



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

THAÍS REGINA SILVA RIBEIRO

**ESTUDO DA ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO VERMELHO CONGO SOBRE  
ADSORVENTES MICRO E MESOPOROSOS CONTENDO LANTÂNIO.**

São Cristóvão – SE

2019

THAÍS REGINA SILVA RIBEIRO

**ESTUDO DA ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO VERMELHO CONGO SOBRE  
ADSORVENTES MICRO E MESOPOROSOS CONTENDO LANTÂNIO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe, como requisito à obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

São Cristóvão – SE

2019

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

R484e Ribeiro, Thaís Regina Silva  
Estudo da adsorção em fase líquida do vermelho congo sobre adsorventes micro e mesoporosos / Thaís Regina Silva Ribeiro ; orientador Marcelo José Barros de Souza - São Cristóvão, 2019. 54 f.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Engenharia química. 2. Materiais porosos. 3. Corantes. 4. Lantânio. 5. Adsorção. I. Souza, Marcelo José Barros de orient. II. Título.

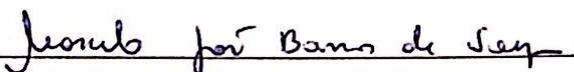
CDU 66.081

THAÍS REGINA SILVA RIBEIRO

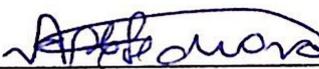
**ESTUDO DA ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO VERMELHO CONGO SOBRE  
ADSORVENTES MICRO E MESOPOROSOS CONTENDO LANTÂNIO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química, como  
requisito para a obtenção do título de mestre  
em Engenharia Química.

**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza (Presidente– Orientador – PEQ/UFS)



Profª. Dra. Anne Michelle Garrido Pedrosa (Membro Externo–DQI/UFS)



Prof. Dr. Pedro Leite de Santana (Membro Interno – PEQ/UFS)

“Se a educação sozinha não transforma  
a sociedade, sem ela tampouco a sociedade  
muda.”

Paulo Freire

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela vida. Por manter minha saúde mental, física e emocional durante a realização desse trabalho, agradeço por poder finalizar mais esta etapa, mais este sonho, e pelas oportunidades de estudo.

Aos meus pais e irmã, por tudo que fazem por mim, pelo imenso amor e carinho em todos os momentos, pelo apoio, incentivo e esforço que sempre fizeram para que eu pudesse estudar e batalhar pelos meus sonhos.

Aos meus tios Bráulio e Mariza, por terem me acolhido em sua casa como uma filha, por todo carinho, cuidado e compreensão.

Aos meus orientadores Marcelo José Barros de Souza e Antonio Osimar Sousa da Silva, juntamente com a professora Anne Michelle Garrido Pedrosa, pela incansável dedicação, pela infinidade de auxílios prestados tão pacientemente. Obrigada por estarem sempre dispostos a ajudar e a ensinar.

Aos amigos que fiz nessa caminhada em especial a Raí, Daniela, Mayara, Thereza e Vanessa, pelos incentivos, carinhos e por sempre estarmos de mãos dadas. Vocês foram luz!

Ao LabCat - UFS e LSCat - UFAL pela infraestrutura para realização das sínteses e análises necessárias.

Ao amigo David Melo, por todo companheirismo e ajuda nas análises, inclusive nos fins de semana.

A CAPES pela bolsa cedida.

Enfim, obrigada a todos que fizeram parte da realização deste trabalho.

## RESUMO

A adsorção do corante vermelho congo sobre a zeólita NaY e o material mesoporoso MCM-41 com e sem lantânio, foi investigada em solução aquosa em um sistema descontínuo, com o objetivo de estudar a cinética e o equilíbrio de adsorção e o potencial de aplicação desses materiais no tratamento de efluentes têxteis. Para obtenção do material mesoporoso foi realizada a síntese através do método hidrotérmico seguido de calcinação, a zeólita NaY foi obtida comercialmente, os materiais LaMCM-41 e LaNaY foram obtidos mediante mistura mecânica e impregnação, respectivamente. Os materiais adsorventes foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), adsorção de nitrogênio à 77 K e análise térmica via TG/DTG. Os DRX dos materiais microporoso (NaY) e mesoporoso (MCM-41) mostraram que esses apresentam os principais picos referente às estruturas da NaY e do MCM-41 e também que a incorporação do lantânio na estrutura dos materiais foi possível sem alterar de forma marcante a cristalinidade e o grau de ordenação dos mesmos. A caracterização por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> à 77 K mostrou que as propriedades texturais da NaY e do MCM-41 são as tipicamente observadas e que após a inserção de lantânio, o material microporoso apresentou maior alteração nestas propriedades em comparação as do mesoporoso. Os ensaios de adsorção do corante vermelho congo mostraram que o adsorvente LaMCM-41 apresentou uma maior eficiência de remoção deste corante em comparação com o material microporoso contendo lantânio (LaNaY), em todo intervalo de tempo estudado. Esses resultados estão diretamente correlacionados com a maior área total, volume e diâmetro de poros do LaMCM-41 em relação ao LaNaY. Os sistemas com menores concentrações do corante (10 mg L<sup>-1</sup> e 20 mg L<sup>-1</sup>) alcançaram o equilíbrio entre 40 e 90 minutos, enquanto que para o sistema com maior concentração de corante (30 mgL<sup>-1</sup>) o equilíbrio é atingido entre 5 e 10 minutos. A fim de se estudar a cinética de adsorção, um modelo pseudo-primeira-ordem e o teste do Qui-quadrado foram aplicados aos dados experimentais. Para estudar o equilíbrio de adsorção os dados experimentais foram ajustados através dos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos dados experimentais para os adsorventes mesoporosos, entretanto o sistema com adsorventes microporosos apresentou melhor correlação com o modelo de Freundlich.

**Palavras-chave:** MCM-41, NaY, Lantânio, adsorção, Vermelho Congo.

## ABSTRACT

The adsorption of the congo red dye on the NaY zeolite and the MCM-41 mesoporous material with and without lanthanum was investigated in aqueous solution in a batch system with the objective of studying the kinetics and the adsorption equilibrium and the application potential of these materials in the treatment of textile effluents. To obtain the mesoporous material, the synthesis was carried out by hydrothermal method followed by calcination, NaY zeolite was commercially obtained, LaMCM-41 and LaNaY materials were obtained by mechanical mixing and impregnation, respectively. The adsorbent materials were characterized by X-ray diffractometry (XRD), nitrogen adsorption at 77 K and thermal analysis via TG / DTG. The XRD of the microporous (NaY) and mesoporous materials (MCM-41) showed that they present the main peaks related to NaY and MCM-41 structures and also that the incorporation of lanthanum into the structure of the materials was possible without significant change the crystallinity and degree of ordering thereof. The adsorption and desorption characterization of N<sub>2</sub> at 77 K showed that the textural properties of NaY and MCM-41 are typically observed and that after the insertion of lanthanum, the microporous material showed a greater change in these properties compared to the mesoporous ones. The adsorption assays of the red dye congo showed that the LaMCM-41 adsorbent showed a higher removal efficiency of this dye in comparison with the microporous material containing lanthanum (LaNaY), in all time interval studied. These results are directly correlated with the largest total area, volume and pore diameter of LaMCM-41 in relation to LaNaY. The systems with lower concentrations of the dye (10 mg L<sup>-1</sup> and 20 mg L<sup>-1</sup>) achieved the balance between 40 and 90 minutes, whereas for the system with the highest dye concentration (30 mgL<sup>-1</sup>) the balance is reached between 5 and 10 minutes. In order to study adsorption kinetics, a pseudo-first-order model and the Chi-square test were applied to the experimental data. To study the adsorption equilibrium the experimental data were adjusted using the Langmuir and Freundlich models. The Langmuir model was better fitted to the experimental data for the mesoporous adsorbents, however the system with microporous adsorbents presented better correlation with the Freundlich model.

**Keywords:** MCM-41, NaY, Lanthanum, adsorption, Congo red.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas do processo produtivo Têxtil Simplificado .....	16
Figura 2 – Estrutura do corante Vermelho Congo .....	19
Figura 3 – a) estrutura cristalina da zeólita Y, b) corte passando pelos diferentes canais e cavidades com seus respectivos diâmetros internos e externos .....	24
Figura 4 – Estrutura da MCM41 e seu respectivo difratograma de raios x .....	25
Figura 5 – Representação Esquemática da Síntese de Sílicas Mesoporosas.....	26
Figura 6 – Sistema agitado a temperatura ambiente com suspensões de solução de corante e adsorvente.....	31
Figura 7– Difratogramas de raios- X para NaY (a), LaNaY (b), LaMCM-41 (c) e MCM-41 (d) .....	33
Figura 8 – Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para as amostras: (a) NaY e LaNaY e (b) MCM e LaMCM-41.....	36
Figura 9- Curvas termogravimétricas (TG) e primeira derivada da curva TG (DTG) das amostras: (a) NaY e (b) LaNaY. ....	37
Figura 10 – Curvas termogravimétricas (TG) e primeira derivada da curva TG (DTG) das amostras: (a) MCM-41 e (b) LaMCM-41. ....	39
Figura 11 – Eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congo em função do tempo utilizando os materiais NaY e LaNaY em concentração de 10 mgL <sup>-1</sup> .....	40
Figura 12 – Eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congo em função do tempo utilizando os materiais NaY e LaNaY em concentração de 20 mgL <sup>-1</sup> .....	40
Figura 13 – Eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congo em função do tempo utilizando os materiais NaY e LaNaY em concentração de 30 mg L <sup>-1</sup> .....	41
Figura 14 – Eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congo em função do tempo utilizando os materiais MCM-41 e LaMCM-41 em concentração de 10 mg L <sup>-1</sup> .....	42
Figura 15 – Eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congo em função do tempo utilizando os materiais MCM-41 e LaMCM-41 em concentração de 20 mg L <sup>-1</sup> .....	42
Figura 16 – Eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congo em função do tempo utilizando os materiais MCM-41 e LaMCM-41 em concentração de 30 mg L <sup>-1</sup> .....	43
Figura 17– Cinética de adsorção do Vermelho Congo na solução de 10 mg L <sup>-1</sup> sobre NaY, LaNaY, MCM-41 e LaMCM-4. ....	44
Figura 18 – Cinética de adsorção do Vermelho Congo na solução de 20 mg L <sup>-1</sup> sobre NaY, LaNaY, MCM-41 e LaMCM-41. ....	45

Figura 19 – Cinética de adsorção do Vermelho Congo na solução de 30 mg L<sup>-1</sup> sobre NaY, LaNaY, MCM-41 e LaMCM-41. .... 45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades texturais dos materiais .....	36
Tabela 2 – Parâmetros cinéticos de adsorção do vermelho congo a diferentes concentrações .....	46
Tabela 3 – Parâmetros de equilíbrio de adsorção do corante vermelho do congo sobre diferentes adsorventes obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich .....	47

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CTMABr	Brometo de Cetiltrimetilamônio
DRX	Difratometria de Raios-X
DTG	Derivada da Curva Termogravimétrica
FCC	Fluidized Catalytic Cracking
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MCM	Mobil Composition of Matter
TG	Termogravimetria

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
2.1. Objetivo Geral .....	15
2.2. Objetivos Específicos.....	15
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
3.1. Indústria Têxtil e seus Efluentes .....	16
3.2. Corantes .....	17
3.3. Vermelho Congo.....	18
3.4. Tratamento de Efluentes por Adsorção .....	19
3.4.1 Cinética e Equilíbrio de Adsorção.....	20
3.5. Peneiras Moleculares .....	22
3.6. Zeólita Y .....	23
3.7. MCM-41 e sua Síntese.....	24
3.8. Materiais suportados e métodos de incorporação .....	27
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>29</b>
4.1 Síntese do MCM-41 .....	29
4.2. Obtenção da zeólita NaY .....	29
4.3 Impregnação do Lantânio .....	29
4.4. Caracterização Dos Materiais .....	30
4.4.1. Difractometria de Raios X (DRX) .....	30
4.4.2. Adsorção/Dessorção de Nitrogênio a 77 K .....	30
4.4.3. Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	30
4.4.4. Testes de adsorção em fase líquida .....	31
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>33</b>
5.1 Difractometria de Raios X.....	33
5.2 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio à 77K .....	35
5.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	37
5.4 Eficiência de Adsorção do Corante Vermelho Congo.....	39
5.5 Cinética e Equilíbrio de Adsorção .....	44
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>49</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A água tipicamente utilizada pela indústria têxtil pode ser de diversas formas, tais como: águas de incorporação ao produto, de sistemas de resfriamento e geradores de vapor, utilizadas sem desvios nas etapas do processo industrial e incorporadas aos produtos. Com exceção dos volumes de águas incorporados aos produtos e pela eliminação através do processo de evaporação, as águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica dando origem assim aos efluentes líquidos (Giordano, 2004).

Segundo (Paschoal e Tremiliosi-Filho, 2005), no decorrer de uma complexa cadeia produtiva, as indústrias têxteis utilizam grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos. Tornando o setor têxtil um dos poluidores do meio ambiente, devido a ser um fornecedor de uma grande quantidade de água descartada contendo em sua composição quantidades significativas de carga orgânica, cor acentuada e compostos tóxicos.

A utilização de corantes tem sido cada vez maior para as mais diversas utilizações e observa-se que os corantes sintéticos são os poluentes mais comuns que tem contribuído para o aumento na contaminação do meio ambiente. Devido às baixas taxas de fixação ao longo do processamento, observa-se que grandes parcelas de corantes tendem a ser descartadas nos efluentes industriais. A remoção destes corantes de efluentes é muito importante, do ponto de vista ambiental, pois os mesmos são considerados altamente tóxicos para a vida aquática, reduzindo de forma marcante a atividade para a fotossíntese (Guaratini e Zanoni, 1999).

Segundo Guaratini e Zanoni (1999) estima-se que existam em torno de 10 mil tipos de corantes produzidos e que o mercado têxtil absorve aproximadamente 2 mil tipos desta produção. Atualmente, os corantes utilizados no mercado são em sua grande maioria sintéticos. No Brasil, por exemplo, estima-se que 20% dos corantes utilizados na indústria têxtil são descartados como efluentes (Guaratini e Zanoni, 1999).

Existem diversas tecnologias capazes de realizar o tratamento dos efluentes têxteis e das águas contaminadas por corantes, tais como adsorção, biorreatores, processos oxidativos avançados, entre outros (Kunz *et al.*, 2002), sendo o processo de adsorção objeto de estudo do presente trabalho. Esse processo de tratamento pode eliminar tais contaminantes, completamente ou parcialmente, por meio da transferência de massa entre as fases distintas. Para completar a separação, o constituinte adsorvido pode então ser removido do sólido através de dessorção (Nascimento *et al.*, 2014).

Dentre vários corantes usados pela indústria têxtil, o vermelho congo é um corante de elevada solubilidade em água, e é muito utilizado na indústria têxtil, e se mantém inalterado durante um longo tempo devido a sua estrutura molecular complexa e estável, o que aumenta ainda mais sua capacidade contaminante (Khandegar e Saroha, 2013).

Diferentes adsorventes são empregados na remoção de corantes, dentre estes o carvão ativado é o mais utilizado, porém apresenta certas desvantagens (Mishra e Tripathy, 1993), o que tem motivado novos estudos. O uso de peneiras moleculares micro e mesoporosas pode ser uma alternativa frente a este material.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos, também conhecidas como peneiras moleculares. Os materiais zeolíticos possuem a propriedade de adsorver moléculas de modo seletivo, portanto, são utilizadas para fins de secagem, separação de hidrocarbonetos e outros compostos. As zeólitas têm sido bastante estudadas devido às suas excepcionais propriedades nos campos da adsorção e catálise (Baerlocher, McCusker e Olson, 2007). No campo da adsorção, a zeólita Y é usada largamente devido às suas propriedades, tais como alta área superficial específica, geometria de poros e estabilidade térmica. No Brasil, existem algumas empresas que sintetizam a zeólita Y, com diversas finalidades, dentre elas para os processos de separação por adsorção (Baerlocher, McCusker e Olson, 2007).

O material mesoporoso MCM-41 é um material constituído por um arranjo de canais hexagonais unidimensionais e uniformes de silicatos polimerizados com diâmetros de poros que podem variar de 2 a 10 nm. Este material apresenta algumas características interessantes para aplicações em processos de adsorção, tais como, poros de forma bem definida com relativamente estreita distribuição de diâmetro, possibilidade de ajuste do tamanho de poros, grande volume de poros, alta área superficial específica ( $800-1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), alta densidade de grupos silanol internos (40-60%) com superfície aberta para modificações, possibilidade de incorporação de outros elementos em sua estrutura, grande acidez superficial, além de boa estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica (Selvam, Bhatia e Sonwane, 2001).

Com base nesse contexto, o presente trabalho estudou a preparação e caracterização de adsorventes microporosos (NaY) e mesoporosos (MCM-41) contendo lantânio e sua aplicação na remoção do corante vermelho congo através de estudos de adsorção em fase líquida. O uso destes adsorventes contendo lantânio (LaNaY e LaMCM-41) para adsorção do corante vermelho congo ainda não foi estudado na literatura.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo principal estudar a eficiência de adsorventes micro e mesoporosos impregnados com lantânio na remoção do corante vermelho congo.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- ✓ Sintetizar a peneira molecular mesoporosa MCM-41 através do método hidrotérmico;
- ✓ Impregnar os adsorventes com o elemento terra rara (lantânio);
- ✓ Caracterizar os materiais sintetizados por difratometria de raios-X (DRX), adsorção/dessorção de nitrogênio à 77 K e análise térmica via TG/DTG;
- ✓ Investigar a adsorção em fase líquida do corante vermelho congo e estabelecer curvas de capacidade de adsorção em função do tempo com os diferentes adsorventes;
- ✓ Avaliar a cinética de adsorção através do modelo de pseudo- primeira ordem;
- ✓ Avaliar o equilíbrio de adsorção, comparando o desempenho dos adsorventes e correlacionando os dados pelos modelos de Freundlich e Langmuir.

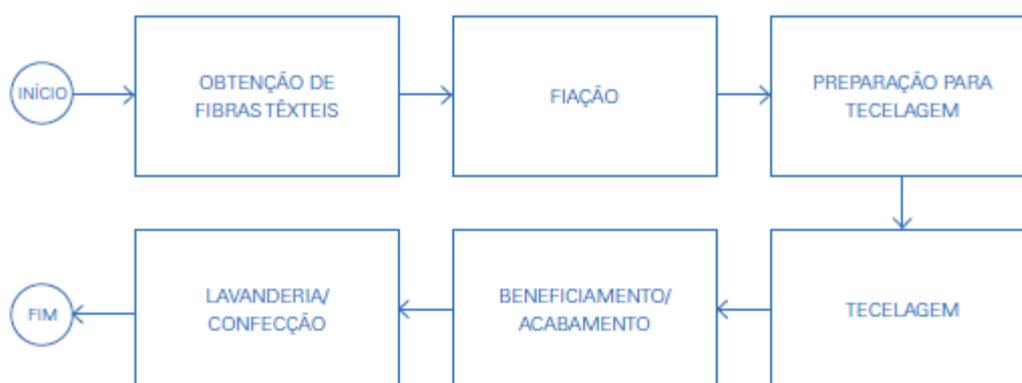
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Indústria Têxtil e seus Efluentes

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (Abit), o setor têxtil tem grande relevância no cenário industrial brasileiro, englobando 30 mil empresas e 1,7 milhão de empregos diretos é o segundo maior empregador da indústria de transformação. Além disso, o Brasil abriga o quinto maior parque têxtil do mundo, com uma produção anual de 9 bilhões de peças.

Existem várias etapas do processo produtivo do setor têxtil, podendo ser simplificado da seguinte forma (Figura 1):

**Figura 1: Etapas do processo produtivo Têxtil Simplificado.**



Fonte: FIEMG, 2013.

Segundo dados da Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais (FIEMG, 2013), os beneficiamentos, podem ser divididos em primário e secundário, a primeira etapa sendo composta por operações realizadas sobre o substrato têxtil que visam prepara-lo para as etapas subsequentes, ou seja, colocá-lo em condições de receber coloração parcial ou total e, conseqüentemente, o acabamento final. A segunda etapa é o beneficiamento secundário, onde as operações realizadas sobre o substrato têxtil visam fornecer-lhe coloração parcial (processo de estamparia) ou total (processo de tingimento) (FIEMG, 2013).

Estudos realizados por Cisneros, Espinoza e Litter (2002) apontam que com o crescimento do setor têxtil, são cada vez maiores os volumes de água consumidos na produção e de efluentes que devem ser adequadamente tratados ao final do processo industrial. Os efluentes gerados por essas empresas, principalmente se oriundos das etapas de beneficiamento têxtil, são compostos por substâncias de lenta biodegradabilidade, elevadas

demandas química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO), alta presença de sais dissolvidos e de corantes sintéticos, com elevado teor de detergentes e substâncias tóxicas (Cisneros, Espinoza e Litter, 2002).

Dentre os produtos presentes nos efluentes industriais destacam-se os corantes. Estes contaminam os rios, interferindo tanto em sua natureza estética, como dificultando, ainda, a penetração de luz solar na água, que é essencial ao ciclo da fotossíntese (Kunz *et al.*, 2002).

Estudos apontam que são poucas as empresas que tratam seus efluentes, e as que fazem, tipicamente usam processos físico-químicos de coagulação-floculação ou processos biológicos (Buss *et al.*, 2015). Todavia esses processos vêm se mostrando ineficientes, uma vez que não avaliam as características do efluente, geram lodo industrial com alta concentração de poluentes e não permitem a reciclagem da água, apenas o seu tratamento para despejo nos corpos d'água (Forgiarini, 2006; Soares e Climaco, 2016).

### **3.2. Corantes**

Dados da literatura indicam que estão registrados no Colour Index (Catálogo da *Society of Dyers and Colourists*) mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil (Calvete, 2011). Dentre estes corantes, existem diferentes aspectos na constituição química dos corantes, como o tamanho da molécula, difusão/solidez, grupos funcionais, planariedade e número de grupos iônicos que são importantes para a utilização nos processos industriais (Salem, 2010).

Os corantes podem ser classificados conforme a sua estrutura química, ou de acordo com o método pelo qual o corante é fixado à fibra têxtil (Ribas, 2016).

Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são mostrados a seguir:

- Corantes ácidos: Ligam-se as fibras têxteis por meio de troca iônica, possuem em sua estrutura de um a três grupos sulfônicos, também são usados em menor escala nas indústrias de papel, alimentícia, cosméticos e de couro (Hunger, 2004);
- Corantes reativos: Usados principalmente em fibras celulósicas, sua fixação ocorre através de uma ligação covalente entre o corante e uma hidroxila da fibra têxtil, sendo os mais utilizados industrialmente (Guaratini e Zanoni, 1999);
- Corantes diretos: Caracterizam-se por sua interação de van der Waals com a fibra de celulose, determinando uma alta taxa de fixação, é constituída principalmente por corantes contendo um ou mais grupo azo. A maior vantagem desta classe de

corantes é o baixo conteúdo do corante nas águas de descarte (Armagan, Turan e Çelik, 2004);

- Corantes azóicos: É um corante insolúvel em água, seu tingimento se dá por meio de sua precipitação diretamente com a fibra têxtil, resultante da reação entre um agente de acoplamento e um sal de diazônio, possui alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade (Guaratini e Zanoni, 1999);
- Corantes à cuba: Aplicados tipicamente em fibras de algodão, porém devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também têm sido tingidos com estes corantes. São inicialmente insolúveis, são reduzidos em solução alcalina com ditionito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) (Abrahart, 1968);
- Corantes dispersivos: São compostos não-iônicos, insolúveis em água, aplicados em fibras de poliéster, sofrem o processo de hidrólise para a deposição sobre as fibras (Christie, 2001);
- Corantes de enxofre: São corantes muito insolúveis em água, a aplicação deste tipo de corante é feita após pré-redução com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (ditionito de sódio) em solução alcalina, o tornando solúvel e posterior oxidação para regeneração da estrutura original do corante (Guaratini e Zanoni, 1999).

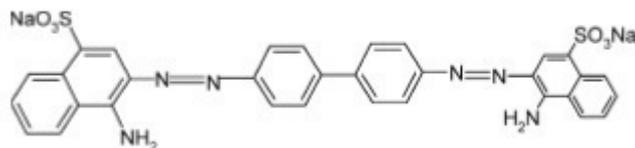
A quantidade exata de corantes lançados no meio ambiente não é conhecida, estima-se uma produção mundial de corantes de aproximadamente 10.000 t/ano, com perdas de 1-2% na produção e até 10% em sua aplicação, tornando razoável supor que 20% dos corantes entram no ambiente através de efluentes resultantes de tratamento de águas residuais (Arora, 2014; Forgacs, Cserhádi e Oros, 2004; Marín, 2015).

A eliminação dos corantes dos efluentes industriais é importante e deve ser eficiente e econômica, e por isso que tem sido um desafio para as empresas têxteis e uma preocupação geral de entidades públicas e governamentais (Asgher, Azim e Bhatti, 2009).

### **3.3. Vermelho Congo**

O Vermelho Congo ou Vermelho do Congo é o sal sódico do ácido benzidinodiazó-bis-1-naftilamina-4-sulfônico cuja fórmula molecular é  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$  e massa molar é 696,66  $\text{g mol}^{-1}$ . É um corante diazo secundário, é uma molécula de difícil biodegradação devido a sua estabilidade estrutural (Wikipedia, 2011). A Figura 2 mostra a estrutura deste corante.

**Figura 2: Estrutura do corante Vermelho Congo.**



Fonte: (Bhattacharyya e Sharma, 2004).

É utilizado no tingimento de seda, e é um corante tóxico e suspeito de ser cancerígeno e mutagênico. O descarte no meio ambiente torna-se difícil sua eliminação, nessa situação técnicas vem sendo desenvolvidas para sua eliminação como, por exemplo, pela foto decomposição acelerada pela presença de óxido de estanho (IV) e óxido de zinco (Wikipedia, 2011).

O Corante é conhecido por metabolizar a benzidina, um conhecido carcinógeno humano. A exposição ao corante é conhecida por causar uma reação alérgica (e possivelmente, choque anafilático) (Bhattacharyya e Sharma, 2004).

Segundo Fungaro, Jenna e Izidoro 2009 este corante é usado em indústrias têxtil, de impressão, de papel, de borracha e de plásticos e em medicina no diagnóstico de amiloidose. Foi relatado também que a sua produção foi abandonada em muitos países, porém no Brasil, México, Índia e Argentina este corante ainda continua em uso (Fungaro, Jenna e Izidoro, 2009).

O corante vermelho congo também pode ser usado como um indicador de pH (mudança de cor de azul para vermelho a pH 3,0 a 5,2), como papel de litmus, e em formulações de meios de cultura para microorganismos, como o agar-vermelho congo. Também tem sido relatado para a determinação de atividade enzimática devido a sua descoloração por ação de enzimas e peróxido de hidrogênio (Wikipedia, 2011).

### **3.4. Tratamento de Efluentes por Adsorção**

Dentre os vários processos existentes para a remoção de corantes de efluentes têxteis, a adsorção, encontra maior aplicação industrial, por associar baixos custos a elevadas taxas de remoção. Em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química (Dallago, Smaniotto e Oliveira, 2005).

A adsorção é um processo de transferência de massa, onde os compostos adsorvidos se concentram na superfície sólida (adsorvente). Pode ser classificada em: adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção), dependendo das forças superficiais que atuam sobre o processo. A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente, estas interações podem ter um longo alcance, entretanto são fracas, e o calor envolvido é baixo. Porém, quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com o adsorvente, a adsorção é química e também chamada de quimissorção, neste tipo de adsorção o calor envolvido é da mesma ordem que as entalpias de reação química, variando de alguns quilo joules até  $400 \text{ kJmol}^{-1}$  (Atkins e Paula, 2017; Schmal, 2009).

A técnica de adsorção recentemente tem ganhado um certo favoritismo com relação aos métodos convencionais para tratamento de efluentes, pois produz um efluente com baixa carga de poluentes, e é um processo economicamente viável. A descoloração pode ser um resultado de dois mecanismos: adsorção e troca iônica, e é influenciado por muitos fatores físico-químicos (Tim Robinson *et al.*, 2001).

O material mais utilizado como adsorvente é o carvão ativado, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, que pode ter origem nos mais diversos tipos de material, tais quais: madeira, turfa, cascas de coco e de noz, antracite, carvão betuminoso, entre outros (Vilar, 2006). Observa-se que devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, sua utilização torna-se onerosa. Dessa forma, existe ainda um crescente interesse pela busca de adsorventes alternativos de baixo custo que possam ser utilizados em substituição ao carvão ativado (Sottoriva, 2002).

### 3.4.1 Cinética e Equilíbrio de Adsorção

Os estudos cinéticos são de fundamental importância, pois através de modelos cinéticos obtêm-se informações sobre o comportamento adsorvato/adsorvente e a eficiência do processo de adsorção (Oliveira, 2009).

Existem vários modelos cinéticos para testar os dados experimentais, com a finalidade de avaliar os mecanismos de controle do processo de adsorção, tais como transferência de massa, controle de difusão e reação química (Dogan e Alkan, 2003), tendo destaque nos estudos o modelo de pseudo-primeira ordem.

Trata-se de uma análise simples de cinética de adsorção representada pela Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde,

$k_1$  = constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (  $\text{min}^{-1}$ )

$t$  = tempo de adsorção (min)

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$  = quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

Para avaliação do equilíbrio de adsorção, os dados experimentais foram correlacionados através dos modelos de Langmuir (eq. 2) e Freundlich (eq. 3, 4), conforme os modelos a seguir:

$$\frac{C_{Aeq}}{q_{Aeq}} = \frac{1}{K_A q_{AS}} + \frac{1}{q_{AS}} C_{Aeq} \quad (2)$$

Onde:

$q_{Aeq}$ : Capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{AS}$ : Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_A$ : constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ )

$C_{Aeq}$ : Concentração do adsorbato na solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

Pelo modelo de Freundlich, tem-se:

$$qe = K_F C_{Aeq}^{1/n} \quad (3)$$

A forma linearizada da equação acima, tomando o limite em ambos os lados, corresponde a:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{Aeq} \quad (4)$$

Onde:

$qe$ : Capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_{Aeq}$ : Concentração do adsorbato na solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$1/n$ : parâmetro relacionado à heterogeneidade da superfície depende de valores experimentais;

$K_F$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

### 3.5. Peneiras Moleculares

As Peneiras moleculares são sólidos porosos capazes de separar moléculas componentes em uma mistura com base em diferenças de tamanho e forma. Elas possuem elevada capacidade de adsorção e troca iônica. O termo peneira molecular foi introduzido por McBain em 1932, para definir sólidos que atuavam como verdadeiras “peneiras” em nível molecular. Naquela época, somente duas classes de peneiras moleculares eram conhecidas: as zeólitas e os carvões, sendo ambos microporosos (Beck *et al.*, 1992).

Para classificar os materiais porosos a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), utiliza a definição quanto ao diâmetro de poros (Dp):

- **Peneiras moleculares microporosas:  $Dp \leq 2 \text{ nm}$ ;**
- **Peneiras moleculares mesoporosas:  $2 \text{ nm} < Dp \leq 50 \text{ nm}$ ;**
- **Peneiras moleculares macroporosas:  $Dp > 50 \text{ nm}$ .**

As zeólitas, os alumino-fosfatos cristalinos e seus derivados são os principais representantes das peneiras moleculares microporosas cristalinas. As zeólitas são aluminossilicatos formados pelas ligações de tetraédros  $TO_4$  (onde T representa um átomo de Si ou de Al) pelos vértices, formando uma estrutura tridimensional aberta, possuindo canais e cavidades de dimensões moleculares (Fasolo, 2006).

A importância das zeólitas está atribuída as suas propriedades singulares em comparação com outros tipos de materiais, estas propriedades são (Luna e Schuchardt, 2001; Quintella, 2008):

- Alta área superficial e sua capacidade de adsorção;
- Propriedades de adsorção que variam a começar por serem altamente hidrofóbicas e hidrofílicas;
- Possuem a permissão da criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos;
- O diâmetro e o volume de poros estão em um intervalo de dimensões de muitas moléculas de interesse;
- Diferentes tipos de seletividade de formas devido a sua complexa rede de canais.

Mesmo com todas essas vantagens, suas aplicações são limitadas devido as restrições no tamanho de poro, estudos foram desenvolvidos e materiais mesoporosos altamente ordenados (diâmetro entre 2 e 50 nm), com alta área superficial de até  $1600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  foram descobertos (Martins e Cardoso, 2006). Uma das principais diferenças entre as zeólitas e estes

materiais, está no fato que a estrutura das zeólitas são cristalinas enquanto que a estrutura desses materiais mesoporosos apresentam paredes amorfas (Beck *et al.*, 1992).

Foi somente em 1992 que peneiras moleculares mesoporosas foram sintetizadas, tratava-se da família chamada M41S, criada pelo grupo da Mobil Oil, composta por três membros que foram intitulados MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (Schwanke e Pergher, 2012). Estes materiais apresentam distribuição uniforme do tamanho de poros, variando de 15 a 100 Å e possuem áreas específicas de até 1400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, dentre os membros da família M41S a peneira molecular MCM-41 é a mais pesquisada (Beck *et al.*, 1992).

### 3.6. Zeólita Y

As zeólitas do tipo Y são caracterizadas pela presença de pequenos microporos dentro de seus cristais. Uma de suas consideráveis particularidades, é que sua estrutura possui uma alta seletividade, importante na separação e purificação de gases bem como troca iônica desde sua invenção (Yang, 2003).

A seletividade à hidrocarbonetos que a zeólita Y possui, ocorre por diferença nos diâmetros cinéticos das moléculas, levando a um efeito de peneiramento molecular, devido a limitações esféricas e difusionais em seus poros (Fujikata *et al.*, 1998). Tem sido sintetizada pelo crescente número de métodos, sendo vista com maior concentração e esforço, com certificação que ela possui um enorme potencial como catalisador de craqueamento dispondo de um sistema tridimensional de grandes poros (Jacobs *et al.*, 2001).

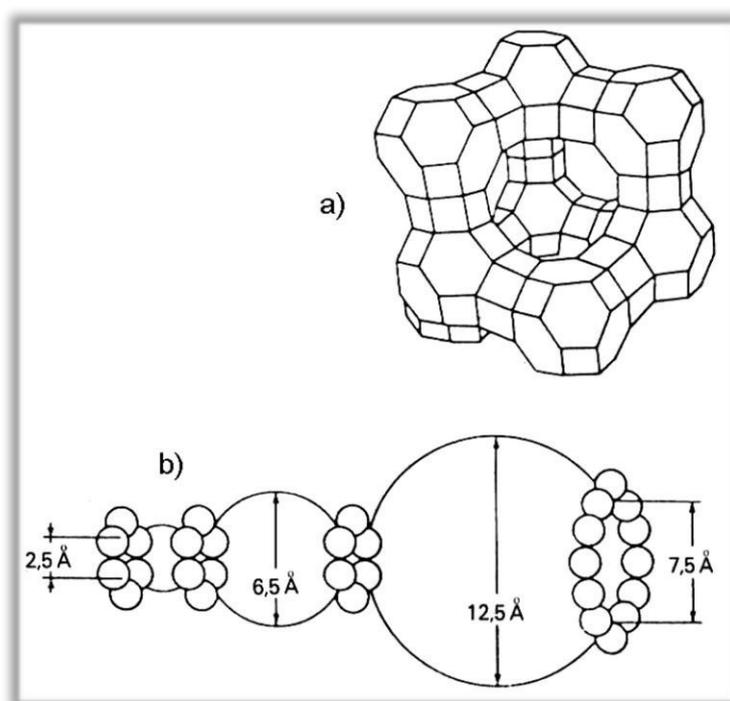
Sua capacidade de adsorção está relacionada a uma importante propriedade, a alta área superficial, estabelecendo tamanho e forma das aberturas que induzem o acesso aos canais e cavidades da zeólita, pelo tamanho das moléculas adsorvidas, pelo número, posição e tamanho dos cátions trocáveis que nivelam a carga da rede aniônica e pela presença de defeitos estruturais (Jacobs *et al.*, 2001; Luz, 1995).

Zendehdel, Kalateh e Alikhani (2011), estudaram a adsorção do corante azul de metileno em zeólita NaY (zeólita Y na forma sódica) e TiO<sub>2</sub> impregnados em NaY, os resultados mostraram que 92% e 85% do azul de metileno foi adsorvido pela zeólita NaY sintetizada e TiO<sub>2</sub>/zeólita, respectivamente.

Na Figura 3, apresenta-se a estrutura da zeólita Y que contem 192 tetraedros constituídos, 16 prismas hexagonais, 8 cavidades sodalita e 8 grandes cavidades. No detalhe, o corte transversal permite melhor visualizar as ligações entre as diferentes cavidades,

podendo-se constatar que as grandes cavidades têm 12,5 Å de diâmetro, sendo as aberturas dos poros de 7,5 Å (Baerlocher, McCusker e Olson, 2007).

**Figura 3: a) estrutura cristalina da zeólita Y, b) corte passando pelos diferentes canais e cavidades com seus respectivos diâmetros internos e externos.**



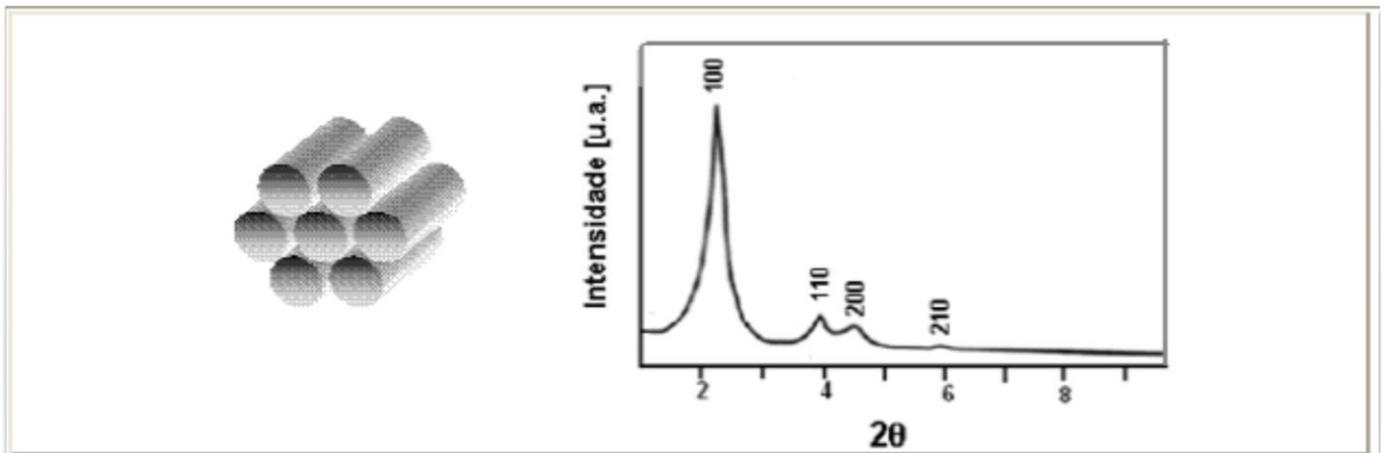
Fonte:(Baerlocher, McCusker e Olson, 2007).

### 3.7. MCM-41 e sua Síntese

Dentre os membros da família M41S a peneira molecular MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) é a mais pesquisada (Beck *et al.*, 1992). Com uma distribuição uniforme de poros, na faixa de mesoporos, originando um grande potencial na síntese orgânica, especialmente quando são envolvidas moléculas apresentando elevados diâmetros (Beck *et al.*, 1992).

Ao contrário de outros materiais mesoporosos, que geralmente apresentam espaçamento de poros irregular, a MCM-41 possui canais unidirecionais, arranjados em uma forma hexagonal. A parede dos poros, contudo, é formada por sílica que não apresenta uma boa ordenação a curta distância, podendo ser considerada amorfa. Entretanto, o difratograma de raios X da MCM-41, como mostra a Figura 4, apresenta até quatro picos dependendo da regularidade do ordenamento da estrutura do material (Marler *et al.*, 1996).

**Figura 4: Estrutura da MCM41 e seu respectivo difratograma de raios X.**

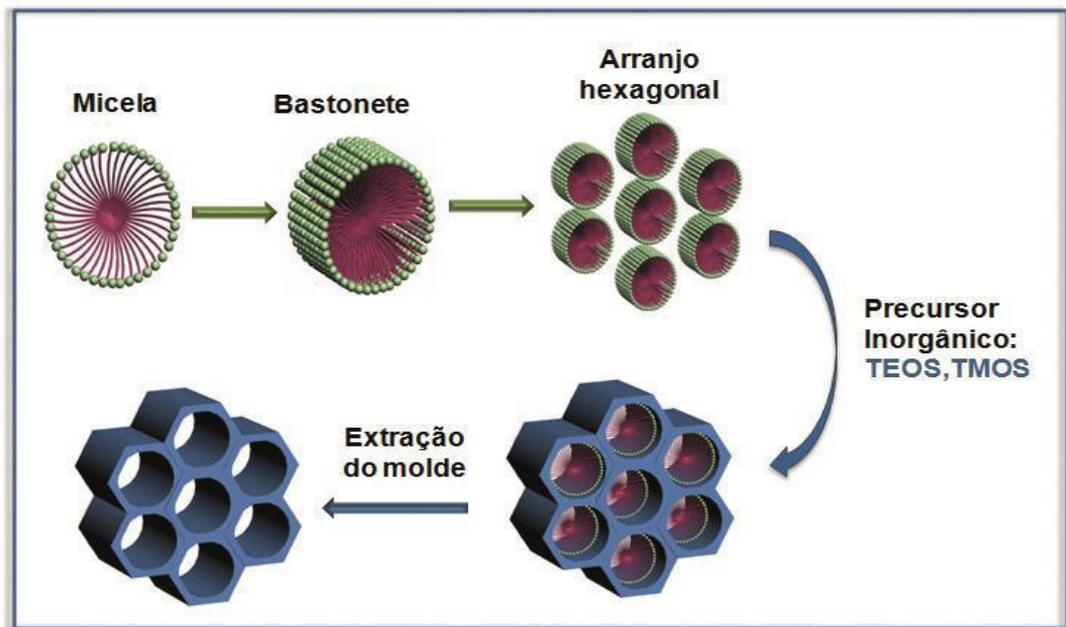


Fonte:(Cruz, 2010).

A síntese das sílicas mesoporosas acontece em meio aquoso na presença de um precursor inorgânico (fonte de silício) que atribuirá construção das paredes do material mesoporoso, normalmente é empregado o tetraetilortossilicato (TEOS), tetrametilortossilicato (TMOS) ou tetrametilamônio silicato (TMA-Silicato), também se faz necessário o uso de um surfactante (direcionador estrutural) para que a formação do sistema de poros replique a forma e a organização que este surfactante se encontra e pode conter um catalisador (Beck *et al.*, 1992; Corma, Navarro e Pariente, 1994; Hoffmann *et al.*, 2006).

Primeiramente o direcionador estrutural (surfactante) é misturado em solução, quando a concentração do surfactante excede um valor limitante, é dado início a formação de micelas que se agregam em um arranjo de bastonetes, sofrendo uma automontagem e formando estruturas ordenadas hexagonais, cilíndricas, lamelares ou esféricas (Figura 5). O precursor inorgânico é adicionado à solução, formando o gel de síntese e desenvolvendo a construção das paredes do material. Em uma última etapa, o surfactante é removido através de calcinação, resultando em um material com poros bem definidos (Hoffmann *et al.*, 2006; Huo *et al.*, 1994; Schwanke e Pergher, 2012).

Figura 5: Representação Esquemática da Síntese de Sílicas Mesoporosas.



Fonte:(Hoffmann *et al.*, 2006).

O direcionador estrutural (surfactante) é uma molécula anfifílica que contém em sua estrutura molecular dois grupos (um hidrofílico, em uma extremidade, e um hidrofóbico composto por uma cadeia de carbonos de comprimento variável na extremidade oposta), o comprimento da cadeia carbônica variável permite idealizar mesofases com diferentes tamanhos de poros (Schuth, 1995). Um catalisador também pode ser utilizado na síntese, conhecido também por agente mineralizante, e pode ser básico, ácido e em meio fluorídrico (Schwanke e Pergher, 2012),

Huo e colaboradores (Huo *et al.*, 1994) mostraram um novo mecanismo para formação dos materiais da família M41S, mesofases de sílica cúbica, distintas, foram sintetizadas em meio ácido concentrado, com as fases hexagonal e cúbica, apresentando boa estabilidade térmica. Utilizando surfactantes aniônicos, foram encontradas mesoestruturas de óxido de chumbo hexagonais e lamelares.

A superfície das sílicas mesoporosas pode ser modificada com diversos métodos, com o intuito do aumento da atividade catalítica e estabilidade térmica, dentre os quais, os métodos indiretos (conhecidos como pós-síntese), tais como impregnação e troca iônica, e os métodos diretos, onde os heteroelementos são inseridos na MCM-41 durante o processo de síntese (Silva, 2009).

### 3.8. Materiais suportados e métodos de incorporação

Os catalisadores e adsorventes sólidos tipicamente são multicomponentes e podem conter um suporte, uma ou mais fases ativas, que são os principais responsáveis pela atividade catalítica e adsortiva (Campanati, Fornasari e Vaccari, 2003). O suporte tipicamente maximiza a área superficial da fase ativa (por meio do espalhamento das partículas da fase ativa sobre sua superfície), melhora a acessibilidade à fase ativa (devido ao seu maior sistema de poros e área superficial), reduz a quantidade de fase ativa, além de também poder atuar conjuntamente com a fase ativa como componente ativo. A fase ativa, normalmente em menor quantidade em materiais suportados, pode constituir de 0,1 a 20% do material sob a forma de pequenas partículas cristalinas (1 a 50 nm) (Moulijn, Leeuwen e Santem, 1993). Estas partículas suportadas podem ser obtidas mediante a incorporação de íons ou óxidos metálicos à estrutura do suporte (Moulijn, 2012).

Os métodos mais frequentemente usados na deposição do componente ativo sobre a superfície de um suporte são a impregnação, troca iônica, dispersão física, deposição-precipitação e co-precipitação (Deutschmann *et al.*, 2011; Moulijn, 2012). O propósito é obter uma fase ativa em uma forma suficientemente dispersa, que resulte em uma alta área superficial específica e conseqüentemente em uma máxima atividade específica (Knözinger e Taglauer, 1999).

Um dos métodos mais utilizados para a preparação de catalisadores e adsorventes suportados é a impregnação (Wijngaarden, Kronberg e Westerterp, 1998), que consiste em colocar em contato uma massa do suporte sólido com um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, seguido de secagem para remover o solvente (Campanati, Fornasari e Vaccari, 2003). Dois métodos de contato podem ser distinguidos, dependendo da quantidade da solução utilizada: impregnação via úmida, que envolve o uso de um excesso de solução com respeito ao volume do poro do suporte (Pinna, 1998); e impregnação por “umidade incipiente” ou “seca”, onde, o volume de solução contendo o precursor não excede o volume de poro do suporte (Campanati, Fornasari e Vaccari, 2003).

Estudos tem mostrado que algumas sílicas mesoporosas tiveram sua eficiência melhorada para uma dada aplicação quando inserido outros elementos (terras-raras) na estrutura ou composição através da impregnação. A presença destes elementos, terras-raras, têm sido amplamente utilizados como aditivo de catalisadores e mostrando melhor desempenho. Entre estes elementos, o lantânio é um dos mais comuns e mais importantes para a catálise (Quintella, 2008).

Zhao e colaboradores (Zhao *et al.*, 2007) impregnaram lantânio em MCM-41 (LaMCM-41), sintetizado via direta pelo método hidrotérmico convencional, comprovaram sua utilização como um catalisador eficiente na oxidação de ciclohexano com oxigênio molecular.

Gonçalves e colaboradores (Gonçalves *et al.*, 2004) sintetizaram o material  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  e concluíram que a presença do lantânio, na rede  $\text{CaTiO}_3$  apresentou melhoras na intensidade das propriedades fotoluminescentes deste material amorfo favorecendo adsorção de  $\text{CO}_2$ .

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1 Síntese do MCM-41**

O material mesoporoso MCM-41 utilizado nesse trabalho foi sintetizado através do método hidrotérmico baseado em trabalhos da literatura (Beck *et al.*, 1992). Para a síntese desse material foi utilizado sílica gel (Carvalhaes, 98%) e silicato de sódio (Vetec, Na<sub>2</sub>O: 20-30%, SiO<sub>2</sub>: 20-30%), como fontes de silício e sódio, brometo de cetiltrimetilamônio-CTMABr (Neon, 98%) como direcionador estrutural e água destilada.

A síntese foi realizada em duas etapas, consistindo no preparo de duas soluções. A solução 1 contém as fontes de silício e metade da água utilizada para a síntese. A solução 2 contém o direcionador CTMABr e a outra metade da água necessária para síntese. A primeira solução foi preparada mantendo-se a mistura sob agitação constante a 60 °C por duas horas. A segunda foi mantida sob agitação durante 30 min a temperatura ambiente. Após duas horas de agitação, a solução 1 é adicionada sobre a solução 2, mantendo-se a mistura sob agitação por 30 minutos em temperatura ambiente, resultando na obtenção do gel de síntese.

O gel de síntese foi colocado no recipiente de teflon e em seguida na autoclave a qual é selada e levada a estufa a 100 °C durante 3 dias com correção diária de pH. A cada dia a autoclave foi retirada da estufa, resfriada sob água corrente, e verificado o pH que deve estar entre 9-10. Caso não esteja nesta faixa é realizada uma correção com uma solução aquosa de ácido acético a 30% e em seguida a autoclave é levada novamente a estufa. Ao final da síntese, o material foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada, seco em estufa a 100 °C por 1 hora e em seguida calcinado a 450 °C por 2 horas.

### **4.2. Obtenção da zeólita NaY**

A Zeólita Y utilizada no trabalho foi obtida comercialmente “Zeolyst international”.

### **4.3 Impregnação do Lantânio**

O método utilizado para preparação dos materiais NaY e MCM-41 suportados contendo lantânio foi a impregnação e mecano-síntese, respectivamente, baseado nos trabalhos de Machado, 2015.

Previamente à impregnação a amostra NaY foi seca a 100 °C durante 1 hora, para retirada de umidade e gases pré-adsorvidos e em seguida foi deixada em repouso em dessecador por

30 minutos. Suspensões do óxido de lantânio usando etanol como solvente foram preparadas visando a obtenção de 5% em massa de lantânio (Vetec, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 99,99%) no material. Após a impregnação do óxido de lantânio no material NaY, o solvente foi evaporado em estufa a temperatura de 70 °C por 1 hora. O material LaMCM-41 foi preparado por meio da mistura mecânica manual dos materiais individuais (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MCM-41), sendo estes misturados com auxílio de almofariz e pistilo durante 5 minutos para uma homogeneização uniforme.

#### **4.4. Caracterização Dos Materiais**

##### **4.4.1. Difratomia de Raios X (DRX)**

O difratograma de raios-X dos materiais NaY, MCM-41 e estes impregnados com lantânio foram obtidos por difratometria de raios-X pelo método do pó em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de  $2\theta$  entre 3 e 40° para o material microporoso e para o material mesoporoso  $2\theta$  entre 1 e 10°, com velocidade de varredura de goniômetro de 2°min<sup>-1</sup> e passo de 0,5 min<sup>-1</sup>.

##### **4.4.2. Adsorção/Dessorção de Nitrogênio a 77 K**

As isotermas de adsorção dos materiais obtidas foram através da adsorção de nitrogênio a 77 K, num equipamento *Micromeritics*, modelo ASAP 2020, a 77 K e previamente degaseificadas por 12 horas, sob vácuo (2  $\mu$ m de mercúrio) a 350 °C, com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra.

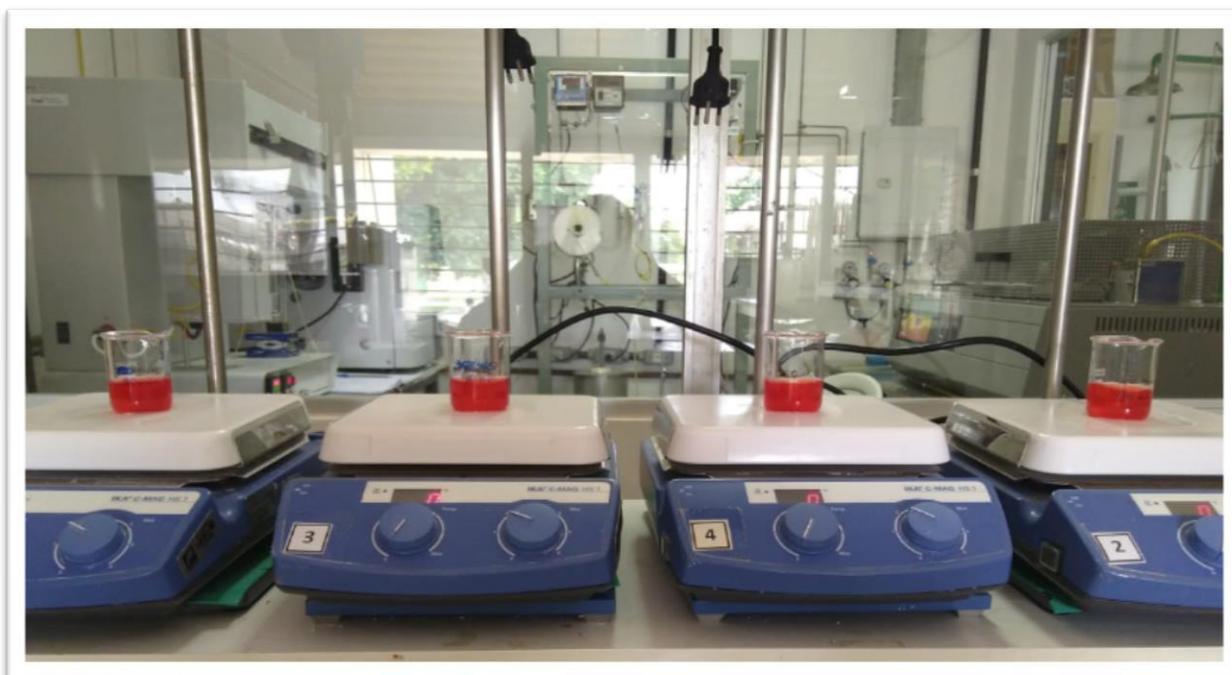
##### **4.4.3. Análise termogravimétrica (TG/DTG)**

As análises termogravimétricas foram realizadas numa termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas de amostra de aproximadamente 10 mg. Foi utilizado uma razão de aquecimento 10 °Cmin<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura ambiente até 900 °C, em atmosfera de ar sintético com vazão de 40 mLmin<sup>-1</sup>.

#### 4.4.4. Testes de adsorção em fase líquida

Para os estudos de adsorção foi preparado 500 mL de solução sintética do corante vermelho congo em balões volumétricos a concentrações de 10, 20 e 30 mg L<sup>-1</sup>. Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando 0,1 g do adsorvente e 20 mL da solução do corante em béqueres e foram conduzidos em batelada a temperatura ambiente. As suspensões (solução do corante + adsorvente) foram agitadas como mostra a Figura 6, e em tempos pré-determinados, os béqueres foram retirados do sistema agitado e as soluções centrifugadas por 5 minutos. Em seguida foi realizada a leitura da absorbância do sobrenadante em um espectrofotômetro UV/VIS Shimadzu modelo UV mini-1240 no comprimento de onda de 499 nm, que corresponde ao comprimento de onda máximo do corante.

**Figura 6: Sistema agitado a temperatura ambiente com suspensões de solução de corante e adsorvente.**



Fonte: Produção própria (2018).

A capacidade de adsorção do corante sobre os adsorventes ( $q$  em mg g<sup>-1</sup>) foi calculada conforme a Equação 5:

$$q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (5)$$

Onde:

q: Capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )

V: Volume da solução (L)

$C_0$ : Concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_t$ : Concentração da solução em determinado tempo ( $\text{mg L}^{-1}$ )

m: Massa do adsorvente (g)

A eficiência de remoção do corante Vermelho Congo foi determinada através da Equação 6:

$$E = 100\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) \quad (6)$$

Onde:

E: Eficiência de remoção (%)

$C_t$ : Concentração da solução em determinado tempo ( $\text{mg L}^{-1}$ )

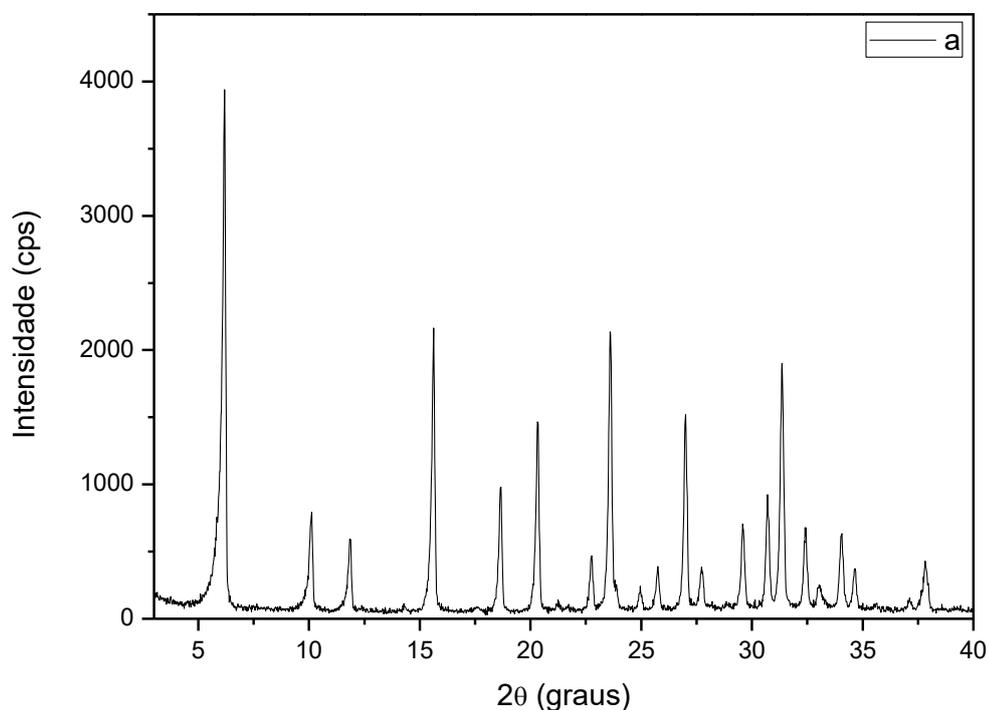
$C_0$ : Concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

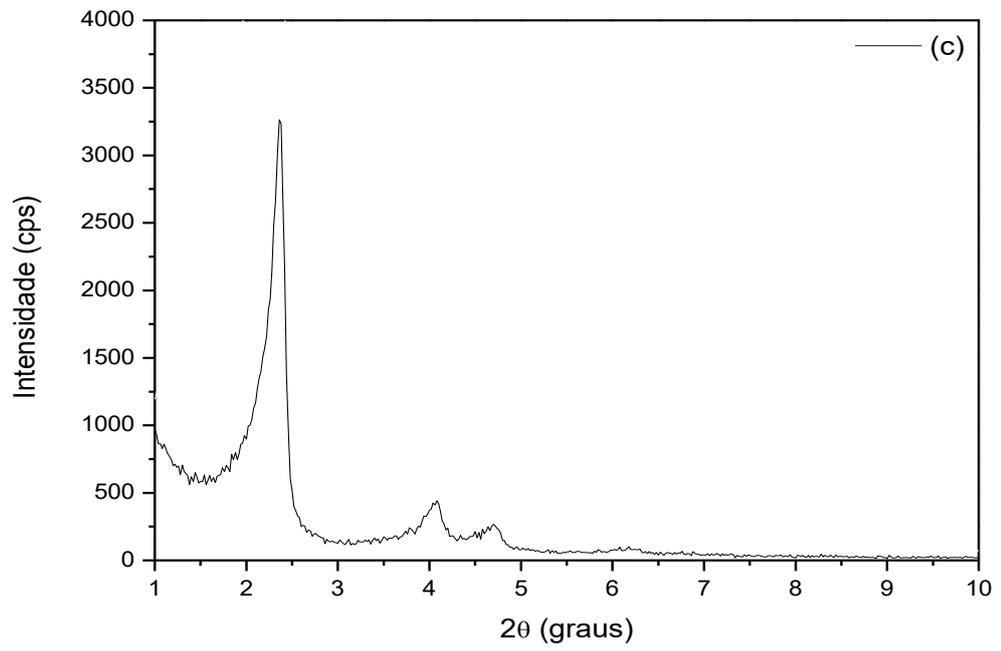
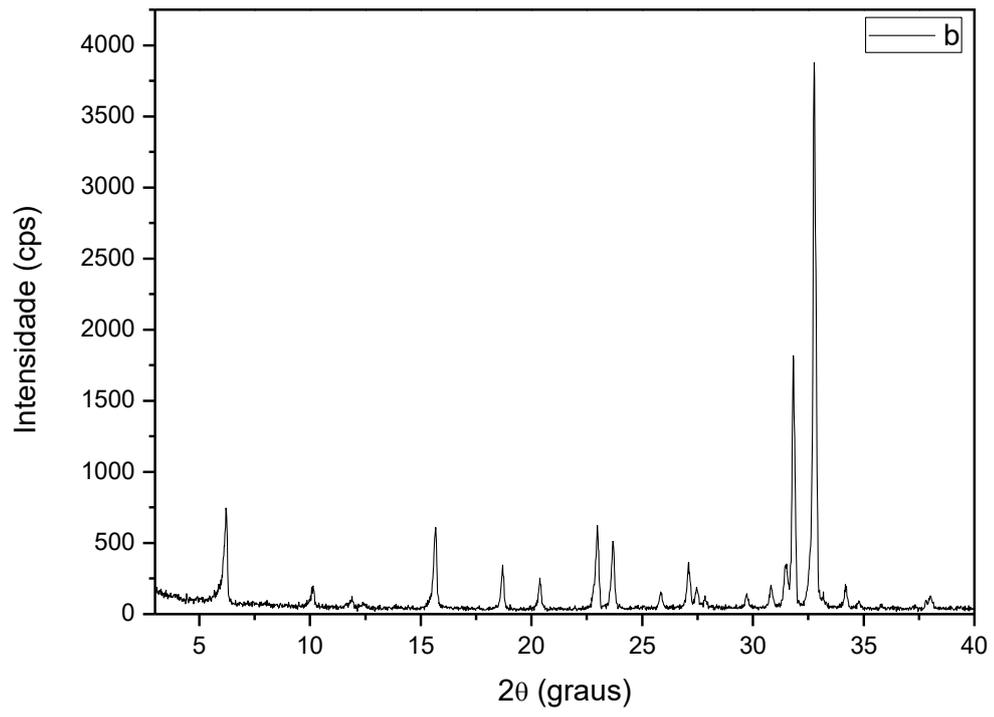
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

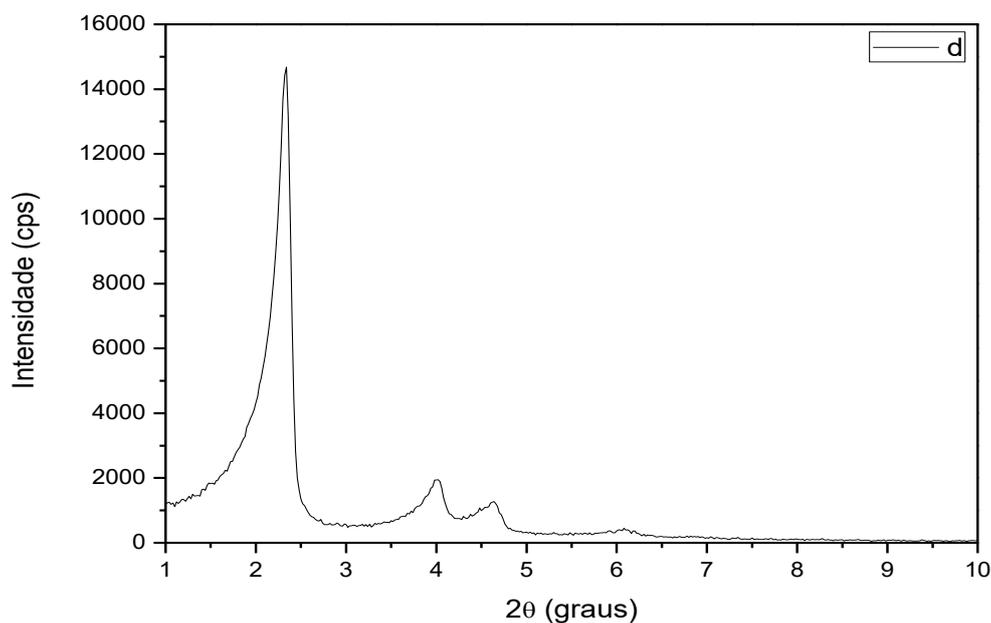
### 5.1 Difratomia de Raios X

A Figura 7 mostra os difratogramas de raios- X obtidos para os materiais NaY, LaNaY, MCM-41 e LaMCM-41. Pode-se observar nas Figuras 7a e 7b a presença dos principais picos de difração da zeólita NaY, conforme descritos na literatura (Baerlocher, McCusker e Olson, 2007; Pedrosa *et al.*, 2006). As linhas de difração mais intensas características desse tipo de material ocorrem próximas a  $2\theta = 6,4^\circ$ ,  $23,8^\circ$  e  $15,8^\circ$ . Picos devido ao óxido de lantânio também foram observados na região de  $2\theta$  entre  $30^\circ$  e  $35^\circ$  (Figura 7b) (Machado *et al.*, 2018). O padrão de DRX da Figura 7d é típico do MCM-41 hexagonal e apresenta os picos de difração referentes aos planos (100), (110) e (200) (Beck *et al.*, 1992; Jaroniec *et al.*, 2001; Machado *et al.*, 2018).

**Figura 7– Difratogramas de raios- X para NaY (a), LaNaY (b), LaMCM-41 (c) e MCM-41 (d).**







Fonte: Produção própria (2018).

Percebe-se que houve uma diminuição na intensidade dos picos principais do material microporoso (NaY, figura 7a) e mesoporoso (MCM-41, figura 7d), após a inserção do lantânio (Figuras 7b e 7c, respectivamente), devido a uma ocupação superficial do suporte pelo lantânio. O pico principal que indica o arranjo hexagonal da peneira molecular mesoporosa foi mantido na mesma posição no material LaMCM-41.

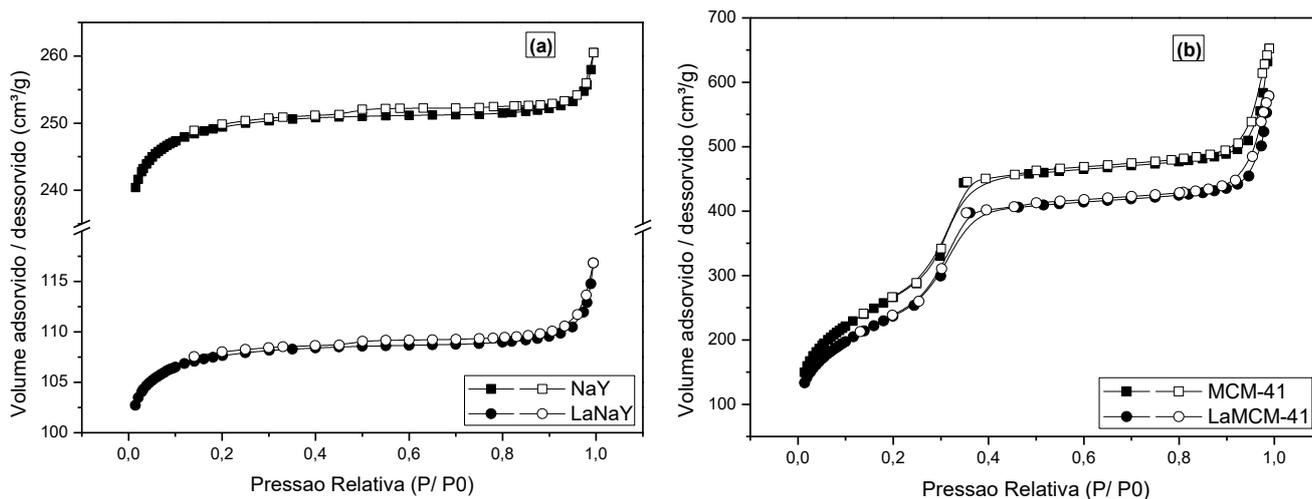
## 5.2 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio à 77K

As Figuras 8a e 8b mostram as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para as amostras de NaY e LaNaY, e MCM-41 e LaMCM-41, respectivamente. A Figura 8a mostra isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do tipo I, corresponde a um sólido microporoso onde a curva é caracterizada pela existência de um patamar quase que horizontal desde valores reduzidos de  $P/P_0$  até 0,9. O tipo de histerese observado, apesar de em certos casos ser muito estreito, pode ser classificado como H3 (Leofanti *et al.*, 1998; Pedrosa *et al.*, 2006).

Os materiais MCM-41 e LaMCM-41 apresentaram isotermas do tipo IV segundo a classificação da IUPAC (Figura 8b), cuja principais características são além deste perfil de isoterma, a existência de uma histerese, e a ausência de limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de  $P/P_0$ . O perfil de histerese pode ser classificado como tipo H4 (Beck *et*

al., 1992; Jaroniec *et al.*, 2001; Leofanti *et al.*, 1998; Souza *et al.*, 2004).

**Figura 8 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para as amostras: (a) NaY e LaNaY e (b) MCM e LaMCM-41.**



Fonte: Produção própria (2018).

As propriedades texturais dos materiais em estudo (área total, diâmetro de poros, volume de poros) encontram-se na Tabela 1.

A distribuição do tamanho dos poros é calculada a partir da histerese de acordo com a teoria de BJH (Barrett, Joyner e Halenda, 1951). Este modelo assume que todos os poros são de forma cilíndrica e para obtenção dos dados utiliza-se a região da dessorção da curva para realização dos cálculos ( Leofanti *et al.*, 1998; Souza *et al.*, 2004; Reis, 2013).

**Tabela 1 – Propriedades texturais dos materiais.**

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>INT</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>MIC</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>BJH</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>PA</sub> (nm)
<b>MCM-41</b>	918	-	918	-	1,106	3,64
<b>LaMCM-41</b>	826	-	826	-	0,982	3,63
<b>NaY</b>	850	815	35	0,327	0,026	5,31
<b>LaNaY</b>	412	390	22	0,157	0,019	6,94

Fonte: Produção própria (2018).

Onde: D<sub>PA</sub> = diâmetro médio de poros por adsorção de BJH, V<sub>MIC</sub> = volume de microporos de t-Plot, V<sub>BJH</sub> = volume acumulado de adsorção de poros de BJH, S<sub>BET</sub> = área

de superfície BET, área de microporos de  $S_{INT} = t$ -Plot e área de superfície externa  $S_{EXT} = t$ -Plot.

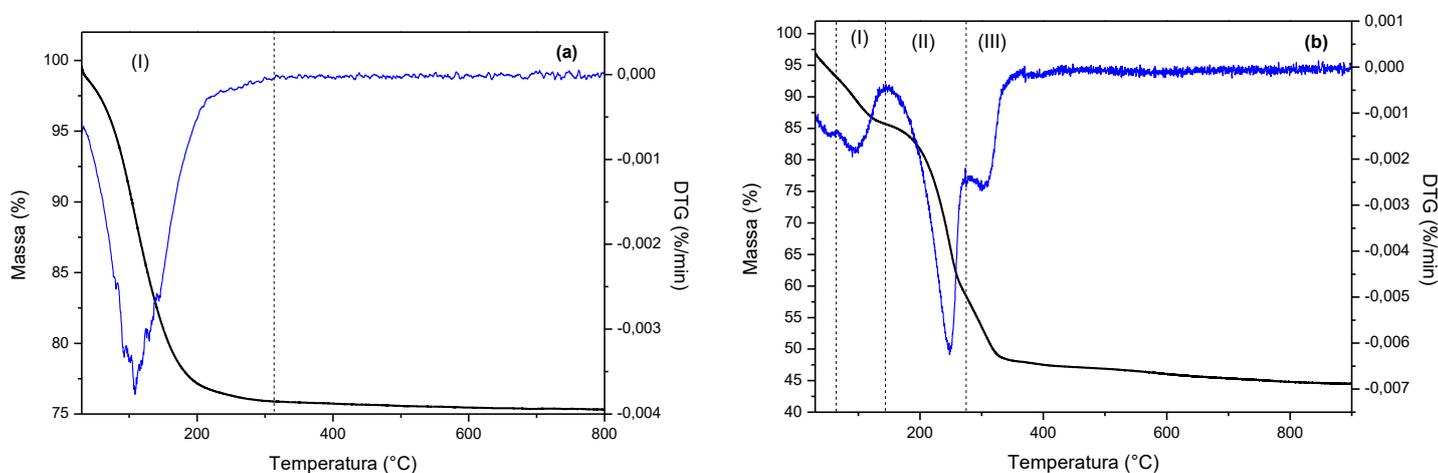
Analisando os valores obtidos para área de superfície BET ( $S_{BET}$ ), volume acumulado de adsorção de poros de BJH ( $V_{BJH}$ ) constata-se que a introdução de lantânio nos materiais NaY e MCM-41 resultou numa diminuição destes parâmetros, possivelmente em razão da presença de partículas do óxido de lantânio no interior dos poros e canais dos materiais. A queda nos valores de área, volume de poros foi mais pronunciada no material contendo o suporte microporoso do que no material contendo o suporte mesoporoso. Estes resultados sugerem que possivelmente ocorreu uma boa distribuição do óxido de lantânio ao longo da superfície mesoporosa, porém no material microporoso a redução significativa sugere mais partículas dentro dos poros e também devido ao método de incorporação utilizado.

Em contrapartida os resultados de diâmetro médio de poros ( $D_{pA}$ ) para LaNaY, aumentaram em relação a matriz, mostrando que houve certa afinidade entre o lantânio e a zeólita NaY.

### 5.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 9 exibe os resultados das análises termogravimétricas realizadas nas duas amostras NaY e LaNaY.

**Figura 9- Curvas termogravimétricas (TG) e primeira derivada da curva TG (DTG) das amostras: (a) NaY e (b) LaNaY.**



Fonte: Produção própria (2018).

Pode-se analisar na Figura 9a que a perda de massa mais acentuada é observada até 200 °C correspondendo a 22% de perda de massa que equivale a perda de água. O restante da água presente nas cavidades vai aos poucos sendo eliminado com o aumento da temperatura, ocorrendo a desidratação gradual. A partir de 300 °C não é observada perda de massa significativa. Esses resultados estão de acordo com os encontrados na literatura para zeólitas tipo Y (Liu *et al.*, 2003).

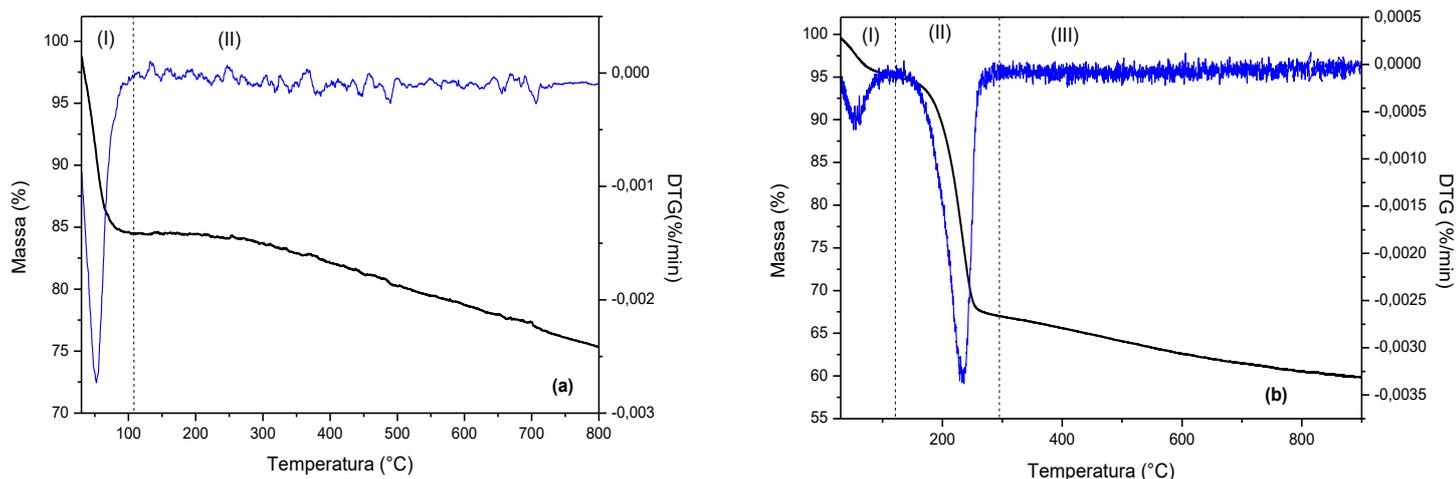
Já a Figura 9b apresenta três eventos de perda de massa distintos, podendo atribuí-los a (Borges, 2011; Machado, 2015; Monteiro, 1996):

- I. Consiste na eliminação da água fisissorvida (evaporação de moléculas fisicamente adsorvidas, ou seja, grupos hidroxilas fracamente ligados às partículas);
- II. Eliminação de água devido a grupos hidroxilas mais fortemente ligados, provavelmente devido a presença do óxido de lantânio;
- III. Corresponde à perda das hidroxilas estruturais da zeólita.

A Figura 10 exibe os resultados das análises termogravimétricas realizadas nas duas amostras, MCM-41 e LaMCM-41.

Ao analisar as curvas de TG/DTG da figura 10a, na região I ocorre a eliminação da água fisicamente adsorvida até a temperatura de 100 °C, a partir desta temperatura até 800 °C (região II) ocorre uma gradual perda de massa que pode ser atribuída desidroxilação devido a condensação de silanóis. Percebe-se que as curvas em 10b apresentam um comportamento parecido em relação à perda da região I, que ocorre devido a água adsorvida fisicamente aos materiais. O material foi calcinado anteriormente a 450 °C para retirada do direcionador orgânico, logo a segunda região de perda de massa entre 130 °C e aproximadamente 300 °C (região II), é atribuída à eliminação de água devido a grupos hidroxilas mais fortemente ligados, provavelmente devido a presença do óxido de lantânio, acima de aproximadamente 300 °C (região III) ocorre uma pequena perda de massa, que corresponde à perda de água devido à condensação dos grupos silanóis (desidroxilação). Análise semelhante foi feita por (Cruz, 2014).

**Figura 10 – Curvas termogravimétricas (TG) e primeira derivada da curva TG (DTG) das amostras: (a) MCM-41 e (b) LaMCM-41.**

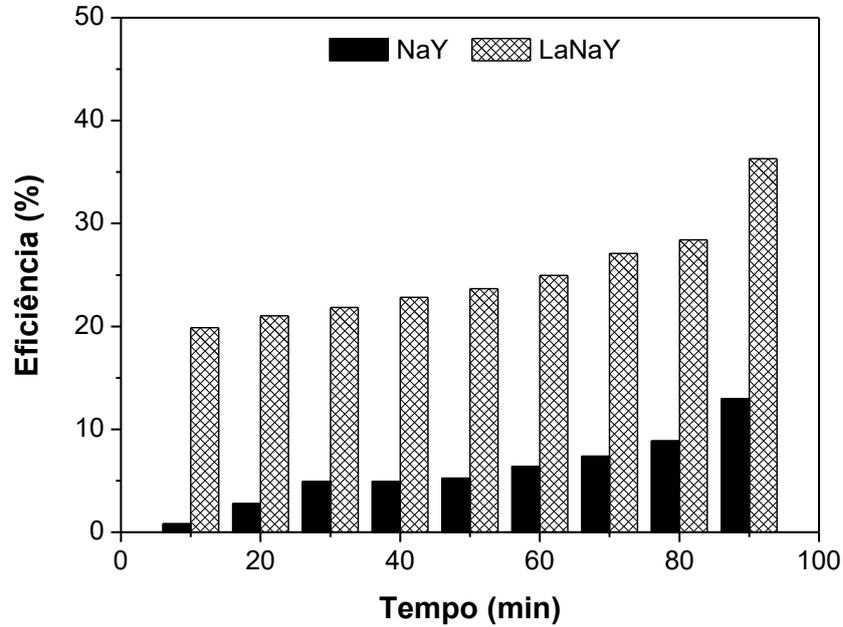


Fonte: Produção própria (2018).

#### 5.4 Eficiência de Adsorção do Corante Vermelho Congo

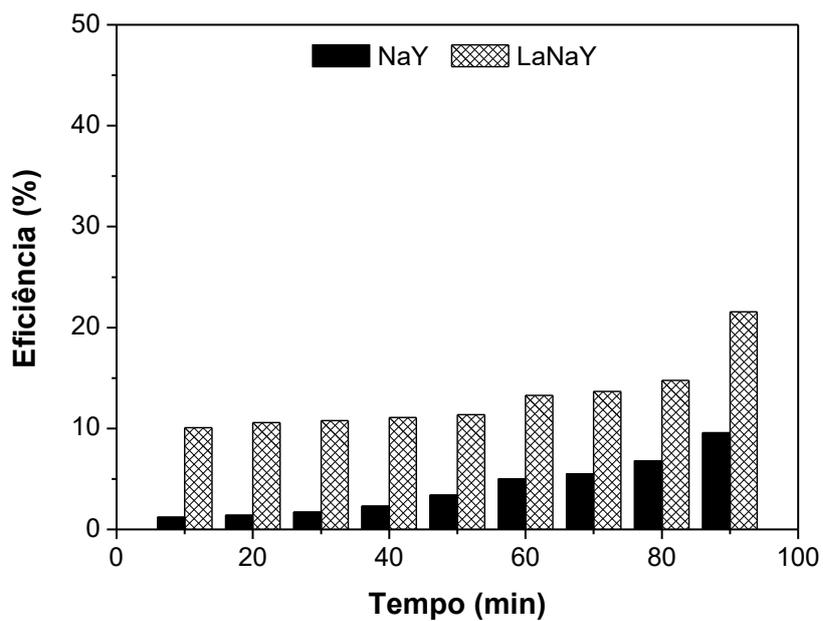
Resultados recentes de pesquisa relativos à adsorção do corante vermelho congo sobre um material mesoporoso contendo lantânio podem ser observados em (Ribeiro *et al.*, 2018). Neste trabalho foram realizados novos testes e os resultados da eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congo nas soluções em diferentes concentrações em função do tempo para os materiais estudados (NaY, LaNaY, MCM-41 e LaMCM-41) estão apresentados nas figuras 11 a 16.

**Figura 11 – Eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congo em função do tempo utilizando os materiais NaY e LaNaY em concentração de 10 mgL<sup>-1</sup>.**



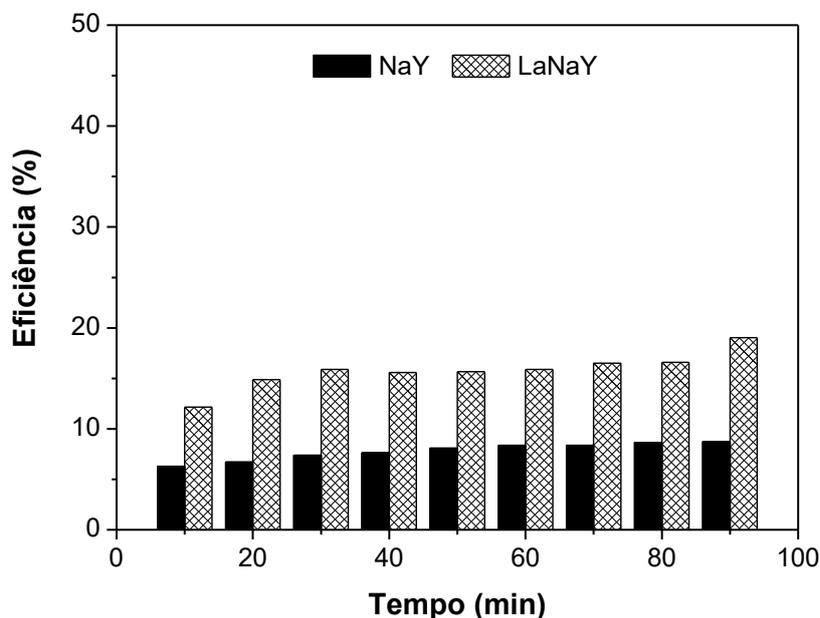
Fonte: Produção própria (2018).

**Figura 12 – Eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congo em função do tempo utilizando os materiais NaY e LaNaY em concentração de 20 mgL<sup>-1</sup>.**



Fonte: Produção própria (2018).

**Figura 13 – Eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congo em função do tempo utilizando os materiais NaY e LaNaY em concentração de 30 mgL<sup>-1</sup>.**

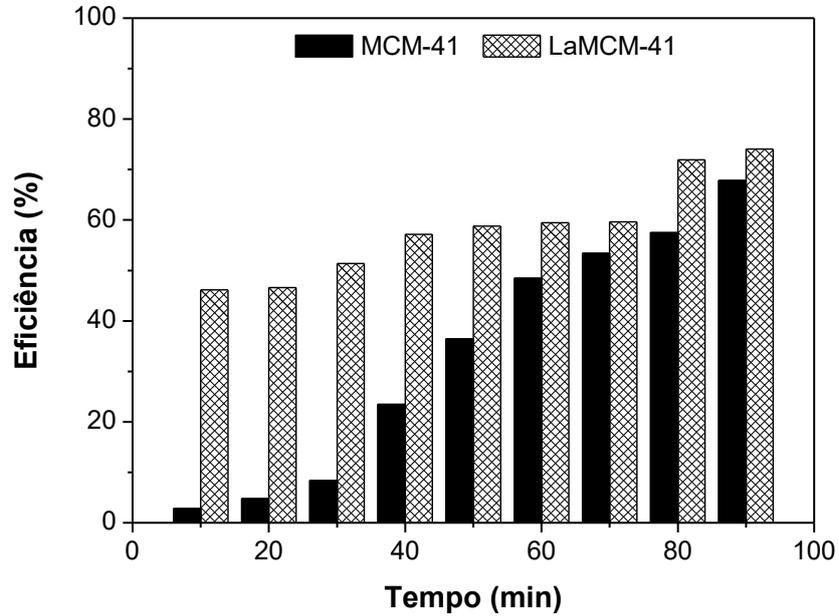


Fonte: Produção própria (2018).

Os resultados apresentados na Figura 11, 12 e 13 indicam que para o adsorvente microporoso (NaY) a eficiência máxima de remoção do corante vermelho congo foi de 13%; 10% e 9% para as soluções com concentrações de 10, 20 e 30 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. De uma forma geral foi observado que a eficiência de remoção alcança valores máximos quando estudado com a solução de 10 mgL<sup>-1</sup> e valores mínimos quando estudado com a solução de 20 mgL<sup>-1</sup> do corante vermelho congo. Os resultados apresentados nas Figuras também indicam que a introdução do óxido de lantânio resultou num aumento significativo na eficiência do adsorvente para remoção do corante vermelho congo: para o adsorvente LaNaY, a eficiência máxima de remoção do corante vermelho congo foi de 36%, 22% e 19% para as soluções com concentrações de 10, 20 e 30 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Por outro lado, neste caso a eficiência de remoção alcança valores máximos quando estudado com a solução de 10 mg L<sup>-1</sup> do corante vermelho congo.

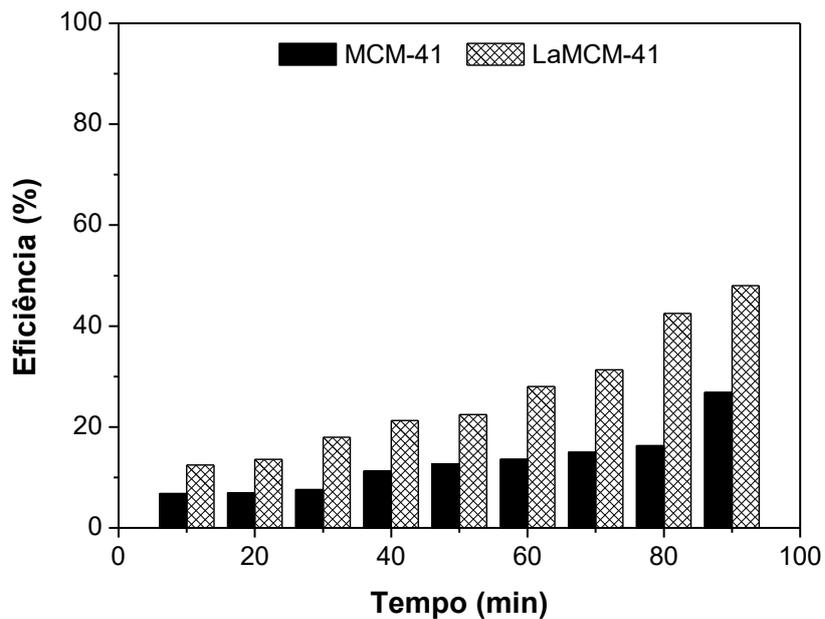
As Figuras 14, 15 e 16 mostra os resultados da eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congo nas soluções com diferentes concentrações em função do tempo utilizando o MCM-41 e LaMCM-41.

Figura 14– Eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congô em função do tempo utilizando os materiais MCM-41 e LaMCM-41 em concentração de 10 mgL<sup>-1</sup>.



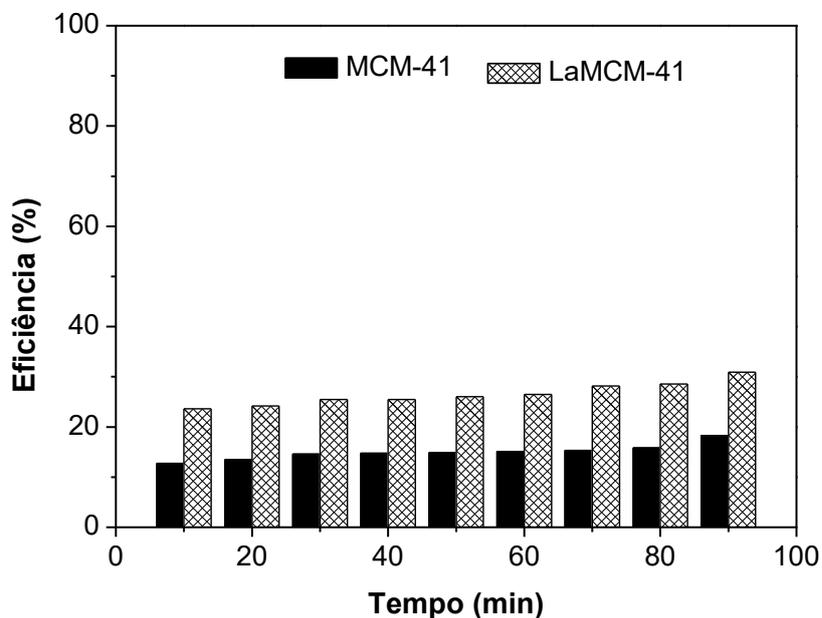
Fonte: Produção própria (2018).

Figura 15– Eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congô em função do tempo utilizando os materiais MCM-41 e LaMCM-41 em concentração de 20 mgL<sup>-1</sup>.



Fonte: Produção própria (2018).

**Figura 16– Eficiência (E%) de remoção do corante vermelho congo em função do tempo utilizando os materiais MCM-41 e LaMCM-41 em concentração de 30 mgL<sup>-1</sup>.**



Fonte: Produção própria (2018).

Os resultados encontrados de eficiência máxima de remoção foram de 68%, 27% e 18% para o MCM-41 e 74%, 48% e 31% para o LaMCM-41 nas soluções do corante com concentrações de 10, 20 e 30 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses dados demonstram uma excelente eficiência do MCM-41 quando utilizado como adsorvente para a remoção desse tipo de corante e que esta decresce em função do aumento da concentração da solução do corante. A introdução do óxido de lantânio também foi muito favorável, pois também resultou num aumento significativo na eficiência do adsorvente para remoção do corante vermelho congo.

Os valores percentuais de eficiência de remoção do corante vermelho congo indicam que o material LaMCM-41 apresentou uma maior eficiência de remoção deste corante em comparação com o material microporoso contendo lantânio (LaNaY), em todo intervalo de tempo estudado. O LaMCM-41 alcançou uma eficiência de 74% de remoção a 90 minutos, enquanto que o adsorvente LaNaY apresentou uma eficiência de 36% neste mesmo tempo de teste. Pode-se observar que a remoção rápida do adsorbato através do adsorvente LaMCM-41, e o alcance de equilíbrio no período de tempo analisado, é uma das indicações que o adsorvente é eficiente.

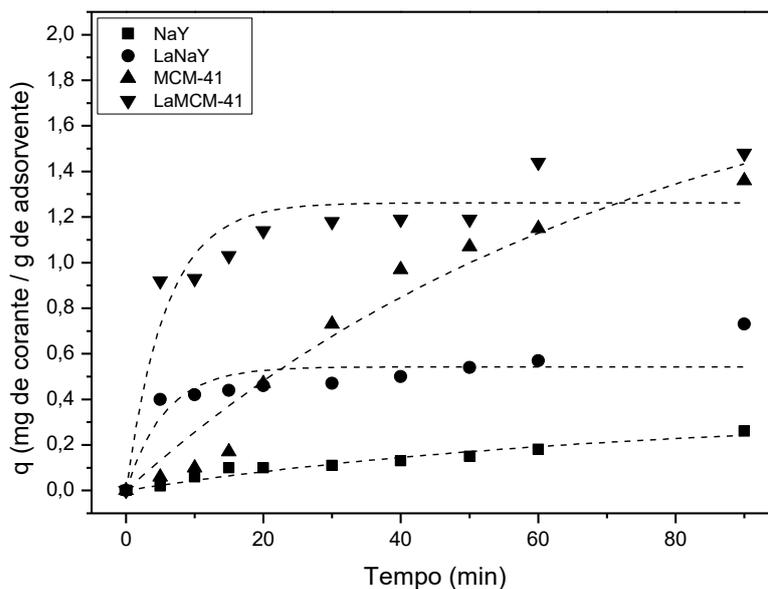
Os resultados da eficiência de adsorção (Figuras 11 a 16) evidenciam a presença de uma especificidade de adsorção relacionada ao tipo de suporte, já que o processo é

significativamente mais eficiente para um dos adsorventes do que para o outro. Neste caso, o adsorvente LaMCM-41 apresentou maior eficiência de adsorção, pois tem maior superfície disponível para interação com o corante do que o material LaNaY, devido a maior área total, volume e diâmetro de poros do LaMCM-41 em relação ao LaNaY.

### 5.5 Cinética e Equilíbrio de Adsorção

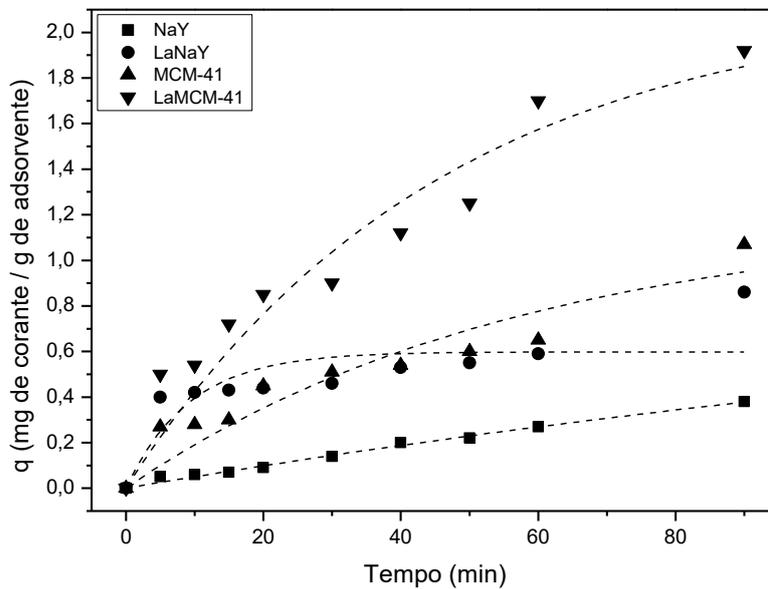
A quantidade de adsorbato adsorvido ( $q$ ) em miligramas por grama de adsorvente estão apresentados nas Figuras 17, 18 e 19.

**Figura 17– Cinética de adsorção do Vermelho Congo na solução de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  sobre NaY, LaNaY, MCM-41 e LaMCM-41.**



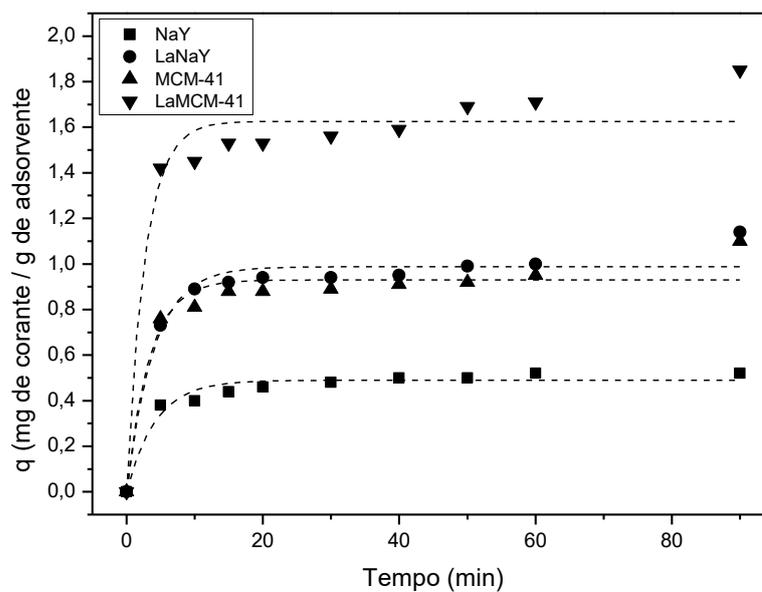
Fonte: Produção própria (2018).

**Figura 18 – Cinética de adsorção do Vermelho Congo na solução de 20 mg L<sup>-1</sup> sobre NaY, LaNaY, MCM-41 e LaMCM-41.**



Fonte: Produção própria (2018).

**Figura 19 – Cinética de adsorção do Vermelho Congo na solução de 30 mg L<sup>-1</sup> sobre NaY, LaNaY, MCM-41 e LaMCM-41.**



Fonte: Produção própria (2018).

Uma comparação com os dois materiais suportados (LaNaY e LaMCM-41) mostra que as capacidades máximas de adsorção do vermelho congo usando a LaNaY variou de 0,7 a 0,9 mgg<sup>-1</sup>, enquanto LaMCM-41 apresentou capacidades de adsorção entre 1,5 e 1,9 mg g<sup>-1</sup>, para as soluções com diferentes concentrações. Estes resultados deixam em evidência que a presença de maior superfície disponível para formação de monocamada do adsorbato é importante para interações deste com o adsorvente.

Com a obtenção dos dados experimentais, foi realizado o ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem e o teste do Qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Pode ser visto nas Figuras 17 e 18 que a quantidade de corante adsorvido mostra um aumento notável nos estágios iniciais do processo (com exceção do material NaY), seguido por um aumento gradual para o estado de equilíbrio, que por sua vez é alcançado entre 30 e 90 minutos de contato, com exceção do material MCM-41 (Figura 17 e 18) e LaMCM-41 (Figura 18) cujas curvas continuam a crescer. Por outro lado, para a concentração de 30 mgL<sup>-1</sup> (Figura 19), o equilíbrio é alcançado entre 5 e 10 minutos e permanece aos 90 minutos. Os resultados apresentados nas Figuras 17 a 19 também indicaram que a introdução de óxido de lantânio foi muito favorável devido ao aumento da quantidade de corante adsorvido.

A Tabela 2 lista os valores dos coeficientes de correlação R<sup>2</sup>, parâmetros cinéticos obtido da cinética pseudo-primeira ordem. As quantidades q<sub>1</sub> (mg g<sup>-1</sup>) e as constantes de velocidade k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>). Os dados se encaixam bem com o modelo cinético como evidenciado pelos altos valores de R<sup>2</sup> e os valores muito próximos de q<sub>1</sub> experimental e calculado. O modelo de pseudo-primeira ordem descreve a adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente.

A Tabela 2 também mostra os valores obtidos no teste não linear ou Qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Quanto mais baixo é o valor de  $\chi^2$ , mais o dado experimental se ajusta ao valor obtido (Ho, 2004). O valor mais baixo de  $\chi^2$  confirma estatisticamente um melhor ajuste.

**Tabela 2 – Parâmetros cinéticos de adsorção do vermelho congo a diferentes concentrações.**

Material	C (mg/L)	q <sub>1</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$
NaY	10	0,34±0,084	0,014±0,005	0,94	0,00037
	20	1,09±0,364	0,004±0,0018	0,99	0,00013
	30	0,48±0,012	0,237±0,038	0,96	0,00095
	10	0,54±0,036	0,176±0,063	0,81	0,00734

<b>LaNaY</b>	20	0,59±0,059	0,107±0,044	0,70	0,01515
	30	0,98±0,024	0,250±0,042	0,96	0,00395
<b>MCM-41</b>	10	2,04±0,513	0,013±0,005	0,95	0,0124
	20	1,20±0,322	0,017±0,007	0,87	0,01142
	30	0,92±0,027	0,297±0,069	0,94	0,00526
<b>LaMCM-41</b>	10	1,26±0,061	0,171±0,044	0,89	0,02104
	20	2,14±0,328	0,022±0,006	0,93	0,02529
	30	1,62±0,042	0,369±0,093	0,95	0,01312

Fonte: Produção própria (2018).

A Tabela 3 lista os parâmetros de equilíbrio de adsorção do corante vermelho do congo sobre diferentes adsorventes obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

**Tabela 3 – Parâmetros de equilíbrio de adsorção do corante vermelho do congo sobre diferentes adsorventes obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich.**

<b>Adsorvente</b>	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
	<b>q<sub>AS</sub>(mg/g)</b>	<b>KA (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>N</b>	<b>K<sub>F</sub> (mg/g)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b><i>MCM-41</i></b>	1,07	0,42	0,99	8,56	1,55	0,92
<b><i>LaMCM-41</i></b>	1,91	0,13	0,99	8,37	1,35	0,80
<b><i>NaY</i></b>	0,97	26,73	0,93	1,68	14,13	0,98
<b><i>LaNaY</i></b>	1,41	3,65	0,93	3,22	2,50	0,88

Fonte: Produção própria (2018).

Analisando a Tabela 3 pela comparação dos valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) obtidos dos modelos isotérmicos, verificam-se altos níveis de correlação ( $R^2 \geq 0,99$ ) com o modelo de Langmuir para o sistema com adsorventes mesoporosos, entretanto o sistema com adsorventes microporosos apresentou melhor correlação com o modelo de Freundlich, indicando distribuições homogêneas e heterogêneas induzidas por adsorção em monocamada e multicamada. Isso pode ocorrer simultaneamente ou subsequentemente por ordem de tempo, ambos de forma aleatória (Din e Hameed, 2010).

## 6. CONCLUSÕES

Os adsorventes microporosos e mesoporosos contendo lantânio (LaNaY e LaMCM-41) podem ser obtidos pelas metodologias propostas, pois as fases microporosa e mesoporosa são mantidas após a incorporação do lantânio no material, além disto, as características texturais não foram alteradas significativamente. A adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> indicou que os adsorventes microporosos tem isoterma do tipo I e os adsorventes mesoporosos tem isoterma do tipo IV com perfil de histerese do tipo H4. No estudo da cinética de adsorção, verificou-se que o tempo de equilíbrio foi entre 40 e 90 minutos para as soluções com concentrações de 10 mg L<sup>-1</sup> e 20 mg L<sup>-1</sup>, e é atingido entre 5 e 10 minutos, para a solução com concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>, o modelo utilizado para o ajuste dos dados cinéticos foi o de pseudo-primeira ordem que apresentou um alto coeficiente de correlação, o teste do Qui-quadrado também foi utilizado mostrando que quanto mais baixo o valor de  $\chi^2$  confirma o melhor ajuste. O modelo de Langmuir foi o mais adequado para o ajuste aos dados experimentais de equilíbrio para os adsorventes mesoporosos, com altos níveis de correlação ( $R^2 \geq 0,99$ ), porém o modelo de Freundlich apresentou melhor correlação no sistema com adsorventes microporosos. Os adsorventes LaNaY e LaMCM-41 estudados têm o potencial de remover o corante vermelho congo do meio aquoso. Os resultados dos testes de adsorção mostraram que embora ambos materiais apresentem características favoráveis ao processo de adsorção, a capacidade de remoção do corante é dependente da superfície disponível para interação com o corante. Os resultados sugerem que o sistema em estudo pode ser promissor na descoloração de corantes descartados por indústrias têxteis, representando uma abordagem ambientalmente amigável ao tratamento de águas residuais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHART, E. N. **Dyes and Their Intermediates**. 2. ed. Londres: Elsevier Science e Technology Books, 1968.
- ARMAGAN, B.; TURAN, M.; ÇELIK, M. S. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. **Desalination**, v. 170, p. 33–39, 2004.
- ARORA, S. Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 05, n. 03, p. 6199, 2014.
- ASGHER, M.; AZIM, N.; BHATTI, H. N. Decolorization of practical textile industry effluents by white rot fungus *Coriolus versicolor* IBL-04. **Biochemical Engineering Journal**, v. 47, n. 1–3, p. 61–65, 2009.
- ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Físico-Química - Fundamentos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 6. ed. London: Elsevier, 2007.
- BECK, J. S. *et al.* A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.
- BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: A case study with aqueous Congo Red solutions. **Journal of Environmental Management**, v. 71, n. 3, p. 217–229, 2004.
- BORGES, L. D. Preparação, Caracterização e Atividade Catalítica de Zeólitas Y Desaluminizadas :Investigação das Interações Fluido-Sólido. **Dissertação (Mestrado) Instituto de Química da Universidade de Brasília.**, p. 45–47, 2011.
- BUSS, M. V.; RIBEIRO, E. F.; SCHNEIDER, I. A. H.; MENEZES, J. C. S. DOS S. Tratamento dos efluentes de uma lavanderia industrial: avaliação da capacidade de diferentes processos de tratamento. **Revista de Engenharia Civil IMED**, v. 2, n. 1, p. 2–10, 2015.
- CALVETE, T. CASCA DE PINHÃO -IN NATURA E CARVÃO ATIVO - ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES AQUOSOS. **Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.**, p. 1–95, 2011.
- CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 299–314, 2003.
- CHRISTIE, R. M. **Colour Chemistry**. 1. ed. Great Britain: Royal Society of Chemistry, 2001.
- CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 393–399, 2002.
- CORMA, A.; NAVARRO, M. T.; PARIENTE, J. P. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons. **Chem. Commun**, v. 97, p. 40–41, 1994.

CRUZ, F. T. EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DA [CTA+]-SiMCM-41 NA ATIVIDADE DA TRANSESTERIFICAÇÃO Fernanda. **Dissertação (Mestrado) Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos**, v. 5, n. 1976, p. 265–288, 2010.

\_\_\_\_\_. AVALIAÇÃO DO CATALISADOR CTA-MCM-41, MODIFICADO POR POLIACRILATOS, NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE MONOÉSTER. **Tese (Doutorado) Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos**, 2014.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. DE. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433–437, 2005.

DEUTSCHMANN, O.; KNÖZINGER, H.; KOCHLOEFL, K.; TUREK, T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 3. Industrial Applications. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2011.

DIN, A. T. M.; HAMEED, B. H. Adsorption of Methyl Violet Dye on Acid Modified Activated Carbon : Isotherms and Thermodynamics. **Environmental Engineering**, v. 5, n. 2, p. 161–170, 2010.

DOGAN, M.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. **Chemosphere**, v. 50, p. 517–528, 2003.

FASOLO, W. V. Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas Por Várias Técnicas. **Dissertação (Mestrado) em Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.**, 2006.

FIEMG. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. 1. ed. Minas Gerais: Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais, 2013.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.

FORGIARINI, E. Degradação de Corantes e Efluentes Têxteis Pela Enzima Horseradish Peroxidase (HRP). **Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.**, 2006.

FUJIKATA, Y.; MASUDA, T.; IKEDA, H.; HASHIMOTO, K. Measurement of the diffusivities within MFI- and Y-type zeolite catalysts in adsorption and desorption processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, n. 4–6, p. 679–686, 1998.

FUNGARO, D. A.; JENNA, R.; IZIDORO, J. DE C. Remoção de Vermelho Congo de Solução Aquosa por Zeólitas de Cinzas de Carvão: Estudo Cinético e Análise de Isotermas de Equilíbrio. **Tchê Química**, v. 6, n. 12, p. 25–32, 2009.

GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Depto de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente UERJ**, p. 81, 2004.

GONÇALVES, R. F. *et al.* Fotoluminescência e Adsorção de CO<sub>2</sub> em Nanopartículas de CaTiO<sub>3</sub> Dopadas com Lantânio. **QUÍMICA NOVA**, v. 27, n. 6, p. 862–865, 2004.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. B. Corantes Têxteis. **QUÍMICA NOVA**, p. 71–78, mar. 1999.

- HO, Y. S. Selection of optimum sorption isotherm. **Carbon**, v. 42, n. 10, p. 2115–2116, 2004.
- HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 2006.
- HUNGER, K. **Industrial Dyes Chemistry Properties Applications**. 1. ed. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH e Co Kga, 2004.
- HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D. G.; FENG, P.; GIER, I. T. E.; SIEGER, P.; FIROUZI, S. A.; CHMELKA, B. F.; SCHUTH, F.; J, G. D. S. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays ? **Chem. Mater**, v. 6, n. 8, p. 1176–1191, 1994.
- JACOBS, P. A.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C.; BEKKUM, H. V. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2001.
- JARONIEC, M.; KRUK, M.; SHIN, H. J.; RYOO, R.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O. Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 48, p. 127–134, 2001.
- KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, 2013.
- KNÖZINGER, H.; TAGLAUER, E. Spreading and Wetting. *In: Preparation of Solid Catalysts*. 1. ed. Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH, 1999. p. 501–525.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. DE; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.
- LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.
- 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, p. 63–70, 2003.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação das Zéolitas para o uso em Catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.
- LUZ, A. B. DA. **Zeólitas : Propriedades e Usos Industriais**. 68. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].
- MACHADO, S. W. M. Desenvolvimento de Materiais Híbridos Micro-Mesoporosos Contendo Terras Raras Para Utilização no Craqueamento de Frações de Petróleo. **Dissertação ( Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Sergipe.**, 2015.
- MACHADO, S. W. M.; SANTANA, J. C.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; CORIOLANO, A. C. F.; MORAIS, E. K. L.; ARAUJO, A. S. Catalytic cracking of isopropylbenzene over hybrid HZSM-12/M41S (M41S = MCM-41 or MCM-48) micro-mesoporous materials. **Petroleum Science and Technology**, v. 36, n. 13, p. 923–929, 2018.
- MARÍN, S. L. A. REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS C.I. REACTIVE BLUE 203 E C.I. REACTIVE RED 195 MEDIANTE O USO DE BAGAÇO DE MAÇÃ COMO ADSORVENTE. **Dissertação ( Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de**

**Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.**, p. 1–147, 2015.

MARLER, B.; OBERHAGEMANN, U.; VORTMANN, S.; GIES, H. Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41. **Microporous Materials**, v. 6, n. 5–6, p. 375–383, 1996.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358–364, 2006.

MISHRA, G.; TRIPATHY, M. Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. **Colourage**, p. 35–38, 1993.

MONTEIRO, D. F. J. Análise Preliminar da Estabilidade Térmica de Zeólitas Y Modificadas com Diferentes Elementos de Terras-Raras. **CETEM**, v. 1, p. 79–88, 1996.

MOULIJN, J. A.; LEEUVEN, P. W. N. M.; SANTEM, R. A. V. Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis. *In: Studies in Surface Science and Catalysis*. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1993. p. 485.

MOULIJN, J. A. **Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis**. 1. ed. Netherlands: Elsevier Science, 2012.

NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Fortaleza Imprensa Universitária, 2014.

OLIVEIRA, C. DOS S. Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*). **Dissertação (Mestrado) Núcleo de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Sergipe**, n. 90, p. 57, 2009.

PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 766–772, 2005.

PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S. Synthesis, characterization and catalytic properties of the cobalt and nickel supported on HZSM-12 zeolite. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 10, p. 791–796, 2006.

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, v. 41, p. 129–137, 1998.

QUINTELLA, S. A. Síntese, Caracterização e Propiedades Catalíticas da Peneira Molecular Nanoestruturada Modificada com Lantânio. **Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.**, 2008.

REIS, D. C. N. DA S. P. Importância do Estudo da Área Superficial Específica e Porosidade do Estearato de Magnésio para o Setor Farmacêutico. **Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Industriais. Instituto de Tecnologia em Fármacos**, p. 59, 2013.

RIBAS, M. C. Remoção de Corantes Têxteis Pelo Processo de Adsorção Utilizando Carvão Ativado Produzido a Partir de Subprodutos Agroindustriais - Estudos em Batelada e Coluna de Leito Fixo. **Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.**, 2016.

RIBEIRO, T. R. S.; SILVA, T. H. A.; SILVA, D. C. M.; PEDROSA, A. M. G.; SILVA, A. O.

S.; SOUZA, M. J. B. DE. Estudo da Adsorção em Fase Líquida do Vermelho Congo Sobre Adsorventes Micro e Mesoporosos Contendo Lantânio. **XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)**, p. 1–4, 2018.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil Fibras, Conceitos e Tecnologias**. 1. ed. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 2010.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação a Engenharia Química - teoria e exercícios**. 2. ed. São Paulo: SYNERGIA, 2009.

SCHUTH, F. Propriedades de superfície e desempenho catalítico de Novos Mesostructured Óxidos, Ber. Bunsenges. **Physical Chemistry**, v. 99, p. 1306, 1995.

SCHWANKE, A. ; PERGHER, S. B. . Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 : Uma Perspectiva Histórica , O Papel de Cada Reagente na Síntese e Sua Caracterização Básica. **Erechim**, v. 36, n. 135, p. 113–125, 2012.

SELVAM, P.; BHATIA, S. K.; SONWANE, C. G. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 15, p. 3237–3261, 2001.

SILVA, M. L. P. DA. Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio. **Tese (doutorado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.**, p. 65, 2009.

SOARES, B. DE P.; CLIMACO, L. R. Avaliação do Processo Fotocatalítico na Remoção de Cor de Efluente Sintético e Industrial. **Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento Acadêmico de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.**, 2016.

SOTTORIVA, P. R. . Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados. **Dissertação (Mestrado) Universidadae Federal do Paraná**, 2002.

SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B.; JR, V. J. F.; ARAÚJO., A. S. Kinetic Study of Template Removal of MCM-41 Nanostructured Material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 1, p. 693–698, 2004.

TIM ROBINSON; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; POONAM NIGAM. Remediation of dyes in textile e?uent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 248–255, 2001.

VILAR, V. Remoção de Iões Metálicos em Solução Aquosa por Resíduos da Indústria de Extracção de Agar. **Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.**, 2006.

WIJNGAARDEN, R. J.; KRONBERG, A.; WESTERTERP, K. R. **Industrial Catalysis: Optimizing Catalysts and Processes**. 1. ed. New York: WILEY-VCH, 1998.

WILKIPEDIA. Vermelho Congo. *In: Compostos Organossulfurados*. 2. ed. Brasil: Books LLC, Wiki Series, 2011. p. 26.

YANG, R. T. **ADSORBENTS : Fundamentals and applications**. 1. ed. Canada: WILEY-INTERSCIENCE, 2003.

ZENDEHDEL, M.; KALATEH, Z.; ALIKHANI, H. Efficiency Evaluation of NaY Zeolite

and TiO<sub>2</sub>/NaY Zeolite in Removal of Methylene Blue Dye From Aqueous Solutions. **Environment International**, v. 8, n. 3, p. 265–272, 2011.

ZHAO, D.; YU, S. Q.; TANG, Y.; YU, C. Proceedings of the 5th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS 2006). *In: Recent Progress in Mesostructured Materials*. 165. ed. Shanghai, China: Elsevier Science, 2007. p. 956.