

CINÉTICA DA ADSORÇÃO EM SÍLICA GEL TRATADA COM APTS E DA DEGRADAÇÃO FOTOLÍTICA DE ÍNDIGO CARMIM

Mabel R. CRUZ; Raquel S. FARIAS; 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: mabelribeirodacruz@yahoo.com.br; hbuarque@ifce.edu.br

RESUMO

A contaminação de corpos hídricos pelo lançamento de efluentes industriais têxteis é um sério problema ambiental. As indústrias têxteis têm grande dificuldade em tratar eficientemente suas águas residuárias. Neste contexto, os processos adsorptivos estão entre os mais satisfatórios processos de tratamento de efluentes aquosos com possível recuperação e purificação de seus constituintes. A sílica gel, um adsorvente comercial relativamente barato e comumente usado 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. Assim, foi avaliada neste estudo a cinética de degradação fotolítica e a adsorção em sílica gel e em sílica gel modificada com APTS do índigo carmim, como também a cinética do processo combinado de degradação fotolítica e de adsorção do corante. Alguns modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais de degradação e adsorção. A degradação fotolítica do índigo carmim independe da sua concentração. O tratamento da sílica gel com APTS potencializou sobremaneira a adsorção do índigo. A cinética adsorptiva foi bem descrita pelo modelo de Elovich. Também se verificou que a adsorção interfere na degradação fotolítica do corante estudado.

Palavras-chave: índigo carmim, sílica gel modificada com APTS, adsorção, degradação fotolítica.

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a qualidade ambiental dos recursos hídricos tem resultado em um maior nível de exigência legal no gerenciamento e controle do lançamento de efluentes contaminados visando uma minimização da poluição dos corpos aquáticos receptores. A rápida expansão e a sofisticação crescente de diferentes setores industriais têm-se traduzido num aumento da quantidade e complexidade de resíduos tóxicos e metais pesados produzidos e dispostos no meio ambiente (CARVALHO, 2006).

As indústrias têxteis têm grande dificuldade em tratar eficientemente as águas residuárias geradas em sua complexa cadeia produtiva, particularmente, em relação à remoção de corantes, que mesmo em pequenas quantidades conferem cor intensa aos seus efluentes, gerando, além da poluição visual, alterações nos ciclos biológicos dos recursos hídricos em que são lançados. Tais efluentes, em sua maioria, também apresentam elevadas demanda química e bioquímica de oxigênio, grande quantidade de sólidos suspensos e coloração bastante acentuada, constituindo um dos esgotos mais complexos e problemáticos a serem tratados (AKSU, 2005; KOPRIVANAC, KUSIC, 2009). Estes fatores obrigaram as indústrias a mudanças para métodos de produção mais limpos, impulsionando o desenvolvimento de sistemas de tratamento com melhor desempenho ambiental; mais eficientes e de mais baixo custo (MALIK, 2004). Destaque-se que os corantes indigóides (e.g., índigo blue, índigo carmim) estão entre os mais utilizados pelas indústrias têxteis e que sua degradação ou remoção em efluentes, utilizando métodos convencionais, é muitas vezes pouco eficiente.

Neste contexto, os processos adsorptivos estão entre os mais satisfatórios processos de tratamento de efluentes aquosos com possível recuperação e purificação de seus constituintes, inclusive com baixo custo relativo e certa facilidade operacional (ERDEM, ÇÖLGEÇEN, DONAT, 2005; GUPTA, 2005). A sílica gel (SG), por se tratar de um adsorvente comercial relativamente barato e comumente usado 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. Além disso, a SG também pode ser superficialmente modificada, quando enxertada com compostos orgânicos adequados (e.g., silanos e aminados), de modo a potencializar sua aplicação na remoção e/ou recuperação seletiva de contaminantes ambientais (YANG, 2003; HUANG et al., 2003; GAO et al., 2007; PUANNAM, UNOB, 2008; AN et al., 2009; QIU et al., 2009).

Assim, foi avaliada neste estudo a cinética de degradação fotolítica do corante índigo carmim em solução aquosa, a cinética de adsorção do corante em sílica gel modificada com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTS), como também a cinética do processo combinado de degradação fotolítica e de adsorção. Alguns modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais de degradação e adsorção. Os melhores modelos foram utilizados na obtenção e avaliação de um modelo para o processo combinado fotólise-adsorção.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparação das células experimentais para o estudo cinético

Inicialmente, foi preparada uma solução-estoque do corante indigóide para uso nos ensaios cinéticos, constituída de uma solução aquosa 150 mg/L, tamponada, de índigo carmim (marca VETEC). A determinação das concentrações das soluções de corante nos experimentos foi realizada em espectrofotômetro de absorção UV/VIS (marca Shimatzu, modelo 1601), no comprimento de onda de 610 nm. Durante sua preparação, a solução-estoque foi tamponada para pH ácido de modo a evitar variações nas absorbâncias durante as determinações espectrofotométricas, conforme verificaram Chaves et al. (2008).

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 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.

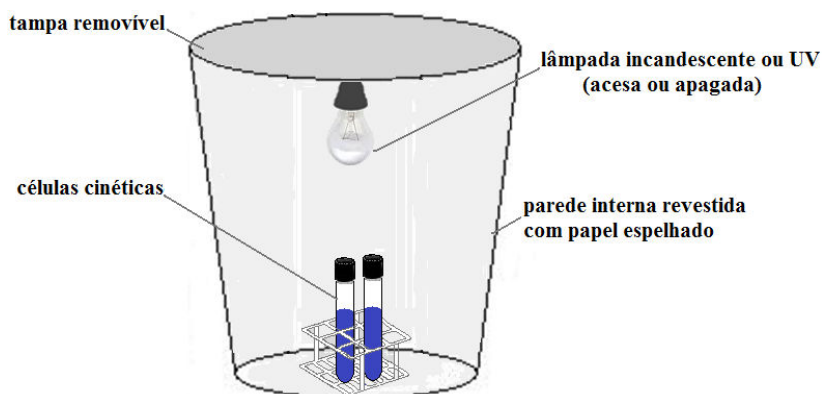


Figura 1 – esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado.

2.2. Cinética da degradação fotolítica do índigo carmim

Nos ensaios cinéticos de degradação fotolítica (DF), os 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 4,5. As alíquotas eram então centrifugadas, por um minuto, e analisadas espectrofotometricamente a 610 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 4,5. Ademais, modelos cinéticos de ordem zero, 1ª e 2ª ordem, expressos respectivamente na Eq. 01, Eq. 02 e Eq. 03, foram ajustados aos dados cinéticos obtidos nos experimentos.

$$C/C_o = 1 - k_0 t \quad (\text{Eq. 01})$$

$$C/C_o = e^{-k_1 t} \quad (\text{Eq. 02})$$

$$C/C_o = \frac{1}{1 + k_2 t} \quad (\text{Eq. 03})$$

Em que C_o e C são as concentrações do corante no início do experimento e num tempo t , respectivamente; k_0 , k_1 e k_2 são parâmetros dos modelos de ordem zero, primeira e segunda ordem, respectivamente.

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 maceramento, 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. 04 e Eq. 05, respectivamente, bem como o modelo de Elovich (CHEUNG et al., 2001), apresentado na Eq. 06, foram ajustados aos dados experimentais obtidos nos experimentos.

$$C/C_o = 1 - \alpha_1 (1 - e^{-\beta_1 t}) \quad (\text{Eq. 04})$$

$$C/C_o = 1 - \frac{\alpha_2 \beta_2 t}{1 + \beta_2 t} \quad (\text{Eq. 05})$$

$$C/C_o = \delta - \gamma \ln(t + t_o) \quad (\text{Eq. 06})$$

Em α_1 e β_1 são parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem, α_2 e β_2 são parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem, e δ , γ e t_o são parâmetros do modelo de Elovich.

2.4. Cinética do processo combinado adsorção-fotólise do índigo carmim em sílica gel (SG/DF) e em sílica gel modificada (SG-APTS/DF)

Os 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. Um modelo cinético para o processo combinado foi deduzido, a partir dos modelos cinéticos que melhor se ajustaram aos dados experimentais obtidos nos ensaios exclusivamente fotolítico e adsorptivos, e avaliado na representação dos dados cinéticos do processo combinado. Na dedução do modelo, foi considerado que as reações de adsorção e fotólise são independentes e que ocorrem simultaneamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Degradação fotolítica e adsorção em SG e SG-APTS do índigo carmim

Os resultados obtidos nos ensaios cinéticos de DF e de adsorção em SG e em SG-APTS são mostrados no gráfico da Figura 2. Os modelos avaliados com melhores desvios médios e os valores obtidos para seus parâmetros no ajuste também são apresentados nesta figura. Os desvios obtidos nos ajustes de cada modelo avaliado em ambos os processos estão dispostos na Tabela 1.

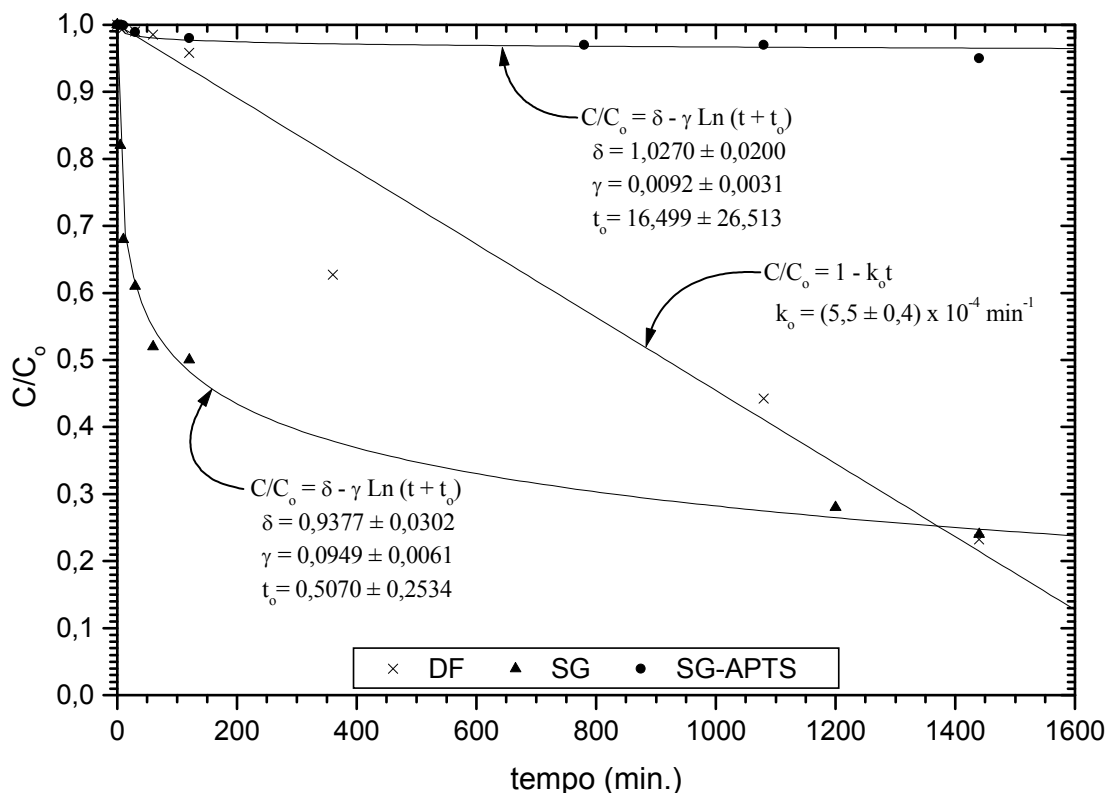


Figura 2 – Curvas cinéticas para a degradação fotolítica e para a adsorção do índigo carmim nas condições experimentais. Símbolos são dados experimentais e linhas são modelos ajustados aos dados.

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

PROCESSO	MODELO	DESVIO (%)
Degradação fotolítica	ordem zero (Eq. 01)	5,76
	1ª ordem (Eq. 02)	6,56
	2ª ordem (Eq. 03)	8,86
Adsorção em SG	pseudo-primeira ordem (Eq. 04)	0,44
	pseudo-segunda ordem (Eq. 05)	0,41
	Elovich (Eq. 06)	0,14
Adsorção em SG-APTS	pseudo-primeira ordem (Eq. 04)	18,83
	pseudo-segunda ordem (Eq. 05)	6,80
	Elovich (Eq. 06)	3,49

Os resultados obtidos indicam que a degradação do índigo carmim, nas condições do experimento, ocorre independentemente da sua concentração, respeitando assim uma lei de velocidade de ordem nula.

Em relação ao processo adsorptivo, verifica-se que a sílica gel comercial tem uma capacidade adsorptiva relativamente desprezível (0,55 mg do índigo por grama de SG) para a remoção do corante avaliado. As interações dos grupos silanóis do adsorvente não são interagem fortemente com os grupos funcionais e camadas eletrônicas da molécula do índigoíde. Contudo, após o enxerto do APTS na estrutura da sílica, novos e mais atrativos sítios ativos são introduzidos ao adsorvente, resultando numa muito maior capacidade de adsorção da sílica (cerca de 12,0 mg do corante por grama de SG-APTS no equilíbrio). Em relação à cinética do processo, também pode ser verificado um aumento considerável na sílica enxertada em relação à SG e que o modelo que melhor se adequou aos dados foi o de Elovich, com desvios relativos médios muito pequenos.

3.2. Processo combinado adsorção-fotólise do índigo carmim

Os resultados obtidos nos ensaios cinéticos para o processo adsorção-fotólise, usando a sílica gel comercial (SG+DF) e a sílica gel modificada (SG-APTS+DF), são apresentados no gráfico da Figura 3. O modelo cinético deduzido a partir dos modelos obtidos para os processos individuais de fotólise e adsorção, expresso na Eq. 07, foi comparado aos dados experimentais e as equações obtidas também são mostradas na Figura 3.

$$C/C_0 = 1 - k_0 t - \gamma \ln(t/t_0 - 1) \quad (\text{Eq. 07})$$

Em que k_0 é o parâmetro do modelo de ordem zero determinado para a degradação fotolítica, e γ e t_0 são os parâmetros obtidos para o modelo adsorptivo de Elovich.

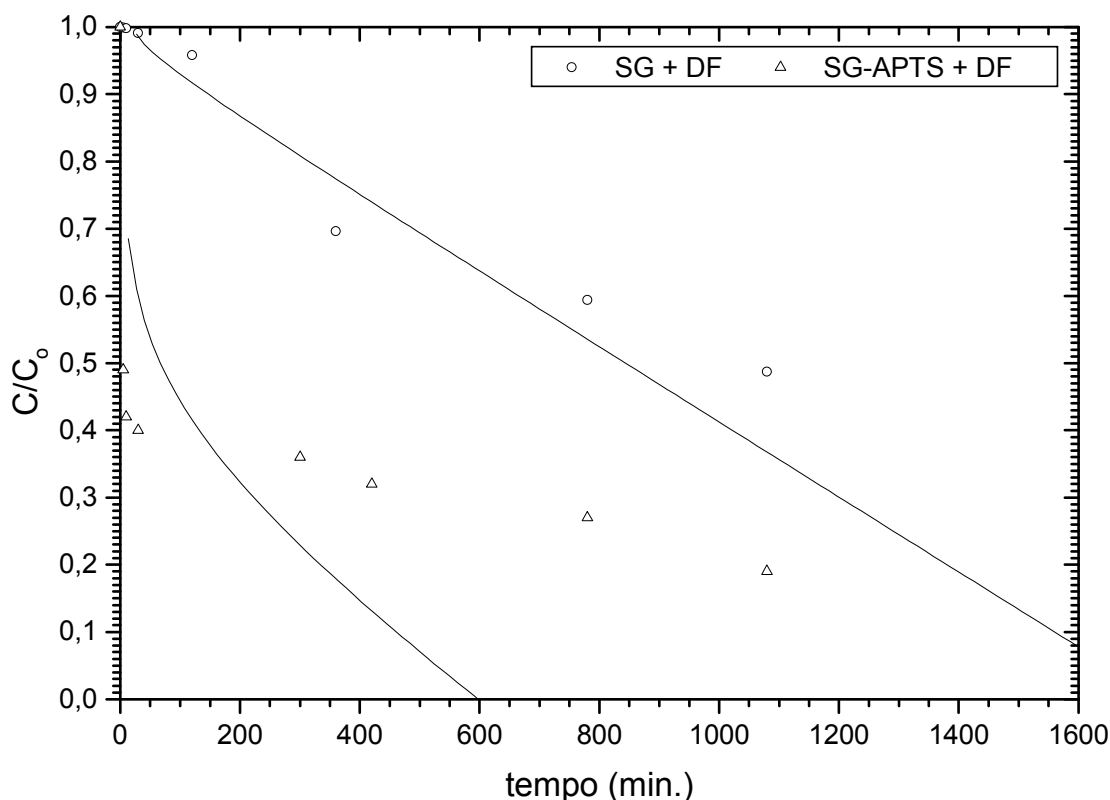


Figura 3 – Curvas cinéticas para o processo combinado fotólise-adsorção do índigo carmim nas condições experimentais. Símbolos são dados experimentais e linhas são as equações do modelo deduzido para o processo.

A partir dos resultados pode-se verificar que, como esperado, a velocidade da remoção do corante é maior para o processo combinado. Contudo, o comportamento cinético deste processo difere do previsto pelo modelo deduzido. Para o sistema SG + DF o modelo obtido apresenta, em relação aos dados experimentais, desvios relativamente menores que aqueles obtidos para o sistema SG-APTS + DF.

Tal fato é uma forte evidência de que os dois fenômenos envolvidos (adsorção e fotólise) não são independentes e, deste modo, onde há maior capacidade e cinética adsorptiva (sistema SG-APTS + DF) os desvios são maiores e o modelo proposto não é representativo. Além disso, pode ser verificado, ao se comparar os sistemas DF e SG + DF, que a adsorção pode interferir no processo fotolítico de forma a reduzir a cinética da fotólise, haja vista que, ao adsorver, o corante ficaria menos suscetível à fotólise. Para o sistema SG-APTS + DF ocorre o mesmo, embora de forma menos perceptível, já que a velocidade de remoção prevista deveria ser bem superior àquela observada experimentalmente. Também se pode ressaltar que a degradação contínua do índigo impede que os sistemas combinados atinjam um estado de equilíbrio dinâmico.

4. CONCLUSÕES

A degradação fotolítica do índigo carmim, pela ação de luz visível, obedece a uma lei de velocidade de ordem zero, sendo assim independente da concentração.

A sílica gel comercial praticamente não adsorve o corante índigo carmim. Contudo, o tratamento da sílica gel com APTS (enxerto) potencializa sobremaneira a remoção de corantes indigóides. A cinética adsorptiva foi bem descrita pelo modelo de Elovich. Ainda, a adsorção interfere na degradação fotolítica do corante estudado, reduzindo as velocidades deste processo, bem como o processo combinado ocorre de forma rápida e contínua para o sistema SG-APTS + DF.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS

CARVALHO, T. **Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traços e petróleo**. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (CE), 2006.

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

CHAVES, K.O.; MONTEIRO, C.R.L.; MUNIZ, C.R.; GOMES, R.B.; BUARQUE, H.L.B. **Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de *Aspergillus niger***. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 13, p. 351-355, 2008.

CHEUNG, C.W.; PORTER, J.F.; MCKAY, G. **Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char**. *Water Research*, v. 35, p. 605-612, 2001.

ERDEM, E.; ÇÖLGEÇEN, G.; DONAT, R. **The removal of textile dyes by diatomite earth**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 282, p. 314-319, 2005.

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.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SAINI, V. K. et al. **Removal of Dyes from Wastewater Using Bottom Ash**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 3655-3664, 2005.

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.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. **Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters**. New York: Nova Science Publishers, 2009.

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

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.

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

DONIA, A.M.; ATIA, A.A.; AL-AMRANI, W.A.; EL-NAHAS, A.M. **Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 1544–1550, 2009.

MALIK, A., **Metal bioremediation through growing cells,** *Environment International*, v. 2, p. 261-278, 2004.