

II-362 - AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E DO EQUILÍBRIO DO CORANTE VERMELHO DO CONGO UTILIZANDO SÍLICA GEL MODIFICADA COM APTS

Mabel Ribeiro da Cruz⁽¹⁾

Graduanda do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos do IFCE. Bolsista do PIBIC/CNPq.

Luana Meg Cardoso⁽²⁾

Graduanda do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos do IFCE. Bolsista do PIBITI/CNPq.

Hugo Leonardo de Brito Buarque⁽³⁾

Engenheiro Químico pela UFC. Mestre em Engenharia Química pela UFRN. Doutor em Física pela UFC. Professor do Departamento de Química e Meio Ambiente, Campus Fortaleza, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará.

Endereço⁽³⁾: DQMA/IFCE. Av. Treze de Maio, 2081 – Benfica, CEP: 60040-531 – Fortaleza/CE. Fone: (85) 3307.3666 Fax: (85) 3307.3711. E-mails: mabelribeirodacruz@yahoo.com.br; luana_meg09@hotmail.com; hbuarque@ifce.edu.br.

RESUMO

A contaminação de corpos hídricos pelo lançamento inadequado de efluentes industriais têxteis é um sério problema ambiental. Esses efluentes são ricos em corantes que, mesmo em concentrações baixas, são capazes de gerar poluição visual e alterações nos ciclos biológicos dos recursos hídricos em que são lançados. Assim, o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento adequado de efluentes têxteis tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos devido ao aumento da conscientização, mas principalmente devido à rigidez da legislação ambiental. Os corantes azóicos estão entre os mais utilizados pelas indústrias têxteis e sua degradação ou remoção em efluentes, utilizando métodos convencionais, é muitas vezes pouco eficiente. Processos adsorptivos são métodos de tratamento bastante versáteis e eficientes na remoção de contaminantes ambientais. Neste contexto, a sílica gel, por se tratar de um adsorvente comercial relativamente barato e comumente usada como dessecante e suporte catalítico, pode ser facilmente modificada através de reações com ligantes orgânicos específicos e aplicados na adsorção de um grande número de compostos. Neste trabalho, foi avaliada a cinética e o equilíbrio de adsorção de um corante diazóico, o corante vermelho congo, em sílica gel e em sílica gel modificada com APTS (3-aminopropiltietoxisilano). Os dados cinéticos foram obtidos em temperaturas de 25 e 45°C e ajustaram modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os ensaios de equilíbrio foram realizados em temperaturas de 25, 40 e 60°C e ajustaram modelos de Langmuir e Freundlich.

PALAVRAS-CHAVE: vermelho congo, adsorção, sílica gel modificada com APTS.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento populacional tem gerado grandes quantidades de resíduos e efluentes, os quais têm provocado problemas ambientais cada vez mais críticos e frequentes, especialmente quando não são adequadamente tratados. A atividade industrial é a que mais coopera para a contaminação, e conseqüente degradação ambiental de ecossistemas terrestres e aquáticos. As atividades da indústria têxtil se inserem dentre aquelas que geram grandes volumes de efluentes. Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam por completo na fibra durante o processo de tingimento, causando assim grandes problemas ambientais. Existem várias classes de corantes, as quais são definidas segundo o processo de fixação do corante nas fibras têxteis: ácidos, diretos, básicos, de mordente, azóicos, reativos, entre outros (ARAÚJO, CASTRO, 1984; GUARATINI, ZANONI, 2000).

A poluição de corpos d'água com estes compostos provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos, afetando principalmente processos de fotossíntese. Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azóicos, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos. Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou imobilização destes compostos em efluentes têxteis (AKSU, 2005; ARAÚJO, CASTRO, 1984).

Diversas técnicas têm sido desenvolvidas buscando eficiência e economia para recuperar águas residuárias, incluindo tratamentos físicos e químicos, tais como ozonização, oxidação, dentre outras tecnologias. Porém

esses métodos são, em geral, demasiadamente onerosos. Sendo assim, a utilização do fenômeno de adsorção para promover a separação de um ou mais componentes de uma mistura tem se mostrado vantajosa em diversas situações. Mais especificamente, a adsorção com sílica gel modificada que geralmente exibe capacidade de sorção mais alta que de resinas orgânicas baseadas em polímeros, haja vista que a sílica gel apresenta um grande número de centros reativos, possibilitando a imobilização de um grande número de moléculas orgânicas, o que em geral resulta num aumento da capacidade de adsorção (HUANG et al., 2003; GAO et al., 2007; PUANGAM, UNOB, 2008; QIU et al., 2009).

A sílica gel é um adsorvente inorgânico bastante usado como suporte neste tipo de reação. Seu comportamento químico, determinado pela reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície, permite não só a adsorção física de várias substâncias, mas também reações químicas com moléculas orgânicas, modificando inteiramente as propriedades da sílica original (YANG, 2003). A sílica gel, por se tratar de um adsorvente comercial relativamente barato e comumente usada como dessecante e suporte catalítico, pode ser facilmente modificada através de reações com ligantes orgânicos específicos e aplicados na adsorção de um grande número de compostos.

Neste trabalho, as curvas cinéticas adsorptivas e de equilíbrio do corante vermelho do congo, um corante representativo dos corantes do tipo azóico e direto, em sílica gel comercial e em sílica gel tratada (enxertada) com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTS), em meio ácido, sob condições ambientes, foram determinadas e avaliadas. A possível degradação fotolítica do corante também foi investigada, haja vista que poderia interferir no processo adsorptivo. Alguns modelos cinéticos e de equilíbrio foram avaliados no ajuste aos dados experimentais de adsorção obtidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Soluções estoque do corante vermelho congo (C.I. 22.120) foram preparadas para uso nos ensaios cinéticos e de equilíbrio, constituídas respectivamente de misturas aquosas de 150 mg/L e 400 mg/L do corante (marca VETEC), tamponadas para pH neutro de modo a evitar variações nas absorbâncias durante as determinações analíticas. A determinação das concentrações das soluções de corante nos experimentos foi realizada em espectrofotômetro de absorção UV/VIS (marca Shimadzu, modelo 1601), no comprimento de onda de 490 nm. Foram testados como adsorventes uma sílica gel comercial (SG), marca VETEC, e uma sílica gel modificada (SG-APTS) com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTS).

Os ensaios cinéticos foram realizados em meio neutro (pH 7), previamente avaliado como o melhor meio para o processo, e sob temperaturas de 25°C e 45°C, seguindo a metodologia da imersão em banho finito, conforme descrita em Rouquerol et al. (1999). Todos estes ensaios cinéticos foram conduzidos em células constituídas por tubos de cultura de borosilicato, conforme ilustração da Figura 1, no qual eram adicionados inicialmente 5 mL de água destilada, cerca de 0,1 g do adsorvente (SG ou SG-APTS) e, posteriormente, mais 10 mL da solução-estoque preparada com o corante. Deste modo, assumiu-se a solução de corante nas células cinéticas com concentração inicial de 100 mg/L. As alíquotas eram então centrifugadas e analisadas espectrofotometricamente.

Os ensaios de equilíbrio também foram realizados em pH 7, mas sob temperaturas de 25°C, 40°C e 60°C, e foram conduzidos nas mesmas células utilizadas no ensaio de cinética, seguindo a metodologia da imersão em banho finito. Foram adicionadas alíquotas de 10 mL de solução de corante com concentrações de até 400 mg/L, no qual já estavam presentes 5 mL de água destilada e cerca de 0,1 g do adsorvente. Os tubos foram colocados sob temperatura controlada. A solução ficou em contato com o adsorvente por 3 dias (72 horas) de modo a garantir o equilíbrio. As alíquotas eram então retiradas dos tubos e retamponadas para pH neutro, centrifugadas, por um minuto, e analisadas espectrofotometricamente.

DEGRADAÇÃO FOTOLÍTICA DO VERMELHO CONGO

Preliminarmente, ensaios cinéticos de degradação fotolítica (DF) foram conduzidos no aparato ilustrado na Figura 1, sob condições ambientes e pH 7, em estudo anterior (FARIAS et al., 2010). Verificou-se que o vermelho congo praticamente não degrada nas condições experimentais estudadas, apresentando-se muito estável à incidência de luz ambiente.

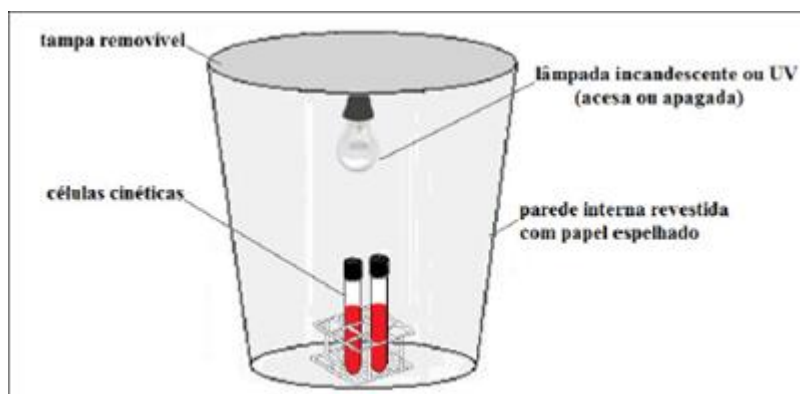


Figura 1 – Esquema ilustrativo do aparato experimental.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados cinéticos de adsorção determinados neste estudo são mostrados na Figura 2, em termos de quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente, juntamente com as curvas para o modelo de pseudo-segunda ordem [Eq. 01] ajustado aos dados. Os parâmetros e os desvios obtidos nos ajustes deste modelo, bem como para o modelo de pseudo-primeira ordem [Eq.02] para ambos os tipos de adsorventes na temperatura de 25°C e 45°C estão dispostos na Tabela 1.

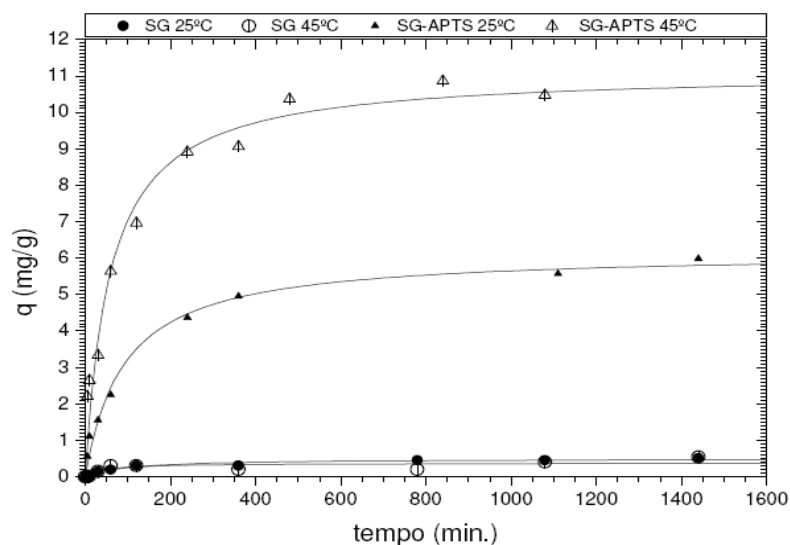


Figura 2 – Curvas cinéticas para a adsorção de vermelho congo sobre SG e sobre SG-APTS nas temperaturas de 25 e 45°C, em pH 7.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (m_2 - q)^2 \quad [\text{Eq. 01}]$$

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (m_1 - q) \quad [\text{Eq. 02}]$$

em que q é a quantidade adsorvente aparente no tempo t , e k_1 , k_2 , m_1 e m_2 são os parâmetros dos modelos.

Tabela 1 – Parâmetros dos modelos cinéticos e desvios obtidos para os sistemas estudados.

PROCESSO	TEMPERATURA	MODELO	PARÂMETROS	DESVIO (%)
Adsorção em SG	25°C	pseudo-1ª ordem	$m_1 = 0,439 \pm 0,028 \text{ mg/g}$ $k_1 = (8,92 \pm 2,29) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	142,65
		pseudo-2ª ordem	$m_2 = 0,497 \pm 0,031 \text{ mg/g}$ $k_2 = (20,2 \pm 6,37) \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	176,34
	45°C	pseudo-1ª ordem	$m_1 = 0,336 \pm 0,052 \text{ mg/g}$ $k_1 = (21,9 \pm 14,3) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	279,75
		pseudo-2ª ordem	$m_2 = 0,373 \pm 0,064 \text{ mg/g}$ $k_2 = (60,6 \pm 57,2) \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	302,06
Adsorção em SG-APTS	25°C	pseudo-1ª ordem	$m_1 = 5,545 \pm 0,252 \text{ mg/g}$ $k_1 = (8,00 \pm 1,51) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	18,87
		pseudo-2ª ordem	$m_2 = 6,163 \pm 0,200 \text{ mg/g}$ $k_2 = (1,78 \pm 0,29) \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	11,75
	45°C	pseudo-1ª ordem	$m_1 = 9,675 \pm 0,581 \text{ mg/g}$ $k_1 = (15,8 \pm 3,5) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	15,71
		pseudo-2ª ordem	$m_2 = 11,121 \pm 0,451 \text{ mg/g}$ $k_2 = (1,01 \pm 0,30) \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	12,01

Pode ser observado que nas condições estudadas, a SG tem uma capacidade adsorviva, no equilíbrio, muito pequena para o vermelho congo, como era esperado pela característica mais fortemente polar da superfície da sílica. Também, os resultados apresentados comprovam que o tratamento da sílica com APTS potencializou sobremaneira a cinética e a capacidade adsorviva deste adsorvente, considerando que para o sistema SG-APTS uma capacidade de adsorção, no equilíbrio, superior a 6,0 mg do corante por grama de SG-APTS foi verificada.

A partir da análise do ajuste aos dados, pode ser verificado que os modelos propostos são muito inexatos na representação dos dados da adsorção do corante na SG. Contudo, deve-se considerar que os dados experimentais obtidos também apresentam um elevado coeficiente de variação experimental, já que a variação da concentração nos experimentos era da ordem de grandeza da sensibilidade do método analítico de quantificação do corante. Com relação à adsorção em SG-APTS, o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser considerado satisfatório na sua representação, haja vista que têm fornecido uma média dos erros relativos de aproximadamente 12%. Ressalte-se que os maiores desvios relativos são observados na região de curtos tempos.

Os dados de equilíbrio de adsorção determinados neste estudo são apresentados na Figura 2, para o sistema vermelho congo em SG-APTS, nas três temperaturas avaliadas (25°C, 40°C e 60°C). Os dados foram ajustados aos modelos de Langmuir [Eq. 03] e de Freundlich [Eq. 04], por serem modelos mais simples (dois parâmetros) e comumente usados na literatura.

$$q_e = \frac{m b C_e}{1 + b C_e} \quad [\text{Eq. 03}]$$

$$q_e = k C_e^{1/n} \quad [\text{Eq. 04}]$$

em que q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida aparente no equilíbrio e na fase adsorviva, e m , b , k e n são parâmetros dos modelos.

As curvas do modelo de Langmuir ajustadas aos dados também estão apresentadas. Os parâmetros e os desvios obtidos no ajuste dos modelos nas distintas temperaturas avaliadas estão dispostos na Tabela 2.

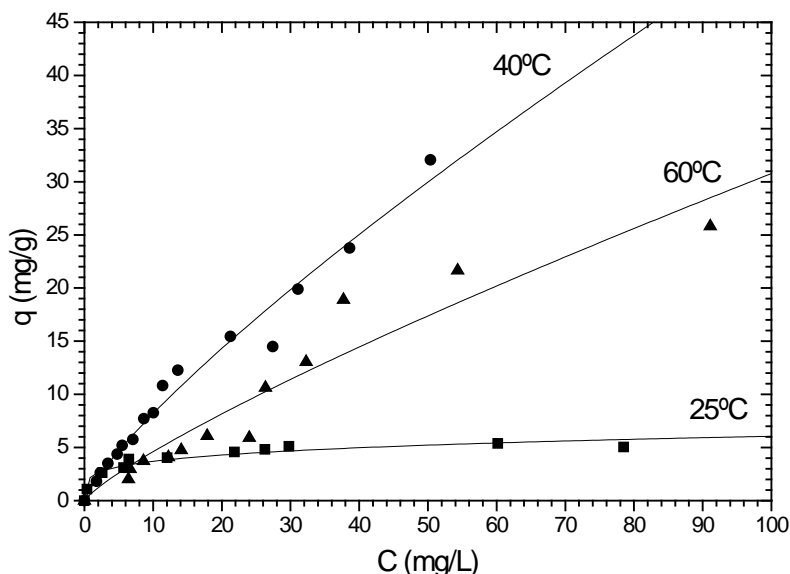


Figura 3 – Isotermas de equilíbrio da adsorção de vermelho congô em SG-APTS, em pH 7. A curva do modelo de Langmuir é mostrada para os dados a 25°C e o de Freundlich para as demais temperaturas.

Tabela 2 – Parâmetros e desvios obtidos no ajuste dos modelos de equilíbrio.

TEMPERATURA	MODELO	PARÂMETROS	DESVIO (%)
25°C	Langmuir	$m = 5,368 \pm 0,171$ $b = 0,337 \pm 0,056$	7,99%
	Freundlich	$k = 2,258 \pm 0,228$ $n = 4,661 \pm 0,657$	12,16%
45°C	Langmuir	$m = 14,824 \pm 1,645$ $b = 0,045 \pm 0,0122$	45,77%
	Freundlich	$k = 1,727 \pm 0,169$ $n = 2,235 \pm 0,133$	37,73%
60°C	Langmuir	$m = 41,099 \pm 16,897$ $b = 0,009 \pm 0,006$	18,66%
	Freundlich	$k = 0,9 \pm 0,294$ $n = 1,474 \pm 0,183$	22,74%

Observou-se que quando a temperatura aumenta de 25°C para 40°C, a capacidade adsorptiva aumenta, enquanto que um maior aumento na temperatura provoca a diminuição da capacidade de adsorção, conforme pode ser observado em relação à isoterma de 60°C, apresentando esta última um comportamento típico de adsorção exotérmica.

Conforme explicam Moreira et al. (2000), em corantes que apresentam uma estrutura molecular relativamente extensa, é possível que a orientação das suas moléculas na superfície do adsorvente seja dependente da temperatura. Assim, na temperatura de 25°C a orientação das moléculas na superfície do adsorvente, por exemplo, poderia ser planar. Enquanto que após uma pequena variação de temperatura de 25°C para 40°C algumas moléculas do corante poderiam mudar sua orientação, gerando um novo arranjo com duas formas de orientação das moléculas do corante sobre os sítios ativos do adsorvente, provocando a diminuição da entropia do sistema e aumentando a capacidade de adsorção. À medida que há o aumento de temperatura, as moléculas passam novamente a ter apenas um tipo de orientação e a capacidade de adsorção diminui, como previsto na literatura para processos exotérmicos.

Em relação aos modelos propostos, os modelos simples de Langmuir e de Freundlich apresentam desvios relativos comparáveis, embora, na maioria dos casos, relativamente elevados, sendo necessária uma avaliação mais detalhada de modelos mais representativos para descrever os sistemas estudados.

CONCLUSÕES

Dados cinéticos e de equilíbrio da adsorção do corante vermelho congo em sílica gel modificada com APTS foram determinadas numa faixa de temperatura de 25 a 60°C. A cinética da adsorção do vermelho congo em sílica gel comercial também foi avaliada em duas temperaturas, o que mostrou que este adsorvente, antes de modificado com o APTS, praticamente não adsorve o corante avaliado. Verificou-se também que o tratamento da sílica gel com APTS potencializa a remoção do vermelho congo.

A cinética adsorptiva para a SG-APTS foi bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Com relação ao equilíbrio desse sistema, os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustam igualmente aos dados experimentais. Também se verificou que a orientação e consequente entropia do sistema é fortemente dependente da temperatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa PROAPP/IFCE pelo apoio acadêmico através de bolsa de produtividade, ao programa PIBIC/CNPq/IFCE pelas bolsas de iniciação científica concedidas, à FUNCAP pelas bolsas ICJ concedidas e à equipe do LIAMAR do Campus Fortaleza IFCE pelo suporte analítico e acadêmico na realização desse estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 997-1026, 2005.
2. ARAÚJO, M; CASTRO, E. M.M.; Manual de Engenharia Têxtil. Vol. II. Lisboa: Fundação Colouste Gulbenkian, 1984.
3. BULUT, E; OZACAR, M; SENGIL, I. A. Adsorption of malachite Green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, v.115, p. 234-246, 2008.
4. DENIZ, F.; SAYGIDEGER, S.D. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by *Paulownia tomentosa* Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent. *Bioresource Technology*, v.101, p. 5137-5143, 2010.
5. FARIAS, R. S.; CRUZ, M. R.; LUZ, M. R.; BUARQUE, H. L. B. Adsorção de vermelho congo em sílica gel modificada com aminopropiltietoxissilano (APTS). In: Anais do V Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação, 17 a 19 de novembro de 2010, Maceió, AL. Maceió: IFAL, 2010.
6. GAO, B.J.; AN, F.Q.; ZHU, Y. Novel surface ionic imprinting materials prepared via couple grafting of polymer and ionic imprinting on surfaces of silica gel particles. *Polymer*, v. 48, p. 2288-2297, 2007.
7. GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.
8. HU, C. & WANG, Y. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. *Chemosphere*, v.31, p. 2107-2115, 1999.
9. HUANG, H.Y.; YANG, R.T.; CHINN, D.; MUNSON, C.L. Amine-grafted MCM-48 and silica xerogel as superior sorbents for acidic gas removal from natural gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, p. 2427-2433, 2003.
10. MCKAY, G., OTTERBURN, MS E SWEENEY, AG. A remoção de cor de efluentes utilizando diversos adsorventes. IV. Sílica. Equilibrium and column studies, *Water Research*, 14, 21-27, 1980.
11. MIRANDA, L. A. Estudo e caracterização de xerogéis de sílica funcionalizados por processos físico-químicos. Belo Horizonte: Programa de Pós-Graduação em Química/UFMG, 2005. 130p. (Tese de Doutorado).
12. QIU, J.; WANG, Z.; LI, H.; XU, L. PENG, J.; ZHAI, M.; YANG, C.; LI, J.; WEI, G. Adsorption of Cr(VI) using silica-based adsorbent prepared by radiation-induced grafting. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 270-276, 2009.
13. ROUQUEIROL, F.; ROUQUEIROL, J; SING, K. Adsorption by Powders & Porous Solids: principles, methodology and applications. San Diego: Academic Press, 1999.
14. YANG, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. ISBN 0-471-29741-0. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
15. YANG, H. FENGA, Q. Characterization of pore-expanded amino-functionalized mesoporous sílicas directly synthesized with dimethyldecylamine and its application for decolorization of sulphonated azo dyes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, p. 106-114, 2010.

16. YOUNG, K., CHIOU, H. The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina. Water, air, and soil pollution, v.133, p.349-360, 2002.