



II-443 - INVESTIGAÇÃO DA SELETIVIDADE DE CORANTES TÊXTEIS E POTENCIAL REGENERATIVO DE ADSORVENTE GEOPOLIMÉRICO

Gabriel André Tochetto

Engenheiro Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFSC). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Doutorando em Engenharia Ambiental pela UFSC.

Ana Paula Serafini Immich

Engenheira Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre e Doutora em Engenharia Química pela UFSC. Professora do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

Débora de Oliveira

Engenheira de Alimentos pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre em Engenharia Química pela UFSC. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Professora do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

Dachamir Hotza

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre em Engenharia Mecânica pela UFSC. Doutor em Engenharia de Materiais pela Technische Universität Hamburg-Harburg (TUHH). Professor do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

Maria Eliza Nagel-Hassemer

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestre e Doutora em Engenharia Ambiental pela UFSC. Professora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.

Endereço: Campus Universitário, Centro Tecnológico (CTC), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - Florianópolis - SC - CEP: 88040-900 - Brasil - Tel: (54) 99664-0195 - e-mail: gabriel.tochetto@posgrad.ufsc.br

RESUMO

Este estudo investigou a eficiência da adsorção de diferentes compostos azoicos (ácido, direto, reativo e disperso) para a remoção de corantes de efluentes industriais. Entre os compostos testados, o corante azo direto (DR28) destacou-se por sua remoção quase completa, atingindo cerca de 100% de eficiência em uma ampla faixa de pH (3-9). Devido à sua alta afinidade pelo corante direto, a regeneração térmica do adsorvente foi explorada. O tratamento térmico a 500 °C aumentou a remoção do corante em 35% e permitiu o reuso do adsorvente por três ciclos consecutivos de adsorção/regeneração. Esses resultados indicam que os adsorventes de geopolímeros têm um grande potencial para serem aplicados no tratamento de efluentes contendo corantes diretos, proporcionando uma solução eficaz e sustentável para a purificação de águas residuais industriais.

PALAVRAS-CHAVE: Geopolímero, Adsorção, Corante Têxtil, Reutilização, Afinidade.

INTRODUÇÃO

A adsorção tem se destacado como uma técnica eficaz e promissora para a remoção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes industriais, especialmente os têxteis (Li et al., 2022). A adsorção é um processo no qual moléculas de corantes são retidas na superfície de um adsorvente, por meio de forças físicas ou químicas. Essa abordagem apresenta diversas vantagens, incluindo sua simplicidade de operação, eficiência de remoção e ampla aplicabilidade em diferentes tipos de corantes (Tochetto et al., 2022).



Um dos aspectos cruciais da adsorção de corantes é a seletividade do adsorvente, que se refere à capacidade de preferencialmente adsorver o corante alvo em detrimento de outras substâncias presentes na matriz do efluente (Wan et al., 2021).

A seletividade é determinada pela interação específica entre as moléculas do corante e os sítios ativos da superfície do adsorvente. Esta propriedade é fundamental para garantir uma remoção eficiente e seletiva dos corantes, minimizando assim o consumo de adsorvente e maximizando a eficácia do processo de purificação (Yang et al., 2024).

Além disso, a regeneração e o reuso do adsorvente são aspectos essenciais para tornar a adsorção uma alternativa economicamente viável e sustentável (Tochetto et al., 2022). A capacidade de regenerar o adsorvente permite recuperar sua capacidade de adsorção após o ciclo de purificação, prolongando sua vida útil e reduzindo os custos associados à substituição do material adsorvente. Métodos de regeneração envolvendo tratamento térmico ou processos químicos, são empregados para restaurar a eficiência do adsorvente (Vasoughi et al., 2023).

Muitas estações de tratamento de água brasileiras encontram-se ou trabalhando acima de sua capacidade ou produzindo água com qualidade insatisfatória. Procurando suprir a demanda sempre crescente de água, mantendo sua qualidade, defronta-se com a escassez de recursos. A partir de tal constatação, faz-se necessário que se investiguem em laboratório novas tecnologias, que permitam estudar as inúmeras possibilidades de se obter água em quantidade mantendo a qualidade e custos baixos.

Neste contexto, o presente estudo visa explorar a adsorção do geopolímero utilizando diferentes corantes, destacando sua seletividade e abordando as estratégias de regeneração e reuso do material adsorvente. Foram discutidos os mecanismos envolvidos na adsorção de corantes, os fatores que influenciam a seletividade do adsorvente, bem como a eficiência da regeneração térmica do adsorvente visando sua aplicação sustentável em processos de tratamento de efluentes têxteis.

MATERIAIS E MÉTODOS

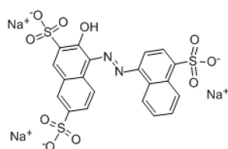
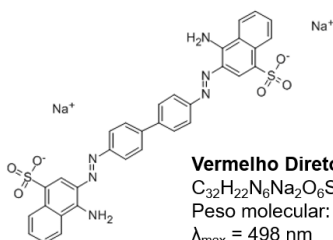
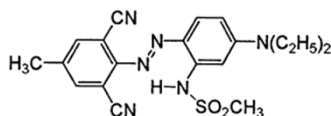
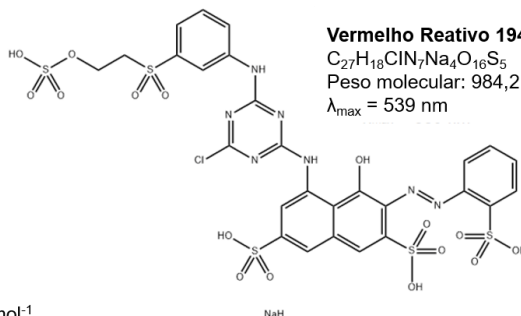
PRODUÇÃO DO GEOPOLÍMERO

Para a síntese do geopolímero, uma solução gel alcalina foi produzida a partir da mistura de 48 g de silicato de sódio (Na_2SiO_3), 24 g de hidróxido de sódio (NaOH , 8M) e 4 g de água destilada. O gel foi então constantemente agitado a 250 rpm para homogeneização, sendo posteriormente adicionado 80 g de metacaulim (Imerys®) e mantido por 10 min. A pasta foi colocada em moldes quadrados para cura em temperatura ambiente por 24 h. Após o material foi moído para redução do tamanho de partícula, constantemente lavado com água destilada até pH constante e seco em estufa (50 °C por 12 h).

Visando promover aumento da área específica, o geopolímero foi submetido a um ataque ácido seguido de calcinação conforme reportado por Tochetto et al. (2024). O geopolímero foi colocado em contato com ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 15%) na proporção 1:1 (massa geopolímero/volume H_2SO_4), sendo mantido por 12 h a 50 °C. Posteriormente levado ao forno mufla a 200 °C por 120 min. O material resultante foi lavado com água destilada até pH constante, seco em estufa a 50 °C por 12 h.

SELETIVIDADE DO ADSORVENTE

A seletividade do adsorvente sintetizado foi avaliada com relação a afinidade com diferentes azo corantes. Os corantes utilizados foram o vermelho ácido 27 (AC27), vermelho direto 28 (DR28), vermelho reativo (RR194) e vermelho disperso 343 (DiR343). A Figura 1 ilustra a estrutura molecular de cada corante, bem como, algumas características.

**Vermelho Ácido 27** $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$ Peso molecular: 604,5 g mol⁻¹ $\lambda_{max} = 520$ nm**Vermelho Direto 28** $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ Peso molecular: 696,7 g mol⁻¹ $\lambda_{max} = 498$ nm**Vermelho Disperso 343** $C_{21}H_{24}N_6O_2S$ Peso molecular: 424,5 g mol⁻¹ $\lambda_{max} = 584$ nm**Vermelho Reativo 194** $C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_5$ Peso molecular: 984,2 g mol⁻¹ $\lambda_{max} = 539$ nm**Figura 1: Estrutura química dos azo corantes utilizados para o estudo da seletividade.**

Para os ensaios, uma dosagem de 5 g L⁻¹ de adsorvente foi colocada em contato com soluções aquosas contendo 200 mg L⁻¹ sob agitação constante (200 rpm) por 120 min a 30 °C. As soluções foram preparadas em diferentes valores de pH (3, 5, 7, 9 e 11). A seletividade foi mensurada em termos de remoção de cor e capacidade de adsorção.

REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

A regeneração do geopolímero consistiu em recuperação por tratamento térmico. Para tanto uma dosagem de 5 g L⁻¹ do adsorvente foi colocada em contato com uma solução do corante DR28 (400 mg L⁻¹) sob constante agitação (200 rpm) e refrigeração (30 °C) por 120 min.

Após filtração e determinação da concentração residual de cor, o geopolímero foi seco em estufa (50 °C por 5 h). Posteriormente, foi colocado em cadinhos e levado para o forno mufla para calcinação a 500 °C por 120 min.

Este processo foi repetido 4 vezes em ciclos de adsorção e reuso.

RESULTADOS DA SELETIVIDADE DO GEOPOLÍMERO

Avaliamos a seletividade do adsorvente em relação a diferentes corantes azoicos e variadas condições de pH, uma vez que cada solução de corante possui requisitos específicos de aplicação nos processos de tingimento, como pH e temperatura.

A análise apresentada na Figura 2 revela que o DR28 demonstrou a maior afinidade com o geopolímero, seguido pelo AC27, RR194 e DiR343. Tanto a capacidade de adsorção quanto a de remoção dos azo compostos são beneficiadas em pH ácido, contudo, para o DR28, observam-se valores próximos a 40 mg g⁻¹ e 100% de remoção em uma faixa de pH entre 3 e 9.

Assim, verifica-se que o geopolímero apresenta maior afinidade pelo corante direto, sendo este utilizado nos ensaios posteriores de regeneração do adsorvente.

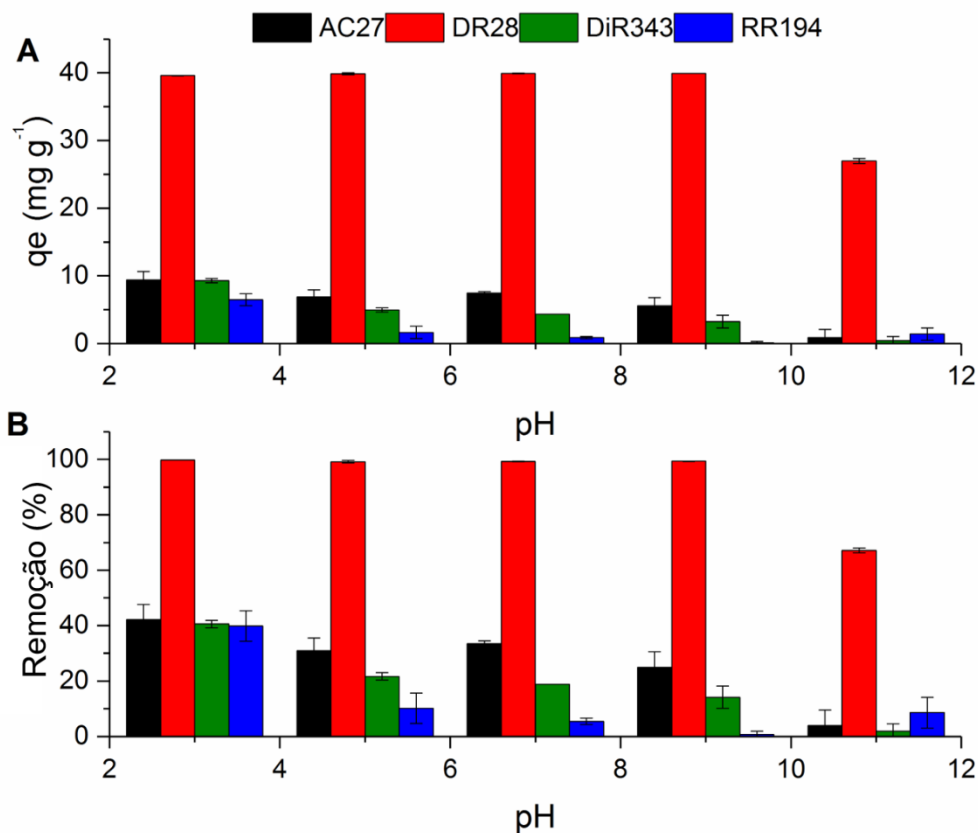


Figura 2: Seletividade do geopolímero para a adsorção de azo corantes em ampla faixa de pH.

RESULTADOS DA REGENERAÇÃO DO GEOPOLÍMERO

Na Figura 3 estão apresentados os resultados referentes aos ciclos de adsorção e reuso do adsorvente após processo de calcinação.

Observa-se um aumento da capacidade de adsorção de 28 mg g⁻¹ para 43 mg g⁻¹ após uma regeneração, representando um aumento de 35 %. Este patamar de q_e se mantém por mais duas regenerações, decaindo pela metade após a quarta regeneração.

Quanto a remoção do corante DR28 houve um salto de 65 % para 99 % após a primeira regeneração, sendo possível com o processo de calcinação remover com alta eficiência o corante da fase líquida. Dessa forma, o geopolímero pode ser empregado e reutilizado com eficiência por três ciclos.

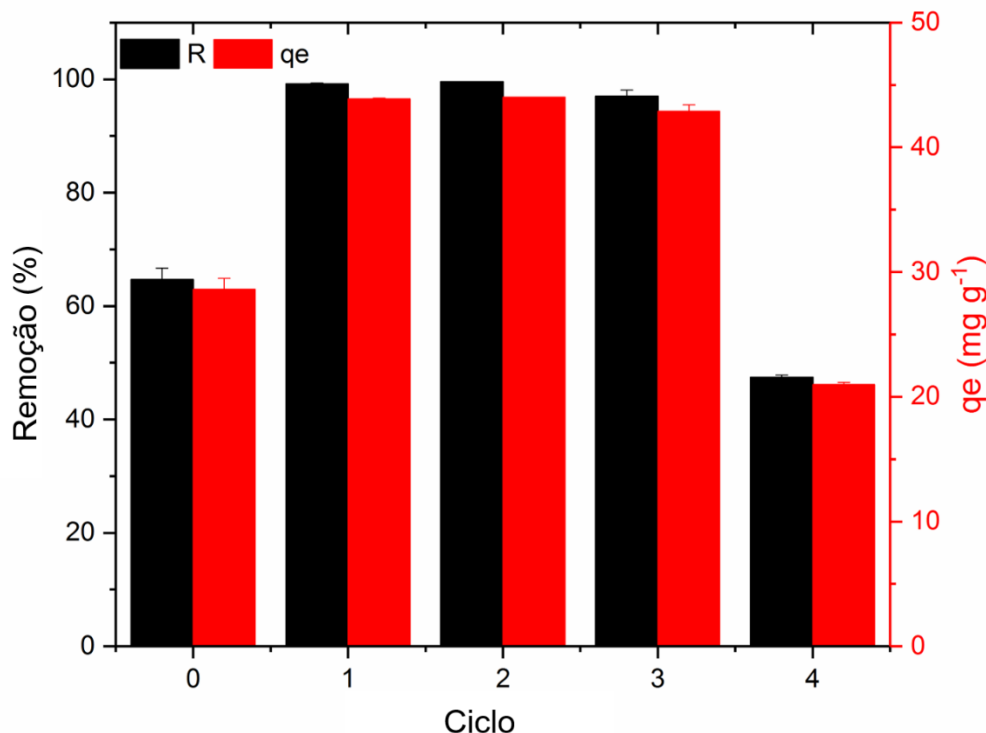


Figura 3: Efeito da regeneração do geopolímero em termos de capacidade de adsorção e remoção do corante DR28.

DISCUSSÃO DA SELETIVIDADE DO GEOPOLÍMERO

Um comportamento esperado é que corantes com a mesma carga elétrica apresentassem desempenho semelhante no processo de adsorção, uma vez que a atração ou repulsão de cargas desempenha um papel crucial nos processos de tingimento, os quais também envolvem a adsorção. No entanto, essa suposição não foi validada. Portanto, não se pode generalizar que corantes com a mesma carga elétrica exibirão o mesmo desempenho de adsorção com o geopolímero investigado.

Esse resultado confirma a influência significativa da quimissorção no processo. Assim, pode-se fazer uma analogia ao processo de tingimento têxtil, onde o corante direto se fixa devido a pontes de hidrogênio (Wang et al., 2023), neste caso da adsorção, este tipo de ligação pode ser o principal mecanismo envolvido na maior atração do geopolímero pelo DR28.

Para explicar a adsorção com os demais corantes, a atração eletrostática, embora não seja o mecanismo controlador, atua principalmente com interações entre o geopolímero e o grupo SO_3^- (Rossatto et al., 2020).

RESULTADOS DA REGENERAÇÃO DO GEOPOLÍMERO

A calcinação de um material carbonáceo ou mesmo geopolimérico promove aumento da área específica superficial, sendo um processo difundido na produção do carvão ativado.

Conforme observado na Figura 3, a alta temperatura empregada na regeneração potencializou um incremento na remoção do corante e na capacidade de adsorção de 35 %.



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL



Para Novais et al. (2018) a regeneração de adsorventes em temperaturas acima de 200 °C propicia a remoção física da água adsorvida no geopolímero, permitindo assim a abertura de poros. Dessa forma, o adsorvente pode ser reutilizado por vários ciclos com viabilidade econômica (Khan et al., 2015).

No entanto, após três ciclos de adsorção e reuso, a regeneração a 500 °C pode ter causado o rompimento dos sítios ativos, diminuindo a capacidade de adsorção (Netto et al., 2020).

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Diferentes compostos azoicos (ácido, direto, reativo e disperso) foram testados para o estudo da seletividade do adsorvente, no entanto, o corante azo direto (DR28) apresentou uma remoção significativa do efluente colorido, quase 100% em uma ampla faixa de pH (3-9).

Considerando esta afinidade pelo corante direto, o reuso do adsorvente foi explorada a partir da regeneração térmica. Utilizando 500 °C foi possível incrementar em 35 % a remoção do corante e reutilizar por 3 ciclos de adsorção/regeneração consecutivos.

Estes resultados demonstram elevado potencial para aplicação no tratamento de efluentes contendo corantes diretos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KHAN, M.I.; MIN, T.K.; AZIZLI, K.; SUFAIN, S.; ULLAH, H.; MAN, Z. Effective removal of methylene blue from water using phosphoric acid based geopolymers: synthesis, characterizations and adsorption studies. *RSC ADVANCES*, v. 5, p. 61410-61420, 2015.
2. LI, C.J.; ZHANG, Y.J.; CHEN, H.; HE, P.Y.; MENG, Q. Development of porous and reusable geopolymer adsorbents for dye wastewater treatment. *JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION*, v. 348, p. 131278, 2022.
3. NETTO, M.S.; ROSSATTO, D.L.; JAHN, S.L.; MALLMANN, E.S.; DOTTO, G.L.; FOLETTTO, E.L. Preparation of a novel magnetic geopolymer/zero-valent iron composite with remarkable adsorption performance towards aqueous Acid Red 97. *CHEMICAL ENGINEERING COMMUNICATIONS*, v. 207, p. 1048-1061, 2020.
4. NOVAIS, R.M.; ASCENSÃO, G.; TOBALDI, D.M.; SEABRA, M.P.; LABRINCHA, J.A. Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters. *JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION*, v.171, p. 783-794, 2018
5. ROSSATTO, D.L.; NETTO, M.S.; JAHN, S.L.; MALLMANN, E.S.; DOTTO, G.L.; FOLETTTO, E.L. Highly efficient adsorption performance of a novel magnetic geopolymer/Fe₃O₄ composite towards removal of aqueous acid green 16 dye. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING*, v. 8, p. 103804, 2020.
6. TOCHETTO, G.A.; SIMÃO, L.; KORF, E.P.; OLIVEIRA, D.; HOTZA, D.; IMMICH, A.P.S. How acid attack and high temperature affect the microstructure of adsorbent geopolymers. *OPEN CERAMICS*, v. 17, p. 100532, 2024.
7. TOCHETTO, G.A.; SIMÃO, L.; OLIVEIRA, D.; HOTZA, D.; IMMICH, A.P.S. Porous geopolymers as dye adsorbents: Review and perspectives. *JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION*, v. 374, p. 133982, 2022.
8. VASOUGHI, M.; MAGHSOUDI, H.; DENAYER, J.F.M. The effect of regeneration temperature on the adsorptive properties of Na-ETS-4 zeotype in successive adsorption/desorption cycles. *CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN*, 199, p. 450-459, 2023.
9. YANG, Z.; LIU, Y.; LIU, P.; YANG, L.; ZHANG, A.; LIU, Z.; LI, X.; LI, Z. Study on material structure design, selective adsorption mechanism, and application for adsorption recovery of oil substances in coal chemical wastewater. *CHEMOSPHERE*, v. 349, p. 140943, 2024.
10. WAN, C.; XIE, Q.; LIU, J.; LIANG, D.; HUANG, X.; ZHOU, H.; TANG, Y.; LIU, D. Pilot-scale combined adsorption columns using activated carbon and zeolite for hazardous trace elements removal from wastewater of entrained-flow coal gasification. *PROCESS SAFETY ENVIRONMENTAL PROTECTION*, v. 147, p. 439-449, 2021.
11. WANG, R.; LIU, Y.; LU, Y.; LIANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; SHI, R.; YIN, W. Fabrication of a corn stalk derived cellulose-based bio-adsorbent to remove Congo red from wastewater: Investigation on its ultra-high



adsorption performance and mechanism. INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL
MACROMOLECULES, v. 241, p. 124545, 2023.