



II-917 – ZEÓLITAS OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS APLICADAS AO TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS

Magali Teresinha Ritter⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental e Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Doutoranda em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Aurora López-Delgado⁽²⁾

Doutora em Química pela Universidade Complutense de Madrid (UCM) - Espanha. Pesquisadora científica do Departamento de Materiais do Instituto de Ciências da Construção Eduardo Torroja (IETcc-CSIC).

Isabel Padilla⁽³⁾

Doutora em Química pela Universidade Complutense de Madrid (UCM) - Espanha. Pesquisadora científica do Departamento de Materiais do Instituto de Ciências da Construção Eduardo Torroja (IETcc-CSIC).

Maria Eliza Nagel-Hassemer⁽⁴⁾

Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Professora adjunta no departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Maria Ángeles Lobo Recio⁽⁵⁾

Doutora em Química pela Universidade Complutense de Madrid (UCM) - Espanha. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Endereço⁽¹⁾: Campus Universitário UFSC/CTC. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Laboratório de Reuso de Água. Bairro Trindade - Florianópolis - SC - CEP: 88040-900 - Brasil - Tel: (48) 3721-7750 - e-mail: magaliritter@yahoo.com.br

RESUMO

A contaminação dos recursos naturais por águas residuais contendo corantes têxteis é um grave problema ambiental. O tratamento adequado desses efluentes nocivos é um grande desafio devido à complexidade estrutural e à baixa biodegradabilidade desses compostos. O presente estudo reporta o uso de uma zeólita do tipo LTA, sintetizada a partir de resíduos perigosos de alumínio, na adsorção do corante têxtil Safranina-T (ST) de soluções aquosas. Um estudo comparativo utilizando uma zeólita LTA comercial também foi realizado. As condições experimentais ótimas, determinadas a partir de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), permitiram obter uma eficiência de remoção do corante de aproximadamente 78% utilizando a zeólita comercial. Quando aplicada a zeólita produzida a partir de escórias de alumínio, a máxima eficiência de remoção (>97%) foi alcançada, demonstrando a excelente capacidade adsorvente desse material. A análise estatística evidenciou que todas as variáveis escolhidas (dose de zeólita, concentração de corante e tempo de contato) apresentaram influência significativa na remoção da Safranina-T quando utilizada a zeólita LTA de resíduos. Já para a zeólita LTA comercial, somente as variáveis dose de adsorvente e concentração de corante exerceram esse impacto. Assim, a aplicação de zeólitas sintetizadas a partir de resíduos para tratar efluentes contaminados com corantes representa uma alternativa promissora aos métodos comumente utilizados, contribuindo significativamente na preservação dos recursos ambientais, na economia circular e na sustentabilidade.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de efluentes, Corantes têxteis, Adsorção, Zeólitas à base de resíduos, Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

INTRODUÇÃO

Os corantes estão entre os poluentes mais comuns em águas residuais, como resultado de seu uso generalizado por diversos setores industriais. As indústrias têxteis consomem 80% da produção global de corantes, e estima-se que 280.000 toneladas de corantes sejam liberadas juntamente com os efluentes anualmente (Lin et al., 2023; Dutta et al., 2024).



Os métodos convencionais de tratamento de efluentes contendo corantes apresentam várias limitações relacionadas à eficiência, custo elevado, geração de poluentes secundários e gerenciamento dos resíduos gerados (Srivastava et al., 2022).

A adsorção é considerada uma das tecnologias mais promissoras para remediar águas residuais contaminadas com corantes e vem ganhando mais atenção nos últimos anos, especialmente com o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo, devido à sua facilidade de uso e eficiência (Lobo-Recio et al., 2021).

Entre esses materiais adsorventes alternativos destacam-se as zeólitas. As zeólitas são aluminossilicatos que, devido à sua estrutura porosa regular e às suas propriedades, têm sido intensamente utilizadas em muitas aplicações industriais, incluindo processos de catálise, descontaminação de gases e remediação de água e efluentes (Padilla et al., 2022).

Nos últimos anos, o uso de resíduos como precursores para a preparação de zeólitas tem aumentado, impulsionado pela necessidade de minimizar o descarte de resíduos em aterros sanitários e reduzir os impactos ambientais associados (Sánchez-Hernández et al., 2016).

De acordo com López-Delgado et al. (2020), a utilização de resíduos perigosos da indústria de alumínio pode ser vista como uma opção incomum para a síntese de zeólitas, oferecendo uma alternativa ao uso de reagentes químicos comerciais e, ao mesmo tempo, possibilitando a co-reciclagem desses resíduos.

Além dos grandes volumes, a adequada disposição desses resíduos representa uma preocupação devido ao seu grande potencial de contaminação ao meio ambiente (Tsakiridis, 2012). As escórias de alumínio são consideradas um resíduo tóxico e perigoso segundo o Catálogo Europeu de Resíduos Perigosos (EWC), sendo altamente nocivas, inflamáveis, irritantes e lixiviáveis. No entanto, sua composição rica em alumínio torna as escórias de alumínio uma excelente candidata para a produção de zeólitas adsorventes, o que possibilita a sua aplicação na descontaminação de efluentes contaminados por corantes têxteis.

Este trabalho apresenta um estudo sobre a aplicação de uma zeólita do tipo Linde Type A (LTA) obtida a partir de um resíduo perigoso de alumínio como adsorvente para remover o corante Safranina-T de soluções aquosas. O principal objetivo foi determinar as condições ótimas experimentais para o tratamento do corante têxtil através do uso da ferramenta estatística Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Além disso, foi realizado um estudo comparativo em termos da eficiência do tratamento proposto empregando uma zeólita LTA comercial produzida a partir de reativos químicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para cumprir os objetivos propostos, após selecionar a temperatura e o pH ideais para estudar a adsorção de Safranina-T sob as duas zeólitas, foi empregado um planejamento fatorial com base no Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) buscando modelar, avaliar e otimizar a eficiência do tratamento, bem como para identificar os parâmetros ótimos no processo de remediação. Além disso, foram realizados estudos cinéticos e isotérmicos de adsorção para investigar a cinética de sorção das zeólitas e suas capacidades e mecanismos de adsorção, respectivamente.

Adsorvente utilizado

Nesta pesquisa, foram empregadas duas diferentes zeólitas do tipo LTA, a primeira obtida por meio de um processo hidrotermal moderado, usando resíduos perigosos de alumínio como matéria-prima e a outra, do tipo comercial. O resíduo de alumínio utilizado foi originário da indústria de alumínio terciário e consiste na fração mais fina capturada em filtros de manga durante o processamento do alumínio (López-Delgado et al. 2020).

Adsorvato

As soluções aquosas de Safranina-T (ST) (Neon Comercial, CAS nº 477-73-6) foram preparadas nas concentrações determinadas através da diluição da solução estoque (1 g/L) em água destilada. A estabilidade ao pH do adsorvato foi determinada através de ensaios preliminares (pH 4 a 11).

Ensaio de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando 50 mL de solução de corante mantidos sob constante agitação (150 rpm) a temperatura ambiente. O pH da solução de corante foi mantido como obtido (~7.5). Diferentes doses de zeólita (1.6 – 18.4 g/L), concentrações de corante (3 – 62 mg/L) e tempos de contato (3 – 37 minutos) foram testados. Os ensaios foram realizados em duplicata e os resultados, expressos como a média dos valores. Após o tratamento, as suspensões foram centrifugadas a uma velocidade de 5300 rpm por 5 minutos (Centrífuga OrtoAlresa Digicen 21), e a concentração final de corante determinada por colorimetria em espectrofotômetro (HACH DR/3900 VIS) com um comprimento de onda selecionado de 520 nm.

O planejamento fatorial foi desenvolvido através de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com três fatores e dois níveis usando o software STATISTICA® 13.3. A dose de zeólita, a concentração de corante e o tempo de contato foram consideradas variáveis independentes que influenciam na adsorção do corante têxtil (Tabela 1), e a eficiência de remoção da ST foi escolhida como resposta (variável dependente).

Tabela 1: Níveis das variáveis utilizadas no DCCR.

Variável	(-1.681)	(-1)	(0)	(+1)	(+1.681)
Dose de zeólita (g/L)	1.6	5	10	15	18.4
Concentração corante (mg/L)	3	15	32.5	50	62
Tempo (min)	3	10	20	30	37

RESULTADOS

Na Tabela 2 é apresentada a matriz de dados DCCR, que inclui os níveis dos fatores, os valores correspondentes e as respostas obtidas.

Tabela 2: Matriz de dados e respostas do planejamento fatorial DCCR.

Ensaio n°	Fatores						Resposta	
	Dose zeólita (g/L)		Concentração corante (mg/L)		Tempo contato (min)		Zeólita LTA Resíduos	Zeólita LTA Comercial
	Nível	Dose (g/L)	Nível	C ₀ (mg/L)	Nível	t (min)	Eficiência remoção (%)	Eficiência remoção (%)
1	-1	5	-1	15	-1	10	79.93	62.73
2	-1	5	-1	15	+1	30	84.00	64.80
3	-1	5	+1	50	-1	10	26.94	21.04
4	-1	5	+1	50	+1	30	30.28	21.84
5	+1	15	-1	15	-1	10	95.87	77.87
6	+1	15	-1	15	+1	30	97.40	74.80
7	+1	15	+1	50	-1	10	75.22	57.90
8	+1	15	+1	50	+1	30	85.00	59.52
9	-1.681	1.6	0	32.5	0	20	17.82	15.91
10	+1.681	18.4	0	32.5	0	20	96.37	82.03
11	0	10	-1.681	3	0	20	93.81	42.35
12	0	10	+1.681	62	0	20	64.14	39.04
13	0	10	0	32.5	-1.681	3	78.80	54.55
14	0	10	0	32.5	+1.681	37	88.09	56.37
15	0	10	0	32.5	0	20	88.22	57.14
16	0	10	0	32.5	0	20	87.38	51.20
17	0	10	0	32.5	0	20	91.14	60.80
18	0	10	0	32.5	0	20	88.52	53.20

Os efeitos estimados, baseados no valor de p são apresentados nas Tabelas 3 e 4 para as zeólitas LTA obtidas de resíduos e comercial, respectivamente.



Tabela 3: Efeitos estimados para variáveis de remoção de Safranina-T com a zeólita LTA obtida a partir de resíduos.

	Coefficiente	Efeito	Erro	t(3)	p
<i>Dose zeólita (g/L) (L)</i>	<i>Q1</i>	<i>38.7406</i>	<i>0.878944</i>	<i>44.0763</i>	<i>0.000026</i>
<i>Dose zeólita (g/L) (Q)</i>	<i>Q12</i>	<i>-22.6622</i>	<i>0.915496</i>	<i>-24.7539</i>	<i>0.000145</i>
<i>Concentração corante (mg/L) (L)</i>	<i>Q2</i>	<i>-27.7383</i>	<i>0.877708</i>	<i>-31.6031</i>	<i>0.000070</i>
<i>Concentração corante (mg/L) (Q)</i>	<i>Q22</i>	<i>-7.1080</i>	<i>0.910352</i>	<i>-7.8080</i>	<i>0.004373</i>
<i>Tempo contato (min) (L)</i>	<i>Q3</i>	<i>5.0091</i>	<i>0.874622</i>	<i>5.7272</i>	<i>0.010566</i>
<i>Tempo contato (min) (Q)</i>	<i>Q32</i>	<i>-3.8928</i>	<i>0.897622</i>	<i>-4.3368</i>	<i>0.022620</i>
<i>1L by 2L</i>	<i>Q1vsQ2</i>	<i>18.4150</i>	<i>1.147889</i>	<i>16.0425</i>	<i>0.000527</i>
1L by 3L	Q1vsQ3	0.9750	1.147889	0.8494	0.458074
2L by 3L	Q2vsQ3	1.8800	1.147889	1.6378	0.199991

Tabela 4: Efeitos estimados para variáveis de remoção de Safranina-T com a zeólita LTA comercial.

	Coefficiente	Efeito	Erro	t(3)	p
<i>Dose zeólita (g/L) (L)</i>	<i>Q1</i>	<i>30.8926</i>	<i>2.308375</i>	<i>13.38283</i>	<i>0.000902</i>
Dose zeólita (g/L) (Q)	Q12	-1.6008	2.404371	-0.66579	0.553163
<i>Concentração corante (mg/L) (L)</i>	<i>Q2</i>	<i>-18.3406</i>	<i>2.305128</i>	<i>-7.95644</i>	<i>0.004141</i>
Concentração corante (mg/L) (Q)	Q22	-7.4334	2.390860	-3.10910	0.052919
Tempo contato (min) (L)	Q3	0.6552	2.297023	0.28522	0.794035
Tempo contato (min) (Q)	Q32	2.8623	2.357429	1.21417	0.311543
<i>1L by 2L</i>	<i>Q1vsQ2</i>	<i>12.3500</i>	<i>3.014706</i>	<i>4.09659</i>	<i>0.026308</i>
1L by 3L	Q1vsQ3	-1.0800	3.014706	-0.35824	0.743886
2L by 3L	Q2vsQ3	0.8550	3.014706	0.28361	0.795156

As **Figuras 1-3** e **4-6** mostram as curvas de contorno e os gráficos superfície de resposta obtidos utilizando-se a zeólita LTA sintetizada a partir de resíduos, e nas **Figuras 8-10** e **11-13** com a zeólita LTA comercial. A distribuição residual é apresentada nas **Figuras 7** e **14** para a zeólita LTA de resíduos e comercial, respectivamente.

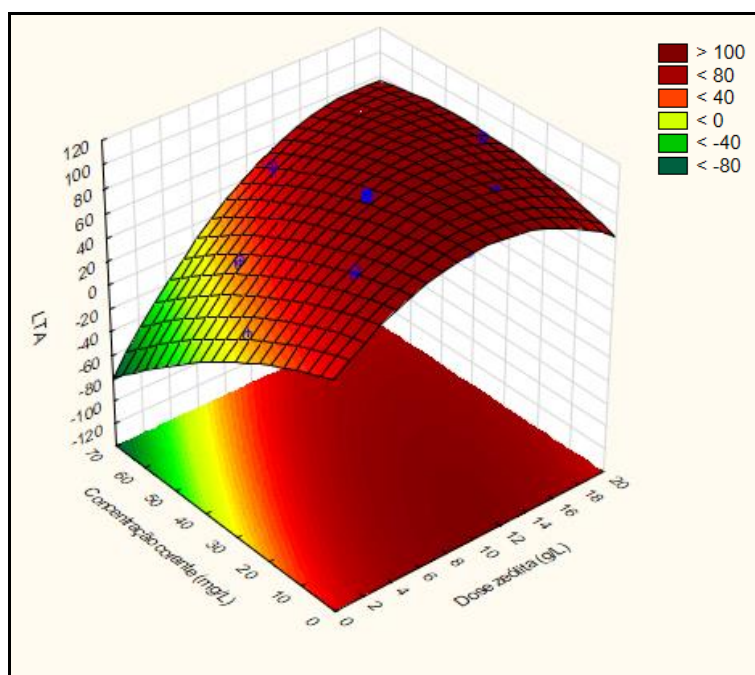


Figura 1: Curva de contorno (concentração corante x dose zeólita) para a zeólita LTA obtida a partir de resíduos.

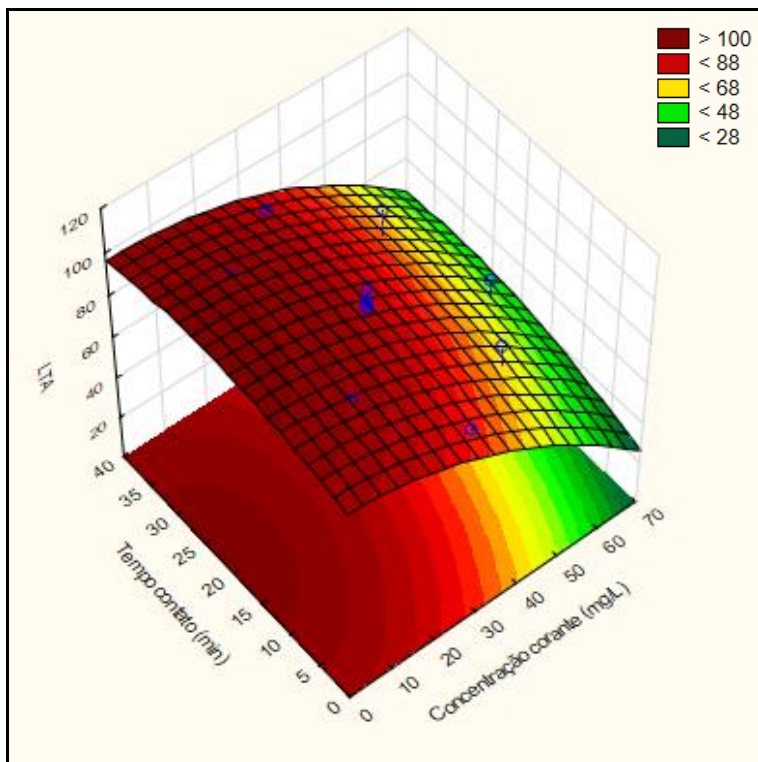


Figura 2: Curva de contorno (concentração corante x tempo contato) para a zeólita LTA obtida a partir de resíduos.

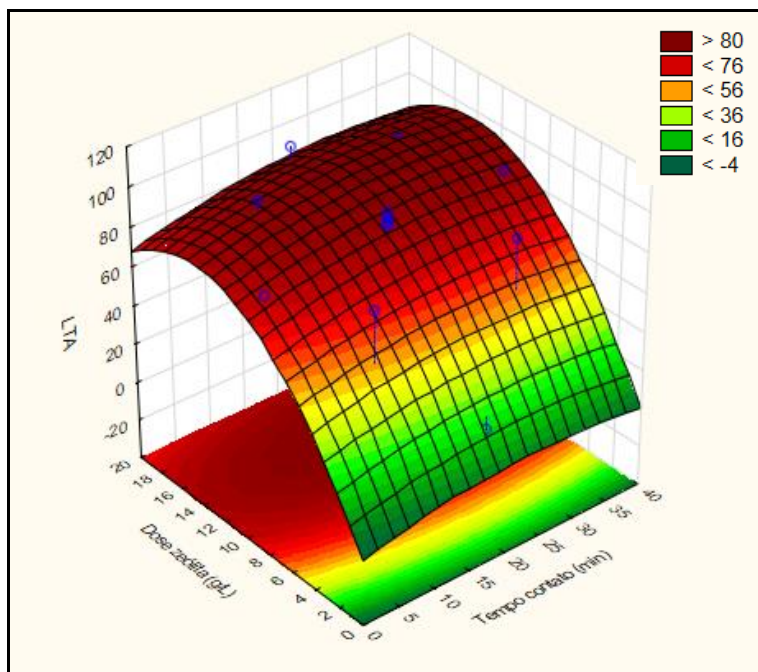


Figura 3: Curva de contorno (dose zeólita x tempo contato) para a zeólita LTA obtida a partir de resíduos.

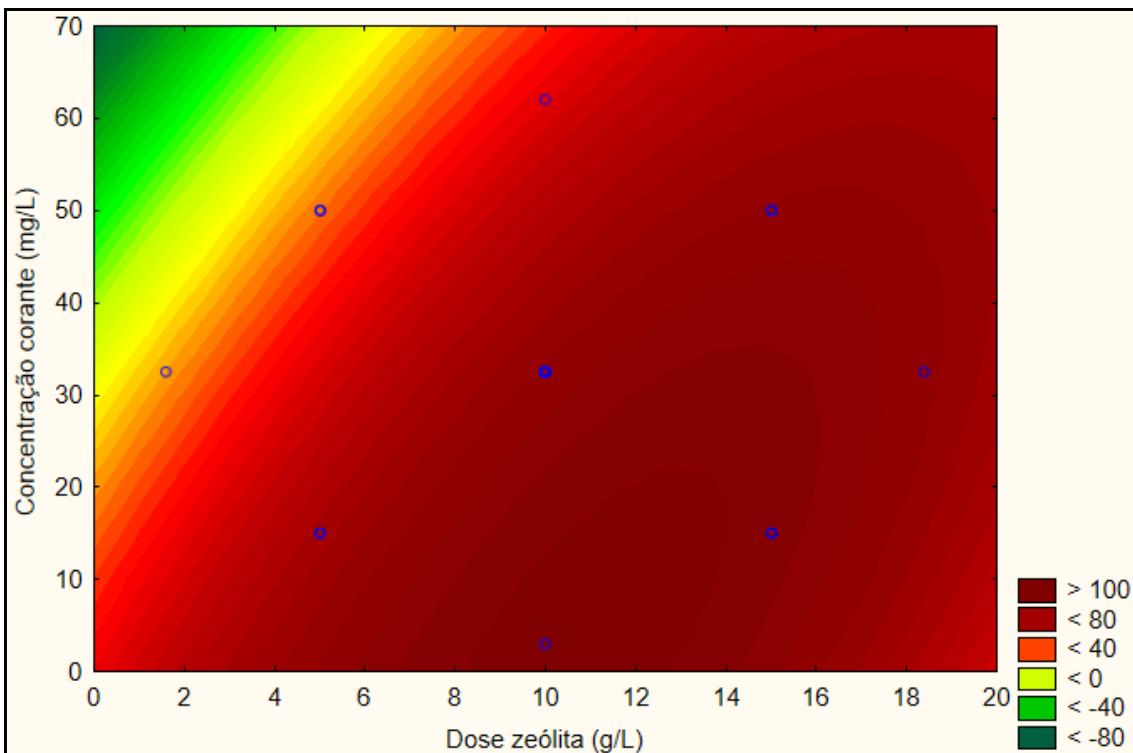


Figura 4: Superfície de resposta (concentração corante x dose zeólita) para a zeólita LTA obtida a partir de resíduos.

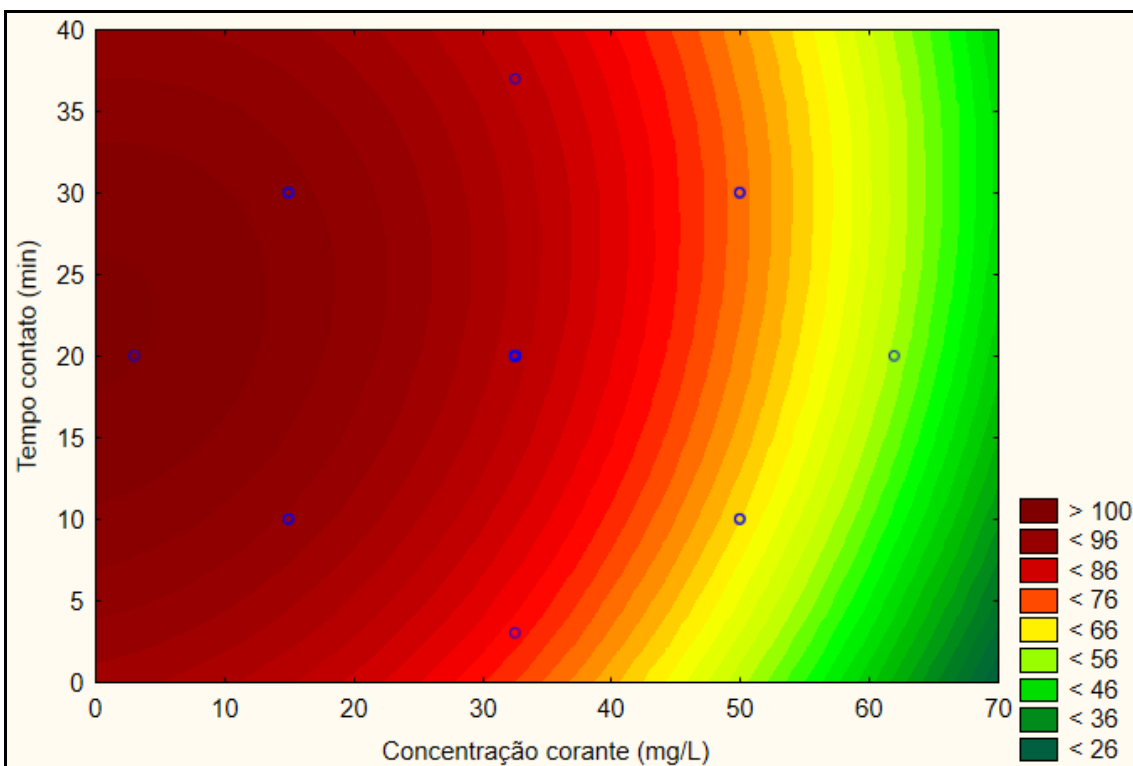


Figura 5: Superfície de resposta (concentração corante x tempo contato) para a zeólita LTA obtida a partir de resíduos.

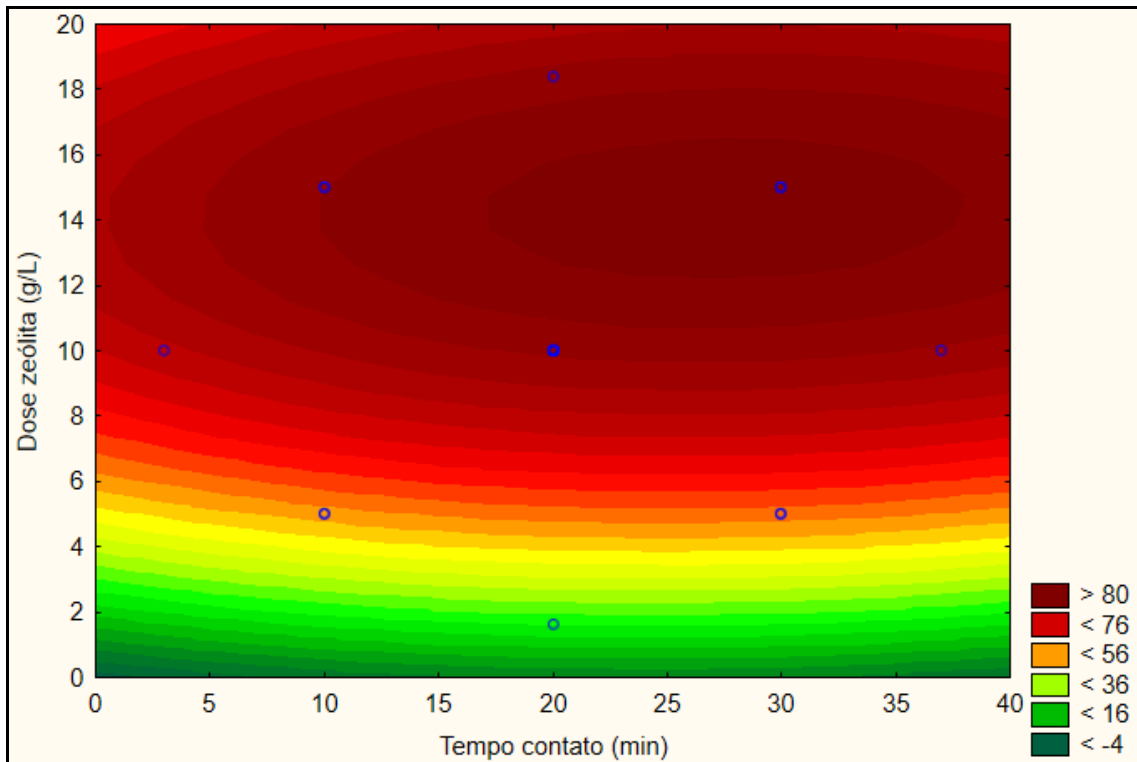


Figura 6: Superfície de resposta (dose zeólita x tempo contato) para a zeólita LTA obtida a partir de resíduos.

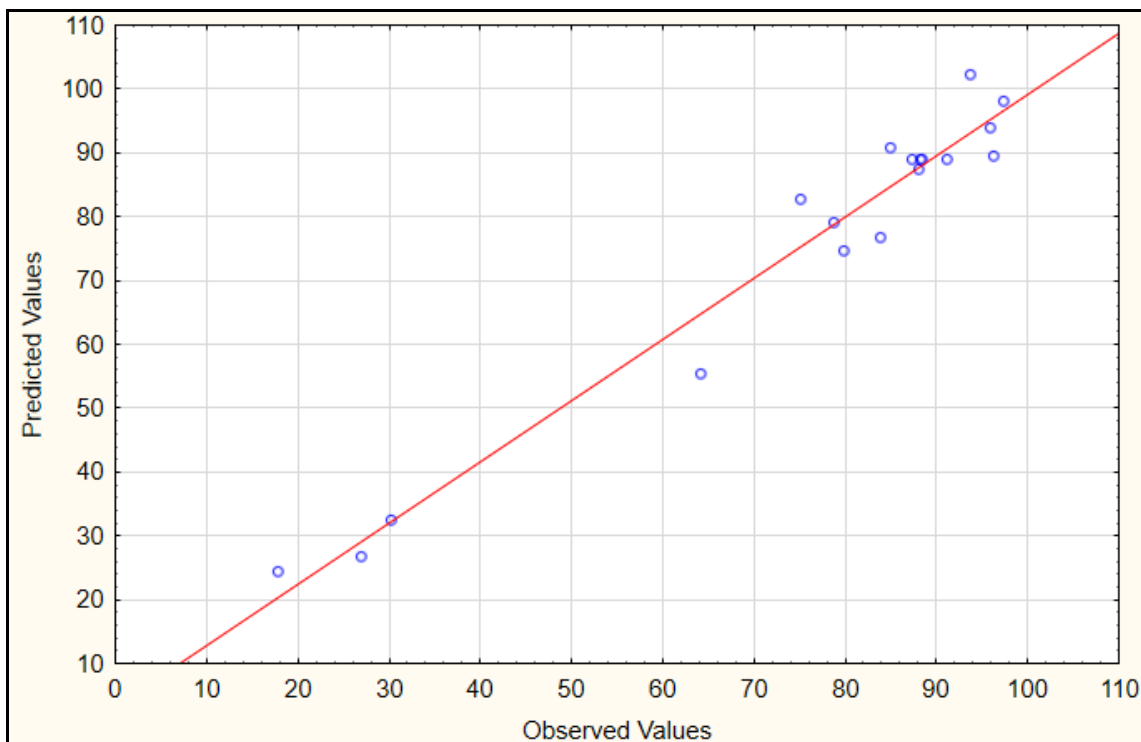


Figura 7: Distribuição residual para remoção do corante Safranina-T utilizando a zeólita LTA obtida a partir de resíduos.



A **Equação 1** representa o modelo que descreve a eficiência de remoção (E%) do corante Safranina-T pela zeólita LTA baseada em resíduos. É proposta uma regressão quadrática da variável funcional para a resposta da eficiência de remoção, em que "D" representa a dose de zeólita, "C" denota a concentração de corante e "t" o tempo de contato.

$$E (\%) = 39.67 + 9.52D - 0.45D^2 - 1.09C - 0.01C^2 + 1.03t - 0.02t^2 + 0.10DC \tag{1}$$

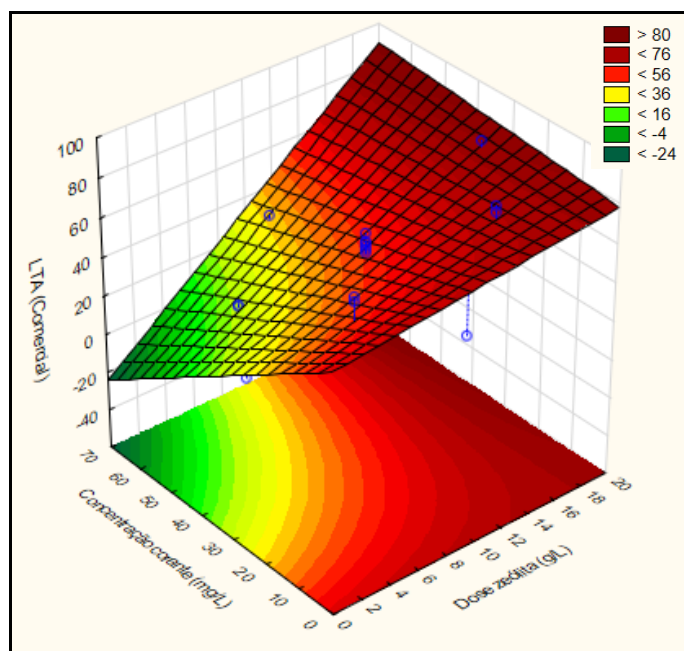


Figura 8: Curva de contorno (concentração corante x dose zeólita) para a zeólita LTA comercial.

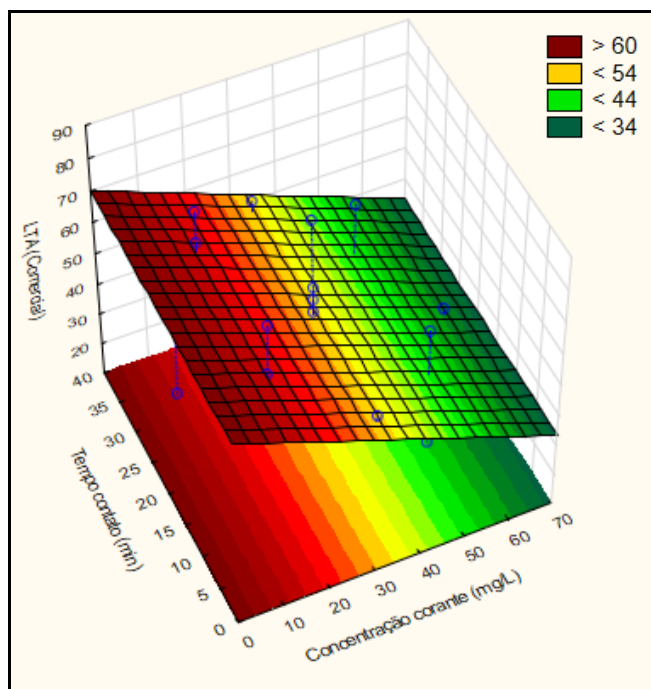


Figura 9: Curva de contorno (concentração corante x tempo contato) para a zeólita LTA comercial.

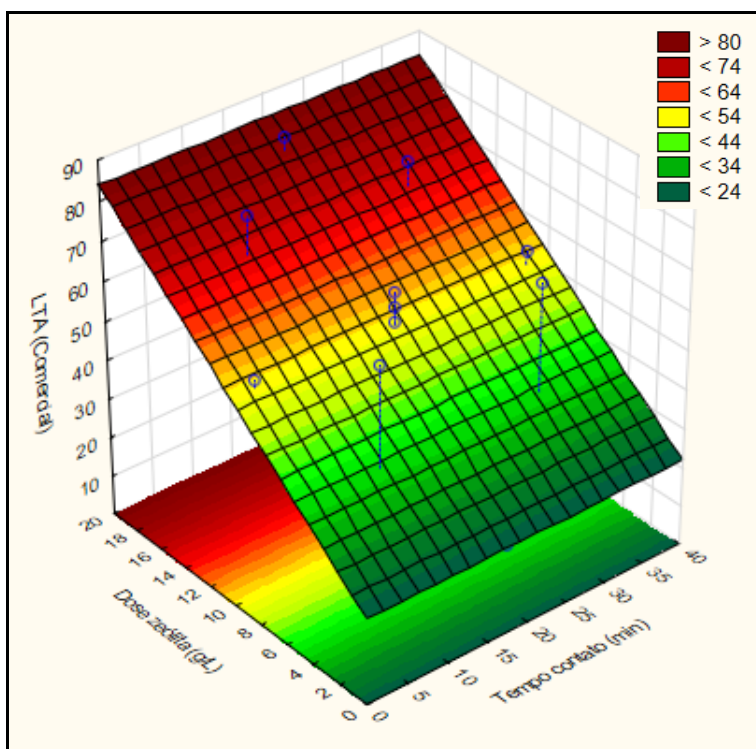


Figura 10: Curva de contorno (dose zeólita x tempo contato) para a zeólita LTA comercial.

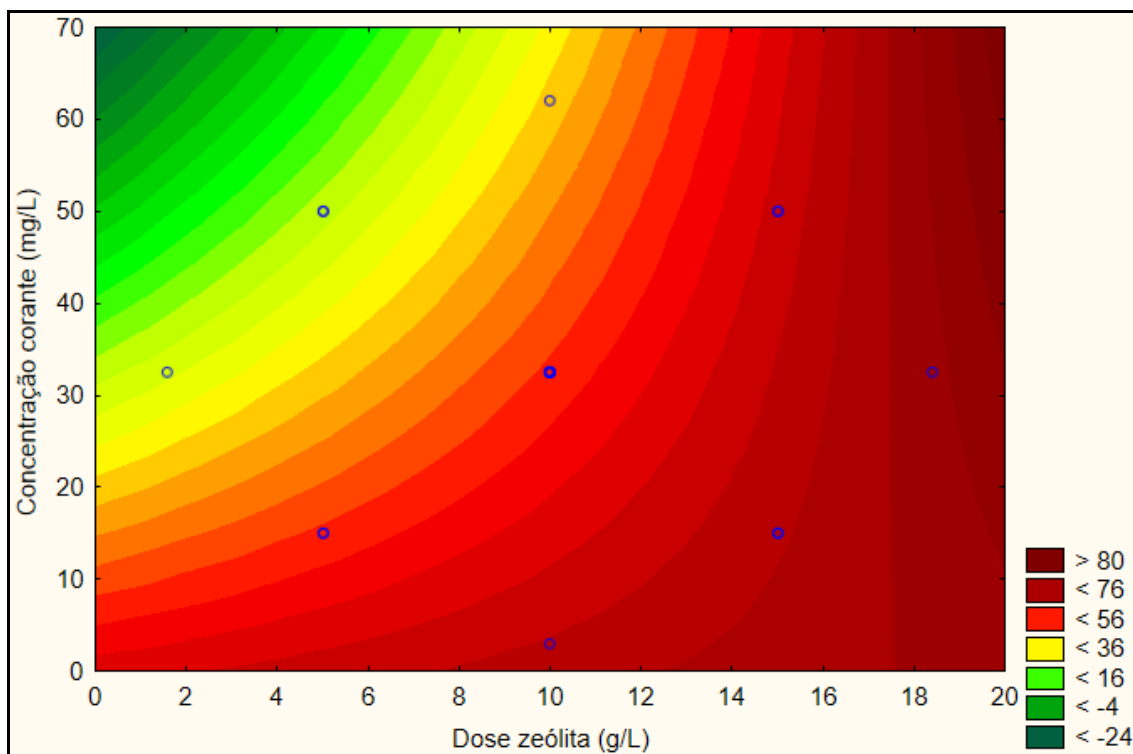


Figura 11: Superfície de resposta (concentração corante x dose zeólita) para a zeólita LTA comercial.

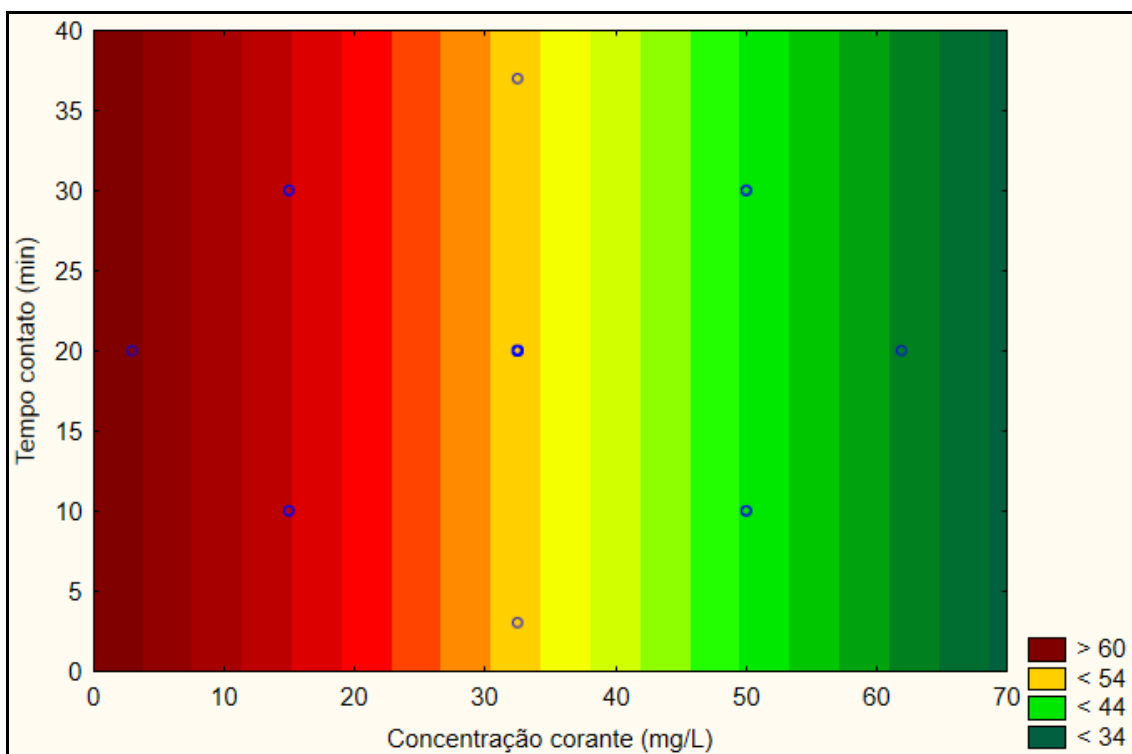


Figura 12: Superfície de resposta (concentração corante x tempo contato) para a zeólita LTA comercial.

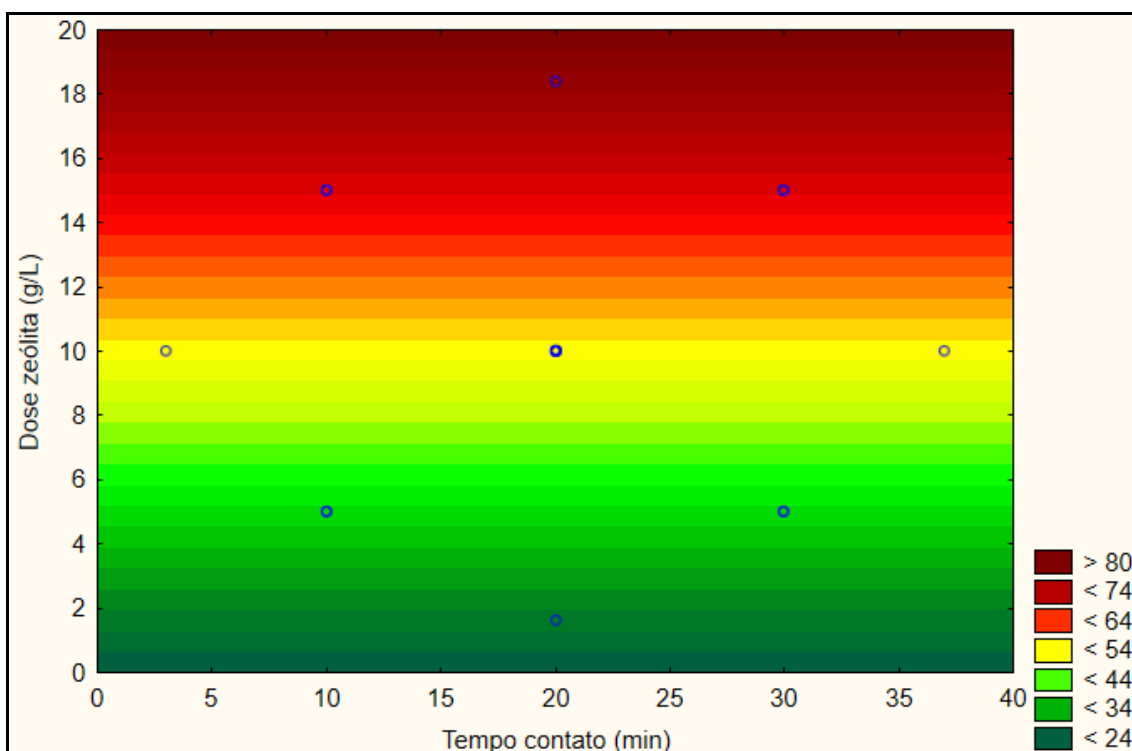


Figura 13: Superfície de resposta (dose zeólita x tempo contato) para a zeólita LTA comercial.

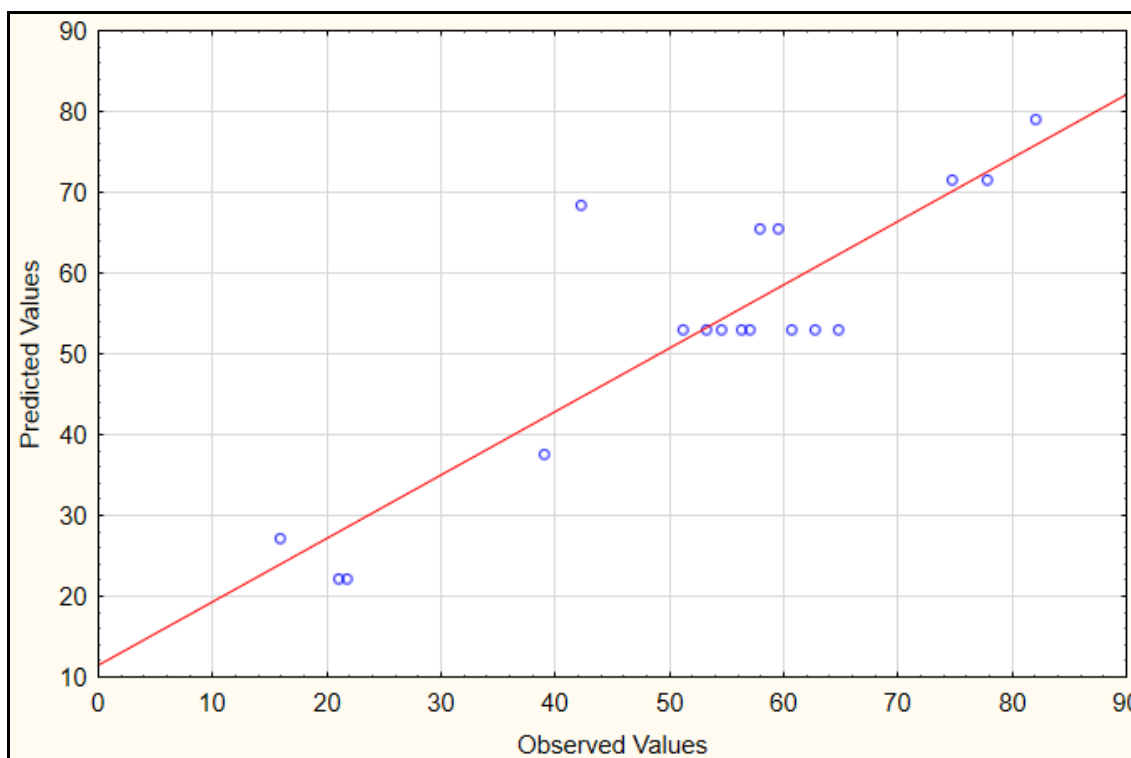


Figura 14: Distribuição residual para remoção do corante Safranina-T utilizando a zeólita LTA comercial.

O modelo que representa a eficiência de remoção (E%) da ST pela zeólita LTA do tipo comercial é apresentada na **Equação 2**, sendo "D" a dose de zeólita e "C" a concentração de corante.

$$E (\%) = 97.27 + 0.45D - 1.84C + 0.10DC \quad (2)$$

ANÁLISE DOS RESULTADOS

A aplicação da zeólita LTA produzida a partir dos resíduos de alumínio na adsorção de corantes têxteis mostrou-se altamente eficiente, conforme evidenciado pelos altos níveis de remoção (**Tabela 2**).

Os ensaios 5, 6 e 11, conduzidos com doses de adsorvente mais elevadas foram os que apresentaram as maiores eficiências, atingindo até 97.4% de remoção do corante ST em apenas 30 minutos de tempo de contato. Quando utilizada a zeólita LTA do tipo comercial, a eficiência máxima alcançada foi de 77.87% (ensaio 5).

Os efeitos estimados com base no valor p (**Tabela 3**) demonstraram que para a zeólita LTA baseada em resíduos, em um nível de confiança de 95%, com exceção da interação das variáveis dose de zeólita com tempo de contato (Q1vsQ3) e concentração de corante com tempo de contato (Q2vsQ3), todas as demais variáveis influenciaram significativamente ($p < 0.05$) a eficiência de remoção do corante, tanto em suas formas lineares quanto quadráticas. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0.9592 para essa zeólita, sugerindo uma forte inter-relação entre os valores obtidos por meio de experimentos e os previstos pelo modelo estatístico, sendo este capaz de explicar aproximadamente 95.92% das variações na concentração final do corante.

Já para a zeólita LTA comercial, os efeitos estimados (**Tabela 4**) no mesmo nível de confiança (95%) indicaram que somente as variáveis dose de zeólita (Q1), concentração de corante (Q2) e a interação entre elas (Q1vsQ2) exerceram influência significativa sob a remoção do corante. Ademais, tanto a dose de zeólita quanto a concentração de corante apresentaram influência somente em suas formas lineares. No entanto, a



influência da dose de zeólita foi positiva, com o aumento linear nessa variável levando a uma maior eficiência de remoção, enquanto a influência da variável concentração de corante foi negativa, o que supõe que menores concentrações favorecem a eliminação do corante através da adsorção pela zeólita. O R^2 obtido através do DCCR para o processo realizado utilizando a zeólita LTA comercial foi de 0.7841, logo, apenas 78.41% das variações nas respostas podem ser explicados pelo modelo.

A análise dos gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno permitiu observar que utilizando uma dosagem a partir de 10 g de zeólita LTA obtida de resíduos por litro de solução e um tempo de contato de 20 minutos é possível otimizar a eficiência do tratamento.

CONCLUSÕES

A análise estatística demonstrou que todas as variáveis escolhidas apresentaram uma influência significativa na remoção do corante Safranina-T pela zeólita LTA produzida a partir de resíduos, enquanto que para a zeólita LTA comercial, somente as variáveis dose de adsorvente (Q_1), concentração de corante (Q_2) e a sua interação (Q_1 vs Q_2) tiveram esse impacto.

Sob as condições experimentais ótimas foi obtida uma elevada eficiência de remoção do corante têxtil (> 97%) para a zeólita LTA obtida a partir de resíduos de alumínio. Esse material sintetizado à base de resíduos apresentou, inclusive, propriedades adsorventes superiores à zeólita LTA do tipo comercial.

Assim, o uso de zeólitas baseadas em resíduos como agentes de tratamento para águas residuais contaminadas com corantes pode contribuir significativamente para a sustentabilidade e a economia circular, reduzindo os custos do processo e o uso de recursos naturais, além de contribuir para a preservação do meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SRIVASTAVA, A. et al. Emerging bioremediation technologies for the treatment of textile wastewater containing synthetic dyes: a comprehensive review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 97, n. 1, p. 26–41, jan. 2022. <https://doi.org/10.1002/jctb.6891>.
2. LIN, J. et al. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. **Nature Reviews Earth and Environment**, v. 4, p. 785-803, nov. 2023. <https://doi.org/10.1038/s43017-023-00489-8>.
3. DUTTA, S. et al. Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. **Journal of Environmental Management**, 353, 120103, jan. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120103>.
4. EWC. **European Waste Catalogue and Hazardous Waste List**, Published by Environmental Protection Agency. Irlanda. 2001. Disponível online: https://v4r7y5k5.stackpathcdn.com/wp-content/uploads/2016/08/EWC_HWL.pdf. Acesso em: 07 fev. 2024.
5. LOBO-RECIO, M. Á. et al. Highly efficient removal of aluminum, iron, and manganese ions using Linde type-A zeolite obtained from hazardous waste. **Chemosphere**, v. 267, p. 128919, mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128919>.
6. LÓPEZ-DELGADO, A. et al. Zero-waste process for the transformation of a hazardous aluminum waste into a raw material to obtain zeolites, **Journal of Cleaner Production**, 255, 120178, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120178>.
7. PADILLA, I. et al. Sustainable Management of Salt Slag. **Sustainability**, v. 14, n. 9, p. 4887, 2022. <https://doi.org/10.3390/su14094887>.
8. SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, R. et al. One-step synthesis of NaP1, SOD and ANA from a hazardous aluminum solid waste. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 226, p. 267–277, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.037>.
9. TSAKIRIDIS, P. E. Aluminium salt slag characterization and utilization – A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, p. 1–10, maio 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.052>.