

ADSORÇÃO DE VERMELHO CONGO EM SÍLICA GEL MODIFICADA COM AMINOPROPITRIETOXISILANO (APTS)

Raquel S. FARIAS; Mabel R. CRUZ; Mônica R. LUZ; Hugo L. B. BUARQUE

Grupo de Pesquisas em Processos Químicos e Ambientais
Departamento de Química e Meio Ambiente – Campus Fortaleza
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
Av. Treze de maio, 2081, Benfica – Fortaleza/CE, CEP 60.040-531
E-mails: raquel_sf@hotmail.com; hbuarque@ifce.edu.br

RESUMO

As atividades industriais têxteis geram grandes volumes de efluentes, os quais se caracterizam por serem altamente coloridos, o que causa, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos fotossintéticos. Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azóicos, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos. Diversas técnicas têm sido desenvolvidas buscando eficiência e economia para recuperar águas residuárias têxteis. A adsorção tem se mostrado sempre bastante vantajoso na remoção e recuperação de contaminantes a partir de efluentes industriais. A adsorção com sílica gel modificada pode exibir capacidades de adsorção ainda maiores que outros adsorventes comerciais. Neste trabalho, curvas cinéticas adsorptivas do corante vermelho do congo em sílica gel comercial e em sílica gel tratada com APTS, em meio ácido, foram determinadas e avaliadas. A degradação fotolítica do corante também foi investigada. Alguns modelos cinéticos foram avaliados no ajuste aos dados experimentais de adsorção obtidos. Verificou-se que o vermelho congo é muito estável à incidência de luz. Também foi observado que a sílica gel comercial praticamente não adsorve o corante azóico. Contudo, o tratamento da sílica gel com APTS potencializou a remoção do vermelho congo. A cinética adsorptiva para a SG-APTS foi bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Enquanto que os modelos propostos não representaram bem a curva obtida para a SG.

Palavras-chave: adsorção, sílica gel modificada, APTS, vermelho congo, efluentes têxteis.

1. 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 consequente 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 atualmente várias classes de corantes classificados segundo sua fixação: ácidos, diretos, básicos, de mordente, azóicos, reativos entre outros (GUARATINI, ZANONI, 2000; ARAÚJO, CASTRO, 1984).

A poluição de corpos d'água com estes compostos provocam, além da poluição visual, causa 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 baseada 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; PUANNAM, 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 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-aminopropiltriétoxissilano (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 foram avaliados no ajuste aos dados experimentais de adsorção obtidos.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação das células experimentais para o estudo cinético

Inicialmente, foi preparada uma solução-estoque do corante vermelho congo (C.I. 22.120) para uso nos ensaios cinéticos, constituída de uma solução aquosa 150 mg/L, tamponada, de vermelho congo (marca VETEC). A determinação das concentrações (C) das soluções de corante nos experimentos foi realizada em espectrofotômetro de absorção UV/VIS (marca Shimatzu, modelo 1601), no comprimento de onda de 490 nm. Durante sua preparação, a solução-estoque foi tamponada para pH neutro de modo a evitar variações nas absorbâncias durante as determinações espectrofotométricas.

Todos os ensaios cinéticos foram conduzidos em células constituídas por tubos de cultura de borosilicato de 20 x 150 mm com tampa em TFE de parafuso enrugado, no qual eram adicionados inicialmente 5 mL de água destilada e, posteriormente, mais 10 mL da solução-estoque. Deste modo, assumiu-se a solução de corante nas células cinéticas com concentração inicial (C_0) de 100 mg/L.

As células, em duplicata, após a adição da solução-estoque, eram imediatamente colocadas em suporte adequado no interior de uma câmara reacional revestida internamente com papel espelhado e adaptada para ensaios fotolíticos ou adsorptivos, e nestes, na presença ou ausência de irradiação luminosa. A Figura 1 ilustra o aparato experimental utilizado nos ensaios.

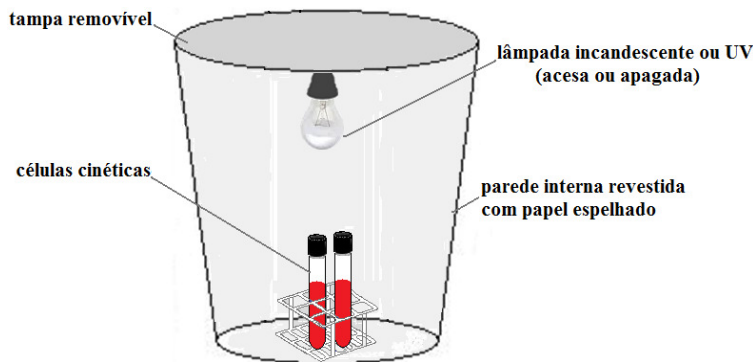


Figura 1 – esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado.

2.2 Degradação fotolítica do vermelho congo

Preliminarmente, ensaios cinéticos de degradação fotolítica (DF) foram conduzidos, nos quais tubos com a solução corante foram mantidos irradiados no interior da câmara, pelo tempo de até 24 horas, utilizando-se uma lâmpada incandescente de 60 W (marca Phillips). O uso da lâmpada procurava simular a ação degradativa da luz solar. Após tempos pré-determinados, os tubos eram removidos do aparato e alíquotas de 10 mL eram transferidas para tubos de centrifuga de 15 mL, os quais já continham 5 mL de tampão pH 7. As alíquotas eram então centrifugadas, por um minuto, e analisadas espectrofotometricamente a 490 nm. A curva de calibração espectrofotométrica também foi determinada tomando-se alíquotas de 10 mL de soluções-padrão juntamente com 4,5 mL de tampão pH 7,0.

2.3 Cinética de adsorção do índigo carmim em sílica gel (SG) e em sílica gel modificada com APTS (SG-APTS)

Os ensaios cinéticos de adsorção do corante foram conduzidos com dois adsorventes, uma sílica gel comercial (marca VETEC) e uma sílica gel modificada com APTS. A sílica gel modificada (SG-APTS) foi preparada tratando a mesma sílica gel comercial mencionada, após maceração, conforme a metodologia de Donia et al. (2009). Nesse método, uma solução silanizada foi inicialmente preparada diluindo-se 1,5 mL de 3-aminopropiltrietoxissilano PA (ACROS ORGANICS) para 100 mL com água destilada previamente acidificada com ácido acético até pH 4. Em seguida, dois gramas da sílica gel macerada foi ativada por secagem em estufa a 423 K durante 18 horas. A sílica ativada foi então adicionada à solução silanizada. A mistura foi mantida sob agitação por 3 horas em temperatura de 338 K. Os produtos foram filtrados e mantidos em uma estufa a 393 K por 4 horas. O produto seco foi lavado várias vezes com água destilada, etanol e acetona, respectivamente, para remover o material que deixou de reagir. Finalmente a sílica foi seca em estufa a 393 K por 2 horas.

Nestes ensaios adsorptivos, em cada tubo, previamente revestido com papel alumínio, aproximadamente 0,1 g do adsorvente a ser estudado era imerso em 5 mL de água destilada por um tempo mínimo de 24 horas. Após esse tempo de contato, adicionava-se 10 mL da solução-estoque de corante à célula, a qual era então vigorosamente agitada e disposta por um tempo pré-determinado na câmara reacional, totalmente mantida no escuro. Passado o tempo especificado uma alíquota de 10 mL da solução adsorptiva era retirada do tubo, centrifugada e analisada como já anteriormente descrito. Modelos cinéticos de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem, apresentados na Eq. 01 e Eq. 02, respectivamente, foram ajustados aos dados experimentais obtidos nos experimentos.

$$q = m_1 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq. 01})$$

$$q = 1 - \frac{m_2 k_2 t}{1 + k_2 t} \quad (\text{Eq. 02})$$

Em que q é a concentração do corante adsorvido num tempo t ; m_1 e k_1 são parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem, e m_2 e k_2 são parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem.

Também, ensaios cinéticos para o processo adsorção-fotólise foram conduzidos de maneira idêntica àqueles exclusivamente adsorptivo, exceto pelo fato de a câmara reacional ter sido mantida sob irradiação da lâmpada incandescente de 60 W durante o tempo dos experimentos, de modo a avaliar se a presença da irradiação luminosa interferiria no fenômeno adsorptivo. Um ensaio cinético adsorptivo também foi conduzido a 45°C em estufa de esterilização (na ausência de luminosidade) para comparar os resultados obtidos com a irradiação. As curvas obtidas também foram feitas ajustar aos modelos cinéticos supramencionados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nos ensaios cinéticos de DF e de adsorção em SG e em SG-APTS, na presença (SG + DF e SG-APTS + DF) ou não de irradiação luminosa, são mostrados no gráfico da Figura 2. Primeiramente se observa que o vermelho congo é muito estável na presença da luz, haja vista que a concentração relativa diminuiu menos que 3,5% nos instantes iniciais do estudo, permanecendo constante desde então, durante o restante do tempo de estudo. Ainda, pode ser observado que a sílica gel comercial tem uma capacidade adsorviva (cerca de 0,50 mg do corante por grama de SG), no equilíbrio, muito pequena para o vermelho congo, como era esperado pela característica mais fortemente polar da superfície da sílica. Também, os resultados apresentados na Figura 1 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.

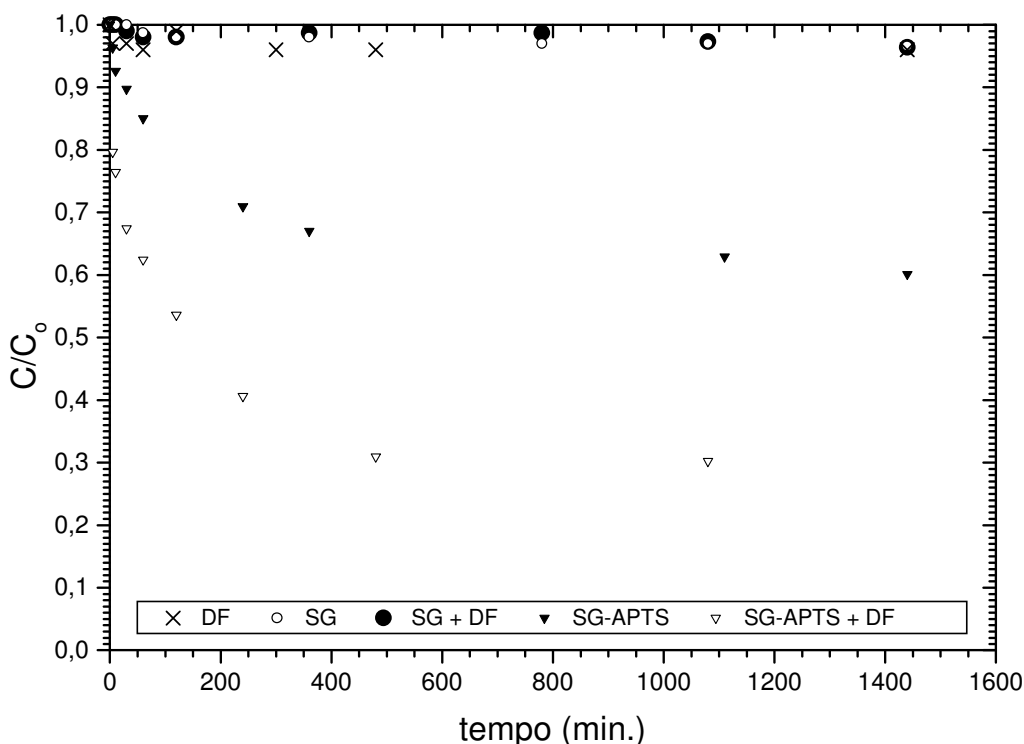


Figura 2 – Curvas cinéticas para a degradação fotolítica e para a adsorção do vermelho congo nas condições experimentais (na presença ou ausência de irradiação luminosa). Símbolos representam dados experimentais.

Contudo, pode ser verificado que na presença de irradiação luminosa (lâmpada incandescente de 60 W), na qual a temperatura do aparato experimental permanecia a 45°C, tanto a cinética quanto a capacidade adsorviva (superior a 11,5 mg/g no equilíbrio) foram ainda maiores que aquelas do experimento na ausência de irradiação luminosa (temperatura do aparato igual a 25°C), comportamento diferente do observado para a sílica gel não tratada. Assim, considerando que o aumento da temperatura e não a incidência de irradiação pode ter influenciado no aumento da cinética e capacidade adsorviva do material, novos ensaios cinéticos com ambos os adsorventes (SG e SG-APTS), na ausência de luminosidade e à temperatura de 45°C, foram realizados. A Figura 3 apresenta o gráfico com as curvas para a adsorção de vermelho congo em SG-APTS, tomadas a 45°C, na presença de luz e na ausência de luz.

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que o aumento da capacidade adsorviva nos experimentos na presença de irradiação luminosa é devido predominantemente devido ao aumento de temperatura, o que, inclusive, pode sugerir que este processo se dê com energias típicas da quimissorção.

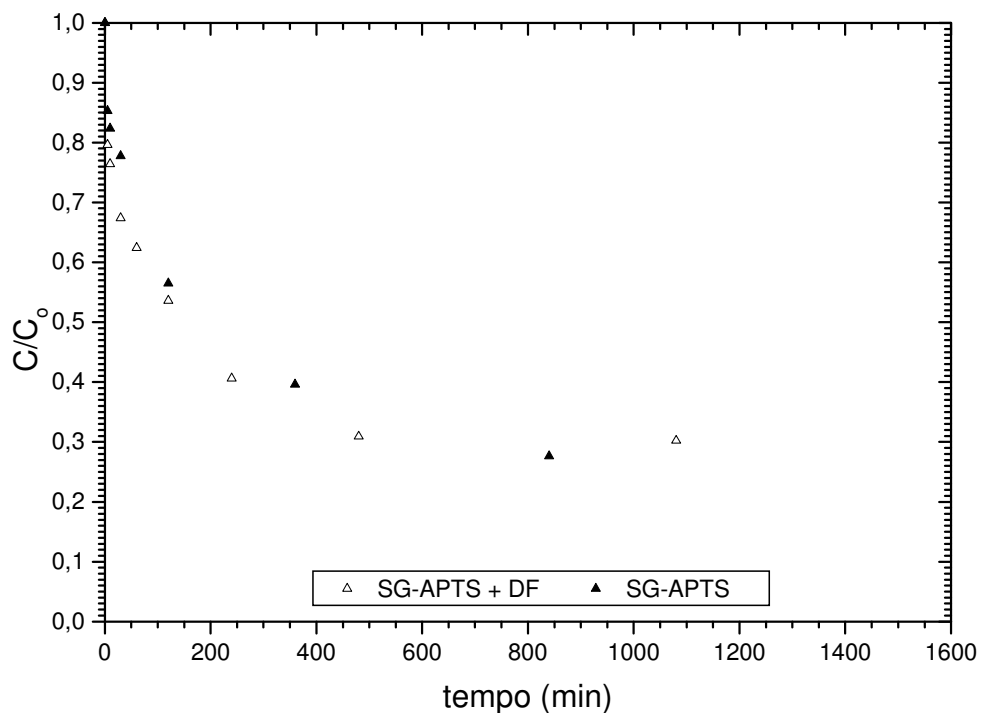


Figura 3 – Curvas cinéticas para a adsorção do vermelho congo a 45°C na presença e na ausência de irradiação luminosa. Símbolos representam dados experimentais.

Os dados cinéticos de adsorção determinados neste estudo são mostrados, em termos de quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente, juntamente com as equações para o modelo de pseudo-segunda ordem ajustados aos mesmos, são apresentados na Figura 4. Os parâmetros e os desvios obtidos nos ajustes deste modelo, bem como para o modelo de pseudo-primeira ordem para ambos os adsorventes na temperatura de 25°C e 45°C estão dispostos na Tabela 1.

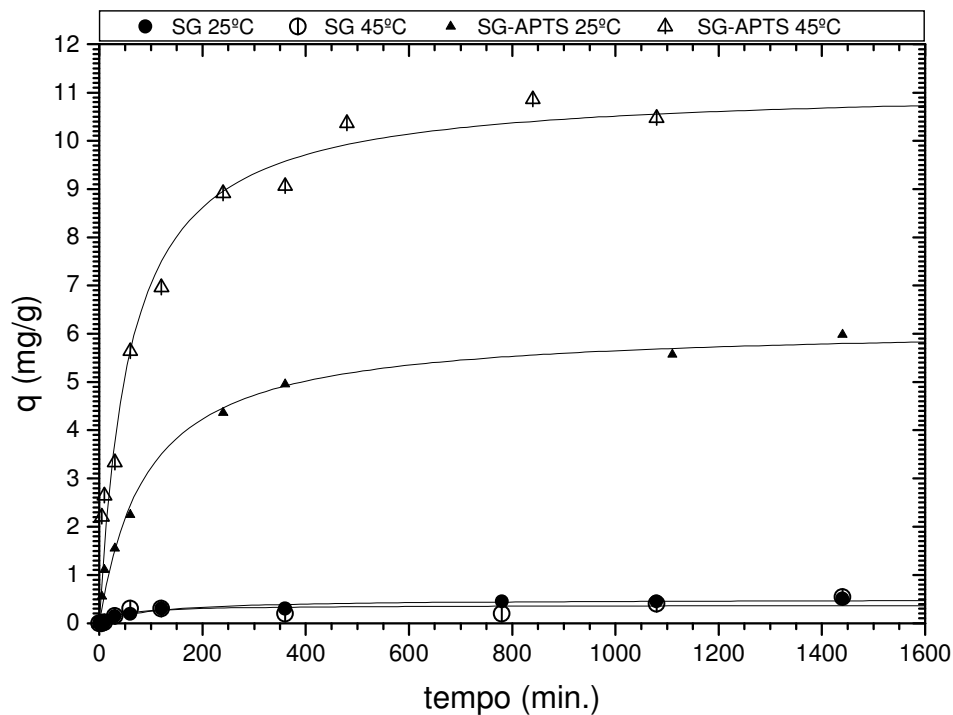


Figura 4 – Curvas cinéticas para a adsorção do vermelho congo a 25°C e 45°C. Símbolos representam dados experimentais e linhas são equações do modelo de pseudo-segunda ordem ajustados aos dados.

Tabela 1 – Parâmetros e Desvios obtidos nos ajustes dos modelos aos dados experimentais

| 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 |

A partir da análise do ajuste dos dados, pode ser verificado que os modelos propostos são muito inexatos na representação os 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 o 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, fato que pode ser verificado na maior incerteza relativa de estimação dos parâmetros cinéticos k_1 e k_2 .

4. CONCLUSÕES

O vermelho congo praticamente não degrada nas condições experimentais estudadas, apresentando-se muito estável à incidência de luz ambiente.

A sílica gel comercial praticamente não adsorve o corante avaliado. Contudo, o tratamento da sílica gel com APTS (enxerto) potencializa sobremaneira a remoção de corantes do tipo azo. A cinética adsortiva para a SG-APTS foi bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Enquanto que os modelos propostos não representaram bem a curva obtida para a SG. Ainda, a presença da irradiação luminosa não interfere na adsorção, aumentando a cinética e capacidade adsortiva somente pelo aumento de temperatura.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa PIBIC/CNPq/IFCE pelas bolsas de iniciação científica concedidas.

6. REFERÊNCIAS

AKSU, Z. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review.** *Process Biochemistry*, v. 40, p. 997-1026, 2005.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M.M.; **Manual de Engenharia Têxtil.** Vol. II. Lisboa: Fundação Colouste Gulbenkian, 1984.

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.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis.** *Química Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.

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.

PUANNGAM, M.; UNOB, F. **Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(II) ions.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 578-587, 2008.

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

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications.** ISBN 0-471-29741-0. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.