

ADSORÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AMARELO E VERMELHO UTILIZANDO A ZEÓLITA NaY

Maria Eduarda Barbosa Araújo^{1*}; Antonielly dos Santos Barbosa¹; Meiry Gláucia Freire Rodrigues¹;

¹ Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil. email: *mariaeduardaba@hotmail.com

Resumo: O uso de corantes na indústria têxtil geram efluentes altamente coloridos, que provocam problemas que afetam diretamente no fator biótico do ambiente aquático. Dentro dessa perspectiva, torna-se necessário avaliar a capacidade que materiais têm de adsorver esses compostos orgânicos. Este trabalho teve como objetivo sintetizar a zeólita NaY, utilizando o método hidrotérmico e caracterizar por Difração de raios X (DRX), Fluorescência de raio X por energia dispersiva (FRX-ED) e Adsorção Física de Nitrogênio e realizar o processo de remoção de corante reativo vermelho BF-4B e amarelo BF-3R de um efluente sintético, utilizando um sistema de banho finito. A zeólita NaY é capaz de remover os dois corantes reativos, amarelo e vermelho. Para o corante reativo amarelo os valores da percentagem de remoção foram superiores a 35% enquanto para o corante reativo vermelho os valores foram superiores a 45%. Ao comparar os resultados encontrados identifica-se que as diferenças das características dos corantes reativos influenciam nos resultados de remoção dos corantes.

Palavras-chave: zeólita NaY, corante reativo vermelho, corante reativo amarelo, tratamento de efluentes, adsorção.

Introdução

A contaminação dos corpos águas, em sua grande maioria, é consequência dos despejos de compostos químicos orgânicos sintéticos. Com o aumento da produção têxtil, uso de corantes aumentou proporcionalmente, resultando em mais produtos industriais contendo águas residuais a serem tratadas (Li, 2018).

Corantes podem ser classificados como cargas catiônicas e compostos orgânicos. Entre eles, corantes aniônicos são amplamente usados como corantes em a indústria têxtil em lã, seda, acrílico, couro ou nylon (Aguiar, 2016). Esses compostos orgânicos são altamente solúveis em água e quando entra em contato com materiais, lhe conferem cor (Abiquim, 2006).

O uso de corantes na indústria têxtil geram efluentes altamente coloridos que provocam numerosos problemas, afetam diretamente na alta demanda biológica de oxigênio (DBO) e alta demanda química de oxigênio (COD), alta condutividade e alcalina natureza desses efluentes, interferindo assim no ecossistema subaquático e desequilibrando o potencial biótico do meio (Aguiar, 2016).

Diante dessas problemáticas percebe-se que é necessária a purificação dos corpos de água contaminados. Algumas dessas técnicas são baseadas nos métodos de adsorção, coagulação e degradação química (Mondal, 2008).

Existem muitos métodos para remoção de corantes de águas residuais (Manawi et al., 2016). A adsorção parece ser a técnica mais simples e mais rentável para remover o poluente da água (Lin et al., 2016). Como resultado, muitos pesquisadores tentaram usar os adsorventes econômicos para remoção de corantes de efluentes residuais, dentre os adsorventes existentes destacam-se as zeólitas (Silva et al., 2017).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos constituídos por um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4) ligados entre si, formando uma estrutura aberta tridimensional composta por um conjunto de cavidades (Breck, 1984). As zeólitas são excelentes adsorventes devido à sua alta área superficial, textura microporosa predominantemente, elevada porosidade, área superficial elevada e alta concentração de sítios ativos.

Nosso grupo vem desenvolvendo diversos adsorventes, dentre eles, várias peneiras moleculares para serem utilizadas no tratamento de efluentes contendo corantes reativos (Lima et al., 2013; Lima et al., 2014; Lima et al., 2014; Lima et al., 2014; Lima et al., 2015).

Este estudo tem como objetivo sintetizar a zeólita NaY e analisar a capacidade de adsorção desta zeólita na remoção de corantes reativos Vermelho BF-4B e Amarelo BF-3R.

Metodologia

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG). Os corantes reativos vermelho BF-4B e Amarelo BF-3R foram fornecidos pela Texpal.

➤ **Síntese da zeólita NaY:**

A síntese da zeólita Y foi realizada utilizando o método de síntese adotado pela IZA (International Zeolite Association). Para a obtenção da zeólita Y foi necessário à preparação de dois géis denominados de gel A e B.

Gel de Semente (A): Misturou-se 19,95g de água + 4,07g de hidróxido de sódio + 2,09g de aluminato de sódio e agitou-se em um becker até total dissolução, denominando de solução (1). Em seguida adicionou-se 8,548g de silicato de sódio + 14,256g de água

deionizada na solução (1) e deixou-se sobre a agitação por um período de 24 horas à temperatura de 25 °C, denominando de gel de semente (A).

Gel de Síntese (B): Após o período de 24 horas preparou-se um outro gel com os seguintes passos: misturou-se em um becker 32,851g de água deionizada + 0,039g de hidróxido de sódio + 3,279g de aluminato de sódio e agitou-se até dissolver, denominado de solução (2). Em seguida adicionou-se 22,24g de água deionizada + 13,39g de silicato de sódio na solução (2), agitou-se em um becker até dissolver, denominando o de gel de síntese (B). Após o processo de preparação do gel de semente e do gel de síntese misturou-se o 4,158g do gel de semente (A) com o gel de síntese (B) e deixou sobre 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 7h a uma temperatura de 90°C. Em seguida a amostra foi lavada com água até atingir uma pH igual a 9 e levada a estufa para secagem, produzindo a Y. Na Figura 1 está apresentado o diagrama do processo de síntese para obtenção da zeólita NaY.

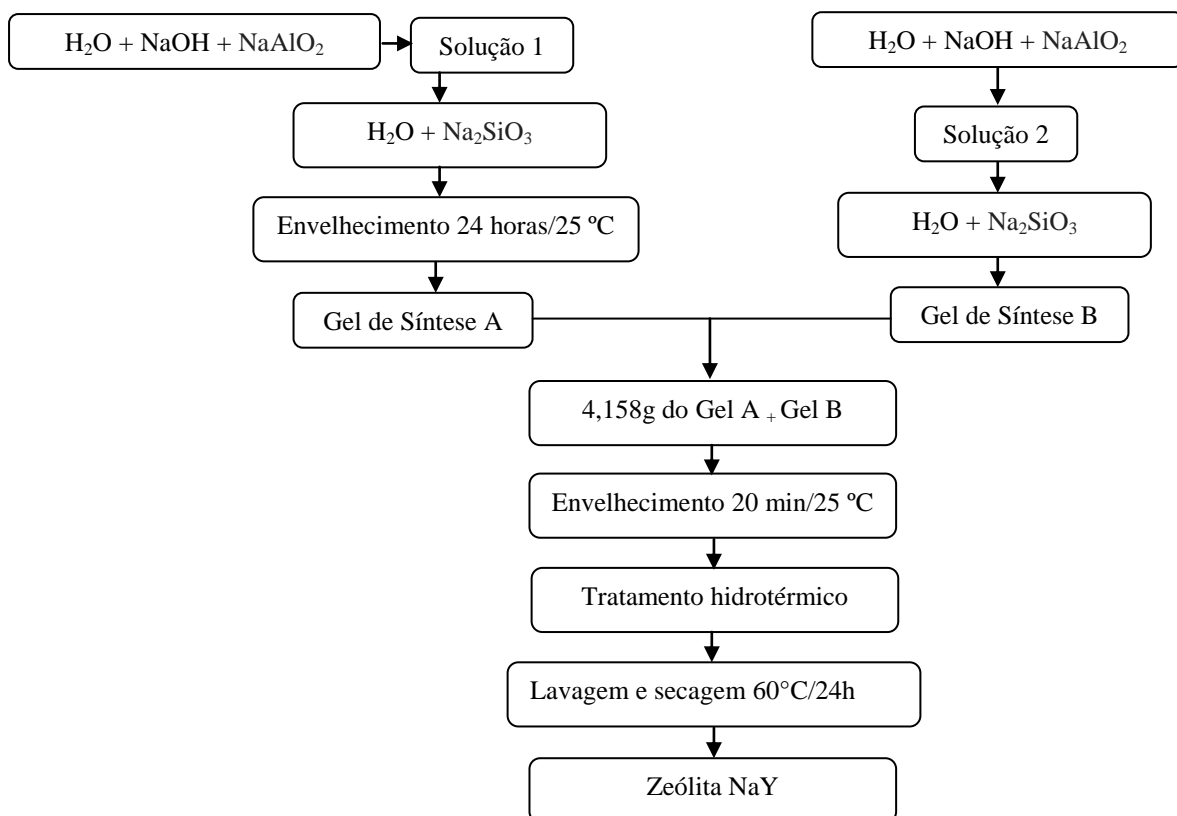


Figura 1. Diagrama do processo de síntese para obtenção da zeólita NaY.

➤ Caracterização

Difração de raios-X (DRX)

As análises foram realizadas utilizando o método de pó, empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, passo de $0,02^\circ$, tempo por passo de 1,0s e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, nos intervalos de 2θ entre 3° e 50° .

Fluorescência de raio-X por energia dispersa (FRX-ED)

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

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSx 550.

Adsorção Física de Nitrogênio

Utilizou-se um aparelho ASAP-2020 da Micromeritics. Considerando as isotermas de adsorção de BET, os volumes de microporos (V_{micro}) e mesoporos (V_{meso}) são obtidos através da leitura do volume adsorvido (V_{ads}) em $P/P_0 = 0,10$ e $0,95$ expressos pelas Equações 1 e 2:

$$V_{\text{micro}} = V_{\text{ads}}(P/P_0 = 0,10) \quad (1)$$

$$V_{\text{meso}} = V_{\text{ads}}(P/P_0 = 0,95) - V_{\text{ads}}(P/P_0 = 0,10) \quad (2)$$

➤ **Preparação da solução de corante**

Foi preparada uma solução a 1000 mgL^{-1} dos corantes reativos e denominou-se de solução mãe. Posteriormente a absorvância foi analisada em um aparelho espectrofotométrico para obtenção da curva de calibração. Em seguida, diluiu-se a solução-mãe (1000 mgL^{-1}) para uma concentração de 50 mgL^{-1} .

Planejamento Experimental 2^2

No planejamento experimental 2^2 foram avaliadas as influências da massa utilizada dos adsorventes e o tempo de contato entre os materiais durante os ensaios, ou seja, 0,5g e 2,0g dos adsorventes e 1h e 3h respectivamente. Foram considerados no planejamento estatístico os níveis inferior e superior de cada fator, com ponto central em triplicata, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^2 .

| Variáveis | Níveis | | |
|-------------------------|--------------|-------------|--------------|
| | Inferior (-) | Central (0) | Superior (+) |
| massa do adsorvente (g) | 0,5 | 1,25 | 2,0 |
| tempo (h) | 1 | 2 | 3 |

Para a realização do planejamento experimental 2^2 , foi utilizado o software MINITAB 16, onde a matriz do planejamento fatorial está representada na Tabela 2.

Tabela 2. Matriz de planejamento fatorial 2^2 .

| Ensaio | massa do adsorvente (g) | tempo (h) |
|--------|-------------------------|-----------|
| 1 | - | - |
| 2 | + | - |
| 3 | - | + |
| 4 | + | + |
| 5 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 |

Para realizar a remoção dos corantes foram realizados ensaios de banho finito de acordo com o diagrama da Figura 2, apresentada a seguir.

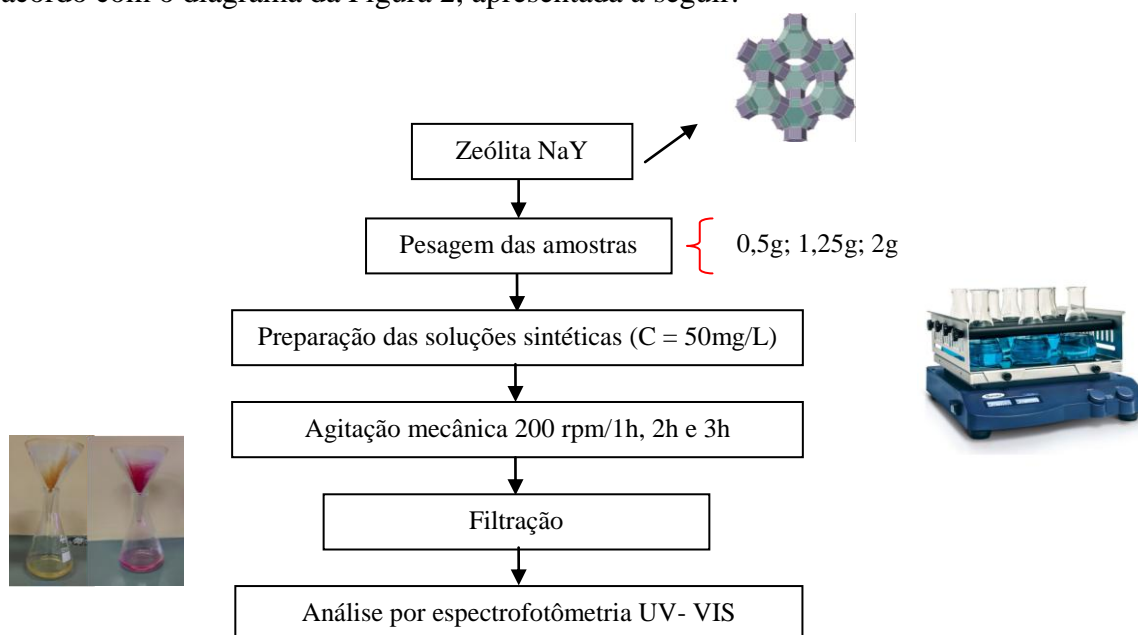


Figura 2. Remoção dos corantes realizada a partir de ensaios de banho finito.

➤ Avaliação da remoção de corantes

A concentração final dos corantes foi medida em um espectrofotômetro de UV – Visível, a fim de avaliar a concentração remanescente do

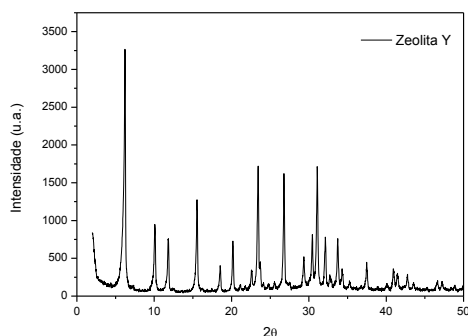
corante após o processo de separação. A porcentagem de remoção (R%), é calculada a partir da equação 3:

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

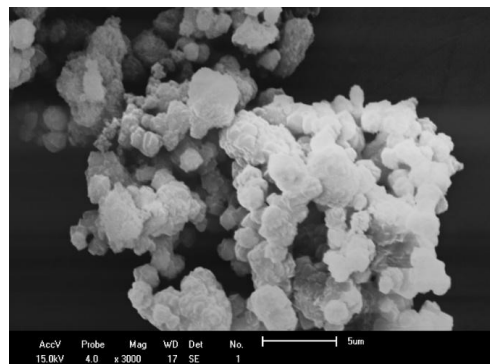
Em que: %R é a Porcentagem de remoção; C_0 é a Concentração da solução inicial, em mg.L^{-1} ; C é a Concentração da solução final, em mg.L^{-1} .

Resultados e Discussão

Na Figura 3a está apresentado o difratograma de raios x para a zeólita NaY. Na Figura 3b, é possível observar a microscopia eletrônica de varredura referente a zeólita NaY.



(a)



(b)

Figura 3. (a) Difratograma de raios X da zeólita NaY (b) Micrografia da zeólita NaY.

A partir do difratograma mostrado na Figura 3a verificou-se que o material obtido possui picos característicos da zeólita NaY, com picos correspondentes aos valores de 2θ em $6,2^\circ$; $10,3^\circ$; $12,5^\circ$; $15,8^\circ$; $17,6^\circ$; $20,0^\circ$; $21,7^\circ$; $26,0^\circ$; $27,9^\circ$; $31,0^\circ$ e $34,0^\circ$, que de acordo com o padrão IZA (International Zeolite Association) e com a ficha JCPDS 43-0168, são picos típicos da zeólita Y sódica (NaY). O difratograma referente a zeólita NaY, obtida por tratamento hidrotérmico está em concordância com os relatados na literatura (Zhang et al., 2014) cujas características são correspondentes a materiais cristalinos e sem a presença de fases indesejáveis, a mesma possui picos intensos e bem definidos indicando uma boa cristalinidade do produto formado.

Por análise da micrografia referente a Figura 3b, observa-se que a amostra possui partículas aglomeradas e morfologia irregular com uma ampla distribuição de tamanho que é típico de síntese hidrotérmica (ARAÚJO, 2014). Observa-se que as partículas apresentam uma morfologia típica da zeólita NaY (VALTCHEV et al., 2007).

Na Tabela 3, é possível observar a composição química da zeólita NaY.

Tabela 3. Composição química da zeólita NaY.

| Composto | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | Outros | Total |
|------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|--------|--------|
| Zeólita NaY (%) | 42,56 | 42,06 | 15,18 | 0,20 | 100,00 |

É possível observar também na Tabela 3, que a zeólita NaY apresentou um percentual de sílica de 42,56% (SiO₂), 42,06% de óxido de alumínio (Al₂O₃) e 15,18 % teor de óxido de sódio (Na₂O), comprovando que a amostra se encontra na forma sódica. A razão global SiO₂/Al₂O₃ encontrada, está de acordo com a literatura (Giannetto, 1989), esses dados são característicos da zeólita do tipo NaY.

Pelo resultado de adsorção/dessorção apresentado na Figura 4, a isoterma apresentou curvas características ao Tipo IV, típica de materiais microporosos com uma limitada mesoporosidade (GROEN et al., 2003).

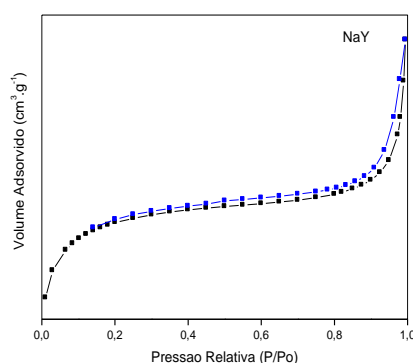


Figura 4. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para a zeólita NaY.

A Figura 4 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção da zeólita NaY. A curva se eleva até quase um patamar e, então, se eleva

novamente à medida que se aproxima da saturação e a condensação começa a ocorrer. O aumento inicial relaciona-se ao preenchimento dos microporos, que ocorre progressivamente na ordem de aumento do tamanho de poros. Após o preenchimento de todos os microporos, existe muito pouca adsorção, já que essencialmente não existem mais sítios de adsorção (Webb & Orr, 1997).

A determinação da área superficial específica, volume e diâmetro dos poros da zeólita NaY, foi realizada a partir das isotermas de adsorção física de nitrogênio. Os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades Texturais da zeólita NaY.

| Amostra | S_{BET} (m ² /g) | D_P (nm) | V_P (cm ³ /g) × 10 ⁻² | $V_{\mu P}$ (cm ³ /g) |
|-------------|-------------------------------|------------|---|----------------------------------|
| Zeólita NaY | 715 | 8,6 | 4,2 | 0,30 |

S_{BET} : Área superficial específica obtida pelo método de BET; D_P : Diâmetro de poros; V_P : Volume de poros e $V_{\mu P}$: Volume de microporos

O material zeolítico sintetizado (zeólita NaY) apresenta elevado valor de área superficial específica. Esses valores são característicos da zeólita Y e estão em concordância com a literatura (Triantafyllidis et al., 2008).

Na Tabela 5, encontram-se os resultados referentes a remoção dos corantes reativos amarelo e vermelho utilizando a zeólita NaY como adsorvente.

Tabela 5. Resultados da remoção dos corantes reativos, amarelo BF-3R e vermelho BF-4B utilizando a zeólita NaY como adsorvente.

| Ensaio | Variáveis | | Amarelo | Vermelho |
|--------|-----------|----------|---------|----------|
| | massa(g) | tempo(h) | %Rem | %Rem |
| 1 | 0,50 | 1 | 43,27 | 54,73 |
| 2 | 2,00 | 1 | 44,38 | 58,31 |
| 3 | 0,50 | 3 | 36,12 | 57,71 |
| 4 | 2,00 | 3 | 38,18 | 63,46 |
| 5 | 1,25 | 2 | 35,16 | 46,76 |
| 6 | 1,25 | 2 | 34,96 | 45,98 |
| 7 | 1,25 | 2 | 34,21 | 46,24 |

A zeólita NaY é capaz de remover os dois corantes reativos, amarelo e vermelho. Para o corante reativo amarelo os valores da percentagem de remoção foram superiores a 35% enquanto para o corante reativo vermelho os valores foram superiores a 45%.

A zeólita NaY apresentou os melhores resultados de remoção para o corante reativo vermelho BF-4B, tendo como maior percentagem de remoção 63,46% no ensaio 4, indicando que o tempo de contato entre as substâncias, interferem significativamente na remoção. Para a remoção com o corante reativo amarelo BF-3R, o ensaio 2 se mostrou mais eficiente com uma percentagem de remoção de 44,38%.

Ao comparar os resultados encontrados identifica-se que as diferenças das características dos corantes reativos influenciam nos resultados de remoção dos corantes. O corante amarelo reativo BF – 3R possui Massa Molar $1024,89 \text{ g.mol}^{-1}$ e Formula Molecular $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{ClN}_9\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{S}_5$ e é possível observar no corante amarelo a presença de um grupos cromóforo azo $-\text{N}=\text{N}-$, e apenas um grupo reativo o vinilsulfona, e o corante vermelho reativo BF-4B possui Massa Molar $1136,31 \text{ g.mol}^{-1}$ e Formula Molecular $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{Na}_5\text{O}_{19}\text{S}_6\text{Cl}$ observa-se além do grupo cromóforo o mesmo apresenta dois grupos reativos o vinilsulfona e o monoclorotriazina.

Conclusões

A combinação de diversas técnicas de caracterização mostrou que a zeólita NaY é um material cristalino e puro e possui morfologia irregular com uma ampla distribuição de tamanho, além de uma alta área superficial específica.

A zeólita NaY é capaz de remover os dois corantes reativos, amarelo e vermelho. Para o corante reativo amarelo os valores da percentagem de remoção foram superiores a 35% enquanto para o corante reativo vermelho os valores foram superiores a 45%. Ao comparar os resultados encontrados identifica-se que as diferenças das características dos corantes reativos influenciam nos resultados de remoção dos corantes.

Referências

AGUIAR, J. E.; CECILIA, J. A.; TAVARES, P. A. S.; AZEVEDO, D. C. S.; CASTELLIÓN, E. R. Adsorption study of reactive dyes onto porous clay heterostructures, 2016.

ARAÚJO, A. P. Avaliação da influência dos parâmetros de síntese na preparação de membranas zeolíticas Y/ α -alumina. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Centro de

Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2014.

BRECK, D.W. Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, Nova Iorque, 1984.

DELIGEER, W.; GAO, Y.W.; ASUHA, S. Adsorption of methyl orange on mesoporous γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites. Applied Surface Science. 257, 3524-3528, 2011.

GIANNETTO, G., Zeolitas, Edit - Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 1989.

GROEN, J. C., PERFFER, L. A. A., PÉREZ-RAMIREZ, Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, Micropores and mesopores materials, v. 60, p. 1, 2003.

LEOFANTI, G., TOZZOLA, G., PADOVAN, M., PETRINI, G., BORDIGA, S., ZECCHINA, A., Catalyst characterization: characterization techniques, Catalysis Today, v.34, p.307-327, 1997.

LI, Z.; POTTER, N.; RASMOOUSSEN, J.; WENG, J.; LV, G. Removal of rhodamine 6G with different types of clay mineral, 2018.

LIMA, L. A., MOTA, M. F., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO BF-5G In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.

LIMA, L. A., PAULA, G. M., MOTA, M. F., RODRIGUES, M. G. F. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTES In: XXIV Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2014.

LIMA, L.A., MOTA, M. F., MENEZES, V. M. R., SOUZA, R. S., RODRIGUES, M. G. F. ESTUDO DA REMOÇÃO DE CORANTE VERMELHO REATIVO EM MEIOS AQUOSOS POR ADSORÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 In: 10º Encontro Brasileiro de Adsorção, 2014.

LIMA, L.A.; DE PAULA MEDEIROS, G.; OLIVEIRA, G. C.; RODRIGUES, M. G. F. Uso da peneira molecular SBA-15 na remoção do corante vermelho reativo em meio aquoso, 17 Congresso Brasileiro de Catálise, VII Congresso Brasileiro de Catálise do Mercosul, 2013.

MONDAL, S. Methods of dye removal from dye house effluent—an overview, Environ. Eng. Sci. 25, 2008.

LIMA, L. A., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F. Estudo da eficiência da peneira molecular MCM-41 como adsorvente na

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

remoção do corante amarelo reativo

BF-4G In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015.

LIN, Q.; GAO, M.; CHANG, J.; MA, H. Adsorption properties of crosslinking carboxymethyl cellulose grafting dimethyldiallylammonium chloride for cationic and anionic dyes, Carbohydr. Polym. 151 (2016) 283–294.

MANAWI, Y.; KOCHKODAN, V.; HUSSEIN, M. A.; KHALEEL; M. A.; KHRAISHEH, M.; HILAL, N. Can carbon-based nanomaterials revolutionize membrane fabrication for water treatment and desalination? Desalination 391 (2016) 69–88.

SILVA, F. M. N.; ALVES, A. C.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G.F. INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO REATIVO BF – 4B UTILIZANDO A ZEÓLITA MORDENITA. II Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, Campina Grande, 2017.

TRIANAFYLLIDIS, K.S.; KARAKOULIA, S.A.; GOURNIS, D.; DELIMITIS, A.; NALBANDIAN, L.; MACCALLINI, E.; RUDOLF, P. Formation of carbon nanotubes on iron/cobalt oxides supported on zeolite-Y: Effect of zeolite textural properties and particle morphology. Microporous and Mesoporous Materials, v. 110, p. 128–140, 2008.

VALTCHEV, V.; RIGOLET, S.; BOZHILOV, K. N, Gel evolution in a FAU-type zeolite yielding system at 90°C. Microporous and Mesoporous Materials. v. 101, p. 73-82, 2007.

WEBB, P. A. & ORR, C., Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instruments Cooperation, Norcross, 58, 1997.

ZHANG, F.; XU, L.; HU, N.; BU, N.; ZHOU, R.; CHEN, X. Preparation of NaY zeolite membranes in fluoride media and their application in dehydration of bio-alcohols. Separation and Purification Technology, v. 129, p. 9–17, 2014.