

AValiação de diferentes adsorventes no processo de extração em fase sólida do corante 3H-INDOL-3-ONE, 2-(1,3-DIHYDRO-3-; OXO-2H-INDOL-2YLIDENE)-1,2-DIHYDRO (INDIGO BLUE) EM MEIO ÁCIDO

Marcelo Geraldo da Silva¹; Patricia Antonio de Menezes Freitas²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo: *Considerando que milhares de litros de efluentes da indústria têxtil são despejados em rios diariamente, estudos foram realizados por meio da técnica de Extração em Fase Sólida (EFS) para otimização do processo de reutilização do Indigo Blue, utilizando: a fibra da casca de coco verde, resinas Amberlite (XAD-2 e XAD-7) e turfas (decomposta e fibrosa). O reagente Indigo Blue (2,2'-bis(2,3-diidro-3-oxoindolilideno)) é um corante natural de origem vegetal e em meio ácido pode ser determinado por espectrofotometria. Alguns parâmetros foram otimizados, tais como, massa do adsorvente contida na coluna de vidro, volume de amostra, vazão do analito e eluente, concentração do eluente. Foi possível observar que a fibra de coco verde e a resina acrílica XAD-7 adsorveram favoravelmente o adsorbato e o NaOH eluiu favoravelmente o mesmo.*

Introdução

O setor têxtil, precursor da industrialização no Brasil, é responsável por grande parte da poluição ambiental, uma vez que emite gases, resíduos sólidos, ruídos, odores e grandes quantidades de efluentes líquidos (Kunz et al., 2002). O efluente líquido descartado sem tratamento provoca uma degradação ambiental considerável, com possível mudança da coloração natural e formação de espuma na superfície das águas. Esses efluentes são altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam à fibra durante o processo de tingimento, e também contêm compostos orgânicos que causam sérios problemas à vida aquática em lagos, rios e mares. A remoção dessas substâncias após o contato com o meio aquático é muito dificultada pela estabilidade do efluente à luz, ao calor e pelo fato de não ser biologicamente degradável, o que torna a extração em fase sólida um método de adsorção ideal para seu tratamento antes de serem despejados em lagos, rios ou mares.

Esse estudo trata-se de uma extensão de um projeto de pesquisa recentemente aprovado pela FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), processo: 2010/18713-5, orientado pela Profa. Dra. Patricia Antonio de Menezes Freitas. Além disso, seguindo a mesma linha de pesquisa, os alunos da 3ª série do curso de Engenharia Química da Escola de Engenharia Mauá, Livia Fiorotto Zeferino bolsista FAPESP e Felipe Zaidan bolsista CNPq.

Objetivos

O presente trabalho consistiu em avaliar o comportamento de diferentes tipos de materiais frente à adsorção do corante em pH 2.

Têm-se como objetivos específicos:

- condicionamento dos diferentes adsorventes: fibra de coco verde, turfa decomposta, turfa fibrosa, resina acrílica Amberlite XAD-7 e resina Amberlite XAD-2
- estudo das características espectrais do Indigo blue em pH 2;
- estudo do comportamento do sistema Indigo/fase sólida em coluna de vidro, simulando uma condição intermediária entre a escala em bancada e o sistema em fluxo (FIA);
- avaliação do efeito da eluição do corante frente aos diferentes adsorventes em coluna de vidro;

Materiais e Métodos

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e para o preparo das soluções foi utilizada água deionizada em sistema de purificação do tipo Milli-Q. A fibra da casca de coco verde, as turfas e as resinas Amberlite foram utilizadas como adsorventes.

Solução estoque de Indigo Blue ($262,27 \text{ g mol}^{-1}$) foi preparada a partir da dissolução de aproximadamente 0,1 g do corante em 3,5 ml de H_2SO_4 , num processo de aquecimento de 80°C , durante 1 hora. A reação química está representada na Figura 1. Após o resfriamento, transferiu-se quantitativamente a solução a um balão (100 mL) e completou-se o seu volume com água desionizada. A solução foi armazenada em um frasco âmbar, a fim de se evitar a sua possível degradação (Morita, 2007).

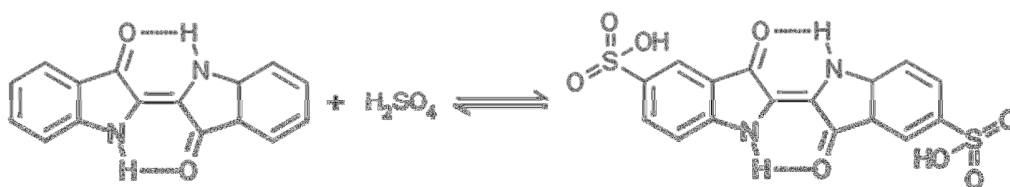


Figura 1 – Sulfonação do corante com ácido sulfúrico.

Os espectros de absorção do corante, em pH 2, foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro UV/Vis Shimadzu modelo 2600 e cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm.

Uma coluna de vidro (1,5 cm de diâmetro interno e 15 cm de comprimento) foi preenchida com material sólido (adsorvente). Pela coluna foram percolados 10 mL do corante em pH 2.



Figura 2 – Espectrofotômetro UV/Vis Shimadzu modelo 2600.

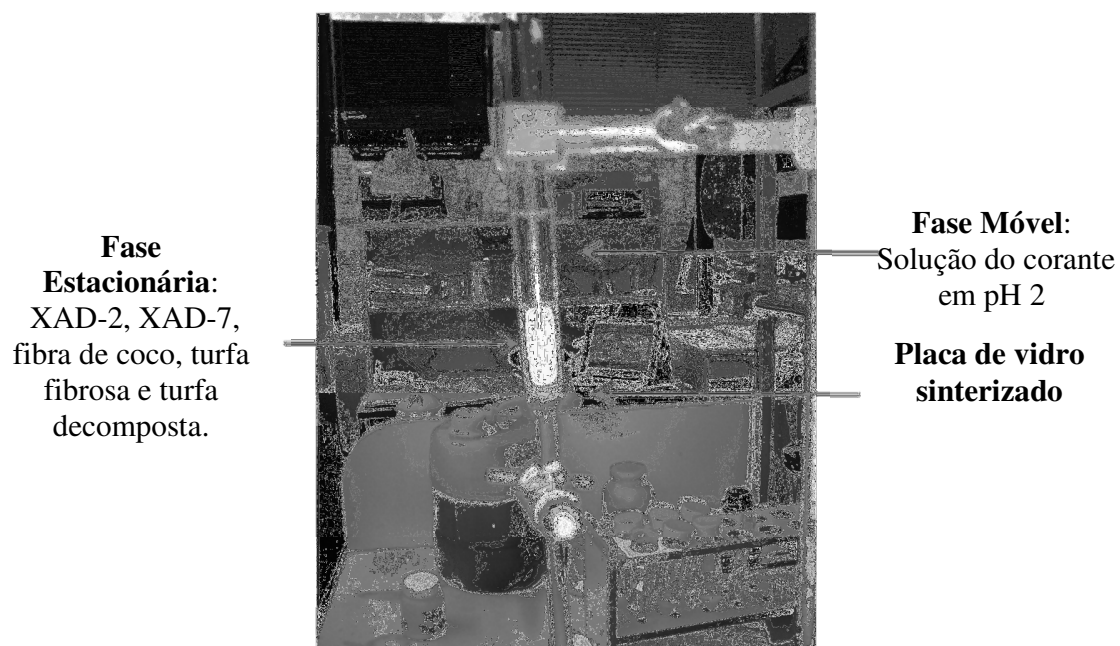


Figura 3 - Coluna de vidro utilizada na Extração em Fase Sólida.

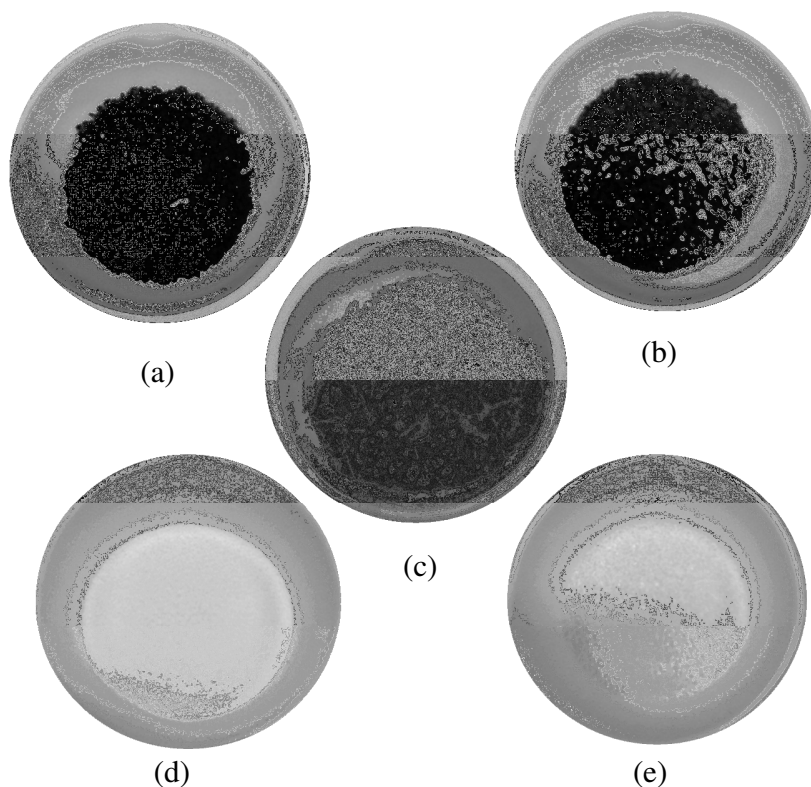


Figura 4 – Fases estacionárias: (a) Turfa Decomposta, (b) Turfa Fibrosa, (c) Fibra de coco, (d) XAD-2 e (e) XAD-7.

Limpeza da vidraria e acessórios

Toda a vidraria e as cubetas de quartzo foram lavadas com solução de HNO₃ 10%, seguida de água destilada e desionizada.

Condicionamento da fibra

O coco verde foi lavado em água corrente, e extraiu-se a água de coco. Na sequência, retirou-se toda a polpa manualmente. A casca, já sem a polpa, foi prensada ocorrendo à quebra parcial da fase sólida. Para a transformação, sob a forma de fibra, passou-se a casca pelo moinho de martelos e em seguida foi colocada em estufa a 105°C, por um período de aproximadamente oito horas. Por fim, a fibra foi fracionada em moinho de facas para a padronização do tamanho da partícula.

Lavagem da Resina

O processo de lavagem do suporte sólido constituiu uma etapa fundamental do projeto. A purificação desse material visa eliminar possíveis interferentes e/ou contaminantes presentes na resina, além de garantir que os sítios ativos estejam livres para facilitar a impregnação com o adsorbato. Na literatura foram encontrados diversos processos de lavagem das resinas XAD-2 e XAD-7, utilizando alguns solventes como etanol, clorofórmio, metanol, ácido clorídrico entre outros (Castro, 2002; Teixeira, 2004; Hubbard et al., 1998).

No presente trabalho pesou-se cerca de 10 g do material sólido e deixou-se em contato com 50 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, sob agitação constante por 10 minutos. Após esse tempo, filtrou-se a vácuo, recolheu-se em funil de Büchner com papel de filtro. As resinas foram lavadas com

água desionizada até o filtrado apresentar pH no intervalo de 5 a 6. As resinas foram, a seguir, colocadas em um dessecador por um período de 4 dias, a fim de eliminar a água adsorvida.

Lavagem da Turfa

Couillard (1994) sugere que normalmente se promova uma lavagem e peneiramento na turfa, previamente ao seu uso no tratamento de águas residuárias. Apesar de se obterem bons resultados na remoção de contaminantes sem qualquer pré-tratamento, uma remoção mais eficiente pode ser prejudicada pelas características naturais da turfa: baixa resistência mecânica, alta afinidade por água, pequena estabilidade química (degradação em pH > 9) e tendência à contração e/ou inchamento. Normalmente se emprega um pré-tratamento térmico ou químico à turfa. Foi feita uma lavagem na turfa, seguindo o mesmo procedimento da lavagem da resina.

Espectros de Absorção

Para a determinação do comprimento de onda em que ocorre a maior absorção do corante, foram realizadas leituras de absorbância do corante.

Curva Analítica

Para a obtenção da curva analítica, foram preparadas soluções do corante em concentrações diferentes e regularmente distribuído na faixa de interesse, em pH 2.

A partir de uma solução estoque (massa molar: $262,27 \text{ g mol}^{-1}$) $3,83 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em ácido sulfúrico, prepararam-se soluções de diferentes concentrações do corante (0,51; 1,00; 2,00; 2,99; 4,06; 5,07) $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em balão volumétrico de 10,0 mL.

As leituras de absorbância, foram realizadas em 612 nm.

Estudo, em coluna de vidro, da retenção do corante em diferentes adsorventes

A avaliação da retenção/eluição do corante em coluna de vidro foi realizada para verificar o comportamento desse sistema simulando uma condição intermediária entre a bancada e o método em fluxo.

Fez-se um estudo da retenção e eluição do corante com todos os adsorventes (~0,3 g), em coluna de vidro.

Trabalhou-se com volume de 10,0 mL de solução do corante em diferentes concentrações ($1,01 \times 10^{-4}$ e $1,00 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} . Após a retenção do corante (vazão = $0,33 \text{ mL min}^{-1}$), estudou-se o efeito da eluição do corante adsorvido na fase sólida utilizando diferentes eluentes (HNO_3 e NaOH em diferentes concentrações). Nesse estudo alguns parâmetros foram avaliados, tais como: concentração do eluente e tempo de eluição.

Resultados e Discussão

Considerando que o corante, em pH 2, apresenta absorção molecular, a Extração em Fase foi utilizada para estudar a adsorção na superfície dos adsorventes em coluna de vidro simulado condição intermediária entre a bancada e o fluxo (FIA). Tal determinação teve como base a comparação entre as concentrações de corante, presentes em solução, antes e após o contato com o adsorvente.

A Figura 5 apresenta os espectros de adsorção de soluções do adsorbato em diferentes concentrações. Observa-se que a absorção máxima ocorreu em 612 nm.

Ao construir a curva analítica, observou-se uma faixa de linearidade da absorbância em função da concentração do corante, em pH 2. O coeficiente linear da reta obtido é 0,0158 e o

coeficiente angular, que corresponde à absorvidade molar do corante, é $21053 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O coeficiente de correlação obtido foi 0,9958. A equação 1 representa a correlação:

$$A = 21053 \times C_{\text{Indigo}} + 0,0158 \quad r^2 = 0,9958 \quad (1)$$

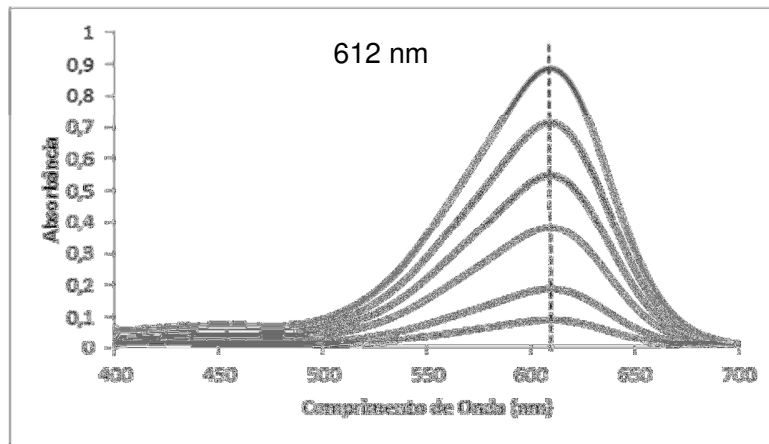


Figura 5 – Espectros de absorção do corante, em pH 2.

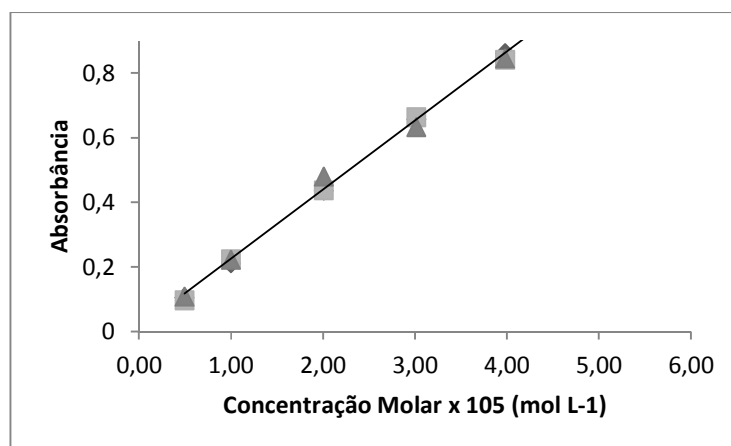


Figura 6 – Curva analítica do corante, em pH 2.

Para comparação dos resultados obtidos dos diferentes adsorventes utilizados, os valores de massa de corante adsorvida, porcentagem de adsorção e concentração inicial estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Porcentagem de adsorção em diferentes fases sólidas e diferentes concentrações.

C_0 (mol L ⁻¹)	Adsorvente	m inicial (g)	m retida (g)	Retenção (%)	
1,00 x10 ⁻⁵	Fibra de coco	2,65x10 ⁻⁵	1,68 x10 ⁻⁵	64,0	
		2,41x10 ⁻⁵	1,79 x10 ⁻⁵	68,0	
	XAD-2	2,48x10 ⁻⁵	0,55 x10 ⁻⁵	21,0	
		2,56x10 ⁻⁵	0,57 x10 ⁻⁵	21,9	
	XAD-7	2,78x10 ⁻⁵	1,48 x10 ⁻⁵	57,0	
		2,70x10 ⁻⁵	1,50 x10 ⁻⁵	58,0	
	TF	2,47x10 ⁻⁵	0,30 x10 ⁻⁵	11,0	
		2,61x10 ⁻⁵	0,32 x10 ⁻⁵	12,4	
	TD	2,66x10 ⁻⁵	0,24 x10 ⁻⁵	9,00	
		2,85x10 ⁻⁵	0,30 x10 ⁻⁵	11,5	
	1,01x10 ⁻⁴	Fibra de coco	2,55x10 ⁻⁴	1,95 x10 ⁻⁴	75,0
			2,30x10 ⁻⁴	1,90 x10 ⁻⁴	73,0
XAD-2		2,52x10 ⁻⁴	4,28 x10 ⁻⁵	16,0	
		2,41x10 ⁻⁴	3,99 x10 ⁻⁵	15,0	
XAD-7		2,45x10 ⁻⁴	2,05 x10 ⁻⁴	78,0	
		2,43x10 ⁻⁴	1,98 x10 ⁻⁴	76,0	
TF		2,47x10 ⁻⁴	7,49 x10 ⁻⁵	29,0	
		2,50x10 ⁻⁴	8,17 x10 ⁻⁵	31,0	
TD		2,50x10 ⁻⁴	7,40 x10 ⁻⁵	28,0	
		2,48x10 ⁻⁴	7,69 x10 ⁻⁵	29,0	

Legenda: TD: Turfa Decomposta, TF: Turfa Fibrosa.

Para comparação dos resultados obtidos dos diferentes adsorventes utilizados, os valores da porcentagem de eluição, estão apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Eluição do corante, $C_0=1,01 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Adsorvente	Eluente	C_0 Eluente (mol L^{-1})	Eluição (%)
Fibra de coco	HNO ₃	0,1	22,7
	HNO ₃	0,1	21,5
	NaOH	0,01	73,4
	NaOH	0,01	71,4
TF	HNO ₃	0,1	49,5
	HNO ₃	0,1	51,3
XAD-7	HNO ₃	0,1	26,3
	HNO ₃	0,1	26,0
	NaOH	0,1	25,5
	NaOH	0,1	22,9
XAD-2	HNO ₃	0,1	87,0
	HNO ₃	0,1	91,9
	NaOH	0,1	94,9
	NaOH	0,1	93,6
TD	HNO ₃	0,1	33,6
	HNO ₃	0,1	35,3

Legenda: TD: Turfa Decomposta, TF: Turfa Fibrosa.

Ao realizar o ensaio utilizando a XAD-2 como adsorvedor, observou-se que a mesma ficava sobrenadando na solução, e ao decorrer o tempo, a XAD-2 fixava-se nas paredes da coluna, não ficando mais em contato com a solução, diminuindo a sua capacidade de adsorção.

Ao realizar-se um ensaio preliminar utilizando a turfa, observou-se que a mesma desprendia uma coloração amarelada no momento da adsorção, interferindo na análise da concentração de índigo presente na solução resultante. Por esse motivo, realizou-se a lavagem na resina para que não houvesse interferência na análise.

Quando utilizado o NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eluente da fibra, o mesmo desprendeu uma coloração marrom da fibra, isso se deve ao fato que o NaOH extraiu alguns componentes da fibra, não sendo possível assim, a quantificação do corante após a eluição. O mesmo ocorreu quando utilizado o NaOH, independente da concentração, na eluição das turfas. O hidróxido dissolvia a turfa, não sendo possível quantificar a eluição do corante.

Tabela 3 – Eluição do corante, $C_0=1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Adsorvente	Eluente	C_0 Eluente (mol L^{-1})	Eluição (%)
Fibra de coco	HNO ₃	0,1	9,90
	NaOH	0,01	93,6
TF	HNO ₃	0,1	32,6
XAD-7	HNO ₃	0,1	48,8
	NaOH	0,1	99,0
XAD-2	HNO ₃	0,1	92,0
	NaOH	0,1	21,3
TD	HNO ₃	0,1	24,4

Legenda: TD: Turfa Decomposta, TF: Turfa Fibrosa.

Conclusões

Com o presente trabalho, evidencia a necessidade do desenvolvimento de um método eficaz de remoção do corante contido nos efluentes industriais.

A escolha da fase estacionária é extremamente importante, pois quanto maior a adsorção do corante, melhor será o resultado do método proposto, além disso, se devem levar em consideração as características químicas e físicas do material adsorvente, as propriedades do analito, método empregado e técnica instrumental.

Além disso, o método proposto (EFS) é uma alternativa para a pré-concentração do corante, podendo assim, ser reutilizado no processo de tingimento de tecidos.

Os resultados obtidos evidenciaram a adsorção do corante nos diferentes adsorventes. Observou-se que, para a concentração inicial de $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante, a fibra apresentou uma porcentagem máxima de adsorção de 68% e na concentração inicial de $1,01 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do corante a resina XAD-7 apresentou uma porcentagem máxima de adsorção de 78%. O eluente que obteve a maior porcentagem de eluição foi o NaOH. Os dois materiais apresentaram uma porcentagem de adsorção bem similar nas diferentes concentrações. Levando em conta que a fibra é um material descartado, esta seria a melhor fase sólida para o estudo da adsorção do corante.

Referências Bibliográficas

- Antonio, P.; Iha, K.; Suárez-Iha, M.E.V. (2007) Kinetic modeling of adsorption of di-2-pyridylketone salicyloylhydrazone on silica gel. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307.
- Castro, M.T.P.O. (2002) Estudo analítico da extração líquido-sólido para pré-concentração de metais utilizando o sistema FEN/SDS/XAD-2 e determinação por espectrometria de Absorção Atômica com chama. Campinas. Tese de Doutorado. Unicamp.
- Couillard, D. (1994) Review – The use of peat in wastewater treatment. *Water Research*, 28, 1261-1274.
- Freitas, P.A.M. (2007) Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH, *Tese de Doutorado*, v. 1, Universidade de São Paulo (USP-IQ). São Paulo.
- Hubbard, K.L.; Finch, L.A.; Darling, G.D. (1998) Review: Polymers with pendant vinyl groups, including poly(divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene). *Reactive & Functional Polymers*, 36, 1-36.
- Morita, T. (2007) *Manual de soluções reagentes e solventes*. 2º edição
- Teixeira, V.G., Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S. (2004) Resinas Poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. *Química Nova*, 27, 754-762.