

# Estudo da remoção do corante têxtil turquesa de efluentes industriais utilizando peneiras moleculares zeolíticas sintéticas

S. W. M. Machado<sup>1</sup>; C. D. Santos<sup>1</sup>; M. J. B. Souza<sup>2</sup>; A. M. Garrido Pedrosa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Sergipe, Brasil

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Sergipe, Brasil  
annemgp@ufs.br

(Recebido em 06 de agosto de 2014; aceito em 13 de julho de 2015)

As peneiras moleculares zeolíticas têm sido continuamente estudadas em processos que envolvem a catálise heterogênea e fenômenos de adsorção. O uso da adsorção vem sendo potencialmente aplicado em remoção de contaminantes dos efluentes provenientes da indústria têxtil. As zeólitas com estrutura FAU, BEA e MTW estudadas neste trabalho foram caracterizadas por técnicas físico-químicas. Os difratogramas de raios-X evidenciaram a presença da estrutura cristalina FAU, BEA e MTW nos adsorventes. Os espectros FT-IR mostraram bandas relativas à estrutura zeolítica. Os estudos de remoção do corante turquesa foram realizados em meio ácido (pH 1), com concentração de 50 ppm do efluente sintético e utilizando as zeólitas obtidas. As porcentagens de remoção mais significativas para o efluente sintético foram: 80%, 68% e 85% (FAU, BEA e MTW, amoniacal) e 83%, 78% e 83% (FAU, BEA e MTW, ácida). Testes de reaproveitamento foram realizados e resultados eficientes ainda foram notados. Análises com o efluente bruto mostraram resultados ainda mais eficazes. Os índices de remoção foram: 94%, 93%, 88% (FAU, BEA e MTW, amoniacal) e 95%, 87% e 90% (FAU, BEA e MTW, ácida).

Palavras-chave: peneiras moleculares zeolíticas, corante turquesa, efluente têxtil.

## Study of removal of a textile dye turquoise industrial wastewater using synthetic zeolitic molecular sieves

The zeolite molecular sieves have been continuously studied in processes involving heterogeneous catalysis and adsorption phenomena. The use of adsorption has been potentially applied in removing contaminants from waste from the textile industry. Zeolites studied in this work with structure FAU, BEA or MTW were characterized by physico-chemical techniques. The XRD diffraction patterns showed the presence of crystalline structure of zeolite BEA, FAU, MTW in the adsorbents. The FT-IR spectra showed bands due zeolitic structure. Studies of removal of reactive dye Turquoise were performed in acidic (pH 1), with a concentration of 50 ppm of synthetic wastewater using zeolites BEA, MTW and FAU forms ammonia and acid, and using the zeolites obtained. The percentages of removal were the most significant: 80%, 68% and 85% (FAU, BEA e MTW) e 83%, 78% e 83% (FAU, BEA e MTW), using acid and ammonia in the form of zeolites FAU, BEA and MTW, respectively. Reuse tests were performed and efficient results also were noted. Analyses using the raw wastewater showed results even more effective. The rates of removal were: 94%, 93%, 88% (FAU, BEA and MTW, ammonium form) and 95%, 87% and 90% (FAU, BEA e MTW, acid form).

Keywords: zeolite molecular sieves, turquoise dye, textile effluent.

## 1. INTRODUÇÃO

A explosão demográfica, os padrões de consumo e o crescente desenvolvimento industrial que ocorrem nas últimas décadas vêm ocasionando a grande exploração dos recursos naturais e, com isso, os problemas ambientais se tornam cada vez mais assíduos [1]. A indústria têxtil é responsável por utilizar elevada demanda de água, e é sem dúvida um dos setores que mais exercem influência sobre a contaminação das águas, sendo responsável pela geração de grandes volumes de efluentes [2].

No Brasil, a indústria têxtil possui uma grande presença no setor industrial, tanto na economia quanto no social. Além de dominar o sexto lugar em faturamento e o quinto em empregos diretos [3,4]. No mundo são produzidas aproximadamente 700 mil toneladas de corantes, onde o Brasil é responsável por 2,6% da produção industrial [5]. Baseado nestes

resultados foi possível constatar que são descartados cerca de 20% de corantes em efluentes [6]. Este tipo de produção têxtil consome uma grande quantidade de água devido aos processos de tingimento e beneficiamento, onde são adicionados os corantes.

Os corantes são substâncias solúveis em meio aquoso e podem ser obtidos de forma sintética ou através de fonte animal ou vegetal. São aplicados em couro, papel, tecido ou outros materiais, onde é mergulhado em meio líquido para fixar ou tingir as fibras a partir de interações físico-químicas e possuem a característica de sofrerem degradação na presença de luz tornando-se menos estáveis [7,8].

Em razão da fácil aplicabilidade, grande estabilidade, variedade de cores e baixo custo, os corantes obtidos sinteticamente são bastante procurados e utilizados [7,9]. Por outro lado, quando em contato com meio aquoso, a exemplo dos mananciais e rios, estes acabam alterando a composição do ambiente, sendo considerados substâncias carcinogênicas e/ou mutagênicas, além de dificultar os processos de fotossíntese dos seres subaquáticos [10].

Os corantes reativos são muito utilizados por possuir uma ótima característica em seu brilho e cor em estamparia de fibras celulósicas, como algodão, viscose, linho, lã e seda [4]. A estrutura do corante é dividida em duas partes principais: a parte responsável pela fixação à fibra e o grupo cromóforo. Dentre estes se destacam os azocorantes, a exemplo do corante turquesa (Figura 1), utilizado neste trabalho, os quais possuem como característica um ou mais grupamentos  $-N=C-$  ligados a sistemas aromáticos, que realizam a fixação das fibras através de ligações de hidrogênio [11-13].

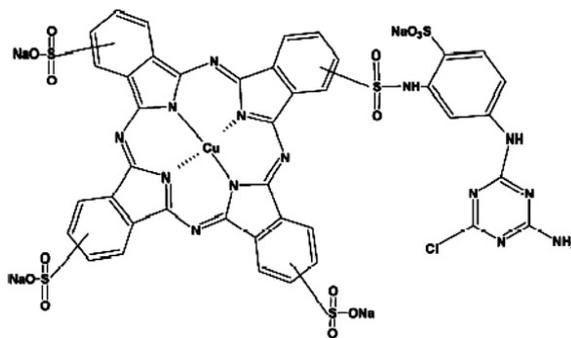


Figura 1. Estrutura do corante turquesa.

Atualmente são utilizados vários métodos para a remoção do excesso dos corantes nos efluentes, tais como precipitação, ozonização, degradação química, filtração por membranas, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, adsorção e outros [14-17]. A remoção dos corantes por processos de adsorção tem se mostrado vantajosa, pois além de ser o mais econômico, remove uma considerável taxa de corante sem formar subprodutos. O método de adsorção ocorre na superfície do adsorvente, onde o adsorvato é retirado de uma fase e colocado em outra. Neste procedimento, é observada a dependência com alguns fatores, tais como pH, propriedades físicas, área superficial de contato, dentre outras [18-20].

Em meio aos vários adsorventes pesquisados, as peneiras moleculares zeolíticas tem mostrado sua eficácia para remoção de corantes, devido a sua capacidade de adsorção e facilidade de regeneração [21-23]. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados e possuem estruturas de rede tetraédica do tipo  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ), que são ligadas por átomos de oxigênio compartilhados [24]. As unidades de  $SiO_4$  são neutras, e os  $AlO_4^-$  formam unidades carregadas negativamente geradas por um sítio de substituição, sendo necessário um cátion para compensar a carga negativa. Os cátions mais utilizados são os íons  $H^+$  e metais alcalinos [25].

Para o estudo da remoção do corante turquesa, foram escolhidas as peneiras moleculares zeolíticas Y ou faujasita (FAU), Beta (BEA) e ZSM-12 (MTW) em decorrência de seus potenciais usos como adsorventes e por apresentarem sistemas de poros similares quanto ao número de tetraedros na abertura do canal principal [26,27]. A estrutura FAU pertence ao sistema cúbico e apresenta 192 tetraedros por cela unitária. A estrutura cristalina desta zeólita pode ser descrita através da união de dois tipos de poliedros: um prisma hexagonal ( $C_6$ )

formado pela união de dois anéis de seis tetraedros e um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, mais conhecidos como unidade  $\beta$  ou unidade sodalita. A união dos poliedros C6 com quatro das faces hexagonais das unidades sodalitas formam uma grande cavidade, a supercavidade  $\alpha$ , com um diâmetro interno de 12,4 Å. A combinação das supercavidades  $\alpha$  entre si e com unidades sodalitas origina a estrutura final da zeólita, que apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si. A estrutura da BEA é desordenada e exibe um intercrescimento defeituoso de duas estruturas distintas, chamados de polimorfos A e B. Sua estrutura exibe um sistema de canais 3D com anéis de 12 membros com 6,8 x 7,3 Å. A zeólita MTW apresenta uma estrutura cristalina com anéis de cinco tetraedros como unidade básica, com poros unidimensionais com uma abertura constituída de anéis tetraedros TO<sub>4</sub> e diâmetro 5,7 x 6,1 Å [28-30]. Esta família de zeólita possui características como a propriedade de adsorver moléculas tanto hidrofóbicas quanto hidrofílica. Isto está intrinsecamente relacionado com a polaridade da zeólita que pode ser ajustada controlado a razão Si/Al por síntese direta ou por tratamento pós-síntese [31].

Neste trabalho, peneiras moleculares zeolíticas foram avaliadas como adsorventes para remoção do corante reativo turquesa utilizando-se efluente sintético e efluente de uma indústria têxtil da grande Aracaju. Estudos utilizando as zeólitas com estrutura FAU, BEA e MTW para remoção do corante reativo turquesa de um efluente contendo este corante ainda não foram apresentados na literatura.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### *Síntese e caracterização das peneiras moleculares zeolíticas*

A peneira molecular zeolítica MTW foi sintetizada através do método hidrotérmico a 140 °C por 144 h, usando sílica gel como fonte de silício (Vetec, 95%), hidróxido de sódio como fonte de sódio (Vetec, 99%), pseudoboehmita (1,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3,2H<sub>2</sub>O, Sasol, 72%) como fonte de alumínio, cloreto de metiltrietilamônio (MTEACl, Sigma-Aldrich, 97%) como direcionador estrutural e água destilada como solvente e aplicando-se condições apropriadas para formação da estrutura [28-30]. Os materiais precursores foram misturados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 20MTEACl:10Na<sub>2</sub>O:100SiO<sub>2</sub>:2000H<sub>2</sub>O:0,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O material foi calcinado a 450°C por 2 horas para a remoção do direcionador orgânico e submetido a um processo de troca iônica, onde os cátions sódio (Na<sup>+</sup>) compensando as cargas da estrutura são substituídos pelos os íons amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) provenientes de uma solução aquosa de cloreto de amônio. Após três trocas sucessivas, filtração e lavagem, a amostra foi seca em estufa a 100°C por 2 horas. As peneiras moleculares FAU e BEA foram adquiridas na forma amoniacal da empresa Zeolyst International com razão Si/Al de 2,5 e 12,5, respectivamente. As amostras FAU, BEA e MTW foram submetidas a uma calcinação a 400°C por 2 horas para decomposição dos íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, liberando NH<sub>3</sub> e formando a peneira molecular na forma ácida.

Os materiais zeolíticos foram caracterizados por difratometria de raios-X através do método do pó utilizando um equipamento da Rigaku modelo MiniFlex II. As medidas foram realizadas usando radiação CuK $\alpha$  com 30 kV e 15 mA na faixa de 2 $\theta$  de 5 a 55 ° e com uma velocidade de varredura de 2 ° min<sup>-1</sup>. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum BX, usando KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 1 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 6 ton cm<sup>-2</sup>, formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros FT-IR foram obtidos na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando-se uma termobalança da Shimadzu 50H e nitrogênio como gás de purga, com fluxo de 40 mL min<sup>-1</sup>. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. As faixas de temperatura em que ocorrem as perdas de massa

foram previamente estabelecidas com base nas curvas TG/DTG. A área total foi determinada em um analisador Quantachrome modelo NOVA 1200e. Para a análise, cerca de 100 mg de amostra foi previamente seca a 300 °C sob vácuo durante 1 hora. A área total ( $S_{\text{BET}}$ ) foi calculada usando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) para faixa de pressão relativa ( $P/P_0$ ) de 0,05-0,3.

#### *Estudo da remoção do corante turquesa*

Para o estudo da remoção do corante foram utilizadas soluções sintéticas do corante turquesa (F.G. 133%, Quimifix) e uma amostra de um efluente de uma indústria têxtil da grande Aracaju, cujo constituinte principal é o corante turquesa.

A determinação da concentração do corante nas diversas soluções foi realizada por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV/Vis), utilizando-se o equipamento Femto 700 Plus. Foi utilizada uma solução sintética do corante com concentração de 50 ppm e mediante a uma varredura ao longo da faixa espectral de 400 a 800 nm [32]. O valor experimental de máxima absorção foi observado em 658 nm. Para todos os testes de remoção utilizados neste trabalho, a eficiência de remoção do corante foi calculada utilizando a Equação 1:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_f)100}{C_0} \quad (1)$$

onde R é a eficiência de remoção (%),  $C_0$  é a concentração inicial de corante turquesa ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_f$  é a concentração final de corante turquesa no tempo t ( $\text{mg L}^{-1}$ ). As medidas foram feitas em triplicata e resultados médios são apresentados.

O estudo do efeito do pH do meio na remoção do corante pelas peneiras moleculares zeolíticas foi realizado por processos em batelada a temperatura ambiente. Alíquotas de 50 mL do efluente sintéticos sofreram ajustes de pH, variação de 1 a 9, com auxílio de soluções de NaOH 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  e HCl 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ . Em seguida, a cada solução, inseriu-se 0,05 g de zeólita e deixou o sistema sob agitação por 30 min. Após o tempo pré-estabelecido, ocorreu a filtração da solução a vácuo e, uma porção sobrenadante foi analisada por espectroscopia UV/Vis para quantificação.

Na segunda etapa dos testes foi relacionado o tempo de agitação com o percentual de remoção do corante. Para estes ensaios, as amostras sofreram ajuste de pH no melhor pH indicado nos testes iniciais. Em alíquotas de 50 mL do efluente sintético, de concentração 50 ppm e com ajuste de pH 1, foram adicionadas 0,05g de adsorvente e colocadas em sistema de agitação por um intervalo de tempo de 10 a 840 min. Terminado este tempo de contato, o sobrenadante foi separado por filtração à vácuo e uma alíquota de 4 mL foi analisada por espectroscopia UV/Vis. A eficiência de remoção foi calculada utilizando a Equação 1. Os adsorventes também foram estudados quanto ao seu reuso, para avaliação da sua capacidade de adsorção em longos intervalos de tempo. Para estes testes, após o primeiro uso, os adsorventes foram separados da solução do corante por filtração a vácuo, lavados com água destilada e em seguida foram secos em estufa a 100 °C por 1 h. Após este procedimento estes adsorventes foram reutilizados em uma nova solução do corante e os testes de capacidade de remoção foram repetidos.

Na última etapa dos trabalhos foi realizado um estudo com um efluente industrial. O efluente bruto foi coletado em uma indústria têxtil localizada no município de Riachuelo no estado de Sergipe. A amostra foi coletada *in natura* do tanque de armazenagem ( $T=40^\circ\text{C}$  e pH 12) e levada para refrigeração. A concentração do efluente industrial foi medida no comprimento de onda estudado ( $\lambda_{\text{máx}}= 658 \text{ nm}$ ). Em seguida, foram realizados os testes com as peneiras moleculares zeolíticas em sua composição amoniacal e ácida. Alíquotas de 50 mL do efluente sofreram ajustes de pH com auxílio de uma solução de HCl 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  até alcançar o valor igual a 1. Nas amostras foram adicionadas 0,05 g de adsorvente e colocadas em sistemas de agitação contínua, com tempo variando de 10 a 840 min. O sobrenadante foi separado por

filtração à vácuo e a concentração do corante foi determinada por espectroscopia UV-Vis e a eficiência de remoção também foi calculada utilizando a Equação 1.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 2 a 4 mostram difratogramas de raios-X para as peneiras moleculares zeolíticas FAU, BEA e MTW nas formas amoniacais e ácidas. Para as três zeólitas estudadas foi confirmado através dos difratogramas as respectivas estruturas cristalinas. Comparando-se todas as reflexões do difratograma da zeólita FAU (Figura 2) com uma ficha padrão 73-2310 do banco de dados do *Joint Committee for Powder Diffraction Studies - International Centre for Diffraction Data* (JCPDS - ICDD) e com dados da literatura [33,35] pode-se observar que a amostra é formada por um material com estrutura do tipo faujasita. Este difratograma apresenta uma intensa reflexão a  $2\theta = 6,39^\circ$  relativo ao plano (111) da faujasita. Todos os outros picos observados no difratograma também são referentes a esta estrutura [33,35].

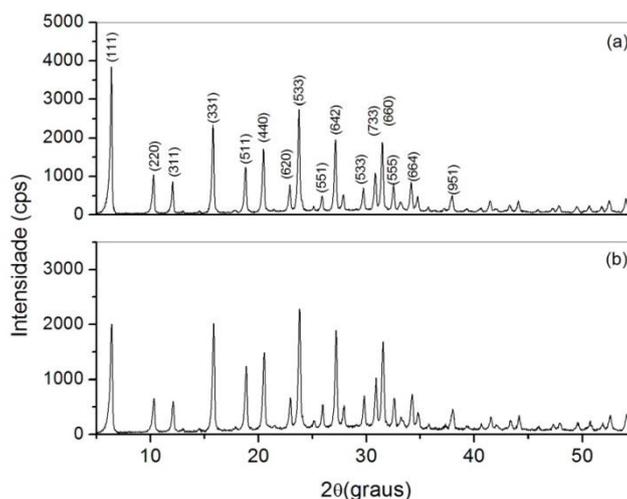


Figura 2: Difratogramas de raios-X da peneira molecular zeolítica FAU (a) amoniacal e (b) ácida.

Os difratogramas de raios-X da zeólita BEA (Figura 3) evidenciam os picos em  $2\theta = 7,8^\circ$  e na faixa de  $20-30^\circ$ , juntamente com pequenos picos, além de conter um pico em aproximadamente  $21^\circ$ , que de acordo com a ficha padrão 48-0038 do JCPDS-ICDD e dados da literatura são relativos à fase da zeólita BEA [33].

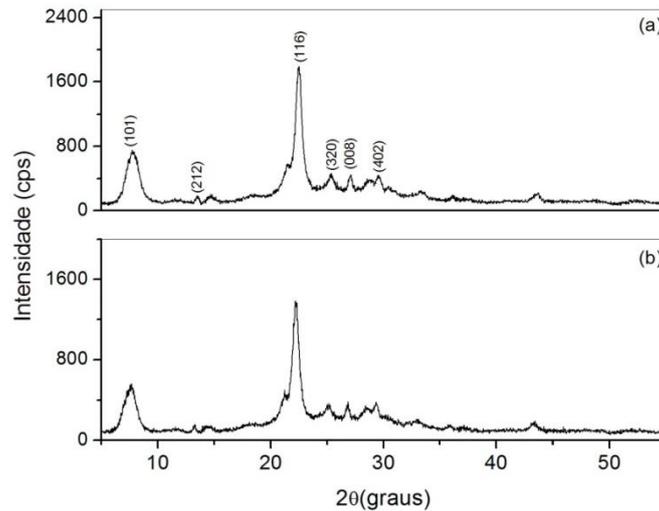


Figura 3: Difratogramas de raios-X da peneira molecular zeolítica BEA (a) amoniacal e (b) ácida.

Os difratogramas de raios-X da zeólita MTW (Figura 4) foram analisados e comparados a ficha padrão 47-0708 do banco de dados JCPDS e outros padrões publicados na literatura [33]. Pode-se observar que as amostras são formadas por um material com estrutura do tipo MTW. Como esperado um pouco de zeólita MFI também foi formada. A presença de fases contaminantes pode estar associada às condições de síntese, bem como a erros experimentais ocorridos. As duas reflexões observadas a  $2\theta = 7,55^\circ$  e  $2\theta = 8,95^\circ$  são indicativos da zeólita MTW. Os difratogramas das peneiras moleculares zeolíticas na forma ácida evidenciam que o processo de calcinação não provocou modificações estruturais nestes materiais, ou seja, após a calcinação as amostras zeolíticas apresentam um padrão típico de sua respectiva estrutura, apenas com pequenas diferenças nas intensidades e posições dos picos.

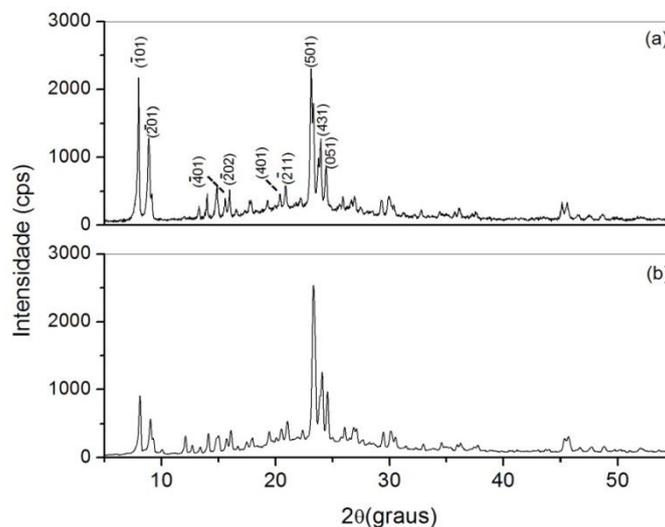


Figura 4: Difratogramas de raios-X da peneira molecular zeolítica MTW (a) amoniacal e (b) ácida.

A Figura 5 mostra as curvas termogravimétricas para as peneiras moleculares zeolíticas na forma amoniacal. As curvas termogravimétricas para estes materiais mostraram tipicamente duas e/ou três regiões de perda de massa: 30-120 °C, 180-350 °C e 400-650 °C que estão relacionadas aos estágios de desidratação das zeólitas, decomposição do íon amônio (o qual ocorre em dois estágios) e desidroxilação. A perda de massa devido à desidratação e decomposição dos íons amônio (que ocorrem simultaneamente) é de aproximadamente

de 10 a 25 %. Os materiais adquirem composição estável a aproximadamente 500 °C. Isto foi sugestivo para escolha da temperatura de calcinação das zeólitas amoniacais e geração das zeólitas ácidas. Estas são obtidas a partir da decomposição do íon amônio, devido ao hidrogênio se ligar aos oxigênios próximos ao alumínio estrutural gerando um sítio ácido de Brønsted, tornando a superfície ácida.

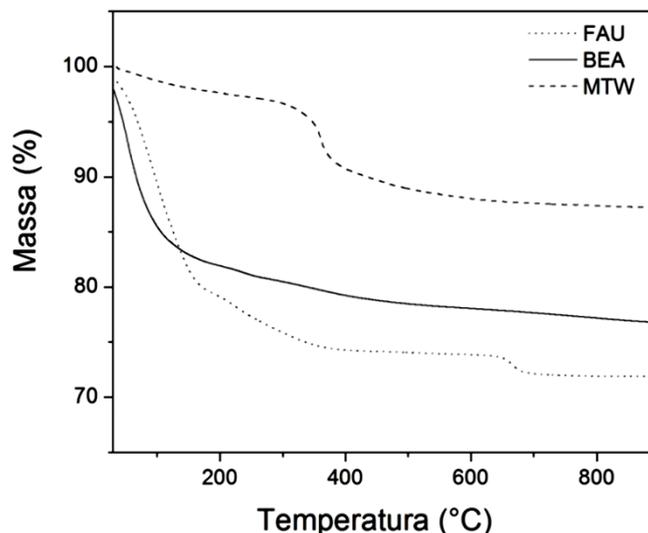


Figura 5: Curvas termogravimétricas para as peneiras moleculares zeolíticas FAU, BEA e MTW na forma amoniacal.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as peneiras moleculares zeolíticas FAU, BEA e MTW nas formas amoniacais e ácidas estão mostrados na Figura 6. Os espectros mostram bandas características de estruturas zeolíticas na região de  $1100-450\text{ cm}^{-1}$  [34,35]. Os materiais zeolíticos são constituídos tipicamente de unidades  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ) com ligações Si-O-Si, Si-O-Al ou Si-O na estrutura. As unidades  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ) primárias são combinadas de diversas formas para formar diferentes tipos de poliedros e conseqüentemente diferentes estruturas. Nas peneiras moleculares zeolíticas microporosas estudadas no trabalho foram observadas duas bandas devido às vibrações internas aos tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ): uma banda na região de  $1100-1000\text{ cm}^{-1}$  a qual é atribuída ao estiramento assimétrico dos tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ) e outra banda na região de  $500-450\text{ cm}^{-1}$  a qual é atribuída à flexão da ligação T-O ( $T = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ). Nestes adsorventes também foram observadas bandas devido às vibrações externas aos tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ): uma na região entre  $795-780\text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento simétrico dos tetraedros  $\text{TO}_4$ , e uma segunda banda na região de  $590-540\text{ cm}^{-1}$ , devido a vibrações dos diferentes poliedros das estruturas zeolíticas [34,35]. A vibração em  $1640\text{ cm}^{-1}$  observada em todas as amostras é atribuída a uma banda de deformação de água adsorvida. Os espectros das amostras na forma amoniacal possuem bandas referentes à presença do estiramento N-H na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$  [35,36].

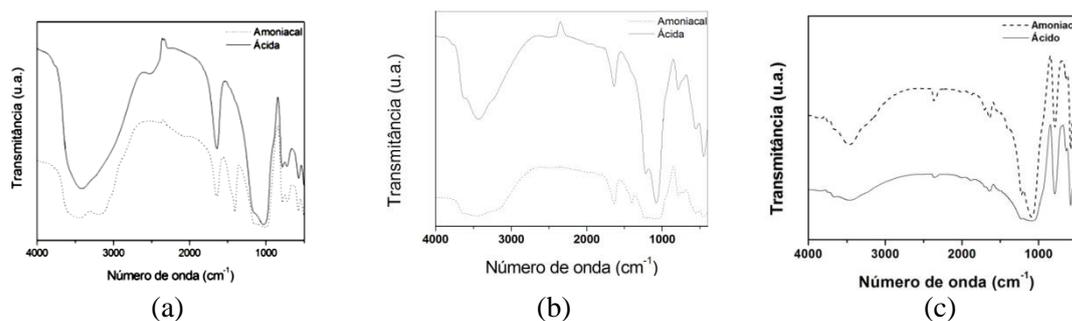


Figura 6: Espectros de absorção na região do infravermelho da (a) FAU, (b) BEA e (c) MTW nas formas ácida e amoniacal.

A Tabela 1 apresenta os valores de área total determinadas utilizando-se o método de BET na faixa de  $P/P_0$  de 0,05 a 0,30. O valor da área total da zeólita ZSM-12 sintetizada neste trabalho está próximo ao relatado na literatura para uma zeólita ZSM-12 [34].

Tabela 1: Área total ( $S_{BET}$ ) e razão Si/Al das peneiras moleculares zeolíticas amoniacais FAU, BEA e MTW.

Adsorvente	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Si/Al
FAU	409	2,5
BEA	680	12,5
MTW	234	50,0

A troca dos cátions  $Na^+$  pelos cátions  $NH_4^+$  e geração de  $H^+$  foi realizada para analisar a capacidade de adsorção com diferentes cátions. Os sítios básicos em zeólitas estão associados aos ânions oxigênio pertencentes à rede. Por serem intrínsecos, o número de sítios básicos é equivalente ao número de átomos de alumínio na estrutura. A força desses sítios depende, dentre outros fatores, da acidez do cátion  $M^+$  neutralizando a carga do oxigênio. A presença de alumínio cria densidades de carga negativa sobre o oxigênio ligado, por isso a necessidade de cátions, os quais podem ser facilmente trocados sobre condições adequadas. As zeólitas apresentam sítios ácido-básicos conjugados, sendo que a força de um aumenta quando a do outro diminui. Quanto menor a acidez do cátion  $M^+$ , maior a basicidade do ânion oxigênio, e essa acidez diminui quando seu raio é aumentado, distribuindo sua carga positiva em um volume maior (menos eletronegativo) [37-40].

Embora não seja um cátion pertencente ao grupo I, o  $NH_4^+$  possui propriedades semelhantes aos dos metais alcalinos. O cátion  $Na^+$  apresenta raio iônico 0,095 nm contra 0,148 nm do cátion  $NH_4^+$ , assim presumindo uma maior basicidade para o material na forma amoniacal [38,39] o que pode resultar em muitos casos numa melhor capacidade de adsorção.

O estudo do efeito do pH do meio na capacidade de remoção do corante turquesa utilizando as diferentes peneiras moleculares zeolíticas estão mostrados na Figura 7. Para este estudo, as soluções sintéticas do corante sofreram ajustes de pH para 1, 3, 5, 7 e 9 e passaram por processos de agitação contínuos, com tempo de 30 min e com 0,05g do adsorvente. Os resultados mostraram que os processos são favorecidos em meio ácido e os melhores resultados foram encontrados em pH 1.

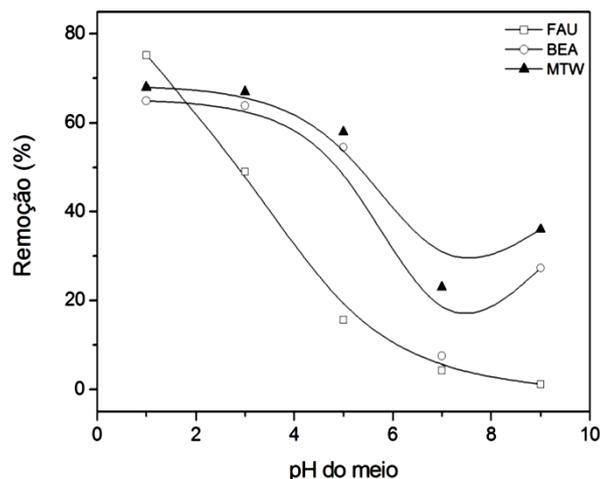


Figura 7. Estudo do efeito do pH na capacidade de remoção do corante utilizando as peneiras moleculares zeolíticas FAU, BEA e MTW na forma amoniacal.

A eficácia da adsorção de corantes em pH ácido pode ser explicada pelo fato de que o pH da solução do corante pode influenciar significativamente na carga superficial do adsorvente e no grau de ionização do adsorvato, ou seja, interfere nos íons presentes na solução podendo favorecer os mecanismos de interação eletrostática e reação química entre o adsorvente e o corante. Uma observação disto é que a superfície adsorve favoravelmente ânions com baixo pH na presença de  $H^+$ , ao passo que é mais favorável a cátions a altos pH na presença de  $OH^-$  [31-44].

Confirmada a maior eficiência do processo de adsorção em meio ácido, realizou-se a segunda etapa de estudos, considerando agora o tempo de contato do adsorvente com o adsorvato. Em alíquotas de 50 mL do efluente sintético, de concentração inicial 50 ppm e com ajuste de pH 1, foram misturadas 0,05g de adsorvente (nas formas amoniacal e ácida) e colocadas em sistema de agitação por um intervalo de tempo de 10 a 840 min. Em seguida, o sobrenadante foi separado por filtração à vácuo e uma alíquota foi utilizada para determinação do teor de corante remanescente. Os resultados do efeito do tempo de contato na capacidade de remoção do corante turquesa podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2: Estudo da capacidade de remoção do corante de uma solução sintética (SS) e de uma solução do efluente industrial (SE) utilizando as peneiras moleculares zeolíticas FAU, BEA e MTW nas formas ácida e amoniacal.

Zeólita	Solução	Remoção do corante (%) / Tempo (min)						
		10	20	30	40	50	240	840
NH <sub>4</sub> FAU	SS	72	78	78	78	78	78	72
	SE	85	82	94	80	85	87	87
NH <sub>4</sub> BEA	SS	37	68	68	68	68	62	62
	SE	73	93	83	85	67	86	87
NH <sub>4</sub> MTW	SS	79	85	85	78	73	66	57
	SE	52	59	62	65	65	88	88
HFAU	SS	73	75	75	75	83	83	83
	SE	92	95	95	95	95	92	92
HBEA	SS	56	61	61	61	78	78	63
	SE	82	84	87	61	68	74	68
HMTW	SS	80	81	83	78	68	60	61
	SE	71	85	85	90	90	90	90

Geralmente o processo de adsorção em adsorventes porosos ocorre de modo mais rápido em tempos de contatos iniciais, ao passo que mais lenta próxima ao tempo de equilíbrio [19-24]. Este comportamento está relacionado ao fato de que no tempo inicial há uma grande quantidade de sítios vazios no adsorvente, e com o decorrer do processo essa quantidade diminui, além de existir forças repulsivas das moléculas de corantes já adsorvidas, dificultando o seguimento da adsorção nos sítios remanescentes. Esta competição pelos sítios remanescentes e repulsão entre as moléculas de corantes já adsorvidas podem provocar variações nas quantidades adsorvidas nos diferentes tempos de adsorção.

Para as peneiras moleculares zeolíticas na forma ácida foi observado uma eficiência mais significativa na adsorção do corante em meio aquoso. Após 50 minutos de contato do corante com as amostras zeolíticas FAU, BEA e MTW nas formas amoniacal e ácida foram observados 78 e 83%; 68 e 78%; 73 e 68% de remoção do corante turquesa, respectivamente. Estes resultados indicam que de uma forma geral as zeólitas na forma ácida apresentam-se ligeiramente mais ativas do que as zeólitas na forma amoniacal, indicando que os cátions  $H^+$  mais favorecem as interações e a adsorção.

O estudo do potencial reuso dos adsorventes também foi realizado. As peneiras moleculares zeolíticas com estrutura FAU mostraram uma redução na capacidade de adsorção do primeiro uso para o segundo uso de 78 para 75 % (dados para zeólita amoniacal) e de 83 para 72 % (dados para zeólita ácida) de remoção do corante turquesa. A peneira molecular zeolítica BEA também mostrou uma redução na capacidade de adsorção do primeiro uso para o segundo uso de 78 para 70 % (dados para zeólita ácida) e revelou um aumento no percentual de remoção de 68 para 71 % (dados para zeólita amoniacal). A zeólita com estrutura MTW mostrou capacidade de adsorção para o segundo uso do adsorvente de 62% (forma amoniacal) e 63 % (forma ácida), enquanto que no primeiro uso este adsorvente mostrou capacidade de remoção do corante de 73 % (forma amoniacal) e 68 % (forma ácida). Estes resultados mostram que de uma forma geral, a diminuição no percentual de remoção não foi muito significativa e que os adsorventes podem ser regenerados e reutilizados num novo ciclo de adsorção. Os resultados de reuso dos adsorventes mostraram que de uma forma geral ocorreu uma pequena diminuição nos percentuais de remoção do corante quando utilizado o adsorvente após a primeira regeneração. Isto ocorreu provavelmente devido a não regeneração na totalidade dos sítios de adsorção disponíveis.

Após a realização do estudo com efluente sintético foi realizado um estudo da capacidade de remoção de corantes de efluente industrial. Os resultados estão representados na Tabela 2. Os resultados são similares aos encontrados para o efluente sintético. Nestes estudos, também foi observado uma remoção mais eficiente com a zeólita ácida. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo indicam que o a eficiência do adsorvente é alta quando comparado a outros estudos de remoção de corantes [21,23].

Isto evidencia a capacidade adsorptivas que esses materiais possuem: as peneiras moleculares zeolíticas se sobressaem por possuírem propriedades particulares como a seletividade geométrica e a energética de adsorção, esta última resultante da existência de cargas elétricas na estrutura que propiciam a grande afinidade para moléculas polares e apolares, além de possuírem propriedades que permitam o seu reaproveitamento [31].

Os resultados de remoção do corante não apresentaram uma correlação direta com os valores de área total, tendo em vista que a zeólita com estrutura MTW na forma amoniacal teve menor valor de área total e apresentou um percentual de remoção do corante na solução sintética e na solução do efluente industrial similar as demais, embora tenha sido de forma geral ligeiramente menor (Tabelas 1 e 2).

Dados da literatura têm relatado que o mecanismo teórico para adsorção de corantes em adsorventes a base de sílica porosa ocorrem em três etapas as quais envolvem a migração do corante do seio da solução até a superfície externa do adsorvente, migração dentro do sistema de poros do adsorvente (se não ocorrer impedimento estérico) e adsorção nos sítios de adsorção do adsorvente [45].

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados experimentais atestam que as peneiras moleculares zeolíticas FAU, BEA e MTW apresentam uma elevada eficiência na remoção do corante turquesa em solução sintética e em solução do efluente industrial e a temperatura ambiente. A maior eficiência foi notada em meio ácido, com remoções de 85 % utilizando a zeólita MTW (amoniacoal) no caso do efluente sintético, e remoção de 95% utilizando a zeólita FAU (ácida) no efluente industrial. Dentre as peneiras moleculares zeolíticas estudadas a que mostrou melhor resultado foi a zeólita com estrutura FAU. Isto se deve ao seu maior sistema de poros quando comparada com as demais zeólitas estudadas bem como com a maior quantidade de sítios de adsorção, devido a ter a menor razão Si/Al.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pelo apoio concedido.

1. Davies EGR, Simonovic SP. Global water resources modeling with an integrated model of the social-economic-environmental system. *Advances in Water Resources*. 2011;34(6):684-700.
2. Couto SR, Domínguez A, Sanromán A. Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidised bed reactor. *Chemosphere*. 2001;46:83-86.
3. Campos AC, Paula NM. A indústria têxtil brasileira em um contexto de transformações mundiais. *Revista Econômica do Nordeste* [Internet]. 2006 [acesso em jan 2012];37(4):592-608. Disponível em: [http://www.bnb.gov.br/projwebren/exec/artigoRenPDF.aspx?cd\\_artigo\\_ren=382](http://www.bnb.gov.br/projwebren/exec/artigoRenPDF.aspx?cd_artigo_ren=382)
4. Saraiva LAS, Pimenta SM, Corrêa ML. Globalização e reestruturação produtiva: desafios à indústria têxtil brasileira. *Revista de Administração* [Internet]. 2005 [acesso em jan 2012];40(1):68-82. Disponível em: <http://www.rausp.usp.br/download.asp?file=V4001068.pdf>
5. Gorini APF. Panorama do setor têxtil no Brasil e no mundo: reestruturação e perspectivas. *BNDS setorial: Rio de Janeiro*. 2000;12:17-50. Disponível em: [http://www.bndes.gov.br/SiteBND/ES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1202.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBND/ES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1202.pdf)
6. Clementino MLM. A evolução da indústria têxtil no contexto da afirmação do imperialismo americano. XII Colóquio Internacional de Geocrítica; 7-11 de Maio 2012; Bogotá, Colombia. Universidade Nacional da Colombia: GEO crítica; 2012. 13p. Disponível em: <http://www.ub.edu/geocrit/coloquio2012/actas/01-M-Miranda.pdf>
7. Damodar RA, Jagannathan K, Swaminathan T. Decolourization of reactive dyes by thin film immobilized surface photoreactor using solar irradiation. *Solar Energy*. 2007;81(1):1-7.
8. Catanho M, Malpass GRP, Motheo AJ. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*. 2006;29(5):983-989.
9. Souza CRL, Peralta-Zamora P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*. 2005;28(2):226-228.
10. Conneely A, Smyth WF, McMullan G. Metabolism of the phthalocyanine textile dye remazol turquoise blue by *Phanerochaete chrysosporium*. *FEMS Microbiology Letters*. 1999;179(2):333-337.
11. Forgacs E, Cserháti T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*. 2004;30(7):953-971.
12. Tunç O, Tanacı H, Aksu Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):187-198.
13. Reis CZ, Revello JHP. Tingimento de fibras de algodão com corantes reativos. *Acta Ambiental Catarinense* [Internet]. Jan 2008 [acesso em fev 2012];7(1):55-61. Disponível em: <http://bell.unochapeco.edu.br/revistas/index.php/acta/article/viewFile/283/145>
14. Souza KV, Tiburtius EL, Wypych F, Moraes SG, Camargo FA, Durán NE, Zamora PP. Degradação de soluções aquosas de corantes reativos utilizando-se processo de co-precipitação seguido de fotocatalise heterogênea. *Química Têxtil*. 2004;76:58-63.
15. Bali U, Karagozöglü B. Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pyridine/Cu(II) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133. *Dyes and Pigments*. 2007;71(1):73-80.
16. Ozdemir O, Armagan B, Turan M, Çelik MS. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. *Dyes and Pigments*. 2004;62(1):49-60.

17. Silveira Neta JJ, Moreira GC, Silva CJ, Reis C, Reis EL. Use of polyurethane foams for the removal of the Direct Red 80 and Reactive Blue 21 dyes in aqueous medium. *Desalination*. 2011;281:55-60.
18. Peres CS, Abrahão AJ. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis – uma primeira abordagem. *Química Têxtil*. 1998;52:22-39.
19. Fungaro DA, Izidoro JC, Bruno M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. *Eclética Química*. 2009;34(1):45-50.
20. Cestari AR, Vieira EFS, Vieira GS, Almeida LE. Aggregation and adsorption of reactive dyes in the presence of an anionic surfactant on mesoporous aminopropyl silica. *Journal of Colloid Interface Science*. 2007;309(2):402-411.
21. Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(1):11-24.
22. Alver E, Metin AU. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal*. 2012;200-202:59-67.
23. Rida K, Bouraoui S, Hadnine S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science*. 2013;83-84:99-105.
24. Guisnet MR, Ribeiro FR. Zeólitos um Nanomundo ao Serviço da Catálise. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
25. Grecco STF, Rangel MC, Urquieta-González EA. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. *Química Nova*. 2013; 36(1):131-142.
26. Armağan B, Turan M, Çelik MS. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination*. 2004;170(1):33-39.
27. Fungaro DA, Bruno M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água. *Orbital the Electronic Journal of Chemistry [Internet]*. 2009 [acesso em abril 2012];1(1):49-63. Disponível em: <http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/viewFile/32/11>.
28. Garrido Pedrosa AM, Melo DMA, Souza MJB, Araujo AS, Souza AG. Determination of surface properties of nickel supported on HY zeolite by TG, DTA and TPR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005;79(2):439-443.
29. Cambor MA, Corma A, Valencia S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1998;25(1-3):59-74.
30. Garrido Pedrosa AM, Souza MJB, Melo DMA, Silva AOS, Araujo AS. Synthesis, characterization and catalytic properties of the cobalt and nickel supported on HZSM-12 zeolite. *Catalysis Communications*. 2006;7(10):791-769.
31. Corma A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *Journal of Catalysis*. 2003;216(1-2):298-312.
32. Matos TTS, de Jesus AMD, Araújo BR, Romão LPC, Santos LO, Santos JM. Aplicação de Subprodutos Industriais na Remoção de Corantes Reativos Têxteis. *Revista Virtual Química*. 2013;5(5):840-852.
33. Treacy MMJ, Higgins, JB, Von Ballmoos R. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. 3 ed., New York: Elsevier, 1996.
34. Garrido Pedrosa AM, Souza MJB, Silva AOS, Melo DMA, Araújo AS. Effect of cerium, holmium and samarium ions on the thermal and structural properties of the HZSM-12 zeolite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006;84(2):503-509.
35. Pedrosa AMG, Souza MJB, Melo DMA, Araujo AS. Cobalt and nickel supported on HY zeolite: synthesis, characterization and catalytic properties. *Materials Research Bulletin*. 2006;41(6):1105-1111.
36. Souza MJB, Araujo AS, Pedrosa AMG, Marinkovic BA, Jardim PM, Morgado Jr E. Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by x-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. *Materials Letters*. 2006;60(21-22):2682-2685.
37. Braga AAC, Morgon NH. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*. 2007;30(1):178-188.
38. Luna FJ, Schuchardt U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*. 2001; 24(6):885-892.
39. Martins L, Cardoso D. Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas. *Química Nova*. 2006;29(2):358-364.
40. Almeida KA, Martins L, Cardoso D. Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. *Química Nova*. 2010;33(5):1077-1081.
41. Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*. 2008;223(1-3):152-161.

- 
42. Robinson T, Chandran B, Nigam P. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresource Technology*. 2002;85(2):119-124.
  43. Netpradit S, Thiravetyan P, Towprayoon S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;270(2):255-261.
  44. Özcan AS, Erdem B, Özcan A. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005;266(1-3):73-81.
  45. Sanghi R, Bhattacharya B. Review on decolorisation of aqueous dye solution by low cost adsorbents. *Color. Technol.* 2002; 118: 256-269.
-