



UTILIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO BF-5G

G. M. Paula¹; L. A. Lima¹; M. F. Mota¹; M. G. F. Rodrigues¹

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
Rua Av. Aprígio Veloso, 882, Bloco CX – CEP: 58429-970 – Campina Grande - PB –
Brasil
Telefone: (83) 2101-1488 – Email: gustafpaula@hotmail.com

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo sintetizar a peneira molecular mesoporosa SBA-15 e avaliar seu potencial como adsorvente na remoção do corante azul reativo BF-5G. A SBA-15 foi sintetizado utilizando Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido e etileno)) como direcionador da estrutura e TEOS (tetraetilortosilicato) como fonte de sílica. A composição molar do gel foi: 1,0 TEOS: 0,017 P123: 5,7 HCl: 193 H₂O. O material obtido foi caracterizado por de Difração de Raios X (DRX) e Adsorção física de N₂ (BET). Através do DRX e BET verificou-se a formação da estrutura mesoporosa SBA-15. A SBA-15 sintetizada apresentou bons resultados na remoção do corante com o aumento da quantidade de adsorvente utilizada.

PALAVRAS-CHAVE: SBA-15, corante azul reativo, adsorção

ABSTRACT: This work aimed to synthesize mesoporous molecular sieve SBA-15 and evaluate its potential as an adsorbent in the removal of reactive blue dye BF-5G. SBA-15 was synthesized using Pluronic P123 (poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide) - Poly (ethylene oxide and) as the driver of the structure and TEOS (tetraethylorthosilicate) as a source of silica gel The molar composition was : 1.0 TEOS: 0.017 P123: 5.7 HCl. 193 H₂O the material obtained was characterized by X-ray Diffraction (DRX) and N₂ physical adsorption (BET). Through DRX and BET verified the formation from SBA-15 mesoporous structure. Synthesized SBA-15 showed good results in the removal of dye by increasing the amount of adsorbent used.

KEYWORDS: SBA-15; reactive blue dye; adsorption

1. INTRODUÇÃO

O destino de efluentes industriais representa, atualmente, uma das grandes preocupações para a preservação do meio ambiente e da vida humana (Chaves *et al.*, 2011). Por falta de conscientização e de estação de tratamento dos resíduos, muitas indústrias optam por despejá-los em esgotos, terrenos baldios, lagos e rios. Um fator preocupante reside no fato dos resíduos se acumularem, espontaneamente, em corpos d'água, uma vez que o próprio ciclo hídrico do planeta contribui para isso, lavando ar e solo periodicamente (Oliveira *et al.*, 2012).

A indústria têxtil é responsável por gerar grandes quantidades de efluentes de composição extremamente heterogênea, com quantidade de material tóxico recalcitrante, o que torna seu tratamento mais difícil. O efluente têxtil é caracterizado por apresentar elevada carga orgânica e diferentes tipos de produtos químicos que podem causar danos ao meio-ambiente se não forem adequadamente removidos e tratados. (Ignachewski, 2009)

Um dos resíduos que tem sido investigado pela comunidade científica na busca por soluções são os corantes, os quais podem apresentar propriedades mutagênicas e tóxicas. Corantes são compostos químicos,



total ou parcialmente solúveis, que em contato com um material lhe confere cor. Os corantes podem ser classificados por sua estrutura química ou pelo seu modo de fixação na molécula da fibra. Os principais corantes existentes são: Corantes básicos, corantes ácidos, corantes diretos ou substantivos, corante de enxofre, corante à cuba, corante cisperso e corante reativo (Ignachewski, 2009). Corantes reativos, de elevada solubilidade em água, caracterizam-se por possuírem grupos eletrofilicos passíveis de formar ligações covalentes entre um carbono ou fósforo de sua estrutura e um oxigênio, nitrogênio ou enxofre de hidroxila, amina ou mercaptana do substrato, respectivamente (Ignachewski, 2009; Oliveira *et al.*, 2012)

O uso de corantes reativos em indústrias têxteis brasileiras tem se intensificado nos últimos anos devido sua alta estabilidade na cor, brilho e sua facilidade na aplicação. O consumo intensivo de tais corantes, por parte da indústrias, é preocupante haja vista o fato de os mesmos apresentarem alta toxicidade e serem bastante alérgenos, carcinógenos e mutagênicos. (Oliveira *et al.*, 2012)

Várias técnicas têm sido aplicadas para separar os corantes da água, entre elas podemos citar os processos de adsorção, que consiste na transferência de um ou mais constituintes da fase líquida ou gasosa para a superfície da fase sólida (Vimonse *et al.*, 2009). Materiais como, cinzas de casca de arroz, argila, zeólitas e outras peneiras moleculares foram citadas como materiais adsorventes na literatura (Ignachewski, 2009; Oliveira *et al.*, 2012). Contudo, a avaliação de novos materiais na remoção de corantes tem enorme significância.

A peneira molecular SBA-15 é uma sílica mesoporosa, sintetizadas primeiramente por Zhao e Wan (1998), caracterizada por seus poros tubulares uniformes ordenados hexagonalmente. Por ser um material de alta porosidade com área superficial elevada, entre 500-1000 m²/g, ser termicamente estável e facilmente sintetizada com varias fontes de sílica a SBA-15 pode ser muito bem utilizada

em diversas reações catalíticas, assim como no processo de adsorção para remoção de corantes. Este trabalho teve a finalidade avaliar a SBA-15 como material adsorvente para remoção do corante azul reativo.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntese da SBA-15

A síntese da peneira molecular SBA-15 seguiu o procedimento baseado em Zhao e Wan (1998), utilizando uma mistura reacional com composição molar: 1.0 TEOS: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H₂O. Inicialmente, dissolveu-se o surfactante Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)- poli(óxido de etileno)) – Aldrich, em HCl concentrado, em seguida adicionou-se água, sob agitação e aquecimento a 35° C, permanecendo por 4 horas para total dissolução do pluronic . Na sequência, o Tetraetilortosilicato (TEOS) – Aldrich foi adicionado, permanecendo sob agitação e aquecimento por 24 horas. Em seguida, o material foi levado à estufa para síntese hidrotérmica a 95° C durante 48 horas. Concluída esta etapa, o material obtido, de pH próximo de 1, foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada, sendo em seguida colocado para secar a 60° C por 24 horas. O material obtido foi calcinado, em mufla, com taxa de aquecimento de 10° C/min por 7 horas, a uma temperatura de 550° C.

A Figura 1 apresenta o diagrama da síntese da peneira molecular SBA-15.

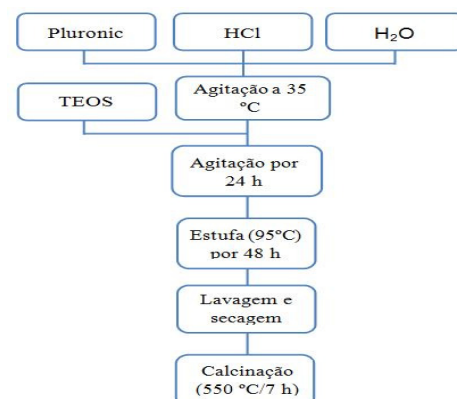


Figura 1. Diagrama da síntese SBA-15.



2.2. Caracterização

2.2.1. Difração de Raios X (DRX): Os difratogramas foram obtidos utilizando o método do pó, empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, passo de $0,02^\circ$, tempo por passo de 1,0 s e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, no intervalo de 2θ entre $0,5$ e 10° .

2.2.2. Adsorção Física de Nitrogênio (BET): Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics.

2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): As micrografias para realização de estudos morfológicos e microestruturais das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX.

2.3. Remoção do Corante Azul Reativo BF-5G

A Peneira Molecular SBA-15 foi utilizada como adsorvente do corante Azul reativo BF-5G, foram realizados os experimentos de banho finito variando o pH do meio reacional, que foi ajustado pela adição de ácido sulfúrico 0,1 M e a massa do adsorvente (peneira molecular SBA-15).

Inicialmente foi preparada uma solução a 1000 mgL^{-1} do corante Azul reativo, a partir da qual foram realizadas sucessivas diluições, cuja absorbâncias foram analisadas em um aparelho espectrofotométrico (espectrofotômetro UV- 1600 Pró-Análise), para obtenção da curva de calibração.

Diluiu-se a solução-mãe para uma concentração de 50 mg.L^{-1} e realizou-se ensaios em banho finito, sob agitação, à temperatura ambiente, em um shaker orbital, a 200 rpm durante 24 horas. Em seguida as amostras foram filtradas objetivando a retirada da matéria sólida e o filtrado levado à análise espectrofotométrica visível, utilizando

espectrofotômetro UV- 1600 Pró-Análise, para avaliar a quantidade de corante removido.

Para a realização dos experimentos foi utilizada a técnica do planejamento experimental, especificamente o planejamento fatorial 2^2 , com ponto central.

Os valores das variáveis do planejamento para os níveis (+) e (-), e para o ponto central, estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores escolhidos para os níveis (+), (-) e (0).

Variáveis	Níveis		
	-	+	0
Quantidades de adsorvente (g/100ml de solução)	1,0	3,0	2,0
pH	2	6	4

A matriz do planejamento é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Matriz do planejamento.

Ensaio	Quantidade de adsorvente	pH
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

A porcentagem de remoção de corante foi calculada através da Equação (1):

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) * 100 \quad (01)$$



3. RESULTADOS

A Figura 2 apresenta o difratograma de Raios X da SBA-15 sintetizada.

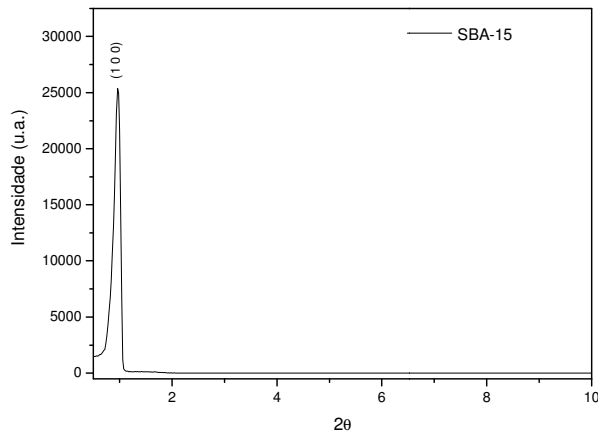


Figura 2. Difratograma da peneira molecular SBA-15 sintetizada.

O difratograma apresentado na Figura 2 verifica-se a presença de pico referente ao plano cristalino cujo índice de Miller é (1 0 0). Este pico é característico de uma simetria hexagonal bidimensional P6mm, comum a materiais do tipo SBA-15, indicando que após a calcinação não houve alteração da estrutura mesoporosa, mantendo assim o grau de ordenação (Katiyar *et al.*, 2006; Lima *et al.*, 2010; Zhao e Wan, 1998).

Os valores do parâmetro mesoporoso a_0 e do ângulo 2θ com sua respectiva distância interplanar no plano (h k l) para a amostra SBA-15 sintetizada estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores do ângulo 2θ , sua respectiva distância interplanar e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (1 0 0) para a SBA-15.

Amostra	2θ	$d_{(hkl)}$ (nm)	a_0 (nm)
SBA-15	0,87	9,3	10,74

O valor da distância interplanar e do parâmetro de cela unitário apresentado na Tabela 3 estão de acordo com a literatura (Lima *et al.*, 2010)

A Tabela 4 apresenta os resultados das propriedades texturais da peneira molecular SBA-15.

Tabela 4. Propriedades texturais da SBA-15

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	D_p (nm)	V_{Ptotal} (cm^3/g)	e (nm)
SBA-15	550	6,2	0,98	4,5

S_{BET} : área calculada pelo método de BET; D_p : diâmetro de poros; V_p : Volume total de poros; e : espessura da parede.

A combinação das técnicas (difração de raios X e de adsorção física de N_2) permite o cálculo da espessura de parede (e), conforme descrito na literatura (Rodrigues, 2011).

Os valores de área específica e volume total de poros específico da peneira molecular SBA-15 são de $550 m^2/g$ e $0,98 cm^3$, conforme apresentados na Tabela 4.

Os resultados de percentagem de remoção do corante azul reativo BF-5G pela peneira molecular SBA-15 são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos do planejamento fatorial 2^2 para o corante azul reativo BF-5G.

Ensaio	Quantidade de adsorvente		% Remoção
	(g)/100ml de solução	pH	
1	0,25	2	72
2	0,25	6	32
3	0,75	2	88
4	0,75	6	45
5	0,5	4	70
6	0,5	4	82
7	0,5	4	76

O melhor resultado foi no experimento 3, atingindo percentagem de remoção total de corante azul reativo BF-5G de 88 %, utilizando $pH = 2,0$ e massa de adsorvente de 0,75 g. Observando todos os experimentos é possível perceber que quando os valores de pH são mais baixos favorece o processo de remoção, alcançando percentagens acima de 70%.



Através do gráfico de pareto pode-se observar a influência das variáveis (quantidade de adsorvente e pH) sobre a capacidade e percentagem de remoção de corantes. Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os gráficos de pareto, onde as variáveis apresentam uma influencia estatisticamente significativa quando seu efeito ultrapassa a linha de $p=0,05$.

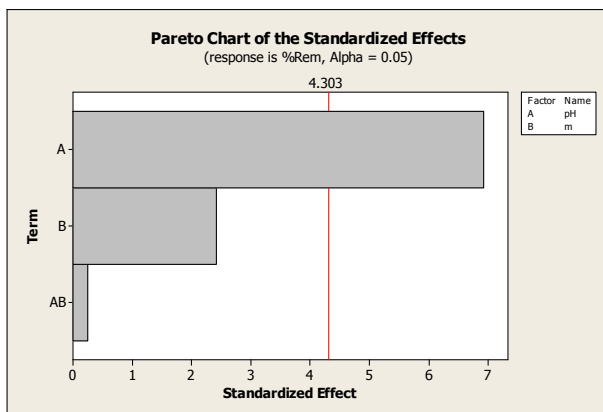


Figura 3. Gráfico de Pareto para a percentagem de remoção do corante Azul reativo BF-5G.

Através do gráfico de pareto apresentado na Figura 3 é possível avaliar que a variável pH teve efeito significativo sobre a resposta ao nível de confiança de 95%. A variável massa e a interação entre massa e pH não obtiveram resposta já que não ultrapassaram a linha de $p=0,05$.

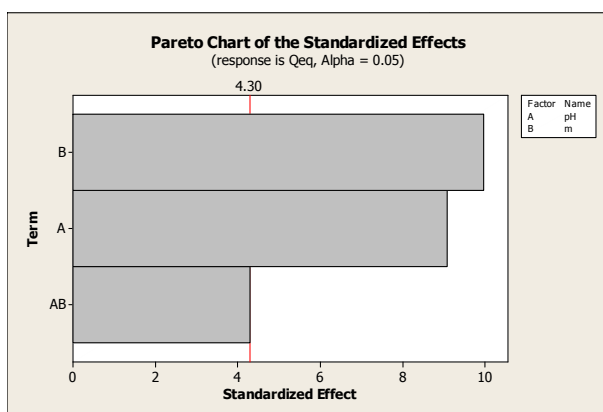


Figura 4. Gráfico de Pareto para a capacidade de remoção do corante Azul reativo BF-5G.

A um nível de 95% de confiança para capacidade de remoção, verificou-se através

do gráfico de Pareto (Figura 4), que a remoção do corante através da peneira molecular SBA-15 foi significativa tanto para o pH quanto para a quantidade de adsorvente, visto que seu efeito ultrapassa a linha de $p = 0,05$.

4. CONCLUSÃO

Pela análise de DRX foi possível observar a formação da peneira molecular SBA-15, e as análises de BET demonstraram a obtenção de amostras com propriedades texturais típicas de materiais mesoporosos.

Com os resultados obtidos na remoção do corante Azul reativo BF-5G, verificou-se que a peneira molecular mesoporosa SBA-15 foi mais eficiente a medida que o pH foi diminuindo e com o aumento da quantidade de adsorvente.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro prestado pelas agências de fomento ANP/PRH-25, CAPES e a PETROBRAS pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

CHAVES, J.R.; ROLIM, H. O.; SILVA FILHO, H. A.; SANTOS, E. V. M. Remoção do corante Azul de Metileno (AM) utilizando como adsorvente a cinza da casca do arroz (CCA). In: *26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Porto Alegre - RS: FIERGS, 2011.

IGNACHEWSKI, F. *Aplicação de Peneira Molecular com Íons Férricos na Degradação de Corantes Reativos*. Guarapuava, UNICENTRO-PR, 2009. Dissertação de Mestrado.

KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTIS, P. G.; PINTO; N. G. Synthesis of ordered



large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *J. Chromatogr.*, v. 1122, p. 13–20, 2006.

LIMA, L. A.; RODRIGUES, J. J.; SILVA, V. J.; SOUSA, B. V.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese, caracterização estrutural e morfológica da peneira molecular mesoporosa SBA-15, *56º Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmicas, IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials*, 2010.

OLIVEIRA, T. F.; BEZERRA, N. S. S.; LEITÃO, M. C.; SILVA, M. L. P.; GOMES, K. K. P. Remoção do Corante Vermelho Reativo por Argila Esmectita em Sistema de Banho Finito: Influência do pH e da Qualidade de Adsorvente. in *Anais do 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção e 1º Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção*, Recife, 2012.

RODRIGUES, J. J. *Síntese da peneira molecular SBA-15 por métodos de aquecimento distintos e desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch*. Campina Grande, UFCG, 2011. Dissertação de mestrado.

VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide. *J. Hazard. Mater.*, 171, 2009, p. 941-947.

ZHAO, D.; WAN, Y. The Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves. *Studies Surf. Catal.*, v. 268, cap.8, 1998.