

Zeólita ZSM-5 não modificada e modificada com surfactante CTMABr: aplicação na remoção do corante amarelo BF-3R

Zeolite ZSM-5 unmodified and modified with CTMABr surfactant: application in the removal of the yellow dye BF-3R

L.R.B. Silva¹; M.G.F. Rodrigues¹; E.S. do Carmo¹; A.S. Barbosa¹; Ê.T.S. Silva¹

¹Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58.429-970, Campina Grande – Paraíba, Brasil
leoromero1998@gmail.com

Resumo

Neste trabalho, a síntese da zeólita ZSM-5 foi realizada por tratamento hidrotérmico alcalino. A zeólita modificada foi obtida a partir da modificação superficial da zeólita ZSM-5 sintetizada utilizando o surfactante brometo de cetiltrimetil amônio. A caracterização das amostras foi realizada por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva. Os adsorventes (zeólita ZSM-5 convencional e modificada com CTMABr) foram utilizados na remoção do corante reativo amarelo BF-3R de solução aquosa em sistema batelada. Os resultados mostram que o adsorvente zeólita ZSM-5 convencional apresenta maiores percentagem de remoção porque a modificação com CTMABr altera características do adsorvente, como por exemplo a área superficial e a porosidade.

Palavras chave: Síntese de zeólita, ZSM-5, CTMABr, corante reativo amarelo BF-3R, adsorção

Abstract

In this work, the ZSM-5 zeolite synthesis was performed by alkaline hydrothermal treatment. The modified zeolite was obtained from the surface modification of the ZSM-5 zeolite synthesized using the surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide. The characterization of the samples was performed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X-ray fluorescence spectroscopy by dispersive energy. The adsorbents (conventional and CTMABr modified ZSM-5 zeolite) were used in the removal of the BF-3R yellow reactive dye from aqueous solution in batch system. The results show that the conventional ZSM-5 zeolite adsorbent has a higher percentage of removal because the modification with CTMABr alters characteristics of the adsorbent, such as surface area and porosity.

Keywords: Zeolite synthesis, ZSM-5, CTMABr, BF-3R yellow reactive dye, adsorption

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil utiliza grandes quantidades de água nos seus processos e é, assim, um dos maiores produtores de resíduos líquidos industriais (RLI) [1]. Este resíduo é caracterizado por um alto conteúdo de poluentes, como material orgânico e inorgânico, metais pesados e corantes [2]. São utilizados mais de 3.600 corantes e 8.000 substâncias químicas diferentes são relatadas na literatura [3]. De acordo com as estimativas disponíveis na literatura, aproximadamente 280.000 toneladas de corantes têxteis são descartados anualmente em todo o mundo e requerem processos de tratamento [4]. É observado que alguns corantes são altamente tóxicos, mutagênicos, carcinogênicos, diminuem a penetração da luz e a atividade fotossintética, causando deficiência de oxigênio e limitando a disponibilidade de água potável e prática da irrigação. Como resultado, a remoção de corantes das águas residuais tem recebido considerável atenção nas últimas décadas para diminuir seu impacto no meio ambiente [5].

Na literatura, vários métodos físicos, químicos e biológicos foram desenvolvidos para remover os corantes das águas residuais da indústria têxtil [6]. Embora os métodos químicos e biológicos sejam eficazes na remoção de corantes, eles exigem equipamentos específicos e consomem muita energia; além disso, geram grandes volumes de subprodutos que ocasionam um problema de descarte seguro [7]. Devido aos altos custos e problemas de descarte, outro método alternativo também foi sugerido na literatura, como a adsorção. O processo de adsorção é considerado eficiente e promissor para tratar os corantes que contêm águas residuais da indústria têxtil [8].

Os corantes reativos são extensivamente utilizados para o tingimento de têxteis, devido a sua grande variedade de tonalidades de cores, simplicidade de aplicação, cores brilhantes e consumo mínimo de energia. Conseqüentemente, é de se esperar que os corantes azóicos reativos constituam a grande maioria dos corantes descartados das indústrias de transformação [9].

Materiais porosos podem ser geralmente definidos como redes sólidas contínuas com vazios que podem ser ocupados com um fluido [10]. A adsorção é a principal característica dos materiais porosos e a capacidade de adsorção é um método convencional de caracterização. Assim, os poros devem ser capazes de absorver um fluido (líquido ou gasoso). Os adsorventes com melhor desempenho para grandes moléculas (por exemplo, corantes orgânicos) e portadores de multifuncionalidade (por exemplo, separação magnética e peneiramento) tornaram-se um objeto contínuo de pesquisa e aplicação prática [11]. O direcionador de estrutura, frequentemente chamado de “template”, é geralmente usado para

direcionar a formação e estabilizar a estrutura das zeólitas [12]. Como ADE, pode ser empregado o cátion tetrapropilamônio, seja na forma de seu hidróxido (TPAOH) ou na forma de um sal, preferencialmente o brometo (TPABr), ou uma mistura de sal e hidróxido [13]. Há muito se aceita que o uso de um ADE é crucial para a formação da estrutura zeólita ZSM-5. Além disso, a taxa de crescimento do cristal da zeólita é influenciada pela presença dos cátions contidos nos moldes orgânicos [14]. Os ADEs que são utilizados num método convencional para a síntese ZSM-5 são principalmente TPAOH e TPABr.

As zeólitas são um tipo especial de materiais cristalinos de aluminossilicato microporosos com arranjo de rede 3D construído por unidades TO_4 tetraédricas ($T = Si, Al$) com dimensões moleculares e a presença de cavidades e canais. As zeólitas são usadas em muitas indústrias petroquímicas, em isomerizações, craqueamento e reações de alquilação, devido às suas propriedades superiores, como durabilidade hidrotérmica, elevada área superficial, forte acidez e seletividade de forma [15]. A presença dos microporos na estrutura das zeólitas e seus efeitos seletivos de tamanho / forma fazem deles um excelente catalisador heterogêneo [16].

As zeólitas possuem carga estrutural negativa resultante da substituição isomórfica de cátions na estrutura cristalina e são hidrofílicas. Possuem, portanto, alta capacidade de troca catiônica e baixa afinidade por espécies aniônicas e compostos orgânicos [17]. A ZSM-5 é classificada na família do tipo MFI, sendo ilustrada na Figura 1.

A zeólita ZSM-5 (do inglês, Zeolite Socony Mobil, sendo “5” a abertura dos poros da zeólita, em angström) faz parte da família pentasil. Caracteriza-se por um alto teor de silício ($Si/Al > 15$). Na estrutura há um sistema com dois tipos de canais elípticos que se entrecruzam, um dos quais é retilíneo (abertura de $5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$) e o outro sinuoso (abertura de $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$) [18], como apresentado na Figura 2.

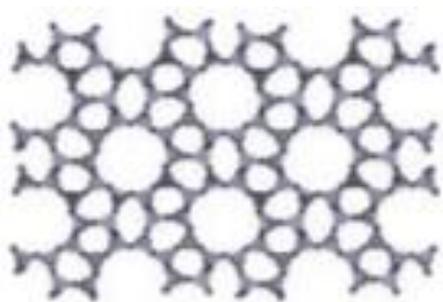


Figura 1. Estrutura MFI.

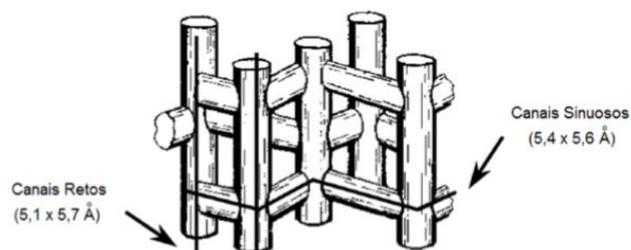


Figura 2. Sistema de poros da zeólita ZSM-5.

A preparação de zeólitas ZSM-5 necessita de soluções alcalinas de NaOH, fonte de sílica e alumina, frequentemente adicionando estruturas orgânicas (agentes direcionadores de estrutura, ADE) cruciais para sintetizar zeólitas com a estrutura desejada [19].

A propriedade de troca de cátions tem sido usada para modificar as propriedades superficiais de zeólitas sintéticas e naturais [20]. Os surfactantes catiônicos mais usados para modificar as zeólitas são as aminas quaternárias de cadeia alquílica longa.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese da zeólita ZSM-5: Método convencional

A síntese da zeólita ZSM-5 foi realizada com base na patente número 8506248 registrada por Lau [21]. Assim, os reagentes utilizados foram: Sílica aerosil 380 (SiO₂, Evonik), aluminato de sódio (NaAlO₂, Riedel-deHaen), hidróxido de sódio (NaOH 97%, Dinâmica química contemporânea Ltda), brometo de tetrapropilamônio - TPABr (C₁₂H₂₈NBr, Aldrich Chemical Company, Inc.), álcool etílico (C₂H₆O 95%, Neon), água destilada e ácido sulfúrico (H₂SO₄ 95%, Dinâmica química contemporânea Ltda).

Em um becker de teflon foi preparada uma solução contendo 10 g de água destilada e 2,064 g de hidróxido de sódio. Posteriormente, foram adicionados 54,8 g de H₂O e 0,24 g de TPABr. Após homogeneização completa com uso de um agitador mecânico, 13,8 g de álcool etílico são adicionados lentamente em forma de gotas. Em seguida, é acrescentado gradualmente 9,0 g de sílica aerosil 380. Essa mistura reacional foi colocada sob agitação durante 30 minutos, e após o término desse tempo foi acrescentado gotas de ácido sulfúrico com o intuito de ajustar o pH da solução para 11.

Dando prosseguimento a síntese, a mistura reacional foi colocada em um cadinho de teflon de 80 mL, ocupando 70% da capacidade, que foi inserido em uma autoclave de aço inoxidável. Esse conjunto foi conduzido a uma estufa a 150 °C por um período de 72 horas.

Após o período de tratamento hidrotérmico, o sólido foi lavado com água destilada, até atingir o pH 7, e levada ao processo de secagem. Esse sólido foi denominado ZSM-5 convencional.

Modificação com CTMABr

A capacidade de troca iônica da ZSM-5 é de 2,07 meq/g. Diante disso, considerado uma porcentagem de troca iônica de 200 %, foi realizada a mistura de 2 g da zeólita ZSM-5 preparada conforme descrito anteriormente com uma solução de 82,8 ml de CTMABr 0,1 M com uso de agitador magnético C-MAG HS4 da IKA. Após a troca iônica esse sólido foi denominado ZSM-5 modificada.

Caracterização

A difração de raio x foi realizada utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2º por minuto, com ângulo 2θ variando de acordo com a amostra aplicando o método do pó.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550.

A Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED) foi realizada utilizando espectrômetro de raios X por energia dispersiva – EDX – 720 Shimadzu.

Teste de adsorção do corante

Para avaliar o potencial da zeólita ZSM-5 convencional e modificada na remoção do corante reativo amarelo BF-3R, foram realizados ensaios de banho finito em triplicata, com solução do corante a $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH igual a 1, fixando a massa e o tempo, como mostra a Tabela I.

Tabela I. Matriz de ensaios de banho finito.

Ensaio	massa = 0,5 g	solução de corante (mL)	tempo (h)
1	Convencional	20	2
2	Convencional	20	2
3	Convencional	20	2
4	Modificada	20	2
5	Modificada	20	2
6	Modificada	20	2

Na Figura 3 está apresentada a estrutura química do corante reativo amarelo BF-3R que foi fornecido pela Texpal Química Ltda, Valinhos, São Paulo, Brasil.

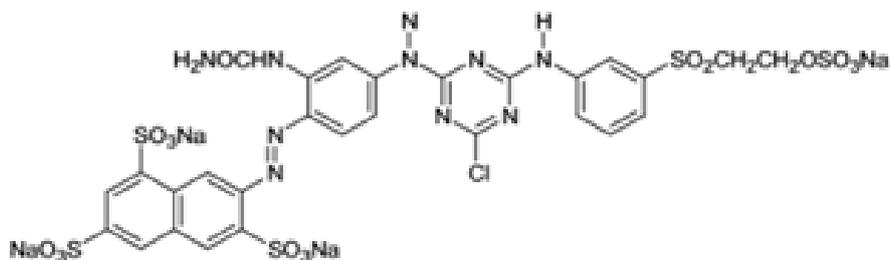


Figura 3. Estrutura do corante reativo BF-3R.

Nos ensaios foram utilizados erlenmeyers, previamente identificados com a massa e o tempo, mantendo constante o volume de 20 ml da solução de corante com concentração de 50

mg.L⁻¹. As amostras foram mantidas sob agitação, à temperatura de 25 °C, em um shaker TE-420 da Tecnal, a 200 rpm durante 2 horas de acordo com sua identificação.

A partir dos dados obtidos nos ensaios de banho finito foi possível realizar a análise dos resultados de percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}), utilizando as equações (A) e (B).

$$\%Rem = \left(\frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad (A) \qquad q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C) \quad (B)$$

Em que: % Rem: percentagem de remoção; q_{eq}: capacidade de remoção (mg de corante/g do adsorvente); V : volume de solução (L); m: massa de adsorvente (g); C_i: concentração inicial (mg.L⁻¹); C: concentração final (mg.L⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4 estão apresentados os difratogramas das amostras.

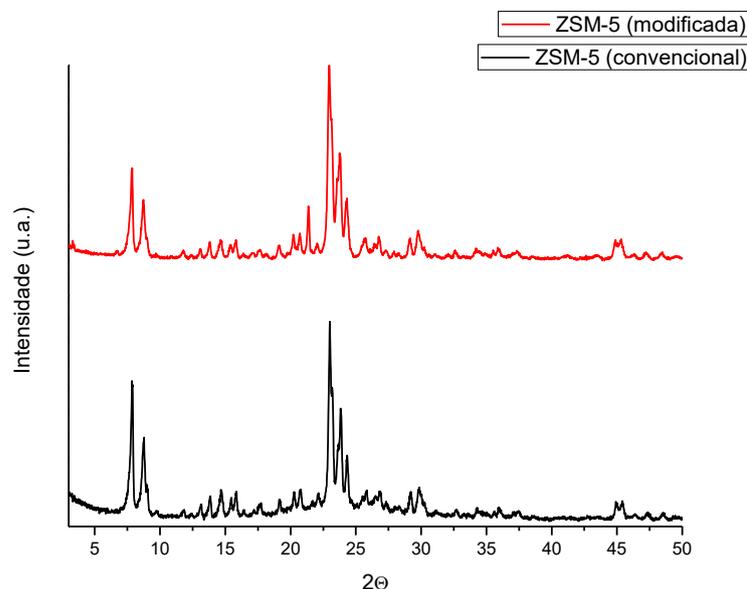


Figura 4. Difratogramas da ZSM-5 convencional e modificada.

Observando os difratogramas da Figura 4 é possível verificar a presença de cinco picos bem definidos. Um duplete, que se localiza em $2\theta = 7-9^\circ$, e um triplete em $2\theta = 23-25^\circ$, característicos da zeólita ZSM-5. Dessa forma, percebe-se que os padrões da fase da zeólita antes e depois da modificação com CTMABr foram semelhantes, com posições de pico quase idênticas e ângulos de difração. As características dos picos de difração na zeólita ZSM-5 ainda estavam preservadas na zeólita após modificação, o que sugere que a estrutura cristalina da zeólita após a modificação com CTMABr permanece inalterado.

Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 5a e 5b observam-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da zeólita ZSM-5 convencional em magnitudes de 500x e 3000x, respectivamente.

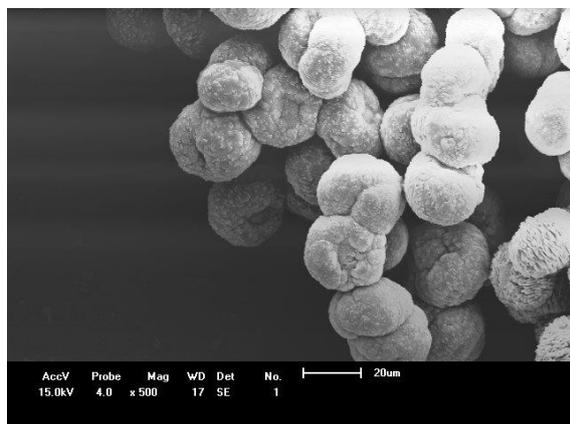


Figura 5. (a) Imagem da zeólita ZSM-5 convencional ampliada 500x

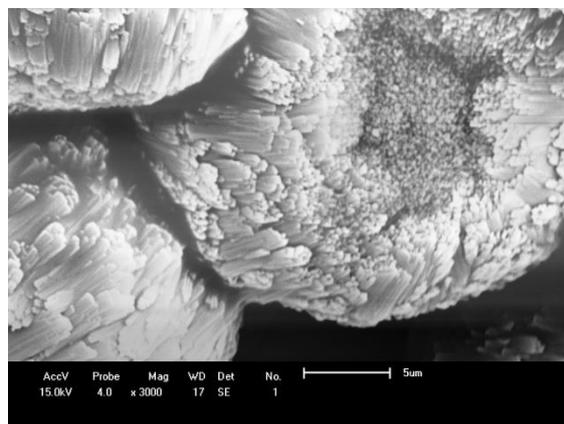


Figura 5. (b) Imagem da zeólita ZSM-5 convencional ampliada 3000x

Nota-se a presença de aglomerados e/ou agregados de pequenos cristais com tamanho de partícula de 20 μm , apresentado um crescimento e distribuição uniformes com aspecto morfológico regular, de formato aproximadamente esférico com algumas aglomerações de cristais em forma de placas. É possível perceber o fenômeno do intercrescimento de cristais, o qual é típico das zeólitas ZSM-5 [22].

A partir da análise química por FRX-ED foi possível analisar a composição química da zeólita ZSM-5, determinando as respectivas percentagens mássicas para amostra sintetizada. Esta é uma técnica semi-quantitativa, mas como os valores de Si e Al são elevados, em zeólitas é possível a obtenção de valores representativos [23].

Tabela II. Composição química da zeólita ZSM-5: convencional e modificada.

ZSM- 5	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Br (%)	Na ₂ O (%)	Impurezas (%)	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
Convencional	83,27	5,74	-	10,9	0,09	14,507
Modificada	92,26	5,52	2,15	-	0,07	16,710

De acordo com os dados apresentados na Tabela II, é possível verificar que a zeólita ZSM-5 convencional tem uma elevada percentagem de Óxido de Silício (SiO_2), baixo teor de Óxido de Alumínio (Al_2O_3). Para a zeólita modificada, constata-se elevados teores de SiO_2 e Al_2O_3 , além de uma pequena percentagem de bromo proveniente da modificação com CTMABr.

A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a síntese da zeólita ZSM-5 deve estar compreendida entre 15 e infinito [24]. Os resultados das zeólitas obtidas neste trabalho estão dentro da faixa indicada na literatura.

Adsorção do corante BF-3R

Os resultados dos experimentos de adsorção do corante reativo amarelo BF-3R se encontram na Tabela III.

Tabela III. Resultados da remoção do corante da ZSM-5 convencional e modificada.

ZSM-5	massa do adsorvente (g)	tempo (h)	% Rem	q_{eq} (mg/g)
Convencional	0,5	2	$81,58 \pm 0,5639$	$1,63 \pm 0,0153$
Modificada	0,5	2	$25,76 \pm 1,3067$	$1,34 \pm 0,0665$

A partir dos resultados encontrados na Tabela III, identifica-se que os valores de % Rem e q_{qe} utilizando a zeólita (ZSM-5) foram superiores aos valores encontrados para a zeólita modificada (CTMABr-ZSM-5). As condições experimentais foram as mesmas, isto é, valor de pH igual a 1 (condição ácida), temperatura de 25 °C, massa do adsorvente igual a 0,5 g, tempo de 2 horas e volume de 20 ml. Porém, as características dos adsorventes são diferentes, ou seja, a área superficial específica e a porosidade da zeólita ZSM-5 é superior à da zeólita modificada (CTMABr).

CONCLUSÕES

Os adsorventes ZSM-5 convencional e modificada com CTMABr foram eficientes para a remoção do corante reativo BF-3R.

Foi observado a influência da modificação com CTMABr. Os resultados de remoção do corante reativo BF-3R utilizando a zeólita ZSM-5 convencional foram superiores ($81,58 \pm 0,5629$ % e $1,63 \pm 0,0153$ mg/g) aos resultados encontrados para a zeólita ZSM-5 modificada com CTMABr ($25,76 \pm 1,3067$ % e $1,34 \pm 0,0665$ mg/g).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (Capes) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- [1] Y. Anjaneyulu, N. S. Chary, D. S. S. Raj, *Ver. Environ. Sci. Bio.* 4 (2005) 245-273.
- [2] A. K. Verma, R. R. Dash, P. Bhunia, *J. Environm. Manag.* 93 (2012) 154- 168.
- [3] T. Hussain, A. Wahab, *J. Clean. Prod.* 198 (2018) 806–819.
- [4] A. Asghar, A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud, *J. Clean. Prod.* 87 (2015) 826–838.
- [5] S. ul-Islam, B. S. Butola, *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*, Delhi, The Textile Institute Book Series, 2019
- [6] N. Morin-Crini, P. Winterton, S. Fourmentin, L.D. Wilson, É. Fenvvesi, G. Crini, *Prog. Polym. Sci.* 78 (2017) 1-23.
- [7] V. V. Ranade, V. M. Bhandari, *Ind. Wastew. Treat. Recycl. Reuse* 1 (2014).
- [8] N. Abidi, E. Errais, J. Duplay, A. Berez, A. Jrad, G. Schäfer, M. Ghazi, K. Semhi, M. TrabelsiAyadi, *J. Clean. Prod.* 86 (2015) 432–440.
- [9] N. Jemal, *University in Partial Fulfillment of the Degree of Master of Science in Environmental Engineering. (Doctoral dissertation). Addis Ababa University. (2015).*
- [10] *S. Chemistry, Pure Appl. Chem.* 51 (2001) 1213–1218.
- [11] Z. Wu, D. Zhao, *Chem. Commun.* 47 (2011) 3332 - 3338
- [12] S. Mintova, J.-P. Gilson, V. Valtchev, *Nanoscale*, 5 (2013) 6693-6703.
- [13] M.H. Anthonis, A.J. Bons, J.P. Verduijn, patent US 6,090,289, United States 2001.
- [14] W. Widayat, A.N., AIP Publishing 020061, 1904 (2017).
- [15] D.W. Breck John Wiley & Sons (1974), 1–771.
- [16] K. Na, G.A. Somorjai, *Catal. Lett.* 145 (2015) 193–213.
- [17] G. P. Giannetto, *Zeolitas – características, propiedades y aplicaciones industriales*, Caracas, Editorial Inovación Tecnológica, 1999.
- [18] E. L. Foletto, N. C. Kuhnen, H. J. José, *Cerâmica* 46 (2000) 210-213
- [19] S. K. Jesudoss¹, J. Judith Vijaya¹, K. Kaviyarasu, P. Iyyappa Rajan, S. Narayanan, L. John Kennedy. *J. Photochem. Photobiol B: Biol* 186 (2018) 178-188
- [20] L. Y. Lau, BR PI 8506248 (1987).