

D: Recursos Hídricos e Saneamento

ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM ZEÓLITA NH_4USY

Laíza Fernanda Curti Teixeira – laiza.curti@gmail.com

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Fabricio Ventura Barsi – fabricio_barsi@yahoo.com.br

Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná - UNICENTRO

1. RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo o uso da zeólita NH_4USY na remoção de corantes como efluente modelo de uma indústria têxtil. Todos os experimentos foram realizados em batelada, tanto para os estudos de tempo de equilíbrio de adsorção à temperatura ambiente como para as obtenções das isotermas de adsorção para os corantes à 25°C e $\text{pH} = 7$ em ambos os casos. Os dados obtidos no experimento foram ajustados pelos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich e seus parâmetros de equilíbrio foram avaliados. Observou-se que o corante Laranja Reativo 16 apresentou uma maior capacidade total de adsorção na zeólita estudada, cerca de 35% superior à capacidade total de adsorção apresentada pelo corante Azul Qr-19, pois o mecanismo de adsorção do primeiro corante é melhor representado pelo modelo de Langmuir.

Palavras-chave: Adsorção, Corantes Têxteis, NH_4USY

2. INTRODUÇÃO/OBJETIVO

As indústrias geralmente produzem mais poluentes do que qualquer outro setor da sociedade, pelo o que se tem visto uma indústria, até mesmo que de pequena escala como uma indústria têxtil, possui uma carga poluidora equivalente à de um esgoto emitido por uma grande cidade (OGUNLAJA E AEMERE, 2009).

Esta tipologia industrial consome altos volumes de água, com uma demanda de 80 a 150 litros de água por quilo de tecido produzido, são estimados que 88% desse volume são descartados como efluentes e 12% consiste em perdas por evaporação. Além da quantidade de água, a aplicação de corantes, surfactantes e aditivos, que são utilizados em grande escala e são compostos orgânicos com grandes estruturas, contribuem para a complexidade do efluente têxtil (MINAS AMBIENTE, 2002; LEÃO et al., 2002).

Para a indústria têxtil a eficiência na remoção dos corantes de suas águas residuárias tem sido um grande problema, na etapa de tingimento podem ocorrer reações químicas indesejadas que prejudicam a eficácia desse processo acarretando assim em uma menor fixação do corante às fibras. Estima-se que aproximadamente 20% dos corantes têxteis são perdidos no processo de tinturaria das fibras e por consequência são descartados em efluentes (ZANONI et. al., 2001).

Quando não tratados adequadamente ao atingir mananciais tais corantes além de alterar a coloração natural dessas águas, afeta a atividade fotossintética da mesma ao diminuir a transparência da água e impedir a penetração de raios solares, causando prejuízos à biota aquática. (ZANONI et. al, 2001).

Os tratamentos de efluentes mais comumente usados no setor têxtil são direcionados para a remoção de cor e matéria orgânica, onde os compostos orgânicos são estabilizados por tratamento biológico, porém o mesmo é ineficiente na remoção de cor que deve ser realizada por um tratamento físico-químico (MINAS AMBIENTE, 2002).

Entre os vários tipos de tratamentos de efluentes, a adsorção tem sido considerada superior em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, etc. O primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida (MAGDALENA et al., 2012).

Os principais modelos de adsorção são os de Langmuir e de Freundlich. O modelo de Langmuir considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea, considerando um número fixo de sítios de adsorção na superfície do adsorvente com formação de uma monocamada de adsorvato que não interagem com o meio ou entre si. As curvas das isotermas de Langmuir são obtidas de acordo com as Equações 1 e 2, nas formas normal e linearizada, respectivamente. Onde Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e é a concentração em solução no equilíbrio; K_{ads} é a constante de adsorção e Q_{max} é a quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter na sua superfície (ADAMSON e GAST, 1997; ORTIZ, 2000; CHAVES, 2009).

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_{ads} \cdot C_e}{1 + K_{ads} \cdot C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} K_{ads}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (2)$$

O modelo de adsorção proposto por Freundlich considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da

monocamada adsorvida proposta pela Equação 3 na forma não linearizada e pela Equação 4 na forma linearizada. Nessas equações, onde n representa uma constante de adsorção e os outros termos Q_e , C_e e K_{ads} apresentam os mesmos significados do modelo de Langmuir (ADAMSON e GAST, 1997; ORTIZ, 2000; CHAVES, 2009).

$$Q_e = K_{ads} \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\log Q_e = \log K_{ads} + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (4)$$

Um adsorvente que pode ser utilizado no tratamento de efluentes com alta concentração de corantes são as zeólitas, importantes adsorventes microporosos, que podem ser de origem natural ou sintética, e possuem características como seletividade e propriedades de troca iônica (ADEBAJO et. al., 2003).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos constituídos pela combinação tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. Os átomos de alumínio e silício ocupam o centro do tetraedro enquanto os átomos de oxigênio ocupam os vértices. A combinação desses tetraedros que permite a formação de canais e cavidades na zeólita.

A zeólita Y é pertencente à família das faujasitas e possui um sistema de arranjo cristalino tridimensional cúbico (BRECK, 1974).

A união dos prismas hexagonais com quatro das faces hexagonais da sodalita forma um poliedro dentro do qual se encontra a supercavidade α . A estrutura cristalina da família das faujasitas é mostrada na Figura 2.

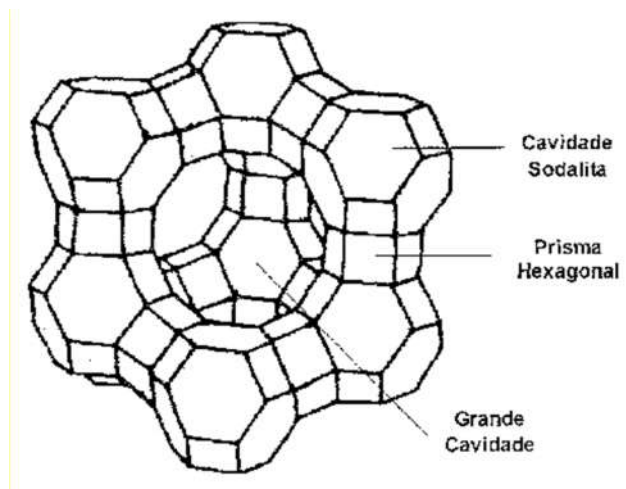


Figura 2. Estrutura cristalina da zeólita Y (SOBRINHO, 1993).

Essa estrutura cristalina com cavidades espaçosas permite uma alta eficiência das zeólitas no processo de adsorção (LUZ, 1995).

O objetivo desse trabalho foi estudar o processo de adsorção de corantes têxteis na zeólita NH_4USY com concentração de corantes próximas à realidade da indústria têxtil.

3. METODOLOGIA

Foram preparadas soluções de corantes puros para serem utilizadas como efluente modelo com características semelhantes ao real em relação à concentração dos efluentes reais, para isso foram preparadas soluções dos corantes Azul Qr-19 e Laranja Reativo 16 em diferentes concentrações. Para a determinação das concentrações dos corantes adsorvidos, Azul Qr-19 e Laranja Reativo 16, foi utilizado o método espectrofotométrico em medidas de absorvância por UV-visível em comprimentos de onda de 592 nm e 494 nm, respectivamente. As amostras foram centrifugadas para separação da zeólita antes da análise espectrofotométrica.

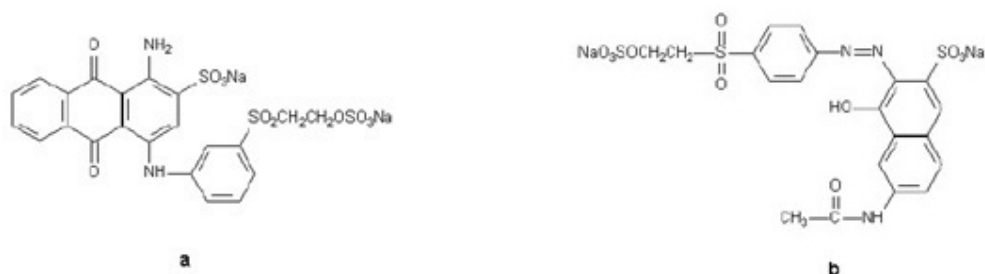


Figura 3. Estrutura química dos corantes reativos: Azul Qr-19 (a) e Laranja 16 (b).

Como material adsorvente foi empregada a zeólita comercial USY CBV712 adquirida junto à empresa Zeolyst International na sua forma amoniacal (NH₄⁺USY), com razão molar SiO₂/AlO₃ igual a 12 e de área superficial igual a 730 m²/g.

O ensaio para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção para cada corante foi realizado em um processo em batelada com agitação constante e em temperatura ambiente. Para isso foi adicionado 1 g de zeólita em 400 mL da solução modelo de efluente na concentração de 50mg/L sob agitação, retirando-se alíquotas de 30 mL em determinados tempos pré-estabelecidos: 0,5, 1, 2, 4, 6 e 24 horas.

Os ensaios para determinação da isoterma de adsorção para cada corante foram realizados com 1 g de zeólita em 500 mL da solução modelo em processo batelada com agitação constante, por 1 hora e em temperatura controlada de 25°C, variando-se a concentração do efluente modelo em: 10, 35, 50, 100, 150, 200 e 250 mg/L. O pH foi mantido em 7 durante os ensaios, já que, pela legislação vigente (BRASIL, 2011), o valor do pH final do efluente deve ficar em torno desse valor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantidade de íons metálicos adsorvidos (Q_e) foi calculada através do decréscimo da concentração de íons metálicos no meio, considerando o volume de adsorção e a quantidade de zeólita empregada:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (5)$$

onde C₀ e C_e são respectivamente as concentrações da fase aquosa antes e depois do período de tratamento com a zeólita (mg/L); V é o volume da fase aquosa (L) e m é a quantidade de zeólita empregada em (g). (PERGHER et al., 2005).

O resultado do estudo do tempo de equilíbrio de adsorção dos corantes Azul Qr-19 e Laranja Reativo 16 sobre a zeólita NH_4USY apresentado na Figura 4 revelou que o tempo mínimo necessário para obtenção do equilíbrio de adsorção foi de 1 hora para os dois corantes. Desta forma, o tempo de 1 hora foi utilizado em todos os ensaios de equilíbrio.

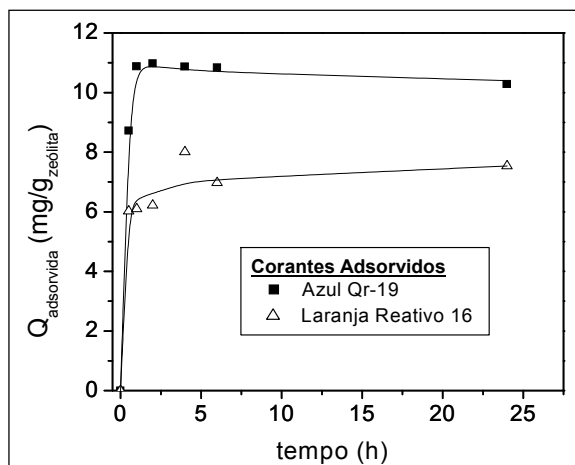


Figura 4. Cinética de adsorção dos corantes Azul Qr-19 e Laranja Reativo 16 sobre zeólita NH_4USY em temperatura ambiente.

As isotermas de adsorção dos corantes Azul Qr-19 e Laranja Reativo 16 sobre a zeólita NH_4USY foram determinadas através das quantidades adsorvidas em função da concentração de equilíbrio das espécies em solução. Na Figura 5 são apresentadas as isotermas de adsorção dos corantes realizadas à 25°C e pH igual a 7,0.

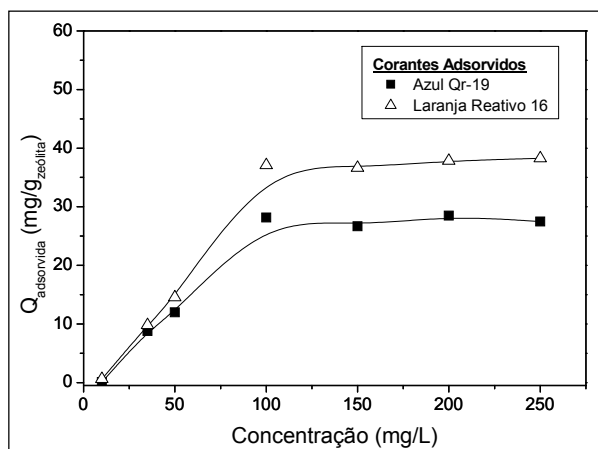


Figura 5. Isotermas de adsorção dos corantes Azul Qr-19 e Laranja Reativo 16 sobre zeólita NH_4USY na temperatura de 25°C e $\text{pH} = 7$.

Pode-se observar que à 25°C, o corante Laranja Reativo 16 adsorveu em maior quantidade (cerca de 35% em maiores concentrações de corantes) quando comparado com o corante Azul Qr-19 utilizando as mesmas condições de adsorção na zeólita NH₄USY. Esse gráfico também indica que para os dois corantes utilizados a quantidade adsorvida sobre a zeólita alcança um patamar máximo da capacidade de adsorção diminuindo a percentagem de adsorção na zeólita mesmo aumentando a concentração do efluente, ou seja, a zeólita não consegue mais adsorver esses corantes indicando uma possível saturação da superfície e dos microporos da zeólita.

Para a interpretação dos dados experimentais obtidos foram utilizados dois modelos de adsorção, o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich, devido à facilidade de linearização dessas equações e consequente obtenção de seus parâmetros graficamente.

A Figura 6 apresenta as isotermas de adsorção de Langmuir (a) e Freundlich (b) para cada corante obtidas com o auxílio da Equação 2 e 4, respectivamente, a partir dos dados extraídos da Figura 5.

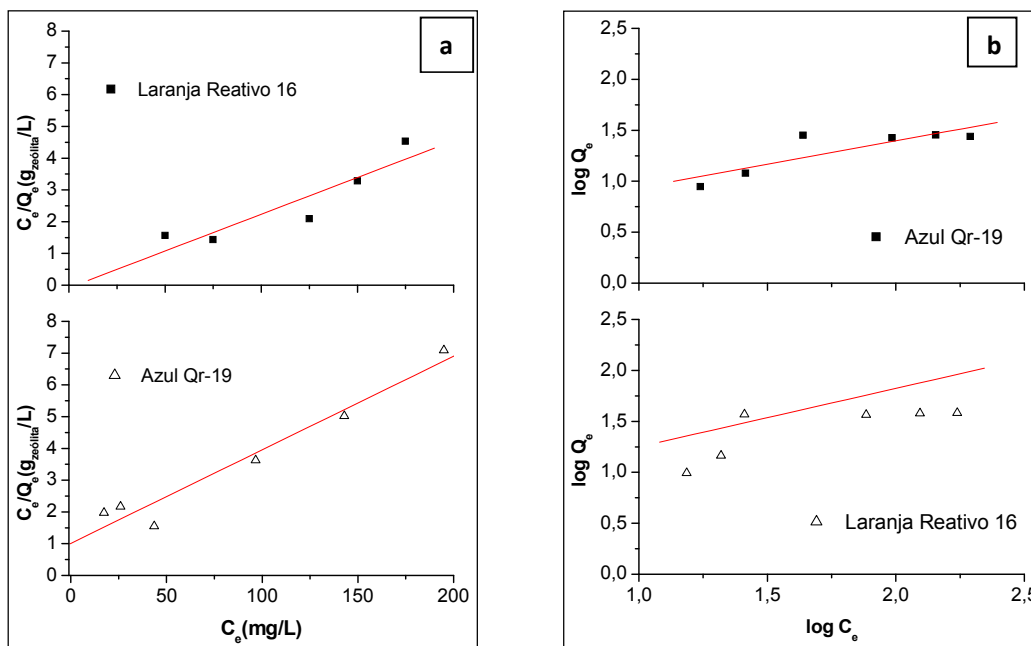


Figura 6. Isotermas de adsorção de Langmuir (a) e Freundlich (b) dos corantes Azul Qr-19 e Laranja Reativo 16 na temperatura de 25°C.

Os valores dos parâmetros obtidos pela equação de Langmuir (K_{ads} e Q_{max}) e pela equação de Freundlich (K_{ads} e n) a partir dos dados experimentais para cada corante adsorvido são apresentados na Tabela 1, com os respectivos valores de R^2 para cada isoterma.

Tabela 1. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich referentes às adsorções dos corantes Azul Qr-19 e Laranja Reativo 16 na zeólita NH_4USY na temperatura de 25°C

Modelo	Corante	K_{ads} (L/mg)	Q_{max} (mg/gzeólita)	R^2
Langmuir	Azul Qr-19	0,029	33,944	0,9513
	Laranja Reativo 16	1,728	21,670	0,8354
		K_{ads} (L/mg)	n	R^2
Freundlich	Azul Qr-19	3,020	2,183	0,7250
	Laranja Reativo 16	4,742	1,743	0,9279

Os dados experimentais obtidos para o corante Azul Qr-19 se adequam melhor ao modelo de Langmuir, já que o valor de R^2 para o modelo linearizado foi igual a 0,9514, contudo, em relação ao modelo de Freundlich, o valor obtido para R^2 foi de 0,7250. Para o corante Laranja Reativo 16 encontra-se uma melhor adequação dos dados experimentais ao modelo de Freundlich apresentando para o modelo linearizado um R^2 de 0,9279 e para o modelo linearizado de Langmuir um R^2 de 0,8354. Esses resultados indicam que a maior adsorção apresentada pelo corante Laranja Reativo 16 frente ao Azul Qr-19 pode ser explicada pelo fato do corante Azul Qr-19 apresentar um mecanismo de adsorção próximo ao modelo proposto por Langmuir, que considera o fenômeno de adsorção ocorrendo em superfície homogênea, com número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície e com a formação de uma camada superficial monomolecular (CHAVES, 2009).

5. CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

O estudo do processo de adsorção de corantes na zeólita NH_4USY consistiu na determinação da cinética de adsorção e na criação de isotermas de adsorção à 25°C. Através da cinética de adsorção determinou-se que o tempo mínimo necessário para

obtenção do equilíbrio de adsorção foi de 1 hora. No estudo das isotermas de adsorção para o corante Azul Qr-19 percebe-se uma adequação dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, indicando possíveis interações de caráter químico entre a zeólita e o corante. Ao contrário do que ocorreu com o corante Laranja Reativo 16 cujo mecanismo de adsorção se adequa melhor ao modelo de Freundlich.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A.W. e GAST, A.P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 1997, 784p.
- ADEBAJO, M. O. et al. Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. *Journal of Porous Materials*, v. 10, n. 3, p. 159-170, 2003.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio, *Química Nova*, v.27, n. 5, p. 818-824, set./out. 2004.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011.
- BRECK, D. *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*, 1974, 552p.
- CHAVES, J.A.P. Adsorção de Corantes Têxteis sobre Quitosana. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- LEÃO, M. D.; CARNEIRO, E. V.; SCHWABE, W. K.; RIBEIRO, E. D. L.; SOARES, A. F. S. Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas. 2002, p. 356-380.
- LUZ, A. B., Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 35 p., Série Tecnologia Mineral n. 65, 1995.
- MAGDALENA, C.P.; FUNGARO, D.A.; CUNICO, P. Adsorção de azo corante reativo utilizando material zeolítico: tempo de contato, pH, temperatura e efeito de sais. *Periódico Tchê Química*, Porto Alegre, v.9, n.17, p. 48-59, jan. 2012.
- MINAS AMBIENTE/CETEC. Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de malhas. Belo Horizonte, 2002.
- OGULANJA, O. O.; AEMERE, O. Evaluating the efficiency of a textile wastewater treatment plant located in Oshodi, Lagos. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, v. 3, n. 9, p. 189-196, 2009.
- ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 2000. (Tese).
- PERGHER, S. B. C.; Caovilla, M.; Detoni, C.; Machado, N.R.C.F. Remoção de Cu^{+2} de soluções aquosas em zeólita Nax. Efeito da granulometria. *Química Nova*. 2005, 28.
- SOBRINHO, E.V. Preparação e Caracterização da Zeólita Y com Alto Teor de Silício Obtida por Desaluminização em Série. 1993. 146 f. (Tese)
- ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, v. 29, n. 174, p. 61-64, out. 2001.