofluoro-s-triazina (SHARMA, SHARMA, SONI, 2021).

Os diferentes tipos de corantes são resumidos com base nas considerações aplicadas durante os processos em que são utilizados.

4.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Numerosos métodos são empregados para a remoção de corantes da água. Geralmente, existem três estágios de processos de tratamento com base em seus fundamentos e princípios de funcionamento: tratamento físico, químico e biológico. O desenvolvimento de uma nova abordagem para o tratamento sustentável de efluentes têxteis ainda é um grande desafio nas pesquisas atuais em comparação com os processos de tratamento convencionais, como oxidação avançada, osmose reversa, precipitação, ozonização, oxidação eletroquímica, coagulação, floculação, filtração por membrana, eletro-fenton, fotocatalise, degradação fotoquímica e troca iônica foram relatados para resolver esse problema (BEHERA et al., 2021; MADAN et al., 2019; RANI et al., 2016). No entanto, todas essas técnicas apresentam uma ou mais limitações, tais como: alto custo, demoradas, tornando assim a exigência de um processo econômico e ecológico (MADAN et al., 2019).

Nos últimos anos, a adsorção mostrou ser um processo muito eficaz na remoção de corantes das águas residuais que as indústrias empregam para reduzir poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no efluente devido aos resultados de sua simplicidade, facilidade de operação, sustentabilidade financeira e acessibilidade a uma ampla variedade de adsorventes (MADAN et al., 2019; YOKWANA et al., 2018).

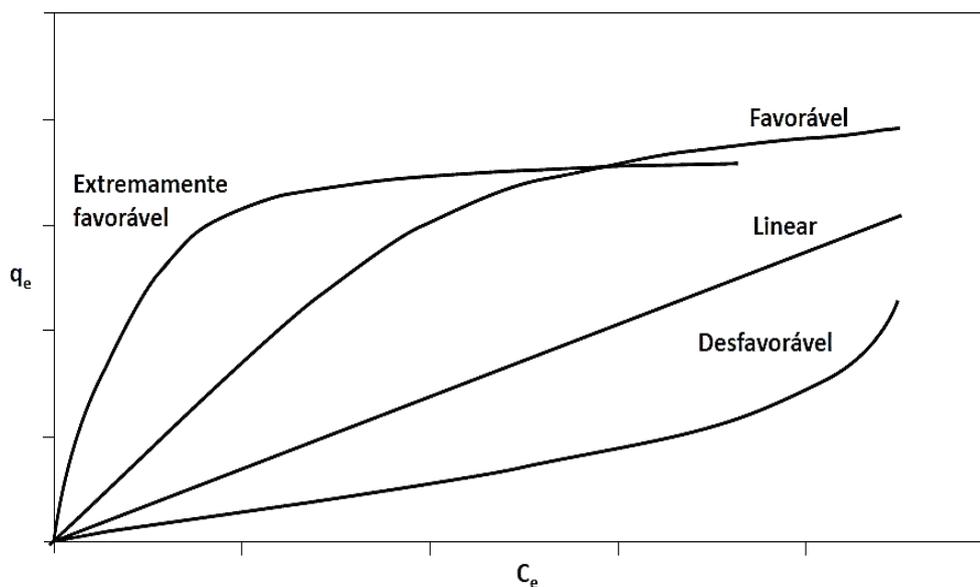
A adsorção é um dos processos de separação industrial mais importantes para o tratamento de resíduos. É um processo de transferência de massa, no qual refere-se ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases (interface líquido-sólido ou interface gás-sólido). A substância que se acumula na interface é chamada adsorbato e o sólido no qual ocorre a adsorção é adsorvente (YAGUB et al., 2014; RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção pode ser classificado em dois tipos principais: quimissorção (químico) e fisissorção (físico). Na adsorção química ocorrem reações químicas provenientes das fortes interações intermoleculares entre moléculas ou íons de adsorbato na superfície do adsorvente devido a troca de elétrons, caracterizando-se na maioria das vezes como um processo irreversível (YAGUB et al., 2014; ALLEN e KOUMANOVA, 2005). Enquanto a adsorção física é caracterizada por ligações intermoleculares fracas, como forças de Van der Waals (dipolo-dipolo ou dipolo induzido) entre adsorbato e adsorvente e, portanto, reversível na maioria dos casos (ALLEN e KOUMANOVA, 2005; NGULUBE et al., 2017; DAWOOD e SEM, 2014).

A cinética de adsorção é geralmente dividida em quatro etapas que são: transporte em massa (ocorre rapidamente), difusão do filme (ocorre lentamente), difusão intrapartícula (ocorre lentamente) e fixação de adsorção (ocorre rapidamente). Os modelos cinéticos de adsorção mais comumente usados incluem pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e difusão no filme ZHANG et al., 2020; GUO et al., 2019b; ZHANG et al., 2018).

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são usados para avaliar todo o processo de adsorção, enquanto os modelos de difusão intrapartícula e de difusão de filme líquido são usados para descrever as etapas limitantes. Quando os modelos matemáticos de primeira ordem e segunda ordem não explicam suficientemente o mecanismo de adsorção, eles podem ser explicados posteriormente por modelos de difusão intrapartícula e de filme líquido (FU et al., 2021).

As isotermas de adsorção descrevem o desempenho de equilíbrio dos adsorventes a uma temperatura constante, dependendo do adsorbato, do adsorvente e das propriedades da solução de adsorção, incluindo pH, força iônica e temperatura, sendo geralmente usados para prever a quantidade de adsorbato que pode adsorver a uma superfície sólida e determinar se o mecanismo de adsorção ocorre em monocamada linear ou adsorção de múltiplas camadas (AL-GHOUTI, DA'ANA, 2020; YAN et al., 2017; ZHANG et al., 2020). A Figura 3 representa as formas possíveis de isotermas de adsorção.

Figura 3 – Formas de isotermas de adsorção.

Fonte: Ronaldo et al., (2014) McCabe, Smith e Harriot (2000).

Podemos obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. Isoterma linear nos diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma favorável indica que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, já a isoterma irreversível e a desfavorável demonstram que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (RONALDO et al., 2014).

Esse processo de separação vem sendo bastante utilizado na remoção de corantes do meio aquoso, no entanto, a eficiência desse método depende das propriedades do adsorvente, como tamanho molecular, estrutura molecular, peso molecular, polaridade e das propriedades texturais do adsorvente, como área superficial, tamanho de partícula etc. (KAUSAR et al., 2018; SALLEH et al., 2011). Existem muitos fatores que afetam a adsorção de corantes, como interação adsorbato-adsorvente, temperatura, pH, tempo de contato e partícula adsorvente (CRINI, 2006; ALLEN e KOUMANOVA, 2005).

Muitos pesquisadores relataram a viabilidade de usar vários adsorventes de baixo custo derivados de materiais naturais, resíduos sólidos industriais, subprodutos agrícolas,

biossorventes, argilas e zeólitas como precursores (REHMAN et al., 2012; MA et al., 2020; KAUSAR et al., 2018 e PUKCOTHANUNG et al., 2018). Estudos evidenciam diferentes tratamentos físicos ou químicos que podem ser aplicados aos adsorventes para melhorar sua capacidade de adsorção (REHMAN et al., 2012; PUKCOTHANUNG et al., 2018 e HASHEMI et al., 2019).

4.5 ZEÓLITA Y

Peneiras moleculares são sólidos porosos com elevada capacidade de adsorção e troca iônica que podem ser aplicados como suporte catalítico nas reações químicas. O termo peneira molecular foi introduzido por Mc Bain (1932), para definir sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas com diferentes tamanhos e formas nos seus canais. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo átomos de silício e alumínio coordenados tetraedricamente (GENG et al., 2019).

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os materiais porosos são classificados em três classes, de acordo com os diâmetros de poros (dp):

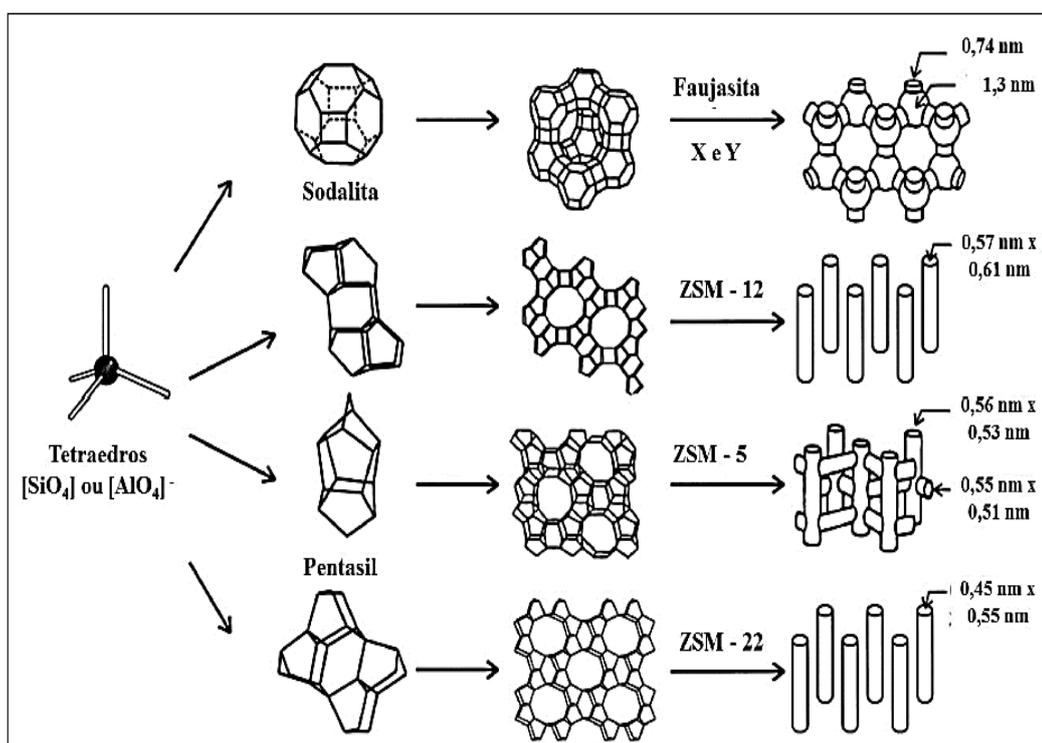
- Materiais microporosos: $dp < 2 \text{ nm}$ ($dp < 20 \text{ \AA}$);
- Materiais mesoporosos: ($2 < dp < 50 \text{ nm}$) ($20 < dp < 500 \text{ \AA}$);
- Materiais macroporosos: $dp > 50 \text{ nm}$ ($dp > 500 \text{ \AA}$).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos hidratados que possuem uma estrutura tridimensional bem definida, contendo tetraedros de AlO_4 e SiO_4 (JOHNSON e ARSHAD, 2014). Suas principais características são baixo custo, estrutura microporosa, formando um sistema de canais e cavidades com dimensões de poros uniformes bem definidos que variam de 3 \AA (zeólita A) a 13 \AA (zeólita Y), compatíveis com a maioria dos reagentes; alta estabilidade térmica; alta área superficial; capacidade de troca iônica, devido a mobilidade dos cátions de compensação; alta capacidade de adsorção; seletividade, tornam as zeólitas atrativos adsorventes para o processo de adsorção (PEREGO et al., 2013; KOSHY e SINGH, 2016; LO et al., 2018).

Esses materiais são classificados em duas categorias: zeólitas naturais, como clinoptilolita, mordenita, phillipsite e chabazita (WANG e PENG, 2010) e zeólitas

sintéticas como Faujasita (X e Y) com razões Si/Al diferentes e ZSM-5, que podem ser sintetizadas a partir de diferentes fontes de sílicas naturais como, caulim, cinza da casca de arroz e bentonita (HASHEMI et al., 2019). Comercialmente, as zeólitas sintéticas são usadas em grande quantidade do que as zeólitas naturais devido à alta pureza dos produtos cristalinos e a uniformidade dos tamanhos das partículas (KHALEQUE et al., 2020), esses materiais zeolíticos sintéticos diferem principalmente devido ao teor de alumínio que pode influenciar a estrutura cristalina e seletividade de troca iônica da molécula, a Figura 4 mostra os diferentes tipos de zeólitas em função das diferentes razões de Si/Al.

Figura 4 – Tipos de zeólitas sintéticas.

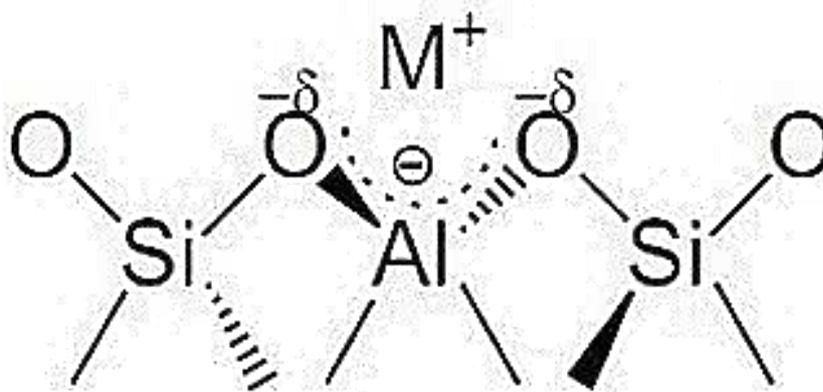


Fonte: Weitkamp, (2000).

As zeólitas da família faujasita são separadas em duas classes: X que possui uma razão Si/Al com valores entre 1,0 e 1,5 e Y com razão Si/Al superior a 1,5. A estrutura cristalina da faujasita é formada pela união de um prisma hexagonal e um octaedro compacto denominado por cavidade sodalita, cujo diâmetro interno é aproximadamente igual a 1,24 nm e o diâmetro do poro de entrada de 0,74 nm, onde a combinação dessas cavidades dá origem a estrutura tridimensional (GIANETTO, 1989; FRISING, LEFLAIVER, 2008; KHALEQUE et al., 2020).

A carga negativa na estrutura da zeólita é devido à substituição isomórfica dos átomos de Al em alguns locais de Si em sua estrutura que é neutralizada por cátions de compensação (M^+), geralmente metal alcalino ou alcalino terroso (PUKCOTHANUNG et al., 2018), como pode-se observar na Figura 5.

Figura 5 – Unidade básica da estrutura das zeólitas e o cátion (M^+).



Fonte: Adaptada de Plotegher e Ribeiro (2009).

De acordo com Gianetto (1989), fórmula química da cela unitária da zeólita extraestrutural é representada pela equação 1:

$$M_{x/n} = [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O \quad (1)$$

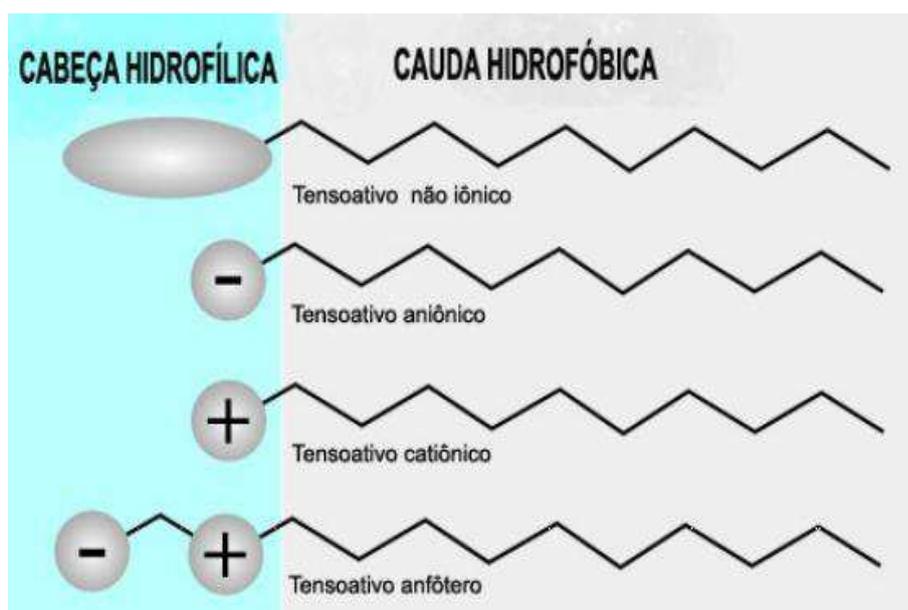
Onde M é o cátion de valência, M representa o número de moléculas de água e $x + y$ é o número de tetraedros por cela unitária.

Quando silício tetravalente (IV) é substituído por alumínio trivalente (III), o desequilíbrio de carga é criado e depois compensado por cátions do tipo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ (MELO e RILLA et al., 2010; LO et al., 2018). Essa troca de cátions é a propriedade mais importante das zeólitas, para obter melhor eficiência na adsorção de contaminantes das águas residuais, esses aluminossilicatos devem ser modificados (HASHEMI et al., 2019).

4.6 MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS COM SURFACTANTES

A modificação pós-síntese das zeólitas relatada na literatura inclui reinserção de heteroátomos na estrutura da zeólita, troca iônica e síntese com suporte de metal (ZAGHO et al., 2021). A utilização do surfactante vem sendo bastante utilizado para aumentar a eficácia dessas zeólitas em diversos processos, esses compostos possuem cauda hidrofóbica e cabeça hidrofílica, categorizado como catiônico, aniônico, não iônico e anfótero, como mostra na Figura 6, (WANG e PENG, 2010; HASHEMI et al., 2019).

Figura 6 – Representação das estruturas de um tensoativo.



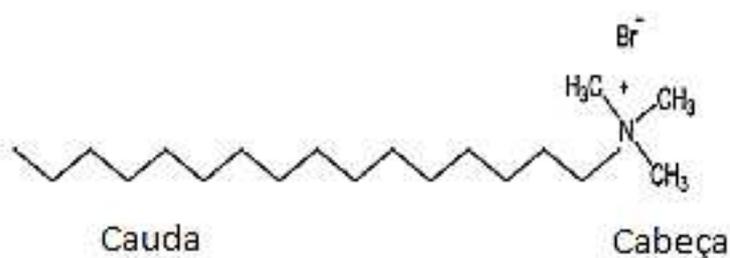
Fonte: Morais e Angelis (2012).

Em termos do componente químico do modificador, são classificados em duas categorias: inorgânicos, incluindo os íons inorgânicos e óxidos metálicos, enquanto os orgânicos são surfactantes (DING, GAO, 2021). Na modificação por íons inorgânicos, a superfície pode se tornar mais hidrofílica devido à dessorção do componente polar, enquanto a superfície se torna hidrofóbica após a intercalação do surfactante (ALI, BAHMAN, 2019; BAO-FENG, YE-FEI, YONG, 2015; HOU et al., 2016).

A utilização de surfactantes na modificação de materiais porosos exibe atividade catalítica básica, devido à presença de ânions siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$) gerados na estrutura por compensação de carga com os cátions do surfactante, geralmente cetiltrimetilamônio (CTA^+) (ZAPELINI, SILVA, CARDOSO, 2018). Estruturalmente, esses compostos caracterizam-se por possuir duas regiões distintas na mesma molécula: uma pequena

cabeça hidrofílica positiva que resulta na ocupação de apenas um local e possui uma cauda longa de hidrocarboneto hidrofóbico que ajuda a adsorver moléculas orgânicas em solução aquosa (SALIM e MALEK, 2016), como observado na Figura 7.

Figura 7 – Estrutura do surfactante CTABr.



Fonte: Adaptado Azevedo, Gramatges, (2016).

Pesquisadores ilustram que o CTABr é o surfactante mais adequado para a modificação de zeólitas para remover contaminantes orgânicos das águas residuais (ANARI-ANARAKI e NEZAMZADEH -EJHIEH, 2015; VIDAL et al., 2012). Os tensoativos catiônicos mais conhecidos, empregados devido às suas eficiências na modificação de materiais porosos, são o brometo, cloreto ou hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTABR, CTACL e CTAOH, respectivamente), principalmente devido ao baixo custo desses reagentes (MARTINS et al., 2021).

As zeólitas modificadas com surfactantes são amplamente utilizadas para diversas finalidades, tais como, extração de fenol e clorofenol (KULEYIN, 2007), metais pesados (OTHMAN ALI et al., 2011), corante ácido (MIRZAEI et al., 2016), hidrocarbonetos aromáticos (VITAL et al., 2011), compostos orgânicos voláteis (ALTARE et al., 2007) e BTEX (benzeno, tolueno, etileno, xilenos) a partir de solução aquosa (VIDAL et al., 2012).

4.7 FONTES SUSTENTÁVELS DE SÍLICA

Na última década, a sílica proveniente da casca de arroz foi utilizada na síntese de materiais micro e mesoporosos (BUNMAI et al., 2018). No entanto, o uso dessa fonte sustentável parece diminuir porque a própria casca de arroz pode ser usada como fonte de energia barata por meio da combustão para produzir eletricidade (QUISPE, NAVIA,

KAHHAT, 2017; UEASIN, LIAO, WONGCHAI, 2015). O uso de outras fontes sustentáveis de sílica a partir de outros resíduos agrícolas incluem: casca de milho, espiga de milho, argilas, bagaço e colmo de bambu (OLAWALE, 2020).

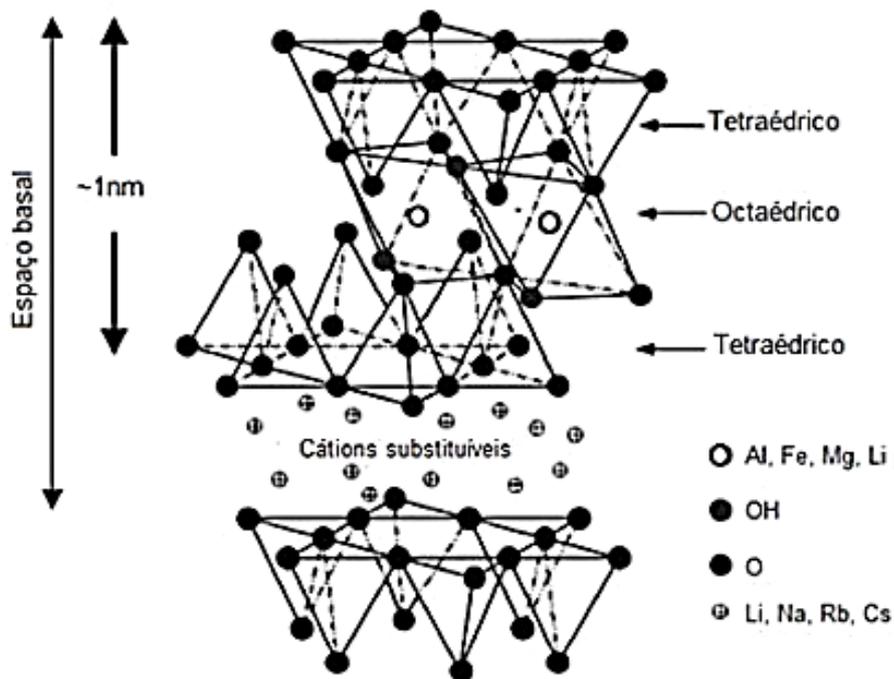
A ciência atual se encontra direcionada para o desenvolvimento das tecnologias verdes, buscando cada vez mais fontes sustentáveis de sílica, devido a gama de processos que utilizam esse material, a fim de tornar econômico o processo de obtenção dos materiais porosos, como também minimizar os impactos ambientais provenientes das sínteses convencionais, neste contexto as argilas são fortes candidatas, por serem minerais abundantes, consistindo principalmente de aluminossilicatos com vestígios de óxido de ferro e óxidos de metais alcalinos (MORAIS, et al., 2018; ELDEEB, et al., 2019).

As argilas são materiais naturais, com baixa elasticidade e baixa densidade, bastante aplicadas na remoção de metais pesados, liberação de fármacos, branqueamento do petróleo e como fonte de sílica para síntese de materiais moleculares (SILVA et al., 2015; SANTOS, 1989). A argila vermiculita pertence à família dos filossilicatos em camadas 2: 1 e pode resultar da troca de mica pela troca iônica nas esmectitas tri-octaédricas, dentre as argilas, a vermiculita é uma das mais promissoras e abundante na natureza (HANKEN et al., 2019).

A argila vermiculita é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro, de fórmula molecular $[(Mg, Fe)_3 [(Si, Al)_4O_{10}] [OH]_2 4H_2O]$. O termo vermiculita é derivado do latim *vermiculus*, que significa pequeno verme, fazendo alusão ao comportamento desse material que, sob aquecimento, se expande e suas partículas se movimentam de forma similar aos vermes (HANKEN et al., 2019).

A estrutura desse mineral é lamelar semelhante a mica que se expande rapidamente com o aquecimento para produzir um material leve (SUTCU, 2015), sendo composta por duas folhas planas de tetraedros de Si e Al que estão unidas em uma folha octaédrica de hidróxido de Mg, que possui suas hidroxilas substituídas pelo oxigênio apical da folha tetraédrica. A Figura 8 mostra um esboço da estrutura desse material escamoso que apresenta coloração variável e densidade de 2,5 a 2,7 g cm⁻³ (BORBA, 2014).

Figura 8 – Estrutura da argila vermiculita.



Fonte: Adaptada de COELHO, (2007).

A principal propriedade da vermiculita é a de esfoliar, ou expandir, quando submetida a altas temperaturas, produzindo um material de baixa densidade, essa capacidade de expansão é consequência das unidades de silicatos que constituem sua estrutura, com deficiência de cargas negativas devido a substituições na camada tetraédrica e seus cations neutralizantes são geralmente magnésio, estando rodeados de hidroxilas, e esta característica a difere de outras micas (WEGRZYN et al., 2019).

Por ser um material, fonte de sílica, que não agride o meio ambiente e pela sua abundância e baixo custo, as argilas têm sido objeto de estudo e pesquisas na síntese de peneiras moleculares (DU et al., 2011).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

5 MATERIAIS E MÉTODOS

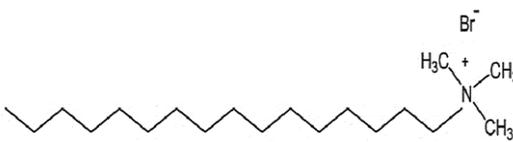
Os procedimentos experimentais para realização deste trabalho serão realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) em parceria com o Laboratório de Integração de Engenharia e Processos (LIEP), ambos pertencentes à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

5.1 MATERIAIS

Reagentes e soluções

- Água deionizada
- Fonte de alumínio: Aluminato de Sódio NaAlO_2 – Sigma-Aldrich
- Fonte de silício: Silicato de Sódio Na_2SiO_3 – (Dinâmica) e Argila Vermiculita in natura
- Fonte de Sódio: Hidróxido de Sódio NaOH – Cinética
- Surfactante: Brometo de Cetiltrimetilamônio $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ – Dinâmica
- Ácido Clorídrico (HCl) – Dinâmica
- Corante Amarelo BF-3R - TEXPAL

Tabela 2 – Propriedades Brometo de Cetiltrimetilamônio.

	Fórmula molecular	Estrutura química	Massa molecular $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Brometo de Cetiltrimetilamônio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$		364,4

Fonte: Adaptado Azevedo, Gramatges, (2016).

Tabela 3 – Características do Corante Amarelo Reativo BF – 3R.

Características	Propriedades
Nome	Amarelo Reativo BF – 3R
C.I.	Reactive Yellon 145
No. CAS	93050-80-7
Massa Molecular	1024,89 g.mol ⁻¹
Fórmula Molecular	C ₂₈ H ₂₀ C ₁ N ₉ Na ₄ O ₁₆ S ₅

Fonte: CAS 93050-80-7, (2015)

Utensílios e equipamentos

- Agitador magnético (IKA C-MAG HS 4)
- Centrífuga de velocidade fixa (Cole-Parmer)
- Balança analítica (Marte, AL500 C)
- Estufa (Quimis)
- Espectrofotômetro (Shimadzu, UV-1600 Pró-Análise)
- Mesa agitadora (CERTOMAT)

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Beneficiamento da argila vermiculita

A vermiculita utilizada é advinda das redondezas da Serra de Santa Luzia – Paraíba, a argila foi utilizada no seu estado in natura (Figura 9a) e para garantir que ela dispusesse de uma única granulometria, foi submetida a técnica do peneiramento, com uma peneira de 200 mesh (abertura 0,075 mm) uniformizando assim o tamanho da superfície de contato (Figura 9b).

Para utilização da argila vermiculita como fonte de sílica foram realizados tratamentos prévios e subsequentes visando a obtenção da argila numa forma mais reativa. O primeiro tratamento foi de trituração dos seus grãos e peneiramento como podemos observar na Figura 9, após esses processos físicos, foram realizados os tratamentos de caráter ácido e básico.

Figura 9 – Vermiculita in natura e triturada.

9 (a) – in natura



9 (b) - triturada



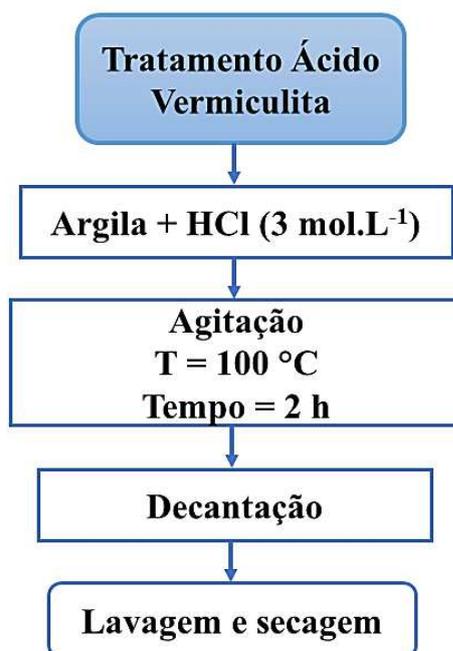
Fonte: Própria (2021).

5.2.1.1 Tratamento ácido da argila vermiculita (lixiviação)

Este procedimento se deu da seguinte maneira: preparou-se uma solução de ácido clorídrico 3 mol.L^{-1} e adicionou-se a argila vermiculita com razão de 1:10 de massa de argila para volume de solução, sob agitação magnética, a 100°C por 2 horas. Em seguida o material foi previamente separado por decantação e o sólido final foi lavado com 2 L de água deionizada e filtrado até pH 7, e depois foi seco em estufa a 100°C por 24 horas. As Figuras 10 e 11 mostram a argila vermiculita após tratamento ácido e o diagrama do tratamento ácido da argila, respectivamente.

Figura 10 – Argila vermiculita após tratamento ácido.

Fonte: Própria (2021).

Figura 11 – Diagrama do tratamento ácido da vermiculita.

Fonte: Própria, (2021).

5.2.1.2 Tratamento básico da argila vermiculita

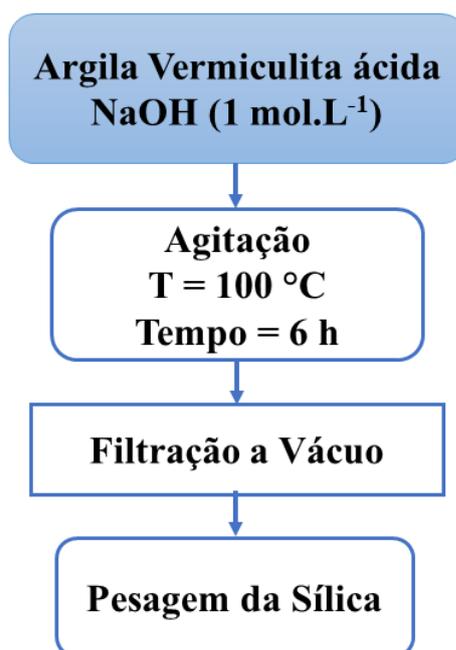
Após o tratamento ácido, o material resultante foi submetido a um tratamento básico. Este procedimento se deu da seguinte maneira: preparou-se uma solução de hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1} e adicionou-se a argila vermiculita com razão de 1:7 de massa de argila para volume de solução, o material foi mantido sob agitação a 100 °C durante 6 horas. Em seguida a solução foi filtrada e a parte líquida, o filtrado, foi destinado a testes de precipitação com HCl 37 %. Basicamente, adicionou-se HCl ao filtrado até que toda a sílica se precipitasse, ou até que a solução atingisse pH 7. A sílica precipitada foi então seca a 100 °C por 24 horas e posteriormente pesada e a partir de sua massa foi possível determinar a porcentagem de argila que seria possível dissolver em 6 horas de tratamento básico. A Figura 12 mostra o material filtrado após tratamento básico, que foi utilizado como fonte de sílica na síntese e a Figura 13 representa o diagrama do tratamento básico da vermiculita.

Figura 12 – Filtrado após tratamento básico da vermiculita.



Fonte: Própria, (2021).

Figura 13 – Diagrama do tratamento básico da vermiculita.



Fonte: Própria, (2021).

5.2.2 Síntese da Zeólita NaY via rota convencional

A síntese da zeólita Y foi realizada de acordo com a metodologia da International Zeolite Association (IZA). Inicialmente prepararam-se dois géis denominados de gel A e B. O fluxograma do procedimento de síntese da zeólita NaY é ilustrado na Figura 14.

Gel de Síntese (A)

Inicialmente dissolveu-se o hidróxido de sódio (NaOH - 4,07 g) em água deionizada (H₂O - 19,95 g) e acrescentou-se lentamente o aluminato de sódio (NaAlO₂ - 2,09 g) sob agitação constante até total dissolução. Em seguida adicionou-se 8,548 g de silicato de sódio (Na₂O₃Si) e 14,256 g de água deionizada e deixou-se sob agitação magnética por um período de 24 horas em temperatura ambiente, denominando-se de gel de síntese (A).

Gel de Síntese (B)

Após o período de 24 horas preparou-se um outro gel através dos seguintes passos: em um Becker o hidróxido de sódio (NaOH - 0,039 g) foi dissolvido em água deionizada (H₂O - 32,851g) e posteriormente foi adicionado 3,279 g de aluminato de sódio, agitou-se até total dissolução. Em seguida adicionou-se 22,24 g de água deionizada e 13,39 g de silicato de sódio, agitou-se em um becker até a dissolução total, denominando de gel de síntese (B).

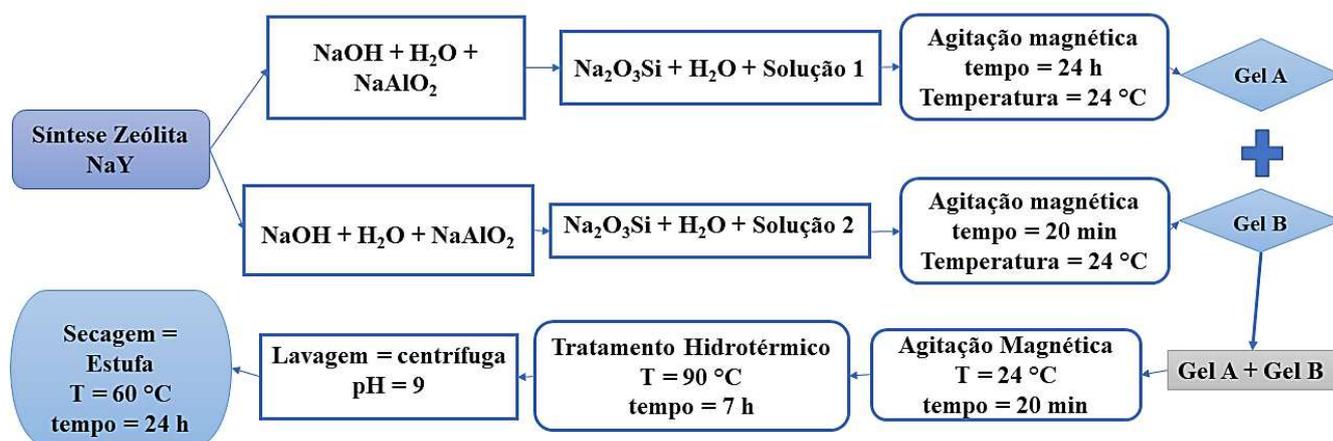
Após o processo de preparação dos géis de síntese misturou-se 4,158 g do gel de síntese (A) com o gel de síntese (B) e deixou-se sob agitação magnética por um período de 20 min. Em seguida colocou-se o gel resultante em uma autoclave e levou-se para a estufa por um período de 7 h a uma temperatura de 90 °C para realização do tratamento hidrotérmico. A composição molar da mistura reacional foi de $4,6 Na_2O : Al_2O_3 : 10SiO_2 : 180H_2O$.

5.2.2.1 Filtração, Lavagem e Secagem

Finalizado o tratamento hidrotérmico, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente. Posteriormente, o material obtido foi lavado com

aproximadamente 1 L de água destilada até atingir pH 9 e seco a uma temperatura de 60 °C por um período de 24 horas. Após esse processo a amostra obtida foi desagregada em um almofariz e passada em peneira ABNT n° 200 (abertura de 0,075 mm) para posterior caracterização. A Figura 14 representa o diagrama de obtenção da zeólita NaY.

Figura 14 – Diagrama de obtenção da zeólita NaY.



Fonte: Própria (2021).

Nomenclatura empregada

A amostra foi nomeada como zeólita NaY_C, levando-se em consideração o método convencional empregado.

5.2.3 Síntese da zeólita NaY via rota sustentável (NaY_V)

A síntese da zeólita Y com fonte sustentável de sílica foi realizada de acordo com a metodologia da International Zeolite Association (IZA). Conforme todo procedimento da síntese convencional e substituindo o silicato de sódio por sílica sustentável.

Gel de Síntese (A)

Inicialmente dissolveu-se o hidróxido de sódio (NaOH - 4,07 g) em água deionizada (H₂O - 19,95 g) e acrescentou-se lentamente o aluminato de sódio (NaAlO₂ - 2,09 g) sob agitação constante até total dissolução. Em seguida adicionou-se entre 10 e 20 g da fonte de sílica sustentável e 14,256 g de água deionizada e deixou-se sob agitação magnética por um período de 24 horas em temperatura ambiente, denominando de síntese (A).

Gel de Síntese (B)

Após o período de 24 horas preparou-se um outro gel através dos seguintes passos: em um Becker o hidróxido de sódio (NaOH - 0,039 g) foi dissolvido em água deionizada (H₂O - 32,851g) e posteriormente foi adicionado 3,279 g de aluminato de sódio, agitou-se até a total dissolução. Em seguida adicionou-se 22,24 g de água deionizada e a fonte de sílica sustentável entre 20 e 26 g na solução (2), agitou-se em um Becker até a total dissolução, denominando de gel de síntese (B).

Após o processo de preparação dos géis de síntese, misturou-se 4,158 g do gel de síntese (A) com o gel de síntese (B), para uma maior cristalinidade foi adicionado 1 % da zeólita convencional e deixou-se sob agitação por um período de 20 min. Em seguida colocou-se o gel obtido em uma autoclave e levou-se para a estufa por um período de 7 h a uma temperatura de 90 °C para realização do tratamento hidrotérmico. A composição molar da mistura reacional foi de 4,6 Na₂O: Al₂O₃: 20SiO₂: 180H₂O.

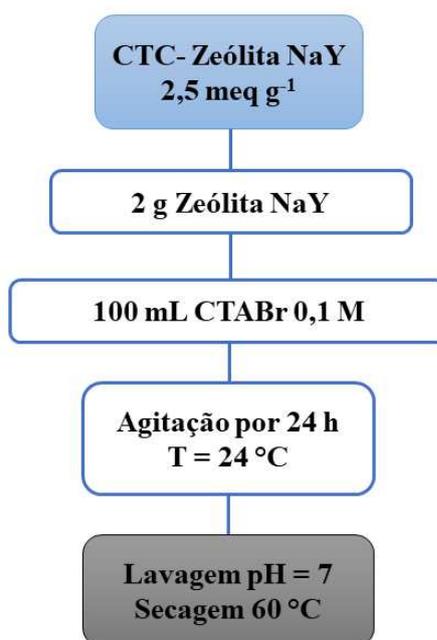
Nomenclatura empregada

A amostra foi nomeada como zeólita NaY_V, levando-se em consideração o método sustentável empregado.

5.2.4 Modificação da zeólita NaY com o surfactante CTABr

A capacidade de troca catiônica da zeólita Y é de 2,5 meq g⁻¹ (HASHEMI et al., 2019). Com base nisso foi utilizada a metodologia adaptada de Shinzato (2008), considerando uma percentagem de troca iônica de 100 %, foi realizada a mistura de 2 g de zeólita NaY com uma solução de 100 mL de CTABr 0,1 M com uso de agitador magnético em temperatura ambiente por 24 h. O procedimento está descrito na Figura 15.

Figura 15 – Diagrama da modificação da zeólita Y.



Fonte: Própria (2021).

Nomenclatura empregada

A amostra foi nomeada como zeólita NaY_C_CTABr, levando-se em consideração o método convencional empregado e a modificação da zeólita com CTABr.

Modificação da zeólita NaY_V com o surfactante CTABr

Foi utilizada a mesma metodologia que a rota convencional.

Nomenclatura empregada

A amostra foi nomeada como zeólita NaY_V_CTABr, levando-se em consideração o método sustentável empregado e a modificação da zeólita com CTABr.

5.2.5 Caracterização

5.2.5.1 Difração de Raio X (DRX)

Os materiais obtidos foram analisados por difração de raios X, utilizando difratômetro da SHIMADZU modelo XRD-6000 com fonte de radiação de CuKalfa, voltagem de 40 KV e corrente de 30 mA. Os dados são coletados na faixa de 2θ de 3-50 graus com velocidade de goniômetro de 2° min^{-1} com um passo de 0,02 graus e tempo por passo de 0,60 segundos. As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

5.2.5.1.1 Cristalinidade Relativa (%)

A cristalinidade relativa foi calculada a partir da equação 2 (FOLETTTO et al., 2000).

$$\text{Cristalinidade relativa (\%)} = \frac{\sum \text{área dos picos da (amostra)}}{\sum \text{área dos picos do (padrão)}} \times 100 \quad (2)$$

5.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise microestrutural realizada através de MEV foi utilizada para verificar a morfologia e o tamanho dos cristais. Analisada por um microscópio eletrônico de varredura – TESCAN, modelo VEJA 3 SBU acoplado com espectrômetro de energia dispersiva – EDS INCA 350 OXFORD Instruments, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Alimentos – LEA do departamento de engenharia de alimentos da UFCG. O procedimento da preparação da amostra consistiu na deposição de uma pequena quantidade de sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada ao porta-amostra e dispersa com cetona P.A. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro (metalização) para melhorar a condução da amostra.

5.2.5.3 Fluorescência de raios X

As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu. A amostra analisada foi homogênea, peneirada em peneira 200 mesh com abertura 0,075mm.

5.2.5.4 Adsorção Física de Nitrogênio

O método baseia-se no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa P/P_0 , formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise. O valor da área de superfície específica foi determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) que utiliza o princípio da adsorção de um gás na superfície do sólido. Serão obtidos os parâmetros de volume de poros e microporos, distribuição de tamanho de poros, tamanho máximo de poros e superfície específica, para valores progressivos de pressão relativa por adsorção de nitrogênio.

O aparelho para análise é o ASAP-2020 da Micromeritics. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

5.2.5.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As amostras foram previamente compactadas em pastilhas, utilizando KBr, secas a 105 °C por 3 h analisadas em comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} através de analisador Espectrômetro FTIR MAGNA 560 ESPS Nicolet.

5.2.5.6 Análise Termogravimétrica (TG)

A termogravimetria TG do material foi realizada em um equipamento TGA/SDTA 851, com razão de aquecimento de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente (25 °C) até 900 °C, utilizando atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 25 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, cadinhos de alumina de 150 mL e aproximadamente 9 a 10 mg de amostra.

5.2.5.7 Análises por espectrofotometria UV-VIS

A concentração final dos corantes reativos presentes nos efluentes foram medidas no espectrofotômetro UV – VIS 1600 da Pró-Análise, com o comprimento de onda 427 nm, para o amarelo BF – 3R. Usando uma concentração na absorbância de 0 até 3. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

5.2.6 Estabilidade das Zeólitas

5.2.6.1 Estabilidade Química

O procedimento para realização dos testes para determinação da estabilidade química das zeólitas NaY sintetizadas por rota convencional e sustentável, como também modificadas com o surfactante CTABr foi utilizado 0,20 g de cada amostra, separadamente, foram colocadas em solução do corante amarelo BF – 3R com concentração de 50 mgL^{-1} e volume de 15 mL em temperatura ambiente (aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$) no período de um, três, cinco e sete dias. Após esse período cada amostra foi seca em estufa em $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

Após o procedimento, as amostras foram caracterizadas pela técnica de DRX para determinar as possíveis alterações nas estruturas cristalina das zeólitas. A Figura 16, apresenta os testes de estabilidade química com o corante Amarelo Reativo BF – 3R nas zeólitas.

Figura 16 – Estabilidade química das zeólitas com corante amarelo BF-3R.



Fonte: Própria, (2021).

5.2.6.2 Estabilidade Térmica

A determinação da estabilidade térmica das zeólitas obtidas por rota convencional e sustentável, como também modificadas com o surfactante CTABr foi adaptada dos trabalhos de Araújo e Rodrigues (2012); Queiroz e Rodrigues (2011) e Nogueira et al., (2021). Foram utilizados 0,300 g de cada zeólita, separadamente, colocadas em cadinhos no forno mufla nas temperaturas de 200, 300, 400 e 500 °C com duração de 60 min, com rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Após tratamento térmico as amostras foram caracterizadas pela técnica de DRX para verificar as possíveis alterações nas estruturas cristalinas das zeólitas. A Figura 17 representa as amostras após o processo de aquecimento em forno mufla.

Figura 17 – Estabilidade térmica das zeólitas.



Fonte: Própria (2021).

5.2.7 Preparo das soluções sintéticas dos corantes

Os ensaios partiram de uma solução de 1000 mg.L⁻¹ dos corantes, a partir da qual serão realizadas diluições, cuja absorbâncias serão analisadas em um aparelho espectrofotométrico para obtenção da curva de calibração.

O corante utilizado foi o amarelo reativo BF – 3R, fornecido pela Texpal no qual pertence a linha de Corantes Reativos Bifuncionais Texpal, que é composta com um

sistema de cromóforos, ligados a dois sistemas reativos: um grupamento vinil sulfona e outro grupamento cloro triazina.

A porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de adsorção (q_e) serão calculados utilizando as Equações 3 e 4, respectivamente:

$$\% Rem = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (3)$$

$$q_e = \frac{V}{m} (C_i - C_f) \quad (4)$$

Em que: %Rem = Porcentagem de remoção e o q_e = Capacidade de adsorção (mg de corante/g de zeólita); C_i = Concentração real inicial (mg.L⁻¹); C_f = Concentração final (mg.L⁻¹); V = Volume de solução (L); m = Massa da zeólita (g).

5.2.7.1 Estudo da influência do pH

Nos ensaios foram utilizados frascos de erlenmeyer, previamente identificados com pH ajustado através das soluções de ácido clorídrico 3 mol.L⁻¹ e hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹ variando de 1 a 14, contendo 0,5 g de zeólita e 50 mL da solução de corante com concentração de 50 mg.L⁻¹. As condições experimentais são agitação, à temperatura de 25 °C, em uma mesa agitadora, a 200 rpm durante 3 horas, após isso as amostras foram filtradas objetivando a retirada da matéria sólida e o filtrado levado à análise espectrofotométrica visível para avaliar a quantidade de corante removido por grama de zeólita.

5.2.7.2 Cinética de adsorção

Os ensaios realizados utilizaram 50 mL da solução de corante com concentração de 50 mg.L⁻¹ e 0,5 g das zeólitas em mesa agitadora com 200 rpm. O pH da solução que foi realizada na cinética está de acordo com o estudo da influência do pH, descrito anteriormente, ou seja, aquele que apresentar melhor capacidade de adsorção. O intervalo do tempo foi entre 0 e 180 min, coletando amostras a cada 10 min. Os resultados foram obtidos em duplicata e a concentração dos corantes final foi determinada por espectroscopia UV-Vis.

As Equações 5 e 6 representam os modelos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem, respectivamente. Aplicados em cinética de adsorção com objetivo de examinar o mecanismo de adsorção. (HO e McKay, 1999).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

Em que: k_1 = Constante de pseudo-primeira ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

$$q_t = \frac{K \cdot q_{eq}^2 \cdot t}{(1 + t \cdot K_2 \cdot q_e)} \quad (6)$$

Em que: K_2 = Constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

5.2.7.3 Isotermas de adsorção

Na determinação da isoterma de adsorção várias soluções com diferentes concentrações de corantes entre 50 e 170 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para as zeólita não modificadas com CTABr e com concentrações entre 50 a 300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para as zeólita modificadas com CTABr foram preparadas. O pH da solução obedeceu ao pH determinado na realização da cinética. Para os ensaios, as soluções ficaram em contato com as zeólitas durante um período de 60 min. Os ensaios realizados utilizaram 50 mL da solução e 0,5 g das zeólitas em mesa agitadora com 200 rpm. Após o tempo estabelecido, as concentrações dos corantes finais foram determinadas por espectroscopia UV-Vis.

O modelo isotérmico é aquele representado por uma curva que estabelece uma relação entre a quantidade adsorvida no adsorvente e a concentração (se líquida) ou pressão (se gás) a temperatura constante (AWAD et al., 2019). O modelo de Langmuir Equação 7 é o mais examinado no ajuste dos dados experimentais de adsorção. Enquanto o modelo de Freundlich Equação 8 é o segundo modelo mais aplicado em processos de adsorção.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Em que: K_L = Constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); q_m = capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

Em que: n = parâmetro empírico para intensidade de adsorção; K_F = constante de Freundlich (mg.g^{-1}) (mg.L^{-1})^(-1/n).

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e = Concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}); n entre 1 e 10 indica adsorção favorável.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em várias partes:

Na 1º Parte, são apresentados resultados de caracterização da matéria-prima vermiculita e das zeólitas obtidas por duas rotas distintas, convencional e verde. Além disso, os resultados da modificação da zeólita com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr).

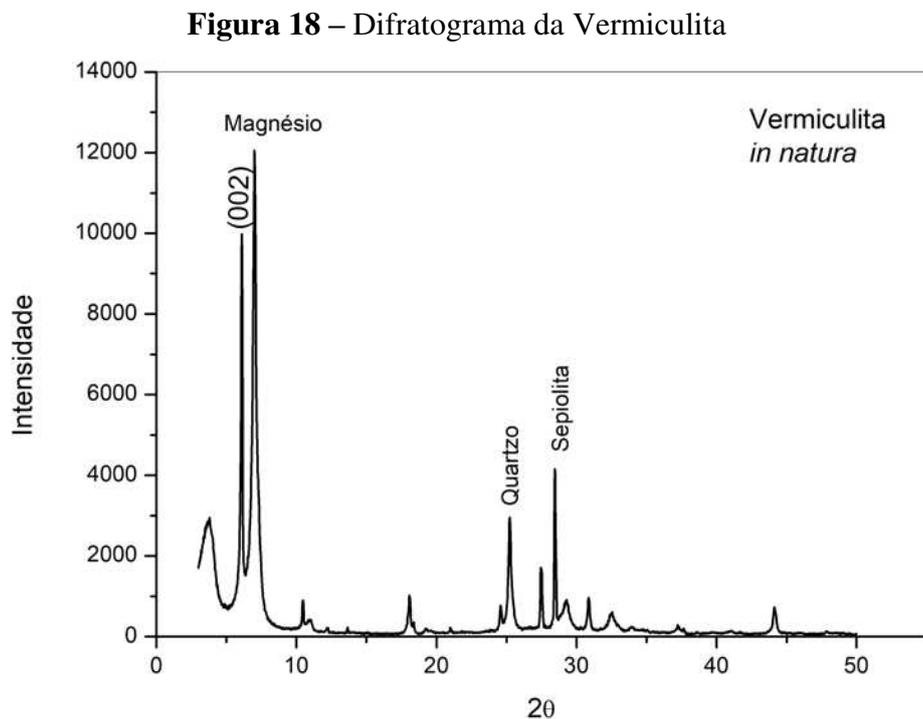
Na 2º Parte, são apresentados os resultados de estabilidade térmica e química.

Na 3º Parte são mostrados os resultados da influência do pH, estudo da cinética e isotermas e os ajustes de modelos.

6.1 Caracterização da argila vermiculita

6.1.1 Difração de Raio-X

O difratograma da vermiculita está representado na Figura 18.



Fonte: Própria (2021).

O difratograma de raios-X da vermiculita *in natura*, apresenta um pico característico deste argilomineral do tipo 2:1, apresentando uma estrutura cristalina com várias reflexões no difratograma, característica da vermiculita apresentou ampla reflexão

de pico em $2\theta = 6,15^\circ$ atribuído ao plano (002) com espaçamento basal $d_{002} = 14,39 \text{ \AA}$, indicando uma camada de duas águas estado de hidratação de acordo com a Lei de Bragg, já a reflexão em aproximadamente $7,02^\circ$ é referente a cátions de magnésio interlamelares desidratados. As reflexões próximas a $25,20^\circ$ e $28,39^\circ$ de menor intensidades podem estar relacionadas a pequenas quantidades de impurezas de quartzo e de sepiolita presente na vermiculita (CHIMIELARZ, 2010; LOPES, 2010; VALÁSKOVÁ, MARTYNKOVÁ, RAAEN, 2012; SCHULZE, 2002).

6.1.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os resultados de fluorescência (FRX) para as amostras natural e após tratamentos ácido e básico são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química in natura e após tratamento.

Compostos	Quantidade (%)	
	<i>In natura</i>	Após tratamento
SiO₂	42,80	45,30
Na₂O	1,00	47,30
MgO	28,20	---
Al₂O₃	13,41	---
Fe₂O₃	9,04	0,11
K₂O	3,38	0,77
P₂O₅	0,08	2,50
MnO	0,12	---
TiO₂	0,89	0,55
CaO	0,90	0,75
SO₃	---	2,06
Cl	---	0,65

Fonte: Própria (2021).

Na Tabela 4 pode observar-se a composição da vermiculita proveniente da Reserva de Santa Luzia (PB), que além dos óxidos de silício e de alumínio, possui outros

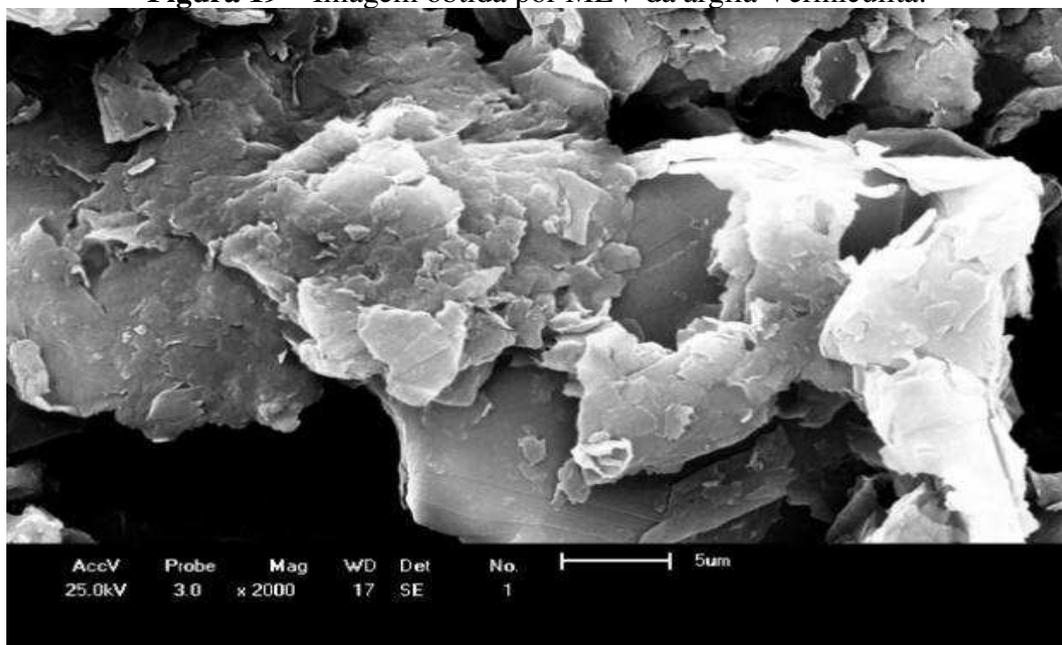
óxidos como, ferro, potássio, manganês, titânio e cálcio que são comuns da composição da vermiculita, o teor significativo de magnésio (28,20 %), confirma que esta argila é do tipo magnésiana. Os outros valores encontrados de sódio e fósforo dessa argila são próximos aos caracterizados por Marcos et al., (2009). As vermiculitas geralmente mostram uma grande variação na composição química, mesmo dentro do mesmo depósito ou ocorrência. Esta variação é devida principalmente as diferenças em sua mineralização, alteração de biotita, mica e grau de intemperismo (QUEIROGA et al., 2016).

De acordo com o resultado após tratamento químico da vermiculita explanado na Tabela 4, pode-se identificar um aumento do teor de silício de 42 % para 45 % e um aumento muito significativo de óxido de sódio de 1,0 % para 47 %, proveniente do hidróxido de sódio resultante do tratamento básico, como também uma redução nos teores de outros óxidos que não são significativos para o processo de obtenção de sílica, tais como: potássio, ferro, magnésio e outras impurezas, que poderiam interferir negativamente na formação da zeólita gerando competição com alumínio/silício. Logo, é possível constatar que os tratamentos ácido e básico foram eficientes.

6.1.3 Microscopia de Varredura (MEV) da Vermiculita.

A Figura 19 representa a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da *in natura* com ampliação em 2 KX mostrando as lamelas da argila.

Figura 19 – Imagem obtida por MEV da argila Vermiculita.

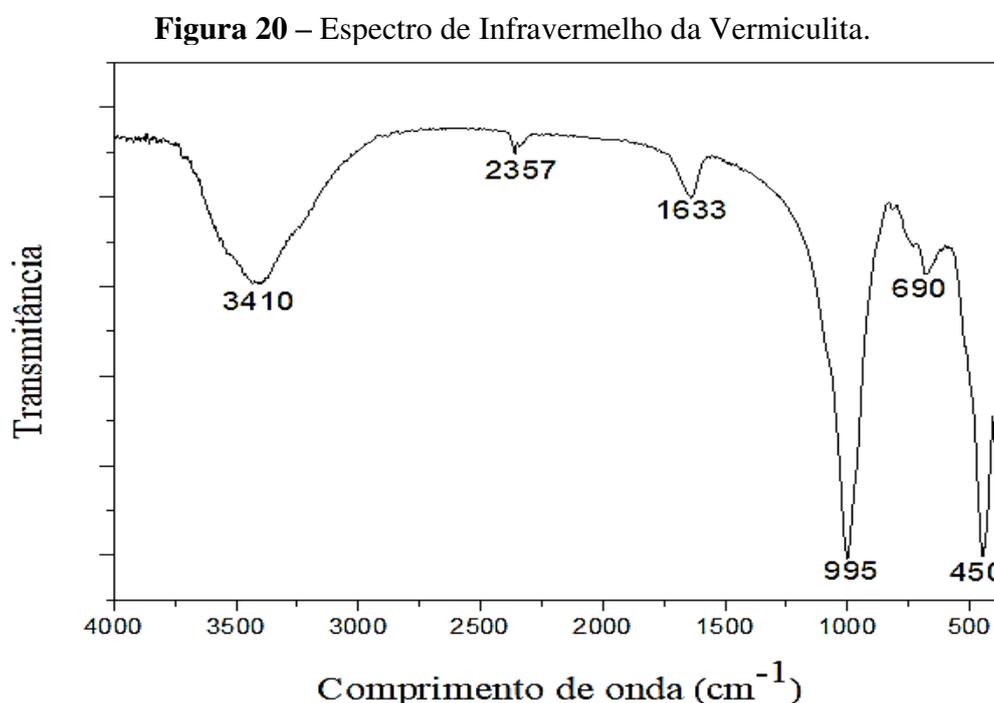


Fonte: Própria (2021).

Pode-se perceber claramente na Figura 19 a forma lamelar típica e a estrutura sanfonada vermiforme, ou seja, uma estrutura em camadas bem definidas contendo folhas poligonais com bordas em flocos com grande camada de cristais, também foi observada uma morfologia com compactas estruturas dispostas em blocos de forma irregular com tamanho médio de 7 μm (YU et al., 2012; ZHANG et al., 2019), esta morfologia possibilita que moléculas de variados tamanhos difundem para o interior da vermiculita e adsorvem em sua estrutura (MOUZDAHIR et al., 2009).

6.1.4 Análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) da Vermiculita.

A Figura 20 mostra as bandas dos espectros de infravermelho da vermiculita que variam de 450 a 3410 cm^{-1} .



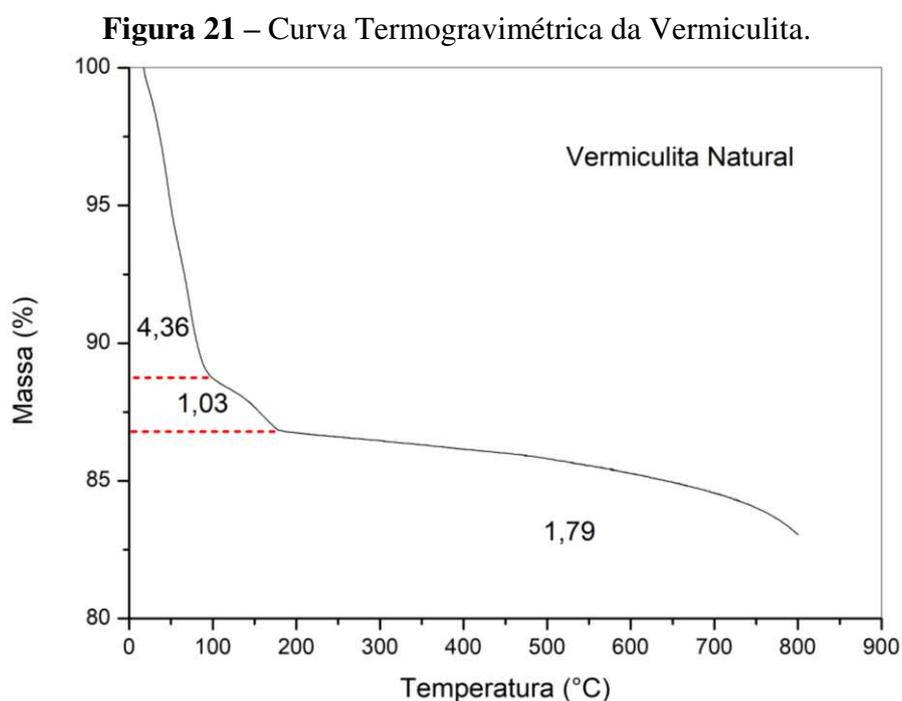
Fonte: Própria (2021).

Os espectros na região do infravermelho da vermiculita ilustrado na Figura 20 apresenta bandas de absorção largas e intensas em 3750 - 2900 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento da ligação de hidroxilas (O-H) e da água adsorvida na região interlamelar (FARMER, RUSSELL, 1964; FARMER, 1974). A banda de absorção entre 1630 -1640 cm^{-1} refere à deformação vibracional de ligações OH da água (RITZ, ZDRÁLKOVÁ, VALASKOVÁ, 2014). As bandas mais importantes encontradas para

vermiculita natural dentro da faixa de $1300 - 500 \text{ cm}^{-1}$ são relacionadas ao alongamento das vibrações de Si-O-Si e Si-O. A banda de maior intensidade, que se encontra entre 995 e 1070 cm^{-1} representam ao alongamento de vibrações dos grupos Si-O e Al-O nas camadas da argila e, as bandas mais fracas em torno de $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações de deformação da ligação M-OH ou M-O, onde M pode ser Al, Mg ou Fe (RUSSEL, 1994; MEDRI et al., 2015).

6.1.5 Análise Termogravimétrica (TG).

A Figura 21 mostra o resultado da termogravimetria (TG), onde podemos observar três eventos de perda de massa da vermiculita.



Fonte: Própria (2021).

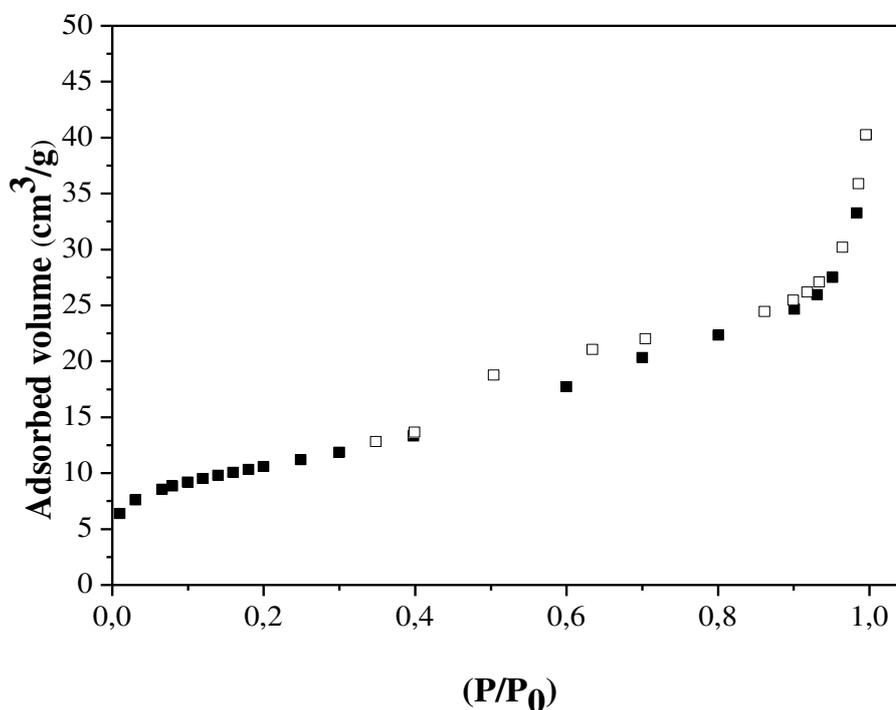
A curva termogravimétrica da vermiculita natural apresentou perfil semelhante à curva obtida por Maqueda et al., (2003), com uma perda de massa mais pronunciada na faixa entre 100 e 250 °C e uma pequena perda até aproximadamente 800 °C , descrito como característico da formação de novas fases no material. A primeira perda de massa correspondendo a $4,36 \%$ ocorre entre 25 e 90 °C ocasionada pela água absorvida na superfície da vermiculita e no espaço entre as camadas, o segundo evento de perda de massa de $1,03 \%$ registrada entre 90 e 155 °C atribuída à desidratação da água em torno dos cátions trocáveis na região interlamelar da argila (POYATO et al., 2002). Já o último

evento de perda de massa de 1,79 % que ocorre entre 170 e 800 °C está relacionado a remoção de produtos químicos estruturais na água através de uma desidroxilação da vermiculita, ou seja, a perda de grupos OH que estão covalentemente incorporados na rede cristalina da vermiculita. Em temperaturas superiores a 800 °C ocorre colapso da folha octaédrica e da cristalinidade da vermiculita (MARCOS, ARANGO, RODRIGUEZ, 2009; ALI, 2014).

6.1.6 Adsorção Física de Nitrogênio.

A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio de N₂ a 77 K da vermiculita está representada na Figura 22 e suas propriedades texturais são apresentadas na Tabela 5.

Figura 22 – Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da Vermiculita.



Fonte: Própria (2021).

De acordo com a Figura 22 a isoterma da vermiculita é semelhante ao tipo II (GREGG e SING, 1982). A região de baixa pressão ($P/P_0 < 0,40$) representa o preenchimento de microporos em monocamadas nas faces externas das partículas, que foi seguido por adsorção em multicamadas. Na região de pressão relativamente alta ($P/P_0 > 0,40$) a forma do ciclo de histerese correspondente ao preenchimento dos mesoporos é típico do tipo H3 originado da condensação capilar de líquido de nitrogênio

N₂ em mesoporos, que foi observado para agregados de partículas que dão origem a poros com forma de fenda. A área superficial específica foi de 38 m²/g determinada pelo método de BET usando dados de adsorção de nitrogênio no intervalo de pressão relativa entre 0,05 e 0,35 (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938; GREGG, SING, 1982; BRUNAUER et al., 1940) e as áreas de micro e mesoporos da vermiculita são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros Texturais da Vermiculita.

S_{BET} (m ² /g)	D_p (nm)	S_{MI} (m ² /g)	S_E (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)
38	5,625	7,01	30,79	0,003

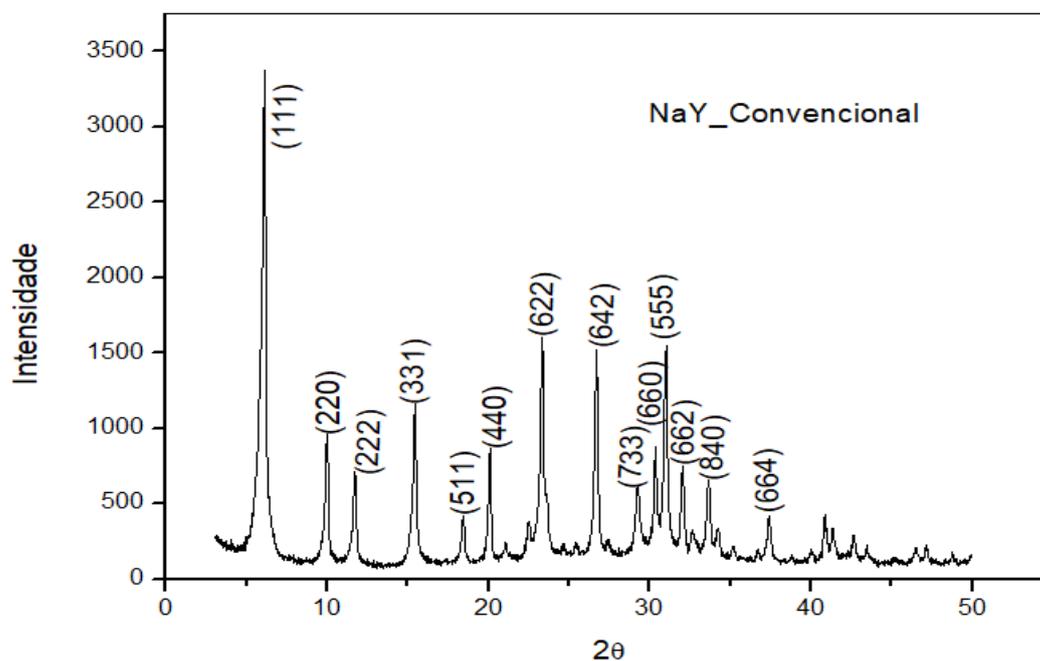
Fonte: Própria (2021).

6.2 Caracterização da zeólita NaY, influência da fonte de sílica

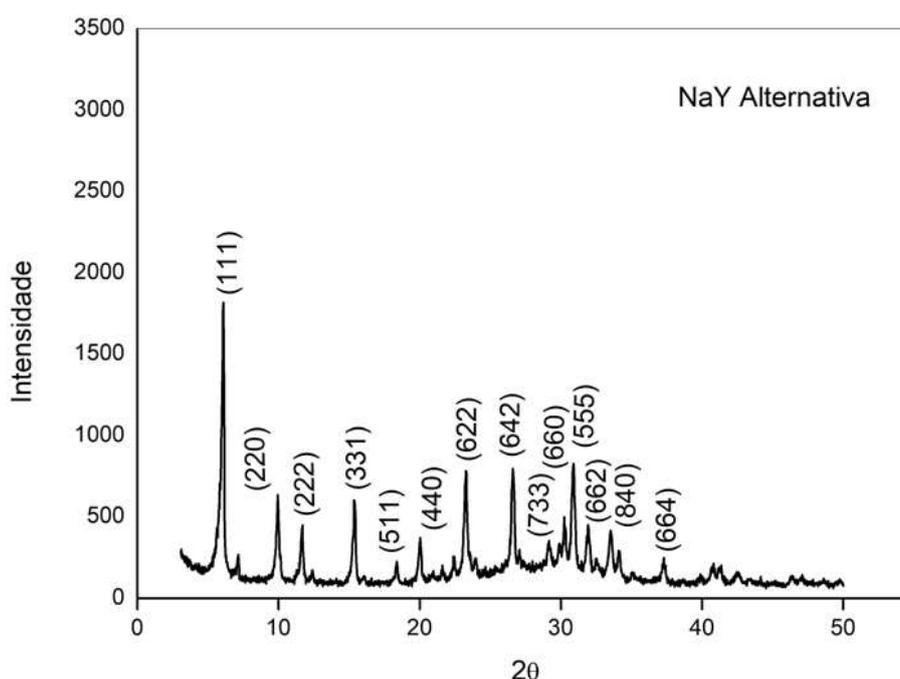
6.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas das zeólitas NaY por rota convencional e sustentável estão apresentadas nas Figuras 23 e 24.

Figura 23 – Difratograma da Zeólita NaY_C.



Fonte: Própria (2021).

Figura 24 – Difratoograma da zeólita NaY_V.

Fonte: Própria (2021).

A zeólita NaY sintetizada a partir de silicato de sódio representada na Figura 23 apresentou picos bem definidos e estreitos indicando que as zeólitas obtidas caracterizam-se por alta cristalinidade e pureza características da estrutura desse aluminossilicato na faixa de $2\theta = 5$ a 50° , de acordo com a ficha padrão JCPDS 43-0168. Este resultado está de acordo com a literatura (DABBAWALA et al., 2018).

A Figura 24 representa o difratograma de raios X da zeólita NaY sintetizada a partir da rota sustentável utilizando a vermiculita após tratamento ácido e básico, verificando-se a formação da fase majoritária NaY com picos característicos de material cristalino conforme ficha padrão JCPDS 43-0168. Observa-se que a zeólita NaY sintetizada via rota sustentável apresentou picos característicos da estrutura zeolítica NaY, no intervalo de $2\theta = 5$ a 50° , confirmando assim a formação da zeólita NaY, mas também apresentou uma presença elevada de sódio, proveniente do tratamento básico e do aluminato de sódio, como também uma região com características amorfas no intervalo que corresponde de 25° até 35° e redução da intensidade dos picos, no qual reduziu sua cristalinidade para 72,25 % em relação à convencional. A presença dos picos está em concordância com a literatura (AZAT et al., 2019; DABBAWALA et al., 2018).

Na Tabela 6 estão apresentados os parâmetros cristalográficos das zeólitas NaY obtidas por rotas convencional e sustentável.

Tabela 6 – Parâmetros Cristalográficos das zeólitas NaY.

NaY-Convencional	Índice (hkl)	2 θ (grau)	d _(hkl)	a ₀	D _(hkl)
	111	6,14	14,39	16,62	27,45
	220	10,20	8,84	10,20	36,28
	222	11,70	7,56	8,73	34,75
	331	15,65	5,68	6,55	36,48
	511	18,51	4,79	5,53	36,62
	440	20,21	4,39	5,07	44,87
	622	23,31	3,82	4,41	32,47
	642	26,78	3,33	3,84	40,86
	733	29,32	3,05	3,52	30,44
	660	30,41	2,94	3,39	39,23
	555	31,15	2,87	3,32	33,01
	662	32,11	2,79	3,22	29,55
	840	33,65	2,66	3,08	33,22
664	37,00	2,43	2,81	27,95	
NaY-sustentável	Índice (hkl)	2 θ (grau)	d _(hkl)	a ₀	D _(hkl)
	111	6,14	14,39	16,62	34,62
	220	10,01	8,92	10,30	31,92
	222	11,69	7,57	8,74	34,75
	331	15,37	5,76	6,66	30,86
	511	18,34	4,84	5,59	50,33
	440	20,04	4,43	5,12	31,05
	622	23,31	3,82	4,41	30,07
	642	26,60	3,35	3,87	29,18
	733	29,17	3,06	3,53	24,84
	660	30,26	2,95	3,41	37,44
	555	31,00	2,88	3,33	30,56
	662	31,94	2,80	3,24	28,52
	840	33,55	2,67	3,08	26,79
664	37,02	2,43	2,81	31,05	

Fonte: Própria (2021).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6 é possível verificar que as zeólitas NaY sintetizadas por rotas convencional e sustentável apresentaram valores similares das posições angulares (2 θ), distância interplanares d_(hkl), parâmetro de rede (a₀) e diâmetro de partícula (D_(hkl)) pela equação de Scherrer, mostraram excelente concordância, confirmando a formação da estrutura zeolítica NaY. Os valores dos diâmetros médios de partículas foram 33,99; 30,95; nm para NaY_C, NaY_V, respectivamente.

6.2.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os resultados de fluorescência (FRX) para as amostras das zeólitas obtidas por rota convencional e sustentável são representados na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição química da zeólita NaY_C e NaY_V.

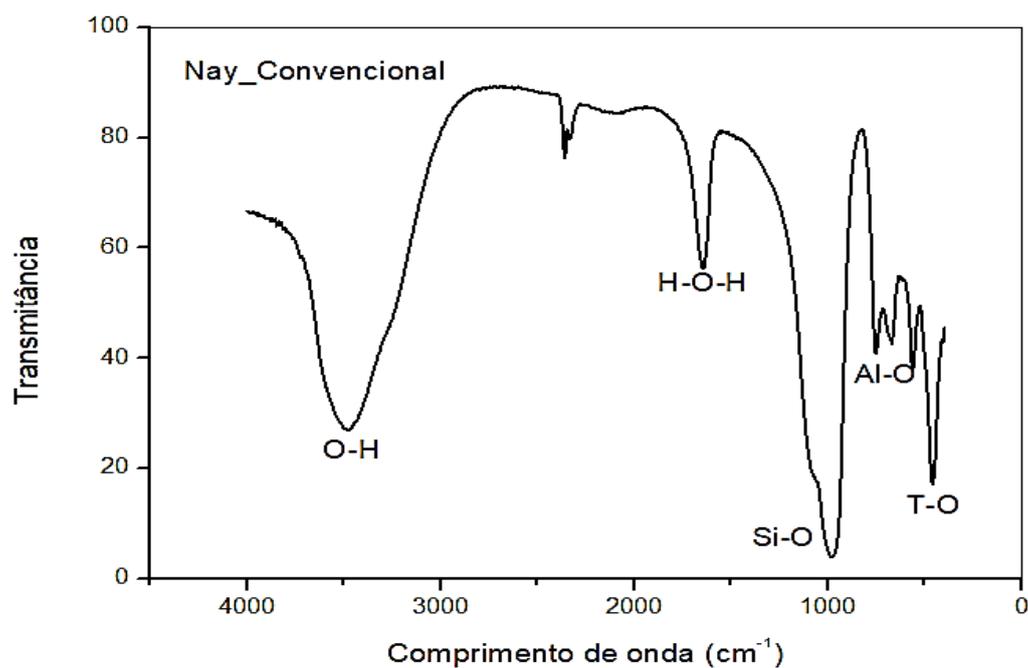
Compostos	Quantidade (%)	
	NaY_C	NaY_V
SiO₂	58,53	50,126
Al₂O₃	34,85	33,508
SO₃	0,230	-----
TiO₂	-----	0,078
Fe₂O₃	-----	0,093
MgO	-----	0,371
Na₂O	6,400	15,813

Fonte: Própria (2021).

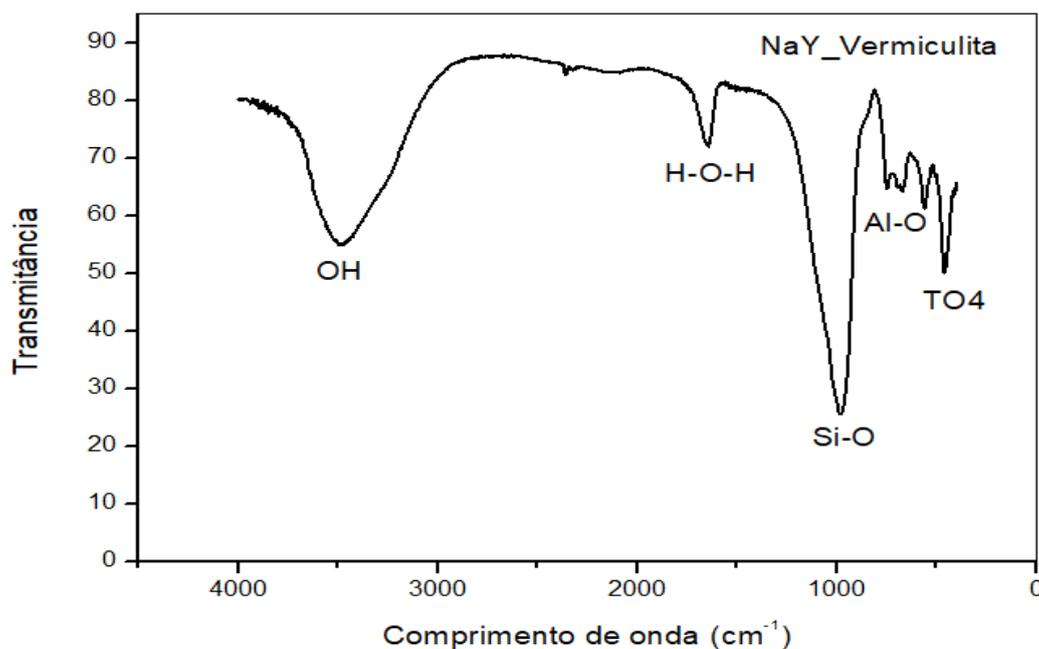
De acordo com a Tabela 7, a composição química encontrada para a zeólita NaY obtida por ambas as rotas de fonte de sílica foram principalmente sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de sódio (Na₂O). Para o material NaY_V o óxido de sódio foi maior comparado com NaY_C devido ao tratamento básico da fonte de sílica (vermiculita), também foram encontrados óxidos de ferro, magnésio e titânio em quantidades inferiores a 1 % proveniente das impurezas nas matérias-primas que tendem a permanecer insolúveis durante a fase de cristalização, levando à precipitação de espécies indesejáveis, em que pode interferir no processo de formação das zeólitas (BORTOLATTO et al., 2017). Esses valores de óxidos são semelhantes ao encontrados por Pace, Monter, Rodrigues, 2000; Meier, Olson, 1992.

6.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As Figuras 25 e 26, apresentam os espectros de infravermelho obtidos para a zeólita por rotas convencional e sustentável.

Figura 25 – Espectro da zeólita NaY_C.

Fonte: Própria (2021).

Figura 26 – Espectro da zeólita NaY_V.

Fonte: Própria (2021).

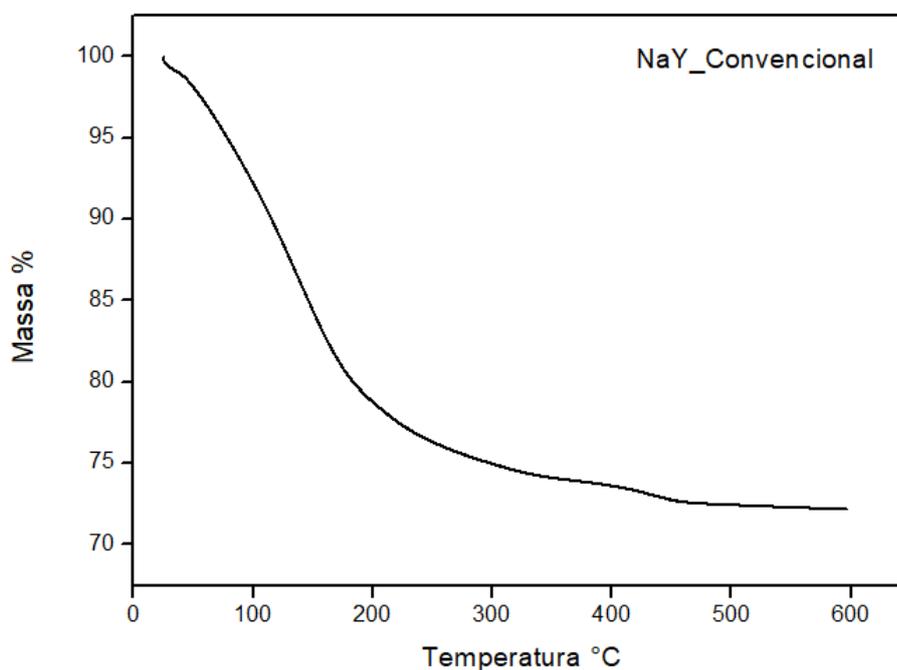
As zeólitas NaY obtidas por ambas as rotas apresentaram as bandas características da estrutura desse aluminossilicato que se encontra na região de $1100 - 450 \text{ cm}^{-1}$ correspondente aos grupos de Si-O e Al-O. As unidades TO_4 primárias são combinadas

de diversas formas para formar diferentes tipos de poliedros e conseqüentemente diferentes estruturas. A banda na região de $1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída as vibrações internas de estiramento assimétrico das ligações T(Si-Al)-O e a banda na região entre 500 e 700 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento simétrico dos tetraedros externos da zeólita Y T-O (TAUFIQURRAHMI, MOHAMED, BHATIA, 2011; OLIVEIRA et al., 2014; HUO,2013). A banda em 1600 cm^{-1} é referente à deformação angular do grupo hidroxila, as bandas da região $2400 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ surgem do alongamento simétrico e assimétrico de C-H em 3400 cm^{-1} correspondem aos grupos hidroxilas OH provenientes das moléculas de água presentes nas cavidades das mesmas (KULPRATHIPANJA, 2010).

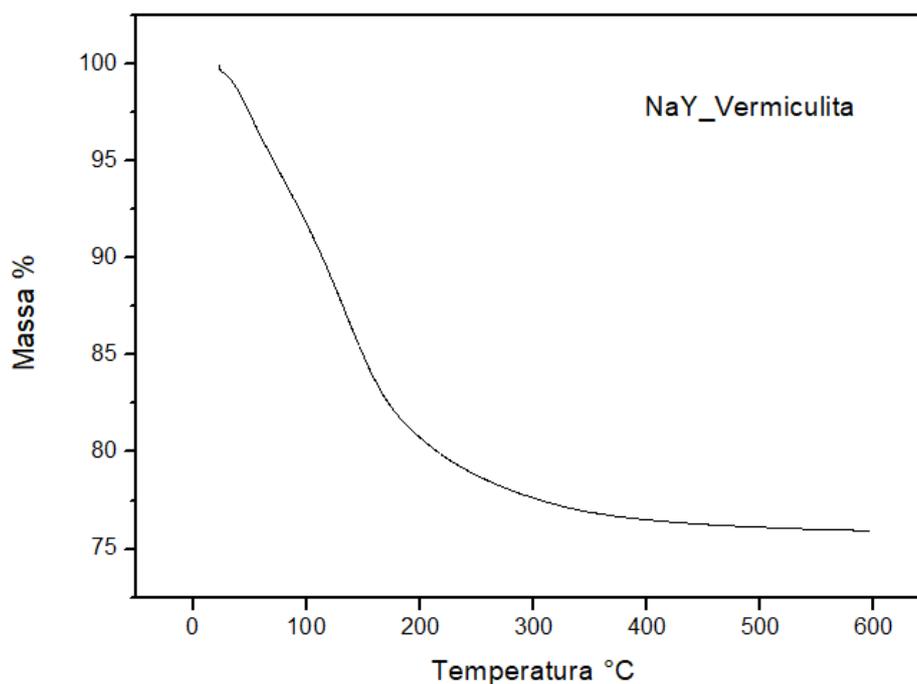
6.2.4 Análise Termogravimétrica (TG)

As Figuras 27 e 28 mostram os resultados das curvas termogravimétrica (TG).

Figura 27 – Curva Termogravimétrica da zeólita NaY_C.



Fonte: Própria (2021).

Figura 28 – Curva Termogravimétrica da zeólita NaY_V.

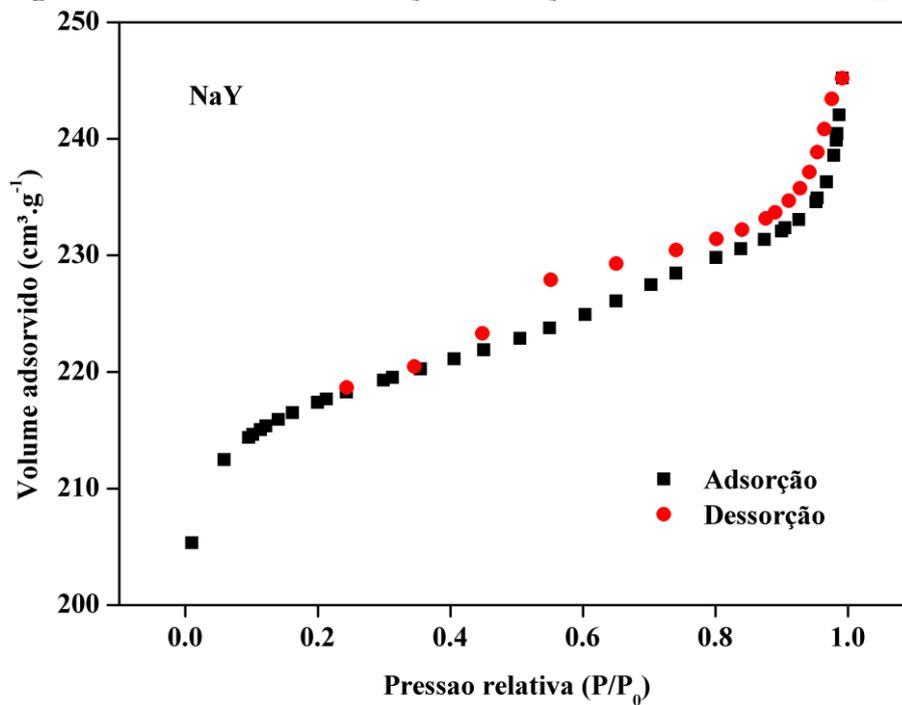
Fonte: Própria (2021).

Das curvas obtidas constata-se a presença de um único evento de perda de massa gradativo para as amostras. Pode-se verificar que a perda de massa mais acentuada é observada aproximadamente entre 25 e 250 °C, marcadas por perdas de massa de 21,53 % e 20,22 % para a zeólita Y convencional e zeólita obtida por rota sustentável, que corresponde a eliminação de água fisissorvida dos poros e a desidratação dos cátions sódio. O restante da água presente nas cavidades das zeólitas vai aos poucos sendo eliminada com o aumento da temperatura, ocorrendo a desidratação gradual.

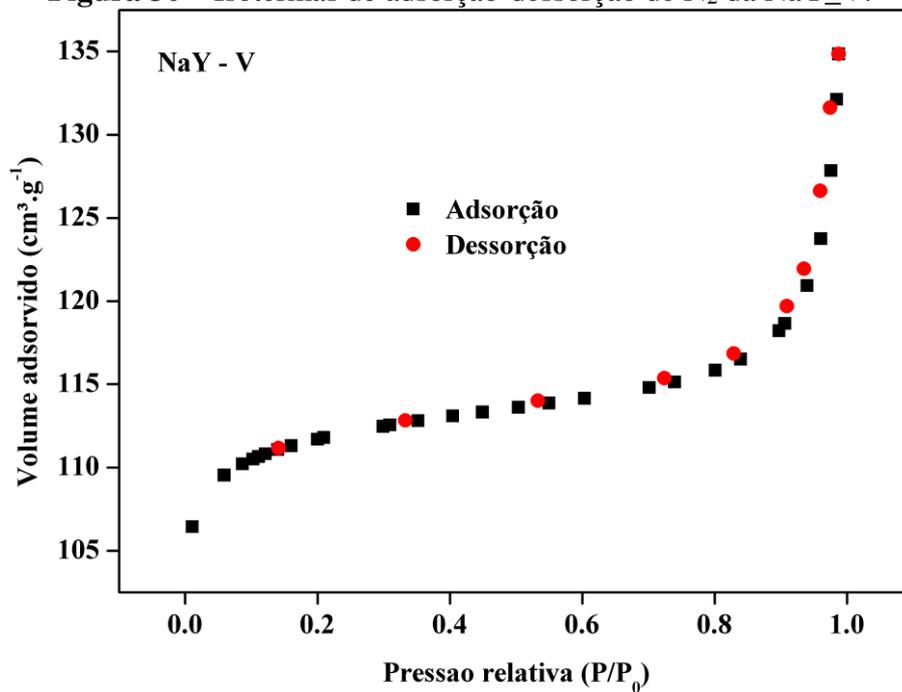
Os valores das perdas totais de massa foram, 25,09 % e 23,64 % para a zeólita NaY convencional zeólita Y obtida por rota sustentável respectivamente, a partir de 400 °C não é observado perda de massa significativa. Esses resultados são similares ao encontrados na literatura (RAHARJO et al., 2019; LIU et al., 2003).

6.2.5 Adsorção Física de Nitrogênio.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio de N₂ a 77 K das zeólitas NaY_C e NaY_V estão representadas nas Figuras 29 e 30 e suas propriedades texturais são apresentadas na Tabela 8.

Figura 29 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da zeólita NaY_C.

Fonte: Própria (2021).

Figura 30 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da NaY_V.

Fonte: Própria (2021).

Tabela 8 – Parâmetros Texturais das zeólitas NaY_V e NaY_V.

	A_{BET} (m^2/g)	A_{Lang} (m^2/g)	A_{Ext} (m^2/g)	D_{pBJH} (nm)	V_p (cm^3/g)	V_{pMicro} (cm^3/g)
NaY C	728	955,68	64,45	7,53	0,372	0,308
NaY V	374	490,40	28,98	9,09	0,204	0,160

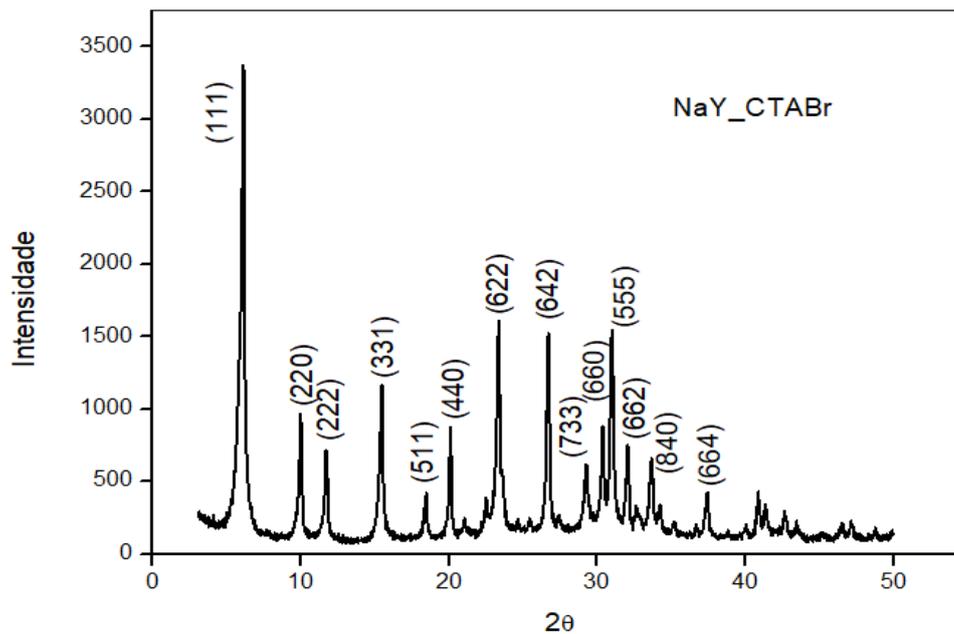
Fonte: Própria (2021).

De acordo com as Figuras 29 e 30, as duas zeólitas (NaY_C e NaY_V) possuem isotermas do tipo IV, que está associada à condensação capilar ocorrendo em mesoporos, e a captação limitante em uma faixa de alta P/P_0 . A parte inicial da isoterma desse tipo é atribuída à adsorção monocamada-multicamada, em que segue o mesmo caminho que a parte correspondente de uma isoterma do tipo II, obtida com a adsorção na mesma área de superfície do adsorvente numa forma não porosa (IUPAC, 1985; IUPAC GOLD BOOK, 2018). As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais (Figuras X e XY) mostraram que devido à diminuição da área específica da zeólita NaY_V em relação a zeólita NaY, os volumes adsorvidos por massa de amostra também reduziram proveniente da alteração da fonte de sílica (HUDCOVÁ et al., 2021). É possível observar (Tabela 8) que as propriedades texturais da zeólita NaY reduziu após a alteração da fonte sílica, a redução da área superficial indica que houve uma redução da cristalinidade do material, esses valores estão próximos dos obtidos por Bortolatto et al., 2017.

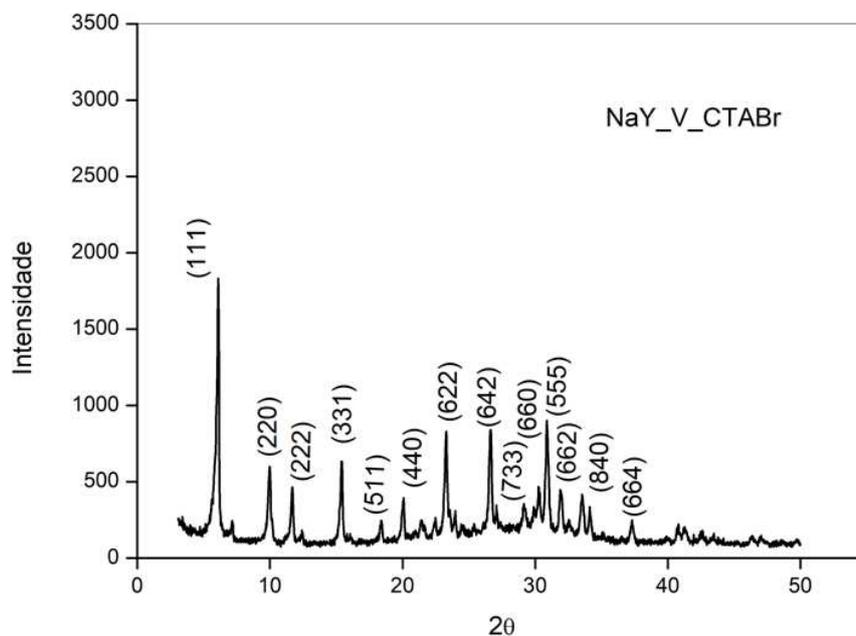
6.3 Modificação das zeólitas NaY_C e NaY_V com o surfactante CTABr

6.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas das zeólitas modificadas com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio por troca catiônica obtidas por rota convencional e sustentável estão representadas nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 – Difratoograma da zeólita NaY_C_CTABr.

Fonte: Própria (2021).

Figura 32 – Difratoograma da zeólita NaY_V_CTABr.

Fonte: Própria (2021).

De acordo com as Figuras 31 e 32 os padrões de DRX das zeólitas NaY modificadas com o surfactante CTABr não sofreram alterações, ou seja, o processo de inserção do CTABr não alterou a estrutura da zeólita NaY mantendo sua cristalinidade em torno de 98 % e 70 %, respectivamente, devido a não alteração da razão de Si/Al (LUTZ, 2014; MIRZAEI et al., 2016; HASHEMI, ESLAMI, KARIMZADEH, 2019). A

intensidade do pico de maior reflexão no plano (111) manteve-se, sugerindo que o surfactante foi adsorvido na região interna da zeólita NaY (PUKCOTHANUNG, SIRITANON, RANGSRIWATANANON, 2018). Estes resultados estão em concordância com os resultados apresentados com a zeólita mordenita e a zeólita ZSM-5 pelos autores (SILVA et al., 2019; SILVA et al., 2019).

Na Tabela 9 estão apresentados os parâmetros cristalográficos das zeólitas NaY modificadas pelo surfactante CTABr.

Tabela 9 – Parâmetros Cristalográficos das zeólitas NaY.

NaY – Rota convencional-Modificada com CTABr	Índice (hkl)	2 θ (grau)	d _(hkl)	a ₀	D _(hkl)
	111	6,14	14,39	16,62	24,88
220	10,01	8,84	10,20	31,92	
222	11,79	7,51	8,67	34,75	
331	15,57	5,69	6,57	28,66	
511	18,56	4,78	5,52	33,57	
440	20,14	4,41	5,09	35,11	
622	23,40	3,80	4,39	32,48	
642	26,69	3,34	3,86	31,43	
733	29,37	3,04	3,51	26,51	
660	30,37	2,94	3,40	43,36	
555	31,07	2,88	3,32	30,56	
662	32,05	2,79	3,22	29,54	
840	33,75	2,66	3,07	33,23	
664	37,2	2,41	2,79	33,56	
NaY-Rota sustentável Modificada com CTABr	Índice (hkl)	2 θ (grau)	d _(hkl)	a ₀	D _(hkl)
	111	6,14	14,35	16,62	30,62
220	10,01	8,84	10,20	30,70	
222	11,69	7,57	8,74	39,96	
331	15,37	5,76	6,66	40,11	
511	18,34	4,84	5,59	42,39	
440	20,04	4,43	5,12	32,29	
622	23,40	3,80	4,39	31,23	
642	26,60	3,35	3,87	34,04	
733	29,08	3,07	3,55	32,85	
660	30,27	2,95	3,41	45,76	
555	31,00	2,88	3,33	33,00	
662	31,95	2,80	3,23	33,08	
840	33,55	2,67	3,08	36,10	
664	37,30	2,41	2,78	38,14	

Fonte: Própria (2021).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 9 é possível verificar que as zeólitas Y após modificação com CTABr apresentaram valores similares das posições angulares (2θ), distância interplanares $d_{(hkl)}$, parâmetro de rede (a_0) e diâmetro de partícula ($D_{(hkl)}$) pela equação de Scherrer, confirmando a formação da estrutura zeolítica Y. Os valores dos diâmetros médios de partículas para NaY_C_CTABr é de 32,20 nm e da NaY_V_CTABr foi de 33,56 nm. Deve-se mencionar que a modificação com o surfactante não comprometeu a estrutura e a intensidade dos picos da zeólita Y, pois os valores dos diâmetros médios de partículas mantiveram-se próximos aos da estrutura sem modificação.

6.3.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os resultados de fluorescência (FRX) para as amostras das zeólitas obtidas por rota convencional e sustentável modificadas com o surfactante brometo cetiltrimetilamônio (CTABr) são representados na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição química das zeólitas modificadas com CTABr.

Compostos	Quantidade (%)	
	NaY_C_CTABr	NaY_V_CTABr
SiO ₂	55,403	55,040
Br	0,757	0,682
Al ₂ O ₃	26,451	26,558
Fe ₂ O ₃	0,046	0,047
Na ₂ O	17,343	17,587

Fonte: Própria (2021).

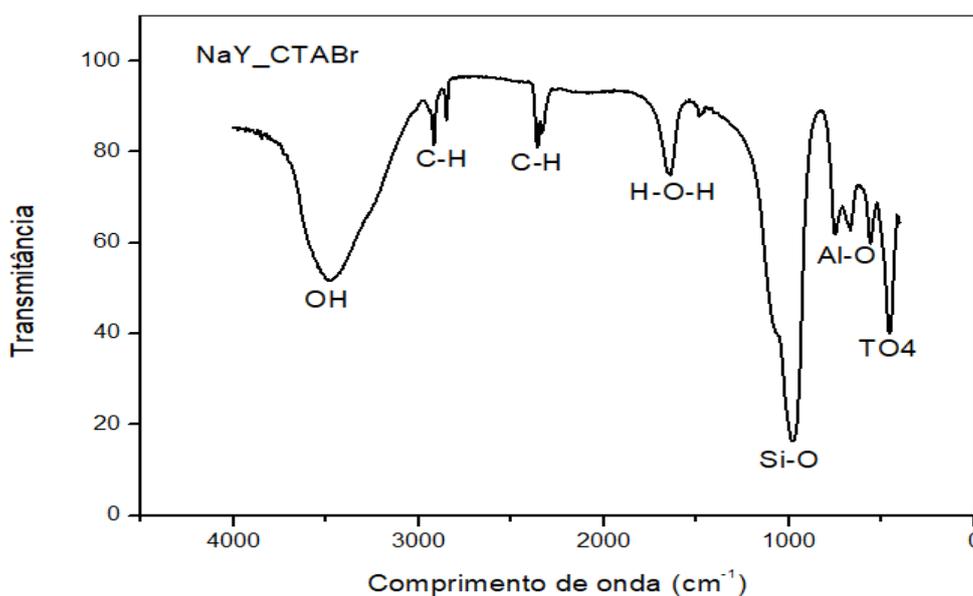
Na Tabela 10 podemos observar valores semelhantes para os óxidos de alumínio (Al₂O₃), sódio (Na₂O), ferro (Fe₂O₃) e bromo (Br) para ambos os materiais adsorventes, como também o valor da razão molar Si/Al estão bem próximo. O alto teor de sódio, pode ser explicado por se tratar de zeólitas NaY, por serem sintetizadas em meio sódico. De acordo com Borges (2012) a modificação das zeólitas podem provocar os processos de dessilicação e desaluminação que é a remoção dos átomos de silício e alumínio da rede

estrutural das zeólitas, porém a modificação com surfactante CTABr não apresentou esses processos devido a não modificações na composição química das zeólitas independente da fonte de sílica utilizada.

6.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

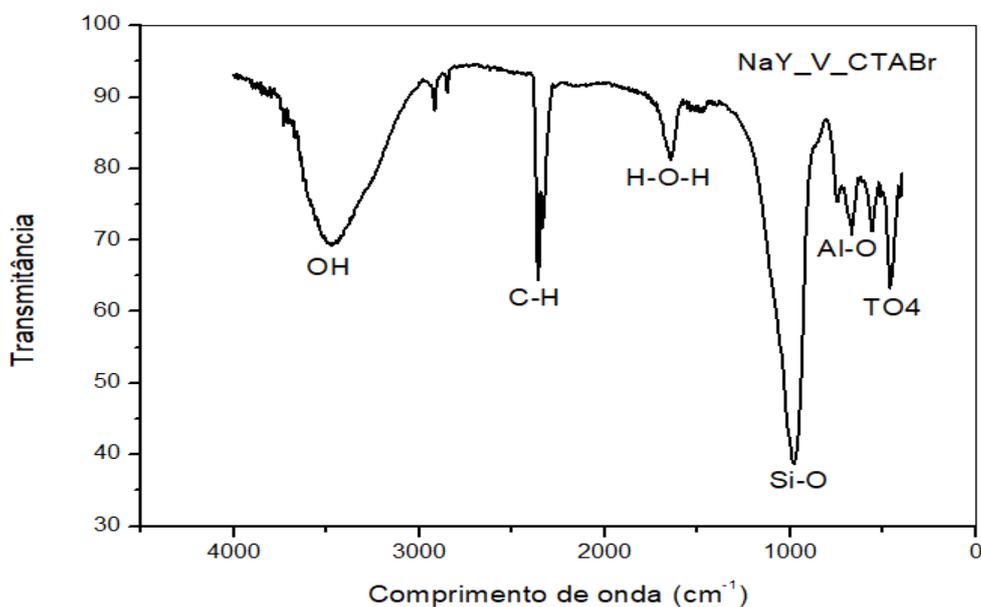
Os espectros de infravermelho das zeólitas NaY modificadas por surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) estão apresentados nas Figuras 33 e 34.

Figura 33 – Espectro da zeólita NaY_C_CTABr.



Fonte: Própria (2021).

Figura 34 – Espectro da zeólita NaY_V_CTABr.



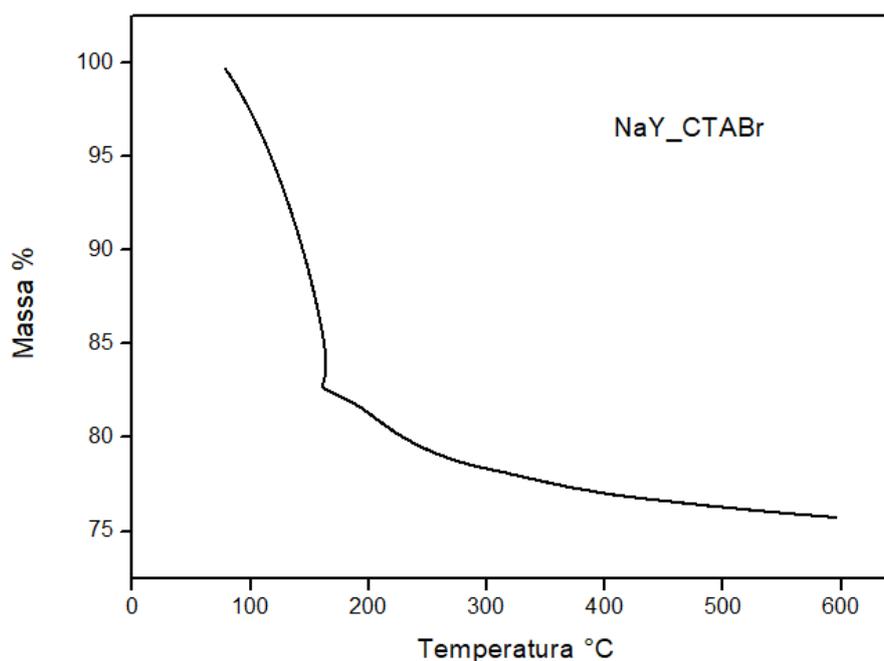
Fonte: Própria (2021).

Os espectros das zeólitas modificadas com o surfactante CTABr apresentaram diferenças com relação aos espectros das zeólitas sem modificação, conforme apresentado anteriormente. As bandas da região $2400 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ surgem do alongamento simétrico e assimétrico de C-H pertencentes ao surfactante, indicando que o processo de modificação foi eficiente na zeólita NaY (PUKCOTHANUNG, SIRITANON, RANGSRIWATANANON, 2018). As principais bandas características da zeólita foram mantidas na faixa de $480 \text{ a } 1000 \text{ cm}^{-1}$ que são associadas às vibrações Si-O e Al-O, A banda referente ao grupo hidroxila foi mantida na região de 3400 cm^{-1} , mostrando que as estruturas das zeólitas são estáveis após a modificação (LIN, ZHAN, 2012; BOURAS et al., 2007).

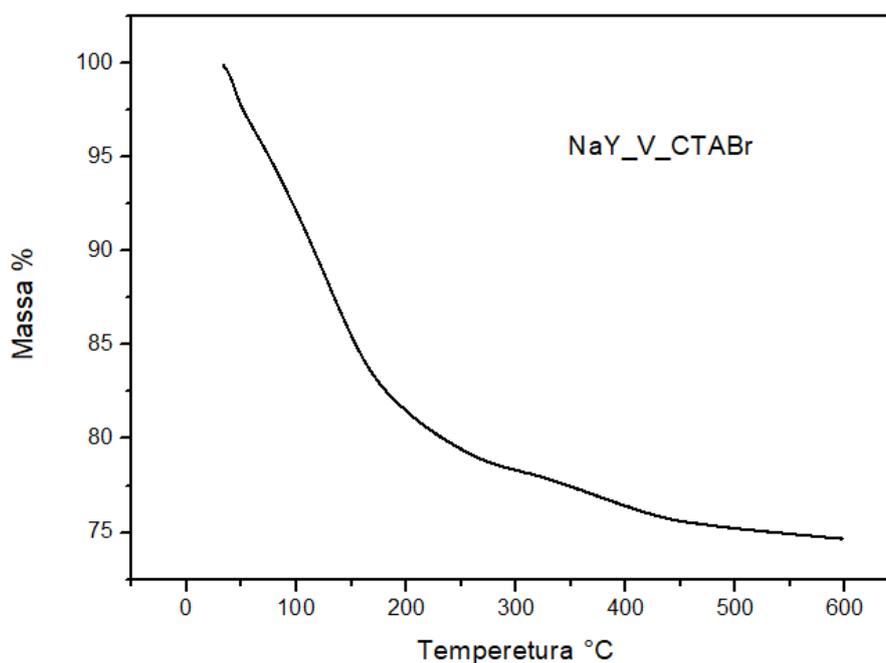
6.3.4 Análise Termogravimétrica (TG)

As Figuras 35 e 36 mostram os resultados das curvas termogravimétricas (TG).

Figura 35 – Curva Termogravimétrica da zeólita NaY_C_CTABr.



Fonte: Própria (2021).

Figura 36 – Curva Termogravimétrica da zeólita NaY_V_CTABr.

Fonte: Própria (2021).

De acordo com os termogramas obtidos é possível verificar uma maior perda de massa referente a dessorção das moléculas de água adsorvidas no interior da estrutura dos materiais até a temperatura de aproximadamente 200 °C, no qual corresponde 22,07 % para zeólita NaY_C_CTABr e 20,79 % para zeólita NaY_V_CTABr, na sequência, foi observado um segundo processo de perda de massa referente a decomposição térmica do surfactante CTABr que ocorre entre 230 e 500 °C. Após a temperatura de 500 °C não ocorre perda de massa significativa, resultando em uma perda total de massa de 26,07 % para zeólita NaY_C_CTABr e para zeólita NaY_V_CTABr correspondente a 25,09 %. Esses resultados estão em concordância com a literatura (HASHEMI, ESLAMI, KARIMZADEH, 2019; PUKCOTHANUNG, SIRITANON, RANGSRIWATANANON, 2017).

6.4 Estabilidade das zeólita

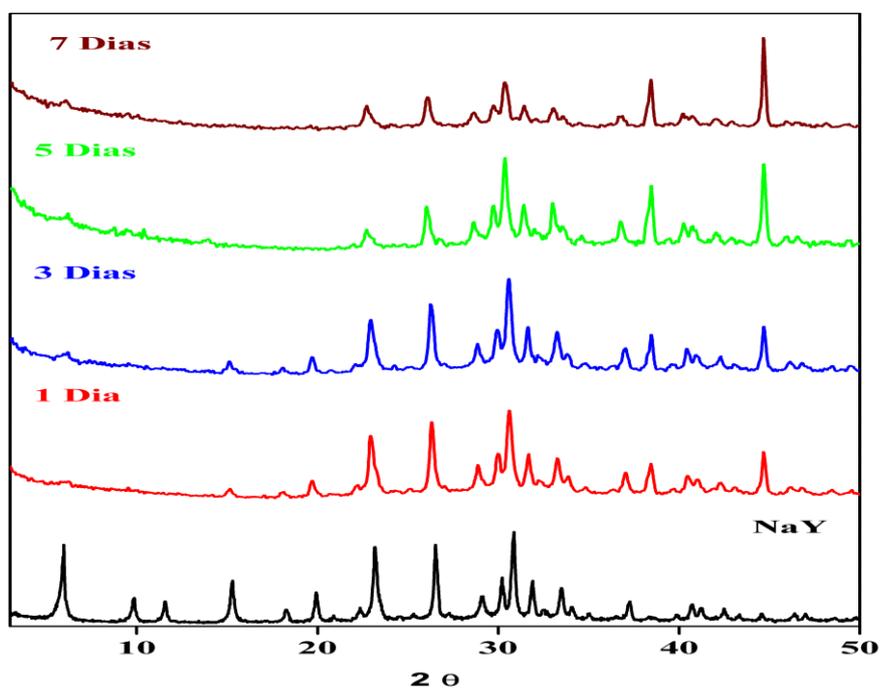
Sob condições ambiente, as zeólita são consideradas estáveis quando expostas à água ou ao vapor de água. No entanto, sob certas condições como alta temperatura, alta pressão de vapor de água, ou condições ácidas/básicas, sua estrutura cristalina pode ser parcialmente ou totalmente destruída.

Considerando a importância das aplicações das zeólitas em nível industrial, uma compreensão da instabilidade da zeólita sob condições aquosas foi identificado como um problema muito importante na catálise (HEARD et al., 2020).

6.4.1 Estabilidade Química

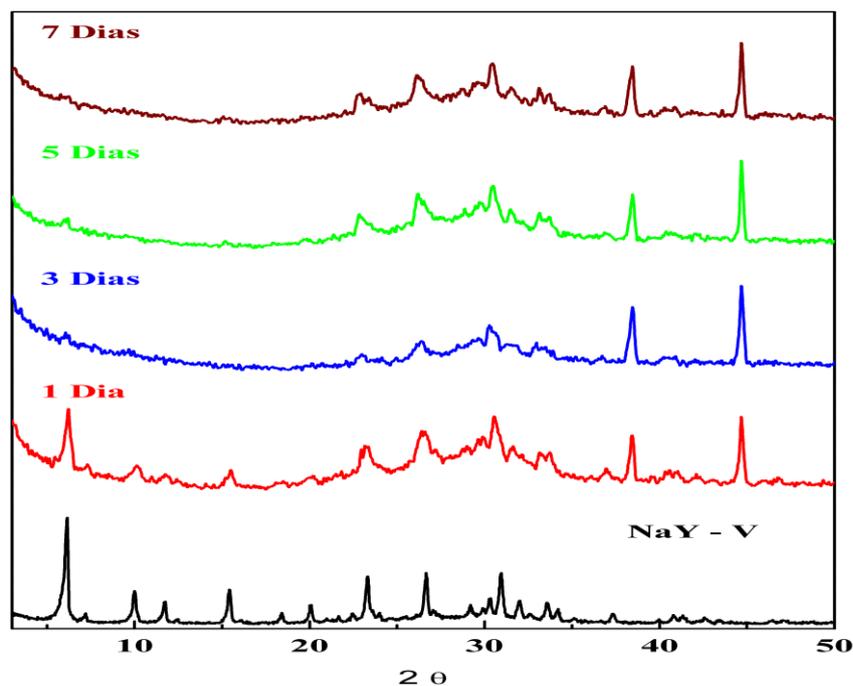
Os resultados dos difratogramas das zeólita NaY_C e NaY_V são apresentados nas Figuras 37 e 38, respectivamente. Antes dos testes de estabilidade química com os picos identificados pelos índices de Miller (hkl) e após os testes de estabilidade química no período de 1, 3, 5 e 7 dias.

Figura 37 – Difratogramas de raios-X da zeólita NaY_C antes e após os testes de estabilidade química.



Fonte: Própria (2021).

Figura 38 – Difratomogramas de raios-X da zeólita NaY_V antes e após os testes de estabilidade química.

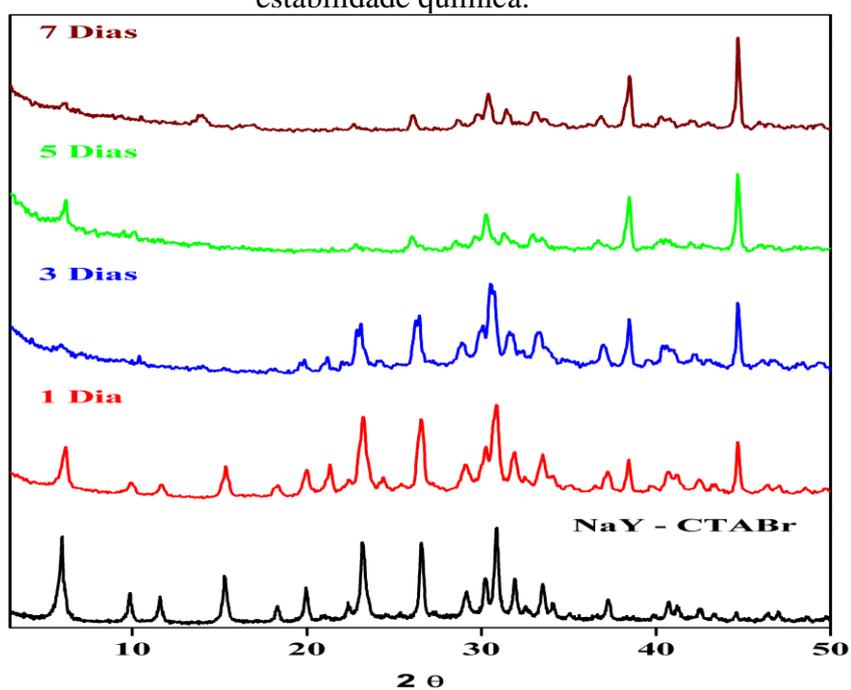


Fonte: Própria (2021).

De acordo com as Figuras 37 e 38 foi possível observar que ocorreu um desaparecimento dos primeiros picos característicos da zeólita NaY_C após o primeiro dia de contato com a solução do corante reativo amarelo BF-3R, o que reflete na cristalinidade da zeólita. Uma possível explicação para este fato é que parte do corante adsorvido permaneceu na estrutura da zeólita gerando mudança na estrutura ou falta de disponibilidade de locais vazios na superfície da zeólita NaY_C, porque uma parte do corante adsorvido permaneceu dentro dos poros (SIVALINGAM e SEN 2019).

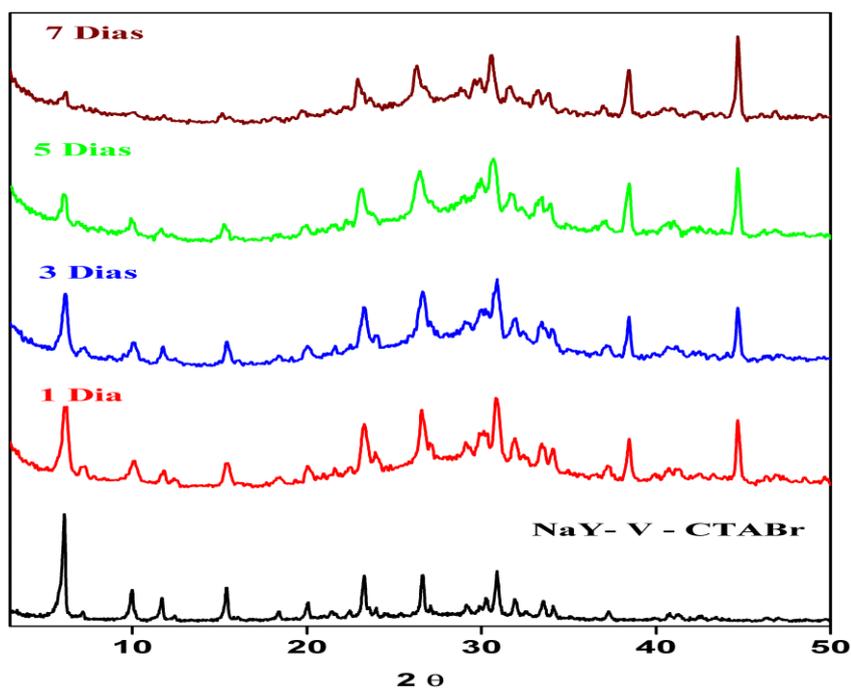
Nas Figuras 39 e 40 estão apresentados os difratogramas de raios-X para as zeólitas modificadas com surfactante CTABr. Antes dos testes de estabilidade química com os picos identificados pelos índices de Miller (hkl) e após os testes de estabilidade química no período de 1, 3, 5 e 7 dias.

Figura 39 – Difratogramas de raios-X da zeólita NaY_C_CTABr e após os testes de estabilidade química.



Fonte: Própria (2021).

Figura 40 – Difratogramas de raios-X da zeólita NaY_V_CTABr e após os testes de estabilidade química.



Fonte: Própria (2021).

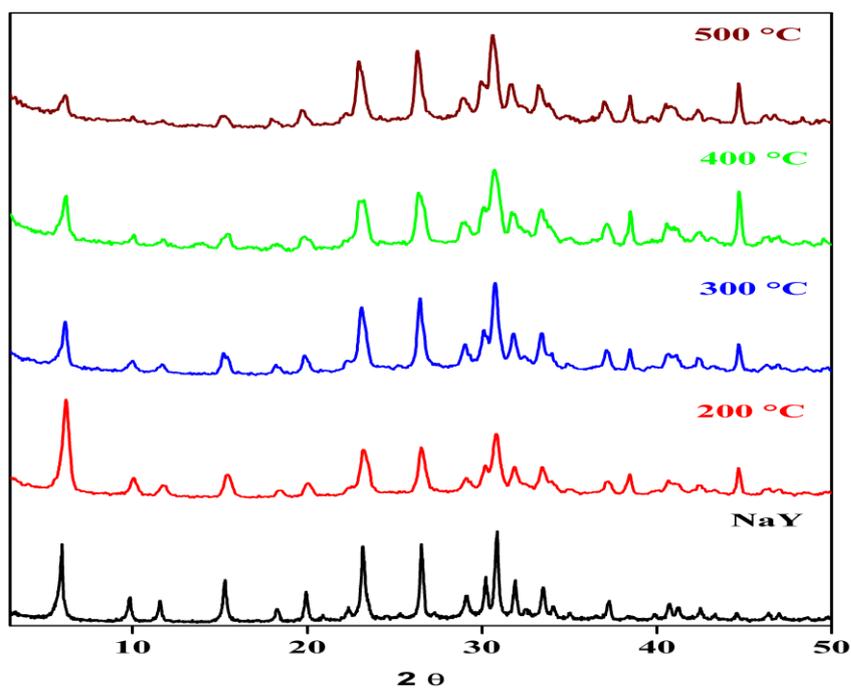
Os difratogramas de raios-X apresentados nas Figuras 39 e 40 mostram estabilidades químicas para as zeólitas modificadas com CTABr superiores quando

comparadas com as zeólitas não modificadas pelo fato do surfactante as moléculas ficarem imobilizadas a estrutura tornando rápida adsorção. Os picos característicos da zeólita NaY foram mantidos com baixa redução de intensidade até o quinto dia, enquanto no sétimo dia a redução da intensidade do primeiro pico no plano (111) mostrou mais intensa devido os corantes adsorverem principalmente na superfície externa das zeólitas causando o surgimento desse comportamento em maior tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (PUKCOTHANUNG, SIRITANON, RANGSRIWATANANON 2018).

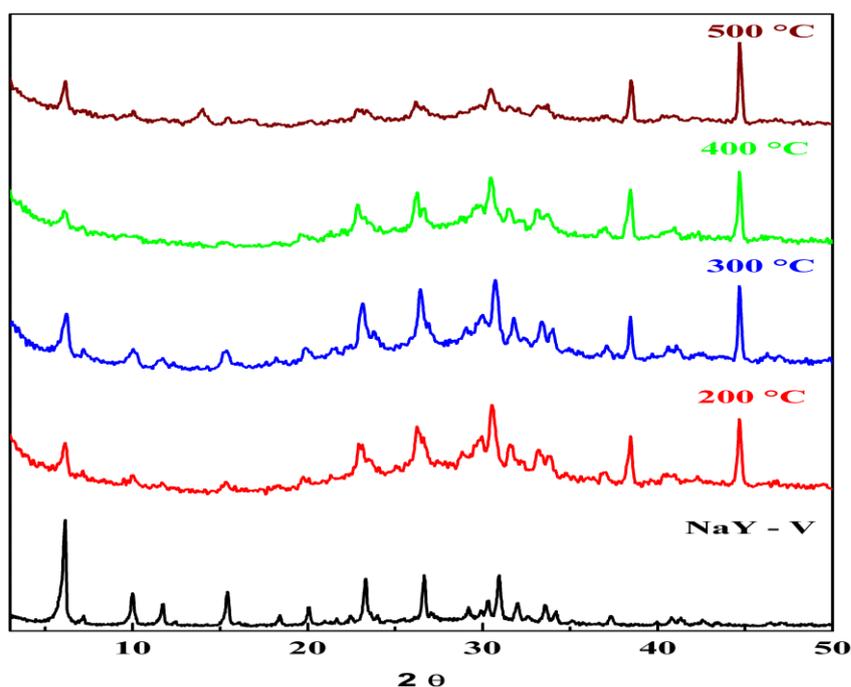
6.4.2 Estabilidade Térmica

A compreensão do comportamento da zeólita durante o aquecimento é de particular importância uma vez que as propriedades adsorptivas e catalíticas, os efeitos da peneira molecular são aumentados no estado desidratado/calcinado e em condições operacionais (isto é, em temperaturas relativamente altas). A maioria das zeólitas pode ser desidratada em algum grau, sem grande alteração de sua estrutura cristalina; elas podem ser subsequentemente reidratadas, isto é, adsorver água do vapor circundante ou fase líquida. Muitas zeólitas, quando completamente desidratados, sofrem mudanças estruturais irreversíveis e sofrem totalmente colapso estrutural (CRUCIANI e GUALTIERI, 1999).

Os resultados de DRX para as amostras NaY_C e NaY_V antes e após o tratamento térmico (200, 300, 400 e 500 °C) são mostrados nas Figuras 41 e 42 com os picos identificados pelos índices de Miller (hkl).

Figura 41 – Difratomogramas de raios-X das zeólitas NaY_C.

Fonte: Própria (2021).

Figura 42 – Difratomogramas de raios-X das zeólitas NaY_V.

Fonte: Própria (2021).

Nos difratogramas de raios X obtidos após os tratamentos térmicos (Figuras 41 e 42) é possível identificar picos característicos da zeólita NaY para as amostras obtida pelas duas rotas de síntese (convencional e sustentável) em que a intensidade do pico

característico da zeólita NaY no plano de reflexão (111) foi mantido principalmente da zeólita NaY_C até a temperatura de 400 °C, após essa temperatura ocorreu um redução significativa de sua intensidade e cristalinidade.

De acordo com a Figura 42 em temperaturas superiores a 300 °C, ocorreu um colapso parcial da estrutura cristalina do zeólita NaY_V é observado uma redução da intensidade dos primeiro picos dessa zeólita, tornando-se um material com cristalinidade baixa para temperatura superiores a 300 °C, como observado na Tabela 11.

Muitas zeólitas podem ser desidratadas em graus maiores ou menores de alteração estrutural, podem subsequentemente ser desidratadas sofrendo modificações estruturais reversíveis e colapso estrutural (ALI et al., 2019).

A partir dos difratogramas das amostras obtidas, foram calculados os dados de cristalinidade, os quais estão apresentados na Tabela 11. A cristalinidade das amostras se calcula a partir da equação (2) (Foletto et al., 2000). Para calcular a área sob os picos, o software Origin 8.0 foi usado. As zeólita antes do tratamento térmico e sua cristalinidade em relação às amostras do estudo, ou seja, após o tratamento térmico, foi tomada como amostra padrão/padrão (de referência). A área sob os picos correspondente à zeólita (2 θ) = 4 a 50 ° foi considerada como 100 % cristalina.

Tabela 11 – Cristalinidade relativa das amostras NaY_C e NaY_V.

Temperatura (°C)		Cristalinidade (%)	
		NaY_C	NaY_V
Antes do tratamento térmico		100	100
Após o tratamento térmico	200	79,904	62,777
	300	75,396	52,033
	400	70,419	47,030
	500	67,245	44,420

Fonte: Própria, (2021).

Após o tratamento térmico, algumas observações podem ser destacadas:

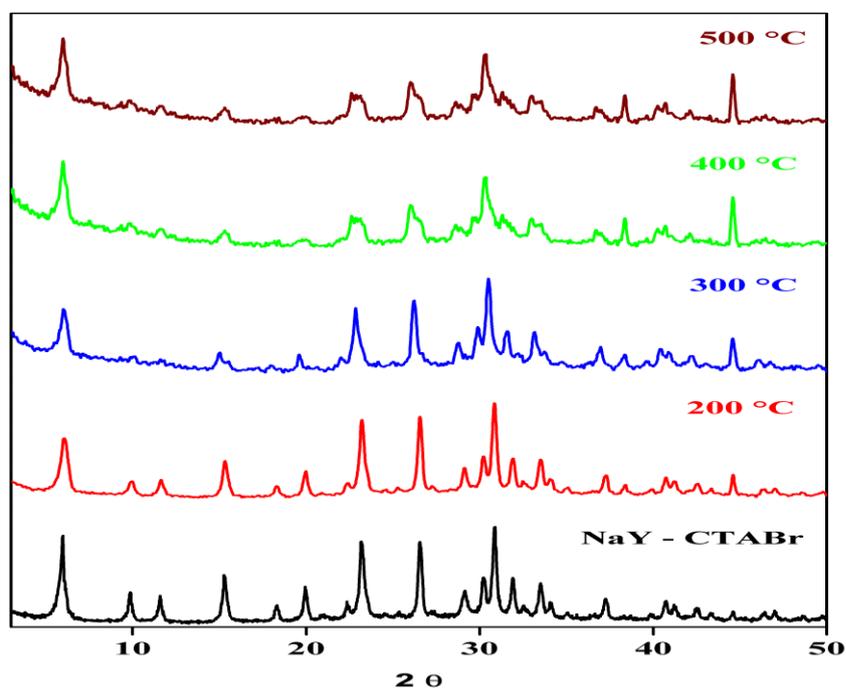
- (i) A redução de cristalinidade para zeólita NaY_C na variação de temperatura entre 200 a 400 °C foi de aproximadamente de 30 %, a perda mais significativa ocorreu em 500 °C correspondendo a 33 %. O material

adsorvente obtido por rota convencional apresentou boa estabilidade térmica devido a sua cristalinidade manter-se próximo de 70 %.

- (ii) Para a zeólita NaY_V a perda de cristalinidade menor na variação de temperatura de 200 a 400 °C foi aproximadamente de 53 %, na temperatura de 500 °C ocorreu a maior perda de cristalinidade para o material, em torno de 56 %, ou seja, a zeólita NaY_V apresentou estabilidade térmica inferior ao material NaY_C devido a alteração da fonte de sílica.

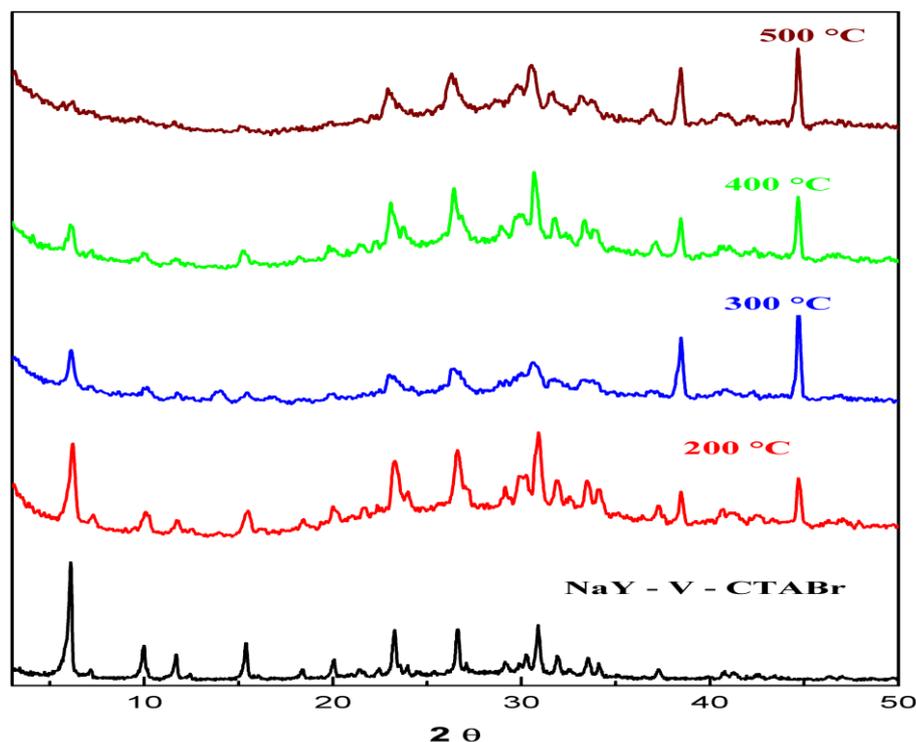
Os resultados de DRX para as amostras NaY_C_CTABr e NaY_V_CTABr antes e após o tratamento térmico (200, 300, 400 e 500 °C) são mostrados nas Figuras 43 e 42 com os picos identificados pelos índices de Miller (hkl).

Figura 43 – Difratoograma de raios-X da estabilidade térmica da zeólita NaY_CTABr.



Fonte: Própria (2021).

Figura 44 – Difratoograma de raios-X da estabilidade térmica da zeólita NaY_V_CTABr.



Fonte: Própria (2021).

A estabilidade térmica da zeólita modificada com surfactante CTABr até 500 °C é observado que a estrutura da zeólita NaY foi mantida para o material NaY_C_CTABr em que a menor redução da cristalinidade de 12,5 % na temperatura de 200 °C, na variação de temperatura entre 300 a 500 °C ocorreu a maior redução da intensidade do pico de maior reflexão no plano (111) correspondendo a uma perda de cristalinidade de 53 %, para o adsorvente NaY_V_CTABr até 400 °C foram mantidos os picos característicos da zeólita, porém com perda maior de cristalinidade comparada com o material NaY_C_CTABr, na temperatura de 500 °C ocorreu o desaparecimento do pico referente ao plano (111) e redução dos demais picos na distância entre (2θ) = 10 a 50 ° comportamento proveniente da alteração da fonte de sílica (ALI et al., 2019). Os valores de cristalinidade das zeólitas NaY modificadas com CTABr estão contidos na Tabela 12.

Tabela 12 – Cristalinidade relativa das amostras NaY_C_CTABr e NaY_V_CTABr.

Temperatura (°C)		Cristalinidade (%)	
		NaY_C_CTABr	NaY_V_CTABr
Antes do tratamento térmico		100	100
Após o tratamento térmico	200	87,491	65,621
	300	54,737	58,664
	400	47,017	45,492
	500	47,000	42,243

Fonte: Própria, (2021).

Após o tratamento térmico, algumas observações podem ser destacadas:

- (i) A redução de cristalinidade das zeólitas NaY modificadas com CTABr apresentaram uma redução maior da cristalinidade comparadas com os adsorventes sem modificação, correspondendo a 53 % e 58 % para NaY_C_CTABr e NaY_V_CTABr, respectivamente. Esse comportamento pode ser atribuído a decomposição do CTABr que ocorre entre a temperatura de 250 a 500 °C.

6.5 Processo de Adsorção

6.5.1 Influência do pH

Na Tabela 13 estão apresentados os valores das capacidades de adsorção $q(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ e porcentagem de remoção (%Rem) para as zeólitas obtidas por rota convencional e rota sustentável na variação de pH (1-14) do corante amarelo BF-3R com concentração de 54,400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 13 – Capacidade de adsorção e percentual de remoção das zeólitas NaY_C e NaY_V em diferentes valores de pH.

pH	NaY_C		NaY_V	
	q (mg.g ⁻¹)	%Rem	q (mg.g ⁻¹)	%Rem
1	3,35	61,11	3,28	60,26
2	2,50	45,56	2,53	46,47
3	2,54	46,34	2,12	38,88
4	2,41	43,95	2,30	42,21
5	2,52	45,89	2,24	41,19
6	2,33	42,49	2,26	41,63
7	2,43	44,32	2,22	40,78
8	2,39	43,48	2,28	41,90
9	2,38	43,38	2,35	43,11
10	2,46	44,87	2,44	44,89
11	2,33	42,43	2,38	43,74
12	2,28	41,61	2,26	41,63
13	2,72	49,62	2,57	47,33
14	1,36	24,75	2,35	43,17

Fonte: Própria (2021).

O pH da solução é um fator que tem efeitos significativos nas propriedades do adsorvente e do adsorvato como pode-se observar na Tabela 11, em que a capacidade de adsorção apresentou maior percentual de remoção no pH 1, ou seja, em meio muito ácido para ambos os materiais, esse processo pode ser atribuído às interações eletrostáticas entre o adsorvente carregado positivamente e os ânions do corante BF-3R carregados negativamente (AHMAD e RAHMAN, 2011). A porcentagem de remoção diminuiu quando o valor de pH varia de 2-14 mantendo praticamente constante para as zeólitas NaY_C e NaY_V, devido à desprotonação de H⁺, esses resultados confirmaram que o pH ótimo para a adsorção foi na faixa 1 (MA et al., 2020).

Na Tabela 14 estão apresentados os valores das capacidades de adsorção q (mg.g⁻¹) e porcentagem de remoção (%Rem) para as zeólitas modificadas com CTABr na variação de pH (1-14) do corante amarelo BF-3R com concentração de 54,400 mg.L⁻¹.

Tabela 14 – Capacidades de adsorção e percentual de remoção das amostras em diferentes valores de pH.

pH	NaY_C_CTABr		NaY_V_CTABr	
	q (mg.g ⁻¹)	%Rem	q (mg.g ⁻¹)	%Rem
1	4,52	83,01	3,30	60,69
2	5,10	93,73	5,41	99,48
3	5,22	95,90	3,67	67,56
4	5,32	97,73	2,87	52,72
5	5,25	96,50	2,82	51,83
6	5,32	97,85	2,93	53,88
7	5,33	97,95	2,98	54,88
8	5,35	98,39	3,07	56,42
9	5,23	96,09	3,41	62,72
10	5,31	97,64	2,99	54,95
11	5,32	97,70	4,11	75,64
12	5,29	97,20	4,91	90,34
13	4,57	84,02	4,41	81,04
14	2,93	53,88	2,20	40,50

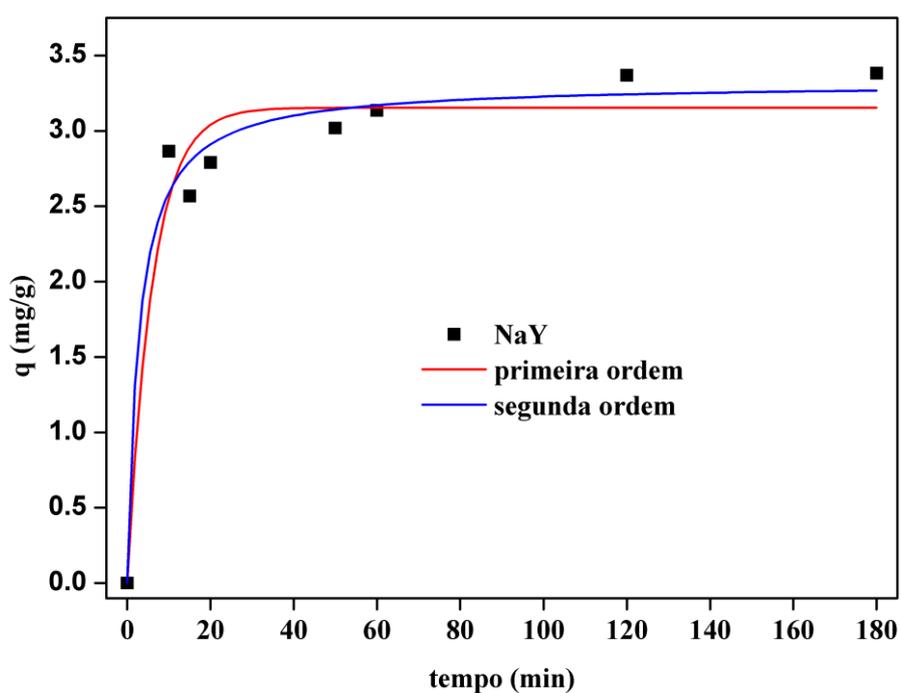
Fonte: Própria (2021).

A principal observação da Tabela 14 é que após a modificação das zeólitas com o surfactante CTABr gerou um aumento significativo na porcentagem de remoção em praticamente todos os pH, conseqüentemente, pode-se concluir que adsorvem contaminantes aniônicos e catiônicos, proveniente do CTABr que contém características anfóteros, ou seja, possuir uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica (HASHEMI, ESLAMI, KARIMZADEH, 2019; PUKCOTHANUNG, SIRITANON, RANGSRIWATANANON, 2018). Para a zeólita NaY_CTABr a maior porcentagem de remoção foi no pH 8, próprio da solução, o que facilita a aplicação desse material em grande escala, uma vez que não será necessário o gasto de soluções para ajustar ao pH ideal de remoção com esse adsorvente.

6.5.2 Cinética de Adsorção

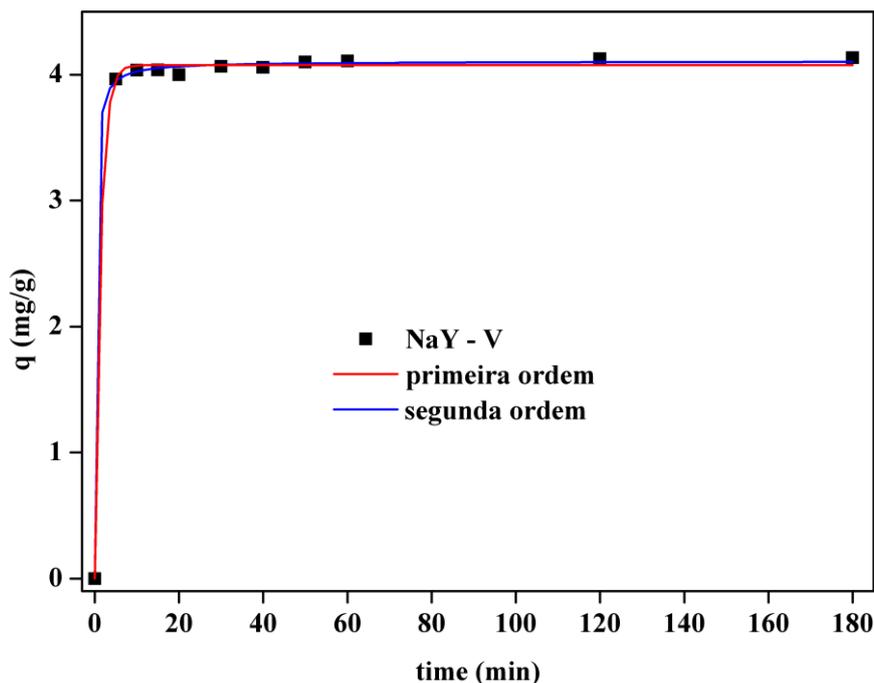
O estudo de cinética do corante amarelo BF-5R foi investigado para verificar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção. Os resultados para as zeólitas NaY_C e NaY_V ambas com valor de pH 1 da solução estão apresentados nas Figuras 45 e 46, respectivamente.

Figura 45 – Cinética de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R em zeólita NaY_C e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: sistema batelada, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 1$, $C_i = 50\text{ mg.L}^{-1}$.



Fonte: Própria (2021).

Figura 46 – Cinética de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R em zeólita NaY_V e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: sistema batelada, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 1$, $C_i = 50\text{ mg.L}^{-1}$.



Fonte: Própria (2021).

A partir dos resultados obtidos nos ensaios cinéticos foi verificado que o tempo de adsorção foi rápido no estágio inicial do período de contato, mas diminuiu gradualmente até atingir o equilíbrio para os materiais. A rápida adsorção na fase inicial pode ser derivada ao fato de que muitos locais ativos na superfície das zeólitas estarem disponíveis para adsorção (AHMAD e RAHMAN, 2011; MA et al., 2019). Neste estudo, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não linear do OriginPro8® possibilita a compreensão quantitativa do processo de adsorção, de acordo com os gráficos cinéticos e os dados experimentais das zeólitas NaY_C e NaY_V apresentaram comportamento favoráveis para os dois modelos cinéticos. Na Tabela 15 estão apresentados os parâmetros obtidos para os ajustes cinéticos para as zeólitas obtidas por diferentes fontes de sílica.

Tabela 15 – Parâmetros obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

	Modelos	Parâmetros	R²
NaY_C	Pseudo-primeira	$q_e = 3,153$	0,948
	ordem	$k_2 = 0,166$	
	Pseudo-segunda	$q_e = 3,317$	0,974
	ordem	$k_2 = 0,108$	
NaY_V	Pseudo-primeira	$q_e = 4,074$	0,999
	ordem	$k_1 = 0,72$	
	Pseudo-segunda	$q_e = 4,105$	0,999
	ordem	$k_2 = 1,218$	

Fonte: Própria (2021).

De acordo com a Tabela 15 pode -se observar que o modelo cinético de melhor ajuste ao comportamento da zeólita NaY_C foi o pseudo-segunda ordem devido o maior coeficiente de correlação (R^2) 0,974 e capacidade máxima de adsorção (q_e) 3,317, os dados experimentais também foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, porém com valores inferiores ao segundo modelo, esse modelo baseia-se na ideia que na adsorção não envolve interações entre o contaminante e a superfície do adsorvente. Comportamento superiores foi observado para zeólita NaY_V obtida por fonte sustentável de sílica tendo um melhor coeficiente de correlação (R^2) 0,999 para ambos os modelos cinéticos. Esse comportamento pode ser explicado pelo motivo de muitos sítios ativos vazios presente na superfície das zeólitas estarem disponíveis para adsorção durante o estágio inicial (KAUSAR et al., 2018; HUDCOVÁ et al., 2021).

Na Tabela 16 estão apresentadas as porcentagens de remoção das zeólitas NaY_C e NaY_V para cada tempo estabelecido na cinética de adsorção do corante Amarelo Reativo BF-3R.

Tabela 16 – Porcentagens de remoção obtidos nas cinéticas de adsorção.

tempo (min)	% Remoção	
	NaY_C	NaY_V
2	68,83	81,17
5	64,20	77,59
10	62,37	78,94
15	55,89	79,00
20	60,72	78,29
30	85,16	79,58
40	85,21	79,40
50	65,69	80,22
60	68,26	80,39
120	73,35	80,74
180	73,62	80,93

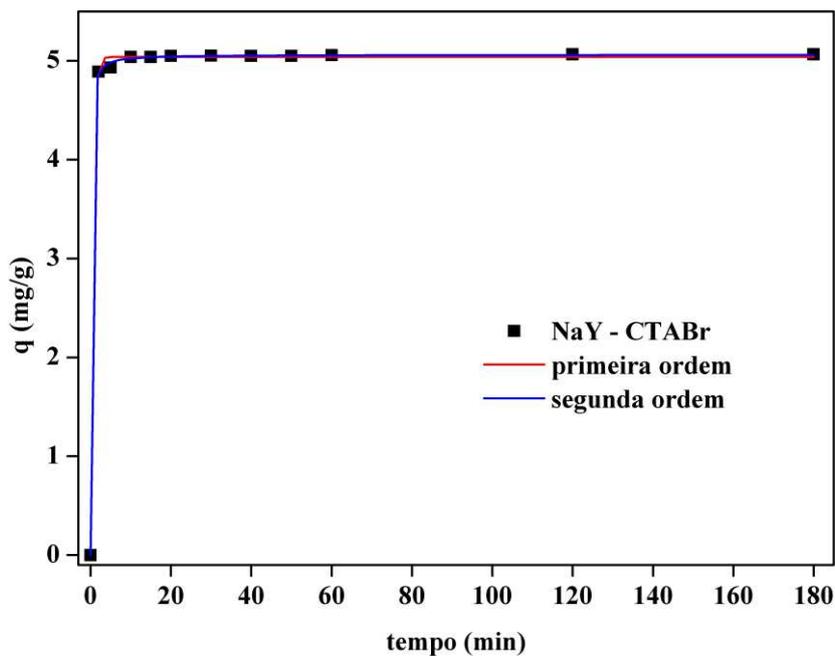
Fonte: Própria (2021).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 16, pode-se evidenciar:

- (i) A maior porcentagem de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R para zeólita NaY_C foi no intervalo de tempo de 30 a 40 minutos, correspondendo a 85,21 % com capacidade de adsorção de 3,9135 mg.g⁻¹.
- (ii) Para a zeólita NaY_V apresentou valores muito próximo de remoção, com maior remoção de 80,93 % com capacidade de adsorção de 4,1355 mg.g⁻¹ no tempo de 3 horas.

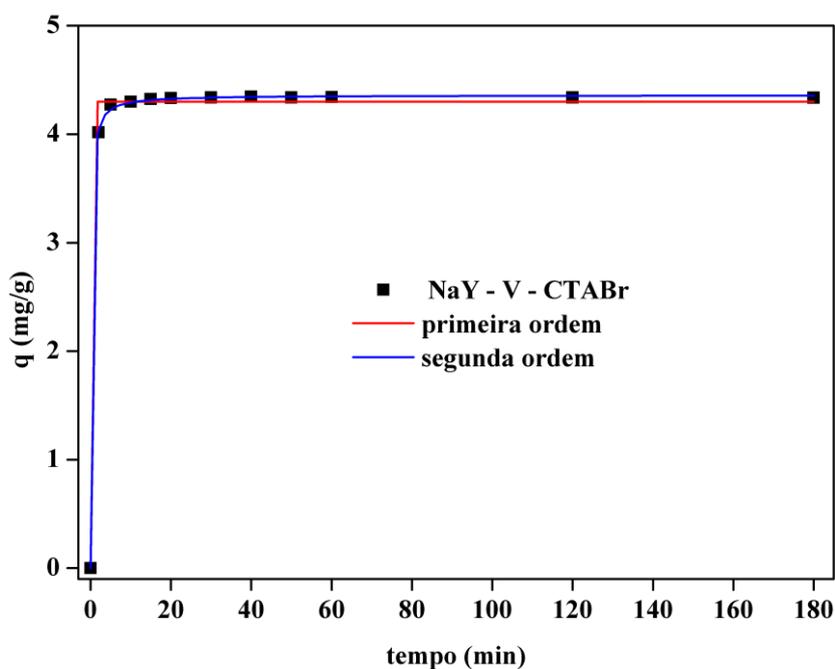
Os resultados do estudo cinético para as zeólitas NaY_C_CTABr e NaY_V_CTABr estão apresentados nas Figuras 47 e 48, respectivamente.

Figura 47 – Cinética de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R em zeólita NaY_C_CTABr e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: sistema batelada, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8$, $C_i = 50\text{ mg.L}^{-1}$.



Fonte: Própria (2021).

Figura 48 – Cinética de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R em zeólita NaY_V_TABr e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: sistema batelada, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2$, $C_i = 50\text{ mg.L}^{-1}$.



Fonte: Própria (2021).

Os dados de adsorção observado nas Figuras 47 e 48 se ajustaram aos dois modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não-linear do OriginPro8® para ambas as zeólitas modificadas com surfactante CTABr, a eficiência de adsorção aumentou significativamente após o processo de modificação das zeólitas, em que os parâmetros cinéticos foram aumentados, como observados na Tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetros obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

	Modelos	Parâmetros	R²
NaY_C_CTABr	Pseudo-primeira	$q_e = 5,04$	0,999
	ordem	$k_1 = 1,755$	
	Pseudo-segunda	$q_e = 5,062$	1
	ordem	$k_2 = 2,548$	
NaY_V_CTABr	Pseudo-primeira	$q_e = 4,229$	0,994
	ordem	$k_1 = 1,316$	
	Pseudo-segunda	$q_e = 4,36$	1
	ordem	$k_2 = 1,454$	

Fonte: Própria (2021).

De acordo com a Tabela 17 pode-se observar que o modelo cinético de maior ajuste ao comportamento das zeólitas NaY modificadas com CTABr foi o modelo de pseudo-segunda ordem devido o maior coeficiente de correlação (R^2) 1 e capacidade máxima de adsorção (q_e) 5,040 e 4,229 para os materiais NaY_CTABr e NaY_V_CTABr, respectivamente. Os dados experimentais também foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, porém com valores inferiores ao de segunda ordem, esse modelo baseia-se na ideia que na adsorção não envolve interações entre o contaminante e a superfície do adsorvente (HO e MACKAY, 1998; HO, HUANG, 2002). Esse comportamento pode ser explicado pelo motivo de muitos sítios ativos vazios presente na superfície das zeólitas estarem disponíveis para adsorção durante o estágio inicial e baixa interação entre contaminante e a superfície do adsorvente (KAUSAR et al., 2018; HUDCOVÁ et al., 2021). O processo de modificação com CTABr aumentou a interação eletrostática entre contaminante e adsorvente favorecendo ao modelo de difusão intrapartícula ao longo do intervalo de tempo gerando fortes forças químicas entre as espécies envolvidas (DICKSON et al., 2020; PUKCOTHANUNG, SIRITANON, RANGSRIWATANANON, 2018; HO, 2006; HO, HUANG, 2002).

Na Tabela 18 estão apresentadas as porcentagens de remoção das zeólitas NaY_C_CTABr e NaY_V_CTABr para cada tempo estabelecido na cinética de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R.

Tabela 18 – Porcentagens de remoção obtidos nas cinéticas de adsorção.

tempo (min)	% Remoção	
	NaY_C_CTABr	NaY_V_CTABr
2	96,53	92,12
5	97,32	97,91
10	99,47	98,56
15	99,47	99,13
20	99,64	99,34
30	99,70	99,45
40	99,68	99,61
50	99,64	99,47
60	99,83	99,50
120	99,96	99,45
180	99,96	99,38

Fonte: Própria (2021).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 18 as porcentagens de remoção das zeólitas NaY_C_CTABr e NaY_V_CTABr apresentaram excelentes valores logo nos primeiros tempos de contato entre adsorvente e adsorvato e mantiveram-se praticamente constante ao longo do processo.

O maior valor de porcentagem de adsorção para zeólita NaY_V foi no tempo de 120 minutos, correspondendo a 99,96 % com capacidade de adsorção de 5,0649 mg/g. Para a zeólita NaY_V_CTABr apresentou valor com maior remoção de 99,50 % com capacidade de adsorção de 4,341 mg/g no tempo de 60 minutos.

6.5.3 Isotermas de Adsorção

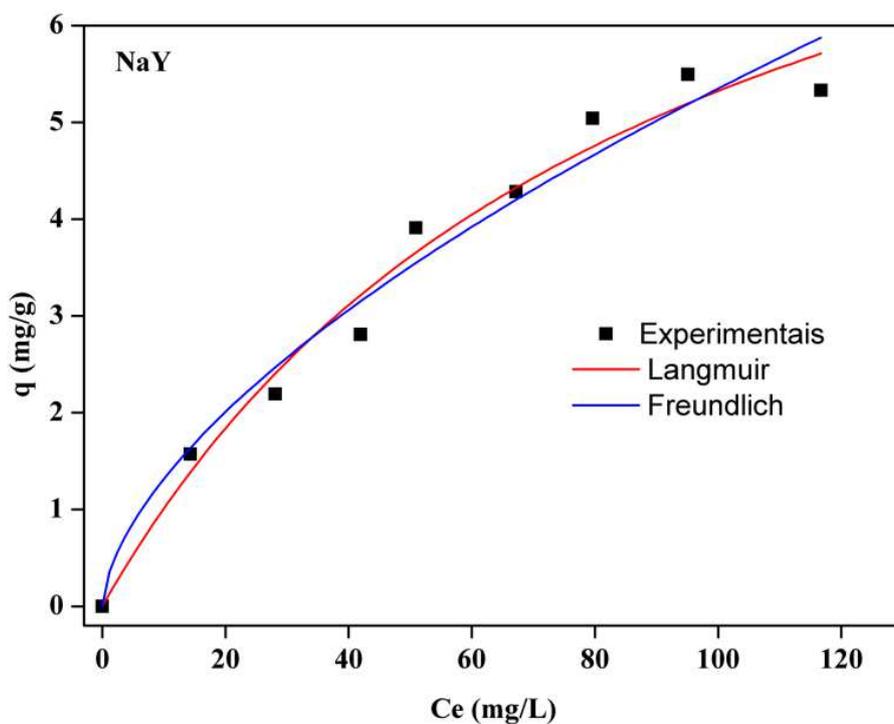
O conhecimento do equilíbrio de adsorção através do estudo das isotermas é uma etapa importante na investigação do uso de um adsorvente em determinado processo de separação para descrever os dados experimentais de sorção e os parâmetros obtidos a partir dos diferentes modelos (AHMAD, RAHMAN, 2011; HO, 2006).

Os resultados das curvas obtidas para o equilíbrio de adsorção das zeólitas NaY_C e NaY_V estão apresentados nas Figuras 49 e 50, respectivamente.

As equações de Langmuir e Freundlich foram empregadas e comparadas com os dados experimentais, sendo utilizada o método não linear do OriginPro 8[®] Software e os parâmetros obtidos estão mostrados na Tabela 19.

Figura 49 – Isotermas de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R na zeólita NaY_C e ajustes: Modelos de Freundlich e Langmuir.

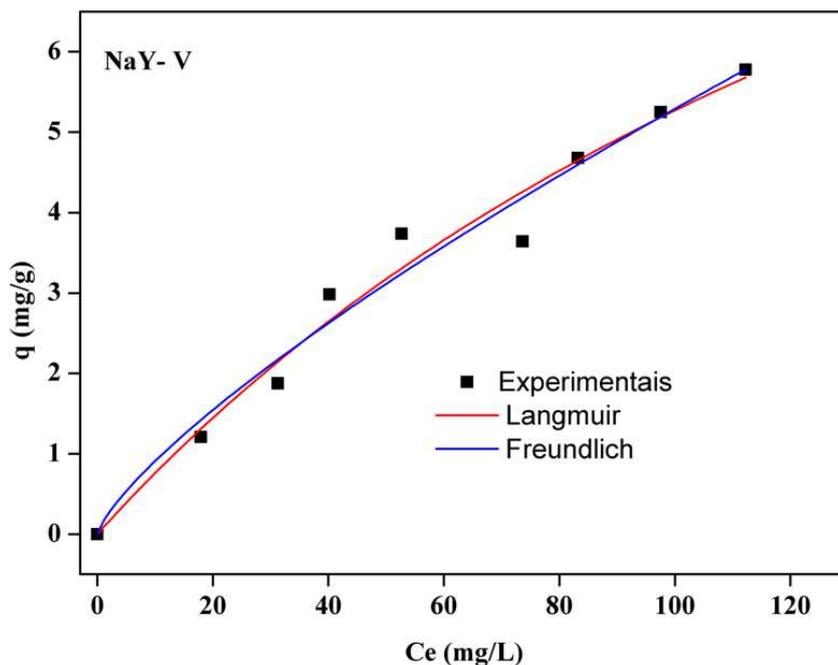
Condições experimentais: T = 25 °C; pH = 1; C_i = 30 mg.L⁻¹ a 170 mg.L⁻¹.



Fonte: Própria (2021).

Figura 50 – Isotermas de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R na zeólita NaY_V e ajustes: Modelo de Freundlich e Langmuir.

Condições experimentais: T = 25 °C; pH = 1; C_i = 30 mg.L⁻¹ a 170 mg.L⁻¹.



Fonte: Própria (2021).

Tabela 19 – Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich

	Modelos	Parâmetros	R ²
NaY_C	Langmuir	q _{mx} = 10,103 b = 0,011	0,975
	Freundlich	K _f = 0,324 n = 1,643	0,965
NaY_V	Langmuir	q _{mx} = 15,579 b = 0,005	0,970
	Freundlich	K _f = 0,156 n = 1,306	0,969

Fonte: Própria (2021).

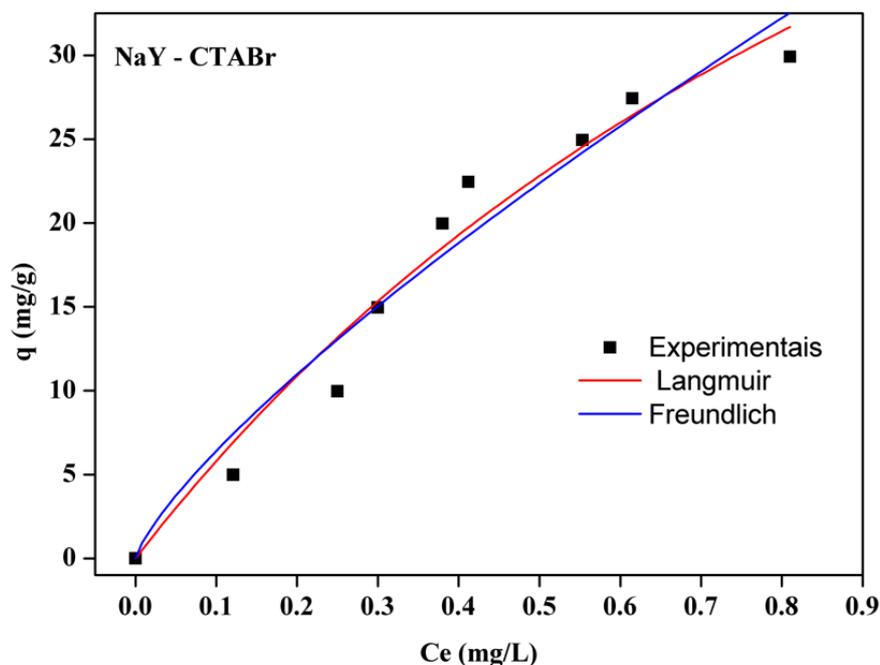
Os dados para adsorção de ambos os materiais foram ajustados nos dois modelos isotérmicos, o modelo de Langmuir é baseado na suposição de que a energia de adsorção é constante e independente da cobertura da superfície onde a adsorção ocorre em locais localizados sem interação entre as moléculas de adsorvato, sendo que a adsorção máxima ocorre quando a superfície é recoberta por uma monocamada de adsorvato (AHMAD, RAHMAN, 2011; KHALEQUE et al., 2020). Esse modelo supõe-se que o sólido tem

uma capacidade de adsorção limitada q_{mx} , todos os locais de adsorção são considerados idênticos, cada local retém uma molécula do composto dado e todos os locais são energéticos e estericamente independentemente da quantidade adsorvida (LIMOUSIN et al., 2007).

O modelo de Freundlich é uma equação empírica baseada na sorção em uma superfície heterogênea ou em locais de suporte de superfície de afinidades variadas (KHALEQUE et al., 2020). O valor n fornece a indicação de afinidade de adsorção e heterogeneidade do adsorvente (SHU et al., 2015). Neste estudo, o valor de n de todos os adsorventes foi superior a 1, o que sugeriu que o processo de adsorção era favorável, o parâmetro K_f está relacionado com a capacidade de adsorção do adsorvente, de acordo com os parâmetros da Tabela X pode-se verificar que os coeficiente de correlação (R^2) foram próximos para ambos os modelo, sendo um pouco maior para o modelo de Langmuir assumindo que a adsorção foram predominantemente homogênea, não descartando a ideia de superfície também heterogênea.

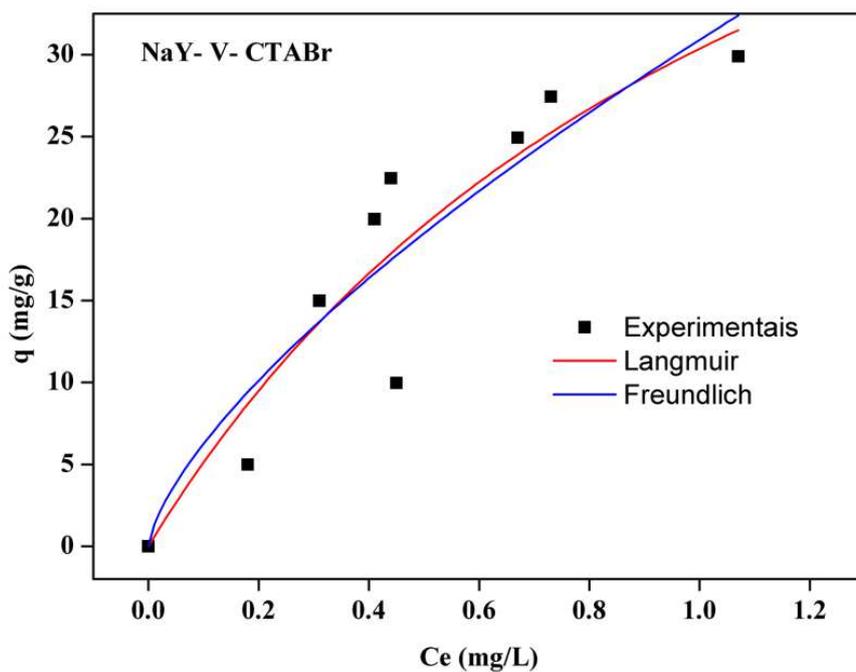
As Figuras 51 e 52 apresentam as curvas obtidas para o equilíbrio de adsorção das zeólitas modificadas com CTABr com valor de pH 8 da solução para NaY_C_CTABr e com valor de pH 2 para NaY_V_CTABr, respectivamente. As equações de Langmuir e Freundlich foram empregadas e comparadas com os dados experimentais, sendo utilizada o método não linear do OriginPro 8[®] Software e os parâmetros obtidos estão presentes na Tabela 20.

Figura 51 – Isotermas de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R na zeólita NaY_C_CTABr e ajustes: Modelos de Freundlich e Langmuir. Condições experimentais: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 8$; $C_i = 50\text{ mg.L}^{-1}$ a 300 mg.L^{-1} .



Fonte: Própria (2021).

Figura 52 – Isotermas de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R na zeólita NaY_V_CTABr e ajustes: Modelos de Freundlich e Langmuir. Condições experimentais: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 2$; $C_i = 50\text{ mg.L}^{-1}$ a 300 mg.L^{-1} .



Fonte: Própria (2021).

Tabela 20 – Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich.

	Modelos	Parâmetros	R²
NaY_C_CTABr	Langmuir	$q_{mx} = 85,017$ $b = 0,733$	0,963
	Freundlich	$K_f = 38,32$ $n = 1,288$	0,950
NaY_V_CTABr	Langmuir	$q_{mx} = 67,401$ $b = 0,82$	0,840
	Freundlich	$K_f = 30,89$ $n = 1,44$	0,824

Fonte: Própria (2021).

Os dados de adsorção das zeólitas após modificação com o surfactante CTABr foram também ajustados nos dois modelos isotérmicos, em que o processo de modificação favoreceu a adsorção do corante amarelo reativo BF-3R das zeólitas, com base nos parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich, Tabela 20, a capacidade máxima de adsorção q_{mx} apresentou valores de 85,017 mg.g⁻¹ e 67,401 mg.g⁻¹ para NaY_C_CTABr e NaY_V_CTABr, respectivamente, ajustados pela isoterma de Langmuir onde a adsorção ocorre em locais sem interação entre as moléculas de adsorvato, em que a adsorção máxima ocorre quando a superfície é recoberta por uma monocamada de adsorvato (AHMAD, RAHMAN, 2011; KHALEQUE et al., 2020). Os demais valores dos parâmetros isotérmicos de adsorção indicam que os dois adsorventes modificados têm grandes afinidades para a remoção do corante em concentrações superiores ao estudo com as zeólitas não modificadas, resultados próximos foram obtidos por (PUKCOOTHANUNG, SIRITANON, RANGSRIWATANANON, 2018; DICKSON et al., 2020; SADAT, ESLAMI, KARIMZADEH, 2019).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a caracterização da argila vermiculita foi possível confirmar uma estrutura cristalina, típica da magnesita, apresentando a forma lamelar com camadas bem definidas. As bandas características da argila vermiculita foram identificadas. A perda mais significativa de massa para esse argilomineral foi correspondente à água.

Baseado nas diversas técnicas de caracterização foi possível verificar a obtenção da zeólita NaY pela rota convencional e pela rota sustentável, em que foram mantidas as propriedades estruturais. A utilização da rota sustentável para síntese da zeólita NaY permitiu a obtenção de um material com baixo custo de síntese e com propriedades semelhantes ao sintetizado pela rota convencional.

As estruturas das zeólitas NaY foram mantidas após o processo de modificação com o surfactante Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTABr) evidenciando a estabilidade estrutural das zeólitas e a eficiência do processo de modificação.

Os espectros de infravermelho apresentaram diferenças para os materiais modificados com o surfactante, devido a existência das bandas características das vibrações C-H. Dessa forma, as zeólitas obtidas por diferentes fontes de sílica apresentaram propriedades estruturais semelhantes, que foram mantidas após a modificação com surfactante CTABr sendo aptas a serem aplicadas no processo de adsorção.

Todos os materiais mantiveram estabilidade térmica estável, em que a estruturas dos materiais foram mantidos com aumento da temperatura até 500 °C. A maior redução da cristalinidade ocorreu para os adsorventes modificados com CTABr.

As zeólitas sem modificação com CTABr apresentaram baixa redução da intensidade dos picos já no 1º dia de estudo da estabilidade química, reduzindo sua cristalinidade. Para as zeólitas modificadas apresentaram maior estabilidade química, em que os picos característicos foram mantidos até o 5º dia de estudo.

O maior percentual de remoção de corante amarelo reativo BF-3R ocorreu das zeólitas sem modificação com CTABr foram em pH 1 da solução, e após a modificação ocorreu remoção significativa em todos os pH devido as características anfóteras do CTABr.

Os estudos cinéticos de adsorção para todas as amostras foram rápidos no estágio inicial nos primeiros tempo de contato, ajustando nos dois modelo cinéticos (pseudo-

primeira ordem e pseudo-segunda ordem) em que apresentaram maior valores dos parâmetros obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem.

As isotermas de adsorção foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R, o modelo de maior ajuste foi o de Langmuir para todos os materiais, assumindo que a adsorção homogênea foi predominante.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Desenvolvimento da zeólita NaY a partir de outras fontes sustentáveis.
- ✓ Estudo da variação da temperatura de síntese da zeólita NaY.
- ✓ Verificar a influência da temperatura de adsorção entre 40 e 50 °C na remoção do corante reativo.
- ✓ Utilizar diferentes corantes para estudo de adsorção.
- ✓ Acrescentar mais pontos na fase inicial da cinética de adsorção.
- ✓ Ajustar diferentes modelos cinéticos e isotermos para melhor compreensão do processo de adsorção.

REFERÊNCIAS

AHMAD, M. A; RAHMAN, N. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 170, p. 154-161, 2011.

ALBADARIN, A.B; COLLINS, M.N; NAUSHAD, M; SHIRAZIAN, S; WALKER, G; MANGWANDI, C. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue, *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 264–272, 2017.

AL-GHOUTI, M.A; DA'ANA, D.A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 393, p. 122383, 2020.

ALI, A; BAHMAN, Z. Wettability alteration in carbonate and sandstone rocks due to low salinity surfactant flooding. *Journal of Molecular Liquids*, v. 275, p. 265-280, 2019.

ALI, F. Effect of sonication conditions: Solvent, time, temperature, and reactor type on the preparation of micron sized vermiculite particles. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 21, p. 1002 - 1009, 2014.

ALI, O; HASSAN, I; SHAABAN, A. M; SOLIMAN, S. M; SCEIFELNASSER, K. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb²⁺ onto unmodified and surfactant-modified zeolite. *Sep P Tech* 2011; 83:38-44.

ALLEN, S; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v. 40, p.175-192, 2005.

AMORIM, A. H. Competitividade internacional do complexo têxtil brasileiro no período 1998 a 2006. *REDIGE*, v. 2, n. 1, 2011.

ANARI-ANARAKI, M; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Modification of an Iranian clinoptilolite nano-particles by hexadecyltrimethyl ammonium cationic surfactant and

dithizone for removal of Pb (II) from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 440, p. 272–281, 2015.

Area and Porosity, volume 57, n°4, p. 603—619, 1985.

ASFARAM, A; GHAEDI, MEHRORANG; HAJATI, SHAAKER; GOUDARZI, A; DIL, E. A. Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe₃O₄-nanoparticle-loaded activated carbon. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 34, p. 1-12, 2017.

AWAD, A. M.; SHAIKH, S. M. R.; JALAB, R.; GULIED, M. H.; NASSER, M. S.; BENAMOR, A.; ADHAM, S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, v. 228, p. 115719, 2019.

AZAT, S; KOROBEINYK, A. V; MOUSTAKAS, K; INGLEZAKIS, V. J. Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. *Journal of Cleaner Production*, v. 217, p. 352-359, 2019.

AZEVEDO, B. R. S; GRAMATGES, A. P. Estabilidade de espumas líquidas de soluções de surfactantes: efeito de misturas e adição de nanopartículas. *Revista Brasileira de Iniciação Científica*, v.3, p. 54-63, 2016.

AZZOPARDI, E. A; OWENS, S. E; MURISON, M; REES, D; SAWHNEY, M. A; FRANCIS, L. W; TEIXEIRA, R. S. R; CLEMENT, M; CONLAN, R. S; WHITAKER, I. S. Chromophores in operative surgery: Current practice and rationalized development. *Journal of Controlled Release*, v.249, p.123-130, 2017.

BAO-FENG, H; YE-FEI, W; YONG, H. Mechanistic study of wettability alteration of oil-wet sandstone surface using different surfactants. *Applied Surface Science*, v. 330, p. 56-64, 2015.

BEHERA, M; NAYAK, J; BANERJEE, S; CHAKRABORTTY, S; TRIPATHY, S. K. A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of

efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, p. 105277, 2021.

BENKHAYA, S; RABET, S. M; HARFI, A. E. A review on classifications, recent synthesis, and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 115, p. 107891, 2020.

BHARDWAJ, D; BHARADVAJA, N. Phycoremediation of effluents containing dyes and its prospects for value-added products: A review of opportunities. *Journal of Water Process Engineering*, v. 41, p. 102080, 2021.

BHARDWAJ, D; KUMAR, L; BHARADVAJA, N. A review on sources of dyes, sustainable aspects, environmental issues and degradation methods. KUMAR, S; HOODA, L; SONWANI, S; WATTAL, D. R. K (Eds.), *India 2020 Environmental Challenges, Policies and Green Technology*. (1^oed), Imperial Publications (2020), p. 137-148.

BORGES, S. M. S; RANGEL, M. C. Properties and Catalytic Applications of Carbon Nanotubes. *Current Topics in Catalysis*, v. 10, p. 57, 2012.

BORTOLATTO, L. B; SANTA, R. A. A. B; MOREIRA, J. C; MACHADO, D. B; MARTINS, M. A. P. M; FIORI, M. A; KUHNEN, N. C; RIELLA, H. G. Synthesis and characterization of Y zeolites from alternative silicon and aluminium sources, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 248, p. 214-221.

BRUNAUER, S; DEMING, L.S; DEMING, W.E; TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, v.62, p.1723-1732, 1940.

BRUNAUER, S; EMMETT, P.H; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309 - 319, 1938.

BUNMAI, K; OSAKOO, N; DEEKAMWONG, K; RONGCHAPO, W; KEAWKUMAY, C; CHANLEK, N; PRAYOONPOKARACH, S; WITTAYAKUN, J. Extraction of silica from cogon grass and utilization for synthesis of zeolite NaY by

conventional and microwave-assisted hydrothermal methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 83, p. 152-158, 2018.

BURKINSHAW, S. M; SALIHU, G. The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres part 2: Analysis of conventional models that describe the manner by which inorganic electrolytes promote direct dye uptake on cellulosic fibres. *Dyes and Pigments*, v. 161, p.531-545, 2019.

BURKINSHAW, S. M; SON, Y. The dyeing of supermicrofibre nylon with acid and vat dyes. *Dyes and Pigments*, v. 87, p. 132-138, 2010.

CARLOS, A; HUITLE, M; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.87, p. 105-145, 2009.

CHATHA, S. A. S; ASGHER, M; IQBAL, H. M. N. Enzyme-based solutions for textile processing and dye contaminant biodegradation—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 14005-14018, 2017.

CHEN, D; CHEN, J; LUAN, X; ZHIGUO, X. Characterization of anionecationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 171, p. 1150-1158, 2016.

CHEN, L; CARO, F; CORBETT, C. J; DING, X. Estimating the environmental and economic impacts of widespread adoption of potential technology solutions to reduce water use and pollution: Application to China's textile industry. *Environmental Impact Assessment Review*, v. 79, p. 106293, 2019.

CHEN, L; WANG, L; WU, X; DING, X. A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 143, p. 1137-1143, 2017.

CLARH, M. Handbook of textile and industrial dyeing (2011), 10.1533/9780857094919.
COELHO, A. C. V; SANTOS, P. S; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. *Química Nova*, v. 30, p.1282-1294, 2007.

CONAMA- Conselho Nacional do meio ambiente. Resolução n° 357 do Conama de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/res_conama_357_05.pdf> Acesso em: 13 de setembro de 2011.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

CORSO, C. R; DE ALMEIDA, A. C. M. Bioremediation of Dyes in Textile Effluents by *Aspergillus oryzae*. *Microbial Ecology*, v. 57, p. 384-390, 2009.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1061–1085, 2006.

CRUCIANI, G; GUALTIERI, A. Dehydration dynamics of analcime by in situ synchrotron powder diffraction, *Am. Mineral.* 84 (1999) 112–119.

DABBAWALA, A. A; TZITZIOS, V; SUNNY, K; POLYCHRONOPOULOU, K; BASINA G; ISMAIL, I; PILLAI, V; THARALEKSHMY, A; STEPHEN, S; ALHASSAN, S. M. Synthesis of nanoporous zeolite-Y and zeolite-Y/GO nanocomposite using polyelectrolyte functionalized graphene oxide. *Surface and Coatings Technology*, v. 350, p.369-375, 2018.

DAWOOD, S; SEN, T. Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, v.1, p. 104-115, 2014.

DICKSON, J; CONROY, N. A; XIE, Y; POWELL, B. A; SEAMAN, J. C; BOYANOV, M. I; KEMNER, K. M; KAPLAN, D. I. Surfactant-modified siliceous zeolite Y for pertechnetate remediation, v. 402, p. 126268, 2020.

DING, F; GAO, M. Pore wettability for enhanced oil recovery, contaminant adsorption and oil/water separation: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 289, p. 102377, 2021.

DONKADOKULA, N. Y; KOLA, A. K; NAZ, I; SAROJ, D.A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 19, p. 543-560, 2020.

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

EISEBITH, F. M; MARSCHALL, P; PETERS, R; THOMES, P. Torn between digitized future and context dependent past – How implementing ‘Industry 4.0’ production technologies could transform the German textile industry. *Technological Forecasting and Social Change*, v. 166, p.120620, 2021.

ELDEEB, A. B; BRICHKIN, V. N; KURTENKOV, R. V; BORMOTOV, I. S. Extraction of alumina from kaolin by a combination of pyro-and hydrometallurgical processes. *Applied Clay Science*, v. 172, p. 146-154, 2019.

FARMER, V. C. (Ed.), “The infrared spectra of minerals”, v. 4, Mineral. Soc., London (1974).

FARMER, V. C; RUSSELL, J. D. The infra-red spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta*, v.20, p. 1149 - 1173, 1964.

FILHO, G. F. F. A; ARAÚJO, A. B. F. S; SILVA, L. R. B; BARROS, T. R. B; BARBOSA, T. S. B; PAULA, G. M; BARBOSA, T. L. A; RODRIGUES, M. G. F. Valorization of solid waste (sugarcane bagasse ash) with applications in synthesis of zeolite NaA. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, p. 58748-58763, 2021

FOLETTTO, E.L.; KUHNEN, N.C.; JOSÉ, H.J. Synthesis of the ZSM-5 zeolite and its structural properties after copper ion-exchange. *Cerâmica*, v. 46, p. 210-213, 2000.

FRISING, T; LEFLAIVE, P. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, n. 1-3, p. 27-63, 2008.

FU, L; LI, J; WANG, G; LUAN, Y; DAI, W. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 217, p. 112207, 2021.

FUJITA, R. M. L; JORENTE, M. J. The Brazilian Textile Industry: a cultural and historical perspective. *Revista Moda Palavra e Periódico*, v. 8, n.15, p.1-22, 2015.

GENG, Q; WANG, L. J; YANG, C; ZHANG, H. Y; ZHAO, Y. R; FAN, H. L; HUO, C. Room-temperature hydrogen sulfide removal with zinc oxide nanoparticle/molecular sieve prepared by melt infiltration. *Fuel Processing Technology*, v.185, p. 26-37, 2019.

GIANETTO, G. E. Zeolitas: características, propiedades e aplicaciones industriales. Caracas: Editorial Innovacion Tecnologica, 1989.

GOMES, K. M. S; DE OLIVEIRA, M. V. G. A; CARVALHO, F. R. S; MENEZES, C. C; PERON, A. P. Citotoxicity of food dyes sunset yellow (E-110), bordeaux red (E-123), and tatrazine yellow (E-102) on *Allium cepa* L. root meristematic cells, v. 33, p. 218-223, 2013.

GREGG, S. J; SING, K. S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, 2 ed. New York, London, 1982.

GRIM, R. E.; Clay Mineralogy, 2 ed. New York, McGraw Hill, 1968.

GUO, X; LIU, Y; WANG, J. Sorption of sulfamethazine onto different types of microplastics: a combined experimental and molecular dynamics simulation study. *Marine Pollution Bulletin*, v.145, p.547–554, 2019 (b).

HANKEN, R. B. L; ARIMATÉIA, R. R; FARIAS, G. M. G; AGRAWAL, P; SANTANA, L. N. L; FREITAS, D. M. G; DE MÉLO, T. J. A. Effect of natural and expanded vermiculite clays on the properties of eco-friendly biopolyethylene-vermiculite clay biocomposites. *Composites Part B: Engineering*, v. 175, p. 107-184, 2019.

HAO, O. J; KIM, H; CHIANG, P. C. Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.30, p. 449-505, 2010.

HAQUE, M. S; NAHAR, N; SAYEM, S. M. Industrial water management and sustainability: Development of SIWP tool for textile industries of Bangladesh. *Water Resources and Industry*, v. 25, p. 100145, 2021.

HASHEMI, M. S. H; ESLAMI, F; KARIMZADEH, R. Organic contaminants removal from industrial wastewater by CTAB treated synthetic zeolite Y. *Journal of Environmental Management*, v. 233, p. 785-792, 2019.

HASHEMI, M. S. H; ESLAMI, F; KARIMZADEH, R. Organic contaminants removal from industrial wastewater by CTAB treated synthetic zeolite Y. *Journal of Environmental Management*, v. 233, p. 785-792, 2019.

HEARD, C. J; GRAJCIAR, L; UHLÍK, F; SHAMZHY, M; OPANASENKO, M; CEIKA, J; NACHTIGALL, P.. Zeolite (In)Stability under Aqueous or Steaming Conditions, *Adv. Mater.* 2020, 2003264.

HISADA, M; TOMIZAWA, Y; KAWASE, Y. Removal kinetics of cationic azo dye from aqueous solution by poly- γ -glutamic acid biosorbent: Contributions of adsorption and complexation/ precipitation to Basic Orange 2 removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.7, p. 103157, 2019.

HO, Y.-S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 2006, p. 681-689, 2006.

HO, Y.S.; HUANG, C.T.; HUANG H.W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry* v. 37 p. 1421-1430, 2002.

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

HO, Y.S.; MCKAY, G., Pseudo-second order model for sorption processes *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.

HOSSAIN, L. Water Footprint Assessment of RMG Sector of Bangladesh, Degree Thesis, Bangladesh University of Engineering & Technology, Dhaka – 1000, 2017.

HOU, B; WANG, Y; CAO, X; ZHANG, J; SONG, X; DING, M. Surfactant-induced wettability alteration of oil-wet sandstone surface: Mechanisms and its effect on oil recovery. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 19, p. 315-324, 2016.

HOU, H; ZHOU, R; WU, P; WU, L. Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite, *Chemical Engineering Journal*, v. 211-212, p.336-342, 2012.

HUDCOVÁ, B; OSACKY, M; VÍTKOVÁ, M; MITZIA, A; KOMÁREK, M. Investigation of zinc binding properties onto natural and synthetic zeolites: Implications for soil remediation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 317, p. 111022, 2021.

HUO, Z. Thermal study of nap zeolite with diferent morphologies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 111, p. 365-369, 2013.

ISMAEL, I. S; GEOCHEM, C. J. Synthesis and characterization of zeolite X obtained from kaolin for adsorption of Zn (II). *Chinese Journal of Geochemistry*, v. 29, p. 130-136, 2010.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. Reporting Physisorption

JIMÉNEZ, G. D; MONTOYA, V. H; MORÁN, M.A. M; PETRICIOLET, A. B; VÁZQUEZ, N. A. R. Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 199, p. 99–107, 2014.

JOHNSON, E.B.G; ARSHAD, S.E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: a review. *Applied Clay Science*, v. 97–98, p. 215–221, 2014.

JOSE, M; SRIRAM, K; RESHMA, R; VIDYA, U.V; SHUKLA, S. Synergistic persulfate activation as an efficient and cost-effective approach for removal of organic synthetic-

dyes from aqueous solutions using magnetic Pd – Fe₃O₄-fly ash composite particles as catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.6, p. 3709-3717, 2018.

KASAI, M; KOBAYASHI, Y; TOGO, M; NAKAHIRA, A. Synthesis of zeolite-surface-modified perlite and their heavy metal adsorption capability. *Materials today: Proceedings*, v. 16, p. 232-238, 2019.

KAUSAR, A; IQBAL, M; JAVED, A; AFTAB, K; NAZLI, Z. H; BHATTI, H. N; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 256, p. 395-407, 2018.

KHALEQUE, A; ALAM, M. M; HOQUE, M; MONDAL, S; HAIDER, J. B; XU, B; JOHIR, M. A.H; KARMAKAR, A. K; ZHOU, J. L; AHMED, M. B; MONI, M. A. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. *Environmental Advances*, v. 2, p. 100019, 2020.

KHAN, S; ANAS, M; MALIK, ABDUL. Mutagenicity and genotoxicity evaluation of textile industry wastewater using bacterial and plant bioassays. *Toxicology Reports*, v. 6, p. 193-201, 2019.

KHATRI et al., 2014a. KHATRI, A; WHITE, M; PADHYE, R; MOMIN, N. H. The use of reflectance measurements in the determination of diffusion of reactive dyes into cellulosic fiber. *Color Research & Application*, v.12, p. 39, 2014.

KHATRI et al., 2014b. KHATRI, Z; AHMED, F; JHATIAL, A. K; ABRO, M. I; MAYAKRISHNAN, G; KIM, I.S. Cold pad-batch dyeing of cellulose nanofibers with reactive dyes. *Cellulose*, v. 21, p. 3089-3095, 2014.

KOSHY, N; SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 1460–1472, 2016.

KRÓL, M; MATRAS, E; MOZGAWA, W. Sorption of Cd²⁺ ions onto zeolite synthesized from perlite waste. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 13, p. 2697-2704, 2016.

KULEYIN, A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Material*, v. 144, p. 307-315, 2007.

KULPRATHIPANJA, S. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. Germany: Wiley-VCH, 2010.

KUMAR, LAKHAN, BHARADVAJA, N. 12 - Microorganisms: A remedial source for dye pollution. *Removal of Toxic Pollutants Through Microbiological and Tertiary Treatment*, v. 1 p. 309-333, 2020.

LAURENT, A. D; WATHELET, V; BOUHY, M; JACQUEMIN, D; PERPÉTE, E. Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques. *Techniques de l'Ingénieur*, v.3-4, p. 6810, 2010.

LI, HAIYAN; LIU, S; ZHAO, JIANHAI; FENG, N. Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 494, p. 222-227, 2016.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 249-275, 2007.

LIN, J; ZHAN, Y. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites. *Chemical Engineering Journal*, v. 200-202, p. 202-213, 2012.

LIU, S; HOU, H; HU, W; LIU, X; DUAN, J; MENG, R. Binder-free integration of insoluble cubic CuCl nanoparticles with a homologous Cu substrate for lithium ion batteries, *RSC Advances*, Issue 5, 2016.

LIU, X; YAN, Z; WANG, H; LUO, Y. In situ synthesis of nay zeolite with coal based kaolin. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 12, n. 1, p. 63 - 70, 2003.

LO, B. T. W; YE, L; TSANG, S. C. E. The Contribution of Synchrotron X-Ray Powder Diffraction to Modern Zeolite Applications: A Mini-review and Prospects Chemistry, v.4, p. 1778-1808, 2018.

LUTZ, W. Zeolite Y: synthesis, modification, and properties - a case revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 13, p. 1 – 20, 2014.

MA, T; WU, Y; LIU, N; WU, Y. Hydrolyzed polyacrylamide modified diatomite waste as a novel adsorbent for organic dye removal: Adsorption performance and mechanism studies, *Polyhedron*, v. 6, p. 114227, 2020.

MA, TIAN; WU, Y; LIU, N; WU, Y. Hydrolyzed polyacrylamide modified diatomite waste as a novel adsorbent for organic dye removal: Adsorption performance and mechanism studies. *Polyhedron Journal Pre-proofs*, v 175, p. 114227, 2020.

MADAN, S; SHAW, R; TIWARI, S; TIWARI, S. K. Adsorption dynamics of Congo red dye removal using ZnO functionalized high silica zeolitic particles. *Applied Surface Science*, v. 487, p. 907-917, 2019.

MAQUEDA, L. A. P; BALEK, V; POYATO, J; RODRÍQUEZ, J. L. P; SUBRT, J; BOUNTSEWA, I. M; BECKMAN, I. N; MÁLEK, Z. Study of natural and ion exchanged vermiculite by emanation thermal analysis, TG, DTA and XRD. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 71, p. 715 - 726, 2003.

MARCOS, C; ARANGO, Y. C; RODRIGUEZ, I. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Applied Clay Science*, v.42, p. 368-378, 2009.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 6. ed. McGraw-Hill Book Company, 2000. p. 816-817.

MEDRI, V; PAPA, E; MAZZOCCHI, M; LAGHI, L; MORGANTI, M; FRANCISCONI, J; LANDI, E. Production and characterization of lightweight vermiculite/geopolymer-based panels. *Materials & Design*, v. 85, p. 266-274, 2015.

MELO, C. R; RIELLA, H.G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica, *Cerâmica*, v. 56 p. 340-346, 2010.

MIRZAEI, N; HADI, M; GHOLAMI, M; FARD, R.F; AMINABAD, M.S. Sorption of acid dye by surfactant modified natural zeolites. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 59, p.186–194, 2016.

MITTAL, H; BABU, R; DABBAWALA, A, A; STEPHEN, S; ALHASSAN, M, S. Zeolite-Y incorporated karaya gum hydrogel composites for highly effective removal of cationic dyes. *Colloids and Surfaces A*, v.586, p. 124161, 2020.

MITTAL, H; MAITY, A; RAY, S, S. Effective removal of cationic dyes from aqueous solution using gum ghatti-based biodegradable hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 79, p. 8-20, 2015.

MONTEIRO, N. B; ARAUJO, L. B; ANASTÁCIO, T. S; SOUZA, F. C. D; DA SILVA, L. P; HENRIQUE, H. M; TAVARES, R. G. Avaliação dos impactos ambientais no município de Toritama. X jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão, Recife, PE, 2010.

MORAES, D. S; RODRIGUES, E.M.S; LAMARÃO, C; MARQUES, G.T; RENTE, A.F.S. New sodium activated vermiculite process. Testing on Cu²⁺ removal from tailing dam waters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 366, p. 34-38, 2019.

MORAIS, I.B.S; ANGELIS, L. H. E6 FARM 23-BIOTENSOATIVOS: uma sustentável mais limpa para as indústrias de cosméticos, *Pós em Revista*, ed. 6, 2012.

MOUZDAHIR, Y. E; ELMCHAOURI, A; MAHBOUB, R. G. A; KORILI, S. A. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment, *Powder Technology*, v. 189, p. 2–5, 2009.

Nanotubes. *Current Topics in Catalysis*, v. 10, p. 57, 2012.

NAZAR, M. F; SHAH, S. S; KHOSA, M. A. Interaction of Azo Dye with Cationic Surfactant Under Different pH Conditions. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 13, p. 529-537, 2010.

NGULUBE, T; GUMBO, J. R; MASINDI, V; MAITY, A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay-based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, v.191, p. 35-57, 2017.

NOGUEIRA, A. C; BARROS, T. R. B; BARBOSA, T. S. B; RODRIGUES, M. G. F. Cinza da casca de arroz como fonte renováveis para produção de zeólita Y: Estabilidade térmica. Editora Publicar: volume 1, Rio de Janeiro, RJ, 2021.

NUPEARACHCHI, C.N; MAHATANTILA, K; VITHANAGE, M. 2017. Application of graphene for decontamination of water; implications for sorptive removal. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 5, p. 206–215, 2017.

OLAWALE, O. Bamboo leaves as an alternative source for silica in ceramics using Box Benhken design. *Scientific African*, v.8, p.00418, 2020.

OLIVEIRA, T.G. Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas. *Química Nova*, São Paulo, v. 37, n. 4, p. 610-614, 2014.

OTHMAN ALI, I; HASSAN, A.M; SHAABAN, S.M; SOLIMAN, K.S. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb²⁺ onto unmodified and surfactant-modified zeolite. *Separation and Purification Technology*, v. 83, p. 38–44, 2011.

PATHAK, V. V; KOTHARI, R; CHOPRA, A. K; SINGH, D.P. Experimental and kinetic studies for phycoremediation and dye removal by *Chlorella pyrenoidosa* from textile wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 163, p. 270-277, 2015.

PELÁEZ-CID, A. A; VELÁZQUEZ-UGALDE, I; HERRERA-GONZÁLEZ, A. M; GARCÍA-SERRANO, J. Textile dyes removal from aqueous solution using *Opuntia ficus-indica* fruit waste as adsorbent and its characterization. *Journal of Environmental Management*, v. 130, p. 90-97, 2013.

PEREGO, C; BAGATIN, R; TAGLIABUE, M; VIGNOLA, R. Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.166, p. 37–49, 2013.

PLOTEGHER, F; RIBEIRO, C. Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química. Comunicado técnico 107, 2009.

POYATO, J; MAQUEDA, L. A. P; JUSTO, A; BALEK, V. Emanation Thermal Analysis of Natural and Chemically Modified Vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, v. 50, p. 791-798, 2002.

PUKCOTHANUNG, Y; SIRITANON, T; RANGSRIWATANANON, K. The efficiency of zeolite Y and surfactant-modified zeolite Y for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 1,10-dimethyl-4,40- bipyridinium ion. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 258, p. 131-140, 2018.

QUEIROGA, L. N. F; SOARES, P. K; FONSECA, M. G; DE OLIVEIRA; F. J. V. E. Experimental design investigation for vermiculite modification: Intercalation reaction and application for dye removal. *Applied Clay Science*, v. 126, p. 113-121, 2016.

QUEROL, X; MORENO, N; UMAÑA, J; ALASTUEY, A; HERNÁNDEZ, E; LÓPEZ-SOLER, A; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, v.50, p. 413-423, 2002.

QUISPE, I; NAVIA, R; KAHHAT, R. Energy potential from rice husk through direct combustion and fast pyrolysis: A review. *Waste Management*, v. 59, p. 200-210, 2017.

RADOOR, S; KARAYIL, J; JAYAKUMAR, A; PARAMESWARANPILLAI, J; SIENGCHIN, S. Efficient removal of methyl orange from aqueous solution using mesoporous ZSM-5 zeolite: Synthesis, kinetics and isotherm studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 611, p. 125852, 2021.

RADOOR, S; KARAYIL, J; PARAMESWARANPILLAI, J; SIENGCHIN, T. Adsorption Study of Anionic Dye, Eriochrome Black T from Aqueous Medium Using

Polyvinyl Alcohol/Starch/ZSM-5 Zeolite Membrane, *Journal of Polymers and the Environment*, v. 28, p. 2631-2643, 2020.

RAHARJO, Y; ISMAIL, A. F; OTHMAN, M. H. D; MALEK, N. A. N. N; SANTOSO, D. Preparation and characterization of imprinted zeolite-Y for p-cresol removal in haemodialysis, *Materials Science and Engineering: C*, v. 103, p. 109722, 2019.

RANI, S; AGGARWAL, M; KUMAR, M; SHARMA, S; KUMAR, D. Removal of methylene blue and rhodamine B from water by zirconium oxide/graphene. *Water Science*, v. 30, p.51–60, 2016.

REHMAN, M.S.U; KIM I; HAN J I. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, p.1314–1322, 2012.

REN, X; ZENG, G; TANG, L; WANG, J; WAN, J; WANG, J; DENG, Y; LIU, Y; PENG, B. The potential impact on the biodegradation of organic pollutants from composting technology for soil remediation. *Waste Management*, v. 27, p. 138-149, 2018.

RENTERÍA, P. G; BARBERÁN, R; MUR, J. The Groundwater Demand for Industrial Uses in Areas with Access to Drinking Publicly Supplied Water: A Microdata Analysis. *Water*, v. 12, p. 198, 2020.

REVISTA ÁGUA. Humanização Azul na Linha de Montagem. Disponível no site da Revista Água na Internet. URL: www.revistaagua.com.br. Acesso em 20 de outubro de 2011.

RITZ, M; ZDRÁLKOVÁ, J; VALÁSKOVÁ, M. Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites. *Revista Vibrational Spectroscopy*, v. 70, p. 63-69, 2014.

RONALDO, F. DO N; ARI, C. A. DE L; CARLA, B. V; DIEGO, DE Q. M; GISELLE, S. C. R. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais - Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 256, 2014.

RUSSEL, J.D; FRASER, A.R. in “Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods”, M.J. Wilson (Ed.), Springer, London (1994).

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, v.5, p.07-18, 1984.

SAEED, A; SHARIF, M; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. Journal of Hazardous Materials, v.179 p.564-572, 2010.

SAINI, R. D. Textile organic dyes: polluting effects and elimination methods from textile waste water. International Journal of Chemical Engineering, v. 9, p.975-6442, 2017.

SAKR, F; ALAHIANE, S; SENNAOUI, A; DINNE, M; BAKAS, I; ASSABBANE, A. Removal of cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution by adsorption on two type of biomaterial of South Morocco. Materialstoday: Proceedings, v. 22, p. 93-96, 2020.

SALIM, M.M; MALEK, N.A.N.N. Characterization and antibacterial activity of silver exchanged regenerated NaY zeolite from surfactant-modified NaY zeolite. Materials Science and Engineering: C, v.59, p. 70–77, 2016.

SALLEH, M.A.M; MAHMOUD, D.K; KARIM, W.A.W.A; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination, v. 280, p. 1-13, 2011.

SANTOS, S. P. Ciência e Tecnologia de Argilas, v. 1, 2^a ed., São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

SCHULZE, D.G. in “Soil mineralogy with environmental applications”, J.B. Dixon, D.G. Schulze (Eds.), Soil Sci. Soc. Am., Madison (2002).

SEN, S. K; RAUT, S; BANDYOPADHYAY, P; RAUT, S. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review. Fungal Biology Reviews, v. 30, p. 112-133, 2016.

SHARMA, J; SHARMA, S; SONI, V. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. *Regional Studies in Marine Science*, v. 45, p. 101802, 2021.

SHINZATO, M.C; MONTANHEIRO, T.J; JANASI, V. A; NEGRI, F.A; YAMARNOTO, J.K; ANDRADE, S. Caracterização tecnológica das zeólitas naturais associadas às rochas eruptivas da formação serra geral, na região de Pirajiu-Ourinhos (SP), *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, p. 525-532, 2008.

SILVA, L. R. B; BARBOSA, T. L. A; BEZERRA, J. U. L; RODRIGUES, M. G.F. Síntese da zeólita ZSM-5 para ser utilizada como adsorvente na remoção do corante reativo BF-3R: influência do pH. In: *Processos Químicos e Biotecnológicos*. (org.). Editora Poisson. Belo Horizonte - MG, v.5, p. 66-78, 2020.

SILVA, P. M. S; FIASCHITELLO, T. R; QUEIROZ, R. S; FREEMAN, H. S; COSTA, S. A.; LEO, P; MONTEMOR, A. F; COSTA, S. M. Natural dye from Croton urucurana Baill. bark: Extraction, physicochemical characterization, textile dyeing and color fastness properties. *Dyes and Pigments*, v. 173, p. 107953, 2020.

SIVALINGAM, S; SEN, S. Efficient removal of textile dye using nanosized fly ash derived zeolite X: Kinetics and process optimization study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 96, p. 305-314, 2019.

SIVVALINGAM, S; SEN, S. Efficient removal of textile dye using nanosized fly ash derived zeolite-x: Kinetics and process optimization study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 96, p. 305-314, 2019.

SOLTANI, R.D.C; KHATAEE, A; SAFARI, M; JOO, S. Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions, *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 85, p383–391, 2013.

SUTCU, M. Influence of expanded vermiculite on physical properties and thermal conductivity of clay bricks, *Ceramics International*, v. 41, p. 2819-2827, 2015.

TAUFIQURRAHMI, N.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Nanocrystalline zeolite Y: Synthesis and characterization. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 17, n. 1, p. 1-6, 2011.

UEASIN, NATTANIN; LIAO, SHU-YI; WONGCHAI, A. The Technical Efficiency of Rice Husk Power Generation in Thailand: Comparing Data Envelopment Analysis and Stochastic Frontier Analysis. Energy Procedia, v. 75, p. 2757-2763, 2015.

VALÁŠKOVÁ, M; MARTYNKOVÁ, G. S; RAAEN, A. M. in “Clay minerals in nature: their characterization, modification and application”, M. Valaskova (Ed.), Intech, London (2012).

VIDAL, C.B; BARROS, A.L; MOURA, C.P; DE LIMA, A.C.A; DIAS, F.S; VASCONCELLOS, L.C.G; FECHINE, P.B.A; NASCIMENTO, R.F. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. Journal of Colloid and Interface Science, v. 357, p. 466–473, 2011.

VIDAL, C.B; RAULINO, G.S.C; BARROS, A.L; LIMA, A.C.A; RIBEIRO, J.P; PIRES, M.J.R; NASCIMENTO, R.F. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. Journal of Environmental Management, v. 112, p.178–185. 2012.

WANG, S; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, v. 156, p. 11-24, 2010.

WANYONYI, W.C; ONYARI, J.M; SHIUNDU, P.M. Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions using roots of eichhornia crassipes: kinetic and equilibrium studies, v. 50, p. 862 - 869, 2014.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. Solid State Ionics, v. 131, p. 175-188, 2000.

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

YAN, X; FAN, X; WANG, Q; SHEN, Y. An adsorption isotherm model for adsorption performance of silver-loaded activated carbon. *Thermal Science*, v. 21, p.1645–1649, 2017.

YASEEN, D. A; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 16, p. 1193-1226, 2019.

YOKWANA, K; KUVAREGA, A. T; MHLANGA, S. D; NXUMALO, E. N. Mechanistic aspects for the removal of Congo red dye from aqueous media through adsorption over N-doped graphene oxide nanoadsorbents prepared from graphite flakes and powders. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 107, p. 58-70, 2018.

YU, X. B; WEI, C. H; KE, L; WU, H. Z; CHAI, X. S; HU, Y. Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 369, p. 344-351, 2012.

ZAFRILLA, J. M. G; ESCRIBANO, D. S; GARCIA, J. L; HIDALGO, M. C. L. Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry. *Desalination*, v. 222, p. 272-279, 2008.

ZAGHO, M. M; HASSAN, M. K; KHRAISHEH, M; MAADEED, M. A. A; NAZARENKO, S. A review on recent advances in CO₂ separation using zeolite and zeolite-like materials as adsorbents and fillers in mixed matrix membranes (MMMs). *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 6, p. 100091, 2021.

ZAPELINI, I. W; SILVA, L. L; CARDOSO, D. Effect of hydrothermal treatment on structural and catalytic properties of [CTA]-MCM-41 silica. *Materials*, v.11, p.860 - 871, 2018.

ZHANG, H; WANG, J; ZHOU, B; YANG, Z; DAI, Z; ZHOU, Q; PETER, C; LUO, Y. Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: kinetics, isotherms and influencing factors. *Environmental Pollution*, v. 243, p. 1550–1557, 2018.

ZHANG, J; CHEN, H; HE, H; CHENG, X; MA, T; HU, J; YANG, S; LI, S; ZHANG, L.
Adsorption behavior and mechanism of 9-Nitroanthracene on typical microplastics in
aqueous solutions. *Chemosphere*. v. 245, p. 125628, 2020.