

Membrana Zeolítica NaA: Síntese, Caracterização e Aplicação na Remoção do Corante Reativo Azul no Tratamento de Águas Residuais da Indústria Têxtil

Tellys Lins Almeida Barbosa ⁽¹⁾; Eivaldo Genuíno Lima ⁽¹⁾; Antonielly dos S. Barbosa ⁽¹⁾;
Meiry Glaucia Freire Rodrigues ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58.429-000 – Campina Grande - PB – Brasil Telephone: (83) 2101-1488 – Email: tellyslins@hotmail.com

Resumo: Este trabalho teve por objetivo, sintetizar, caracterizar e avaliar a eficiência da membrana zeolítica NaA no tratamento de efluentes têxteis. A síntese da membrana foi realizada através do tratamento hidrotérmico em uma autoclave de aço inoxidável sob pressão autógena e temperatura de 100°C por 4 horas. A zeólita NaA e a membrana zeolítica foram caracterizadas por Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X por Energia Dispersa, Microscopia Eletrônica de Varredura e Adsorção Física de Nitrogênio. O suporte cerâmico preparado a partir da alfa-alumina foi caracterizado por DRX e MEV. A membrana zeolítica foi avaliada no tratamento do efluente sintético contendo o corante reativo azul. Conclui-se que a membrana zeolítica NaA apresenta capacidade de remover corante reativo azul, com fluxo de permeado de aproximadamente 60 L.m⁻².h⁻¹ e percentual de rejeição 95%.

Palavras-chave: Membrana zeolítica NaA; corante reativo azul; separação por membrana; tratamento de efluentes têxteis

Introdução

Geralmente, as águas residuais industriais são uma descarga aquosa devido ao uso de água ou limpeza atividades num processo industrial (MUSHIRI et al., 2014). As atividades industriais geram águas residuais que variam significativamente nas características da poluição, e cada indústria produz a sua própria combinação de poluentes (HANCHANG, 2009). Estes efluentes industriais podem conter metais pesados, compostos orgânicos, nutrientes, corantes, pesticidas, e alguns outros materiais tóxicos. Como resultado, os efluentes industriais devem ser eficientemente tratados para proteger o meio ambiente, a vida aquática e humana de intoxicação. Além disso, devido ao contínuo aumento da escassez de água e as preocupações com a proteção ambiental, tratamento de efluentes industriais para reutilização no processo foi aceito como uma opção sustentável para resolver estes problemas (DEOWAN et al., 2015).

Quantidades excedentes de corantes em corpos de água podem causar vários impactos negativos sobre a ecologia e a putrefação dos recursos hídricos, portanto o desenvolvimento de métodos eficazes para a sua remoção da hidrosfera é imperativo. Existem diferentes métodos físico-químicos para o tratamento de corantes, tais como, remediação oxidativa de corantes, adsorção, separação por membrana, troca iônica, coagulação. No entanto, muitas vezes é considerado inadequado empregar metodologias convencionais de controle para a remoção de poluentes tóxicos de água, como corantes (AHMAD et al., 2015). Por isso, muitos esforços de pesquisa recentes têm sido centrados no desenvolvimento de novas estratégias de separação por membrana que podem eliminar os corantes de forma mais eficiente e econômica. O objetivo de tais abordagens é maximizar a eficiência de remoção, envolvendo métodos altamente eficientes e ambientalmente benignos com melhorias regulção de energia e requisitos de baixo custo.

O sistema de tratamento baseado em membrana cerâmica é uma das tecnologias emergentes de tratamento de efluentes que atraiu interesses notáveis para o tratamento de efluentes industriais nas últimas duas décadas. A unidade cerâmica tem muitos benefícios sobre as membranas poliméricas, como alta durabilidade, estabilidade química, mecânica e térmica superior, resistência bacteriana, capacidade de lavagem reversa e facilidade de limpeza e esterilização (BAKER, 2004; LUQUE et al., 2008; MORE et al., 2012).

As membranas zeolíticas são materiais de grande potencial e seu desenvolvimento tem atraído a atenção de muitos grupos de pesquisa e indústrias, desde o início da década de 80 (JULBE, 2005). As membranas zeolíticas constituem uma classe de membranas inorgânicas microporosas onde os cristais de zeólitas crescem em forma de filme contínuo sobre um suporte meso ou macroporoso, os suportes típicos utilizados para a preparação de membranas zeolíticas são membranas inorgânicas cerâmicas de alumina, de geometria plana ou tubular (OKAMOTO et al., 2001).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da membrana zeolítica NaA/alfa-Alumina na remoção do corante reativo azul.

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Síntese da membrana zeolítica NaA/alfa-Alumina

A membrana zeolítica NaA foi sintetizada tendo como suporte poroso membranas cerâmicas (alfa-alumina) tubular produzidas no LABNOV/UFCG com as seguintes características: 11 mm diâmetro externo, 8 mm diâmetro interno, 70 mm comprimento, 0,8 μm tamanho do poro e 30% porosidade.

A membrana zeolítica NaA/alfa-Alumina foi sintetizada a partir do método hidrotérmico (sob pressão autógena, pela nucleação e crescimento dos cristais da zeólita na superfície da membrana cerâmica) adaptando a metodologia (THOMPSON&HUBER, 1982). A composição da mistura reacional foi: 3 Na₂O: 1 Al₂O₃: 2 SiO₂: 130 H₂O. Numa síntese típica, foi preparada uma solução de hidróxido de sódio (solução A), que foi dividida em volumes iguais em 2 béqueres (1 e 2). No béquer 1 foi adicionado o aluminato de sódio lentamente sob agitação gerando uma solução B. No béquer 2 foi adicionado o metassilicato de sódio aos poucos sob agitação produzindo uma solução C, a temperatura de 25°C. As duas soluções permaneceram em agitação moderada durante 30 minutos. Após este tempo, a solução C foi adicionada rapidamente a solução B, permanecendo sob agitação mecânica durante 30 minutos e a mistura reacional em seguida foi transferida para um recipiente de teflon onde anteriormente depositou-se o suporte poroso verticalmente, o recipiente de teflon então foi inserido na autoclave de aço inoxidável e levada para a estufa, onde permaneceu por 4 horas a uma temperatura de 100°C (tratamento hidrotérmico). Após decorrido este tempo, a zeólita na forma pó foi recuperada por filtração e a membrana zeolítica NaA/alfa-Alumina ambas foram lavadas com água destilada e secas a 80 °C por um período de 24 horas.

Na Figura 1 é apresentado um diagrama da síntese da membrana zeolítica NaA/alfa-Alumina onde as principais etapas são destacadas.

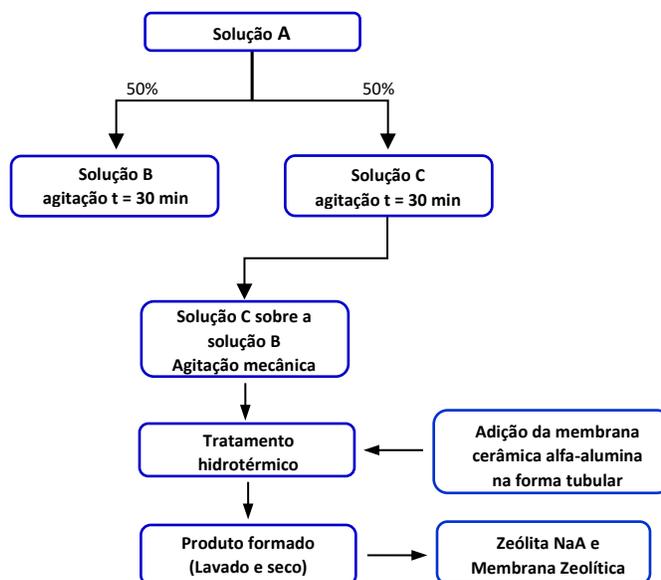


Figura 1. Diagrama esquemático da síntese da membrana zeolítica NaA/alfa-Alumina.

Caracterização

Difração de raios-X (DRX): As análises foram realizadas utilizando o método de 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 1,0s e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, nos intervalos de 2θ entre 3° e 50° .

Fluorescência de raio-X por energia dispersa (FRX-ED): A composição da amostra foi analisada em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): As micrografias das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA3.

Adsorção Física de Nitrogênio: Para realização da análise textural do material, utilizou-se o equipamento ASAP-2020 da Micromeritics.

Preparação da solução de corante reativo azul

Foi preparada uma solução estoque 1000 mg/L do corante azul reativo, a partir da qual realizou-se as diluições para concentrações desejadas, onde foram analisadas no espectrofotômetro UV-Visível (Pró-Análise, modelo

1600) para obtenção da curva de calibração. A partir da solução estoque foi preparado uma solução de 50 mg/L onde foram realizados os testes de separação por membrana zeolítica NaA/alfa-alumina.

Avaliação do desempenho da membrana zeolítica no tratamento de efluente sintético contendo o corante reativo azul

O desempenho de separação da membranas zeolítica para o tratamento de efluente sintético contendo corante reativo azul foi avaliado usando o sistema mostrado na Figura 2. A membrana zeolítica foi selada em um módulo de permeação com “o-ring”. A pressão de operação do sistema foi mantida à 2 bar (aprox. 2,0394 kgf/cm²). O permeado foi coletado no bercker em função do tempo ($\Delta t = 20$ min) . A temperatura do teste foi mantida a 25 ° C.

O fluxo do permeado e o percentual de rejeição foram calculados conforme as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad \text{Equação 1}$$

$$Rc = \frac{C_A - C_P}{C_A} \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Para a Equação 1: J = Fluxo (L.m⁻².h⁻¹); V = volume (L); A = área ativa da membrana (m²); Δt = tempo (h). Para a Equação 2: Rc = Percentual de rejeição (%); C_A = Concentração do corante na alimentação (mg/L); C_P = Concentração do corante no permeado.

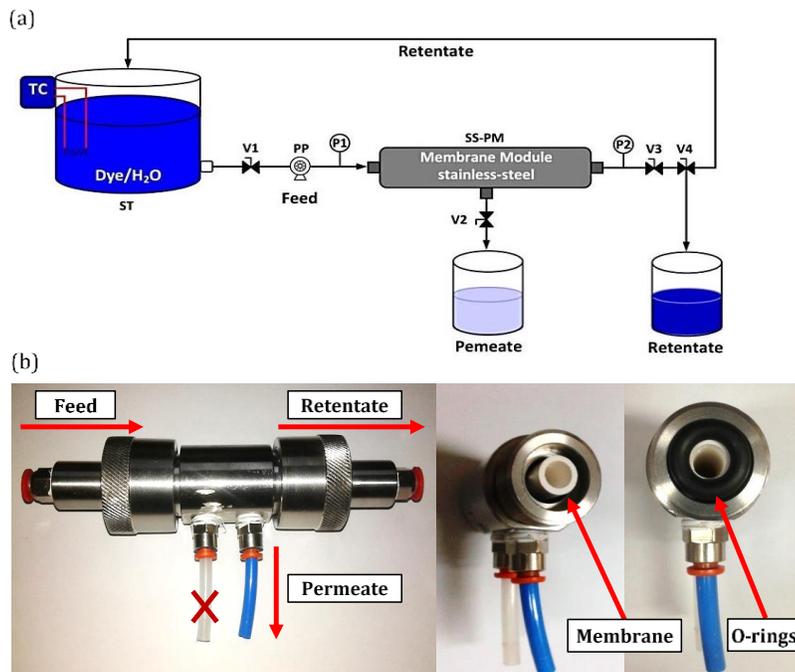


Figura 2. (a) Sistema de separação por membrana zeolítica; (b) módulo de permeação de aço inox.

Resultados e Discussão

A estrutura cristalina da zeólita sintetizada foi determinada por padrões de difração de raios X (DRX).

Na Figura 3a está mostrado o difratograma de raios X, na varredura de 2θ de 0 a 50° , da zeólita NaA, a partir da mistura reacional de composição química: $3 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{ SiO}_2 : 130 \text{ H}_2\text{O}$. Os parâmetros de síntese utilizados foram temperatura de agitação de 25°C na preparação da mistura reacional, tempo de 4 horas e temperatura de 100°C de tratamento hidrotérmico, respectivamente.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C referentes à zeólita NaA são apresentadas na Figura 3b.

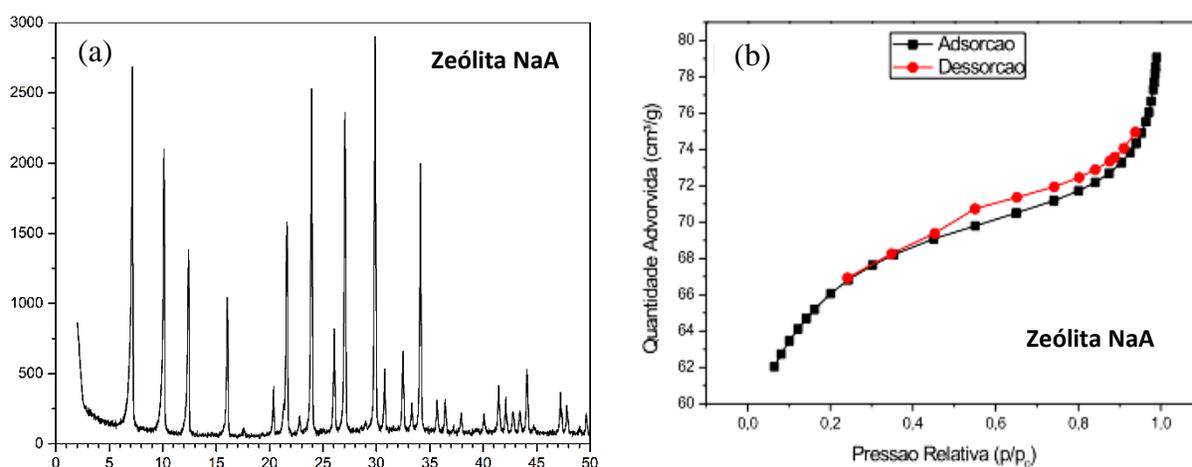


Figura 3. (a) Difratograma da zeólita NaA e (b) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C da zeólita NaA.

A Figura 3a mostra o difratograma do produto obtido após o tratamento hidrotérmico da membrana zeolítica, conforme descrito na parte experimental. Todos os picos do difratograma concordam com os picos característicos da zeólita NaA (TREACY and HIGGINS, 2001). Foram evidenciados os picos referentes aos planos da zeólita NaA conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), (JCPDS 039 – 0222). Nenhum pico adicional é observado, indicando a cristalização da zeólita NaA de forma pura (BAYATI, et al., 2008). O DRX dos cristais tem intensidades fortes e picos bem definidos, indicando que a zeólita NaA sintetizada possui cristais perfeitos.

Na Figura 3b, verifica-se na região de baixa pressão, de $P/P_0 = 0$ a $0,2$, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e a superfície de microporos, se tais poros (diâmetro de $0-2$ nm) existem. Em altas pressões relativas ($0,4 < P/P_0 < 0,95$), a adsorção da segunda e terceira camada ocorre acompanhada pela condensação em mesoporos ($4-40$ nm). Finalmente, às pressões relativas $> 0,95$, a condensação em macroporos ocorre (RUTHVEN, 1984).

Os resultados de composição química na forma de óxido da zeólita NaA estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química das zeólita NaA.

Amostra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Na ₂ O	%SiO ₂ /Al ₂ O ₃	%Na ₂ O/SiO ₂
NaA	42,89	38,41	18,60	1,11	0,43

Observa-se que a zeólita NaA apresentou alto valor de sílica SiO₂, previsto para este tipo de material e percentual adequado de alumina (Al₂O₃) em concordância com a literatura (THOMPSON&HUBER, 1982). Por meio das análises químicas calcula-se a relação mássica sílica/alumina (SiO₂/Al₂O₃) e a relação óxido de sódio/sílica (Na₂O/SiO₂) da zeólita obtida (Tabela 1) para assim ser possível fazer uma comparação com estas mesmas relações mássica teórica da zeólita tipo NaA padrão. Sendo as relações teóricas das zeólitas tipo NaA de SiO₂/Al₂O₃ = 1,179 e Na₂O/SiO₂ = 0,5151 conclui-se que a zeólita NaA preparada neste trabalho se aproxima destes valores.

As imagens da zeólita NaA obtida por MEV estão apresentadas na Figura 4.

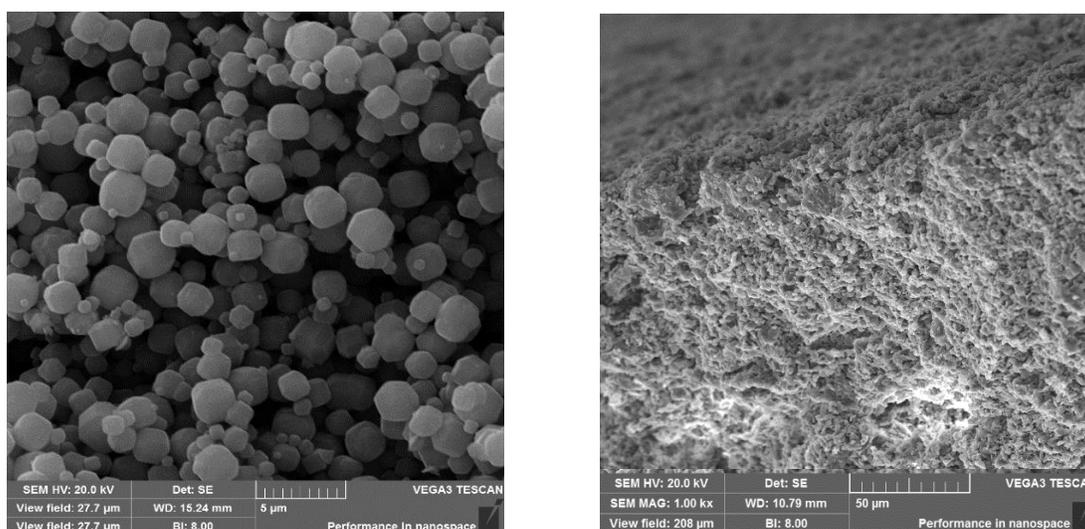


Figura 4. Micrografias: (a) zeólita NaA e (b) seção transversal da membrana zeolítica NaA.

Como pode ser identificado a partir da imagem (Figura 4a) uma morfologia bem definida com partículas cúbicas é observada a partir da síntese hidrotérmica de 4 horas a 100°C, o que corrobora com os resultados de DRX. A zeólita NaA mostrou um tamanho de partícula de 1,85 μm e uma forma multifacetada. A Figura 4b mostra a imagem (MEV) da superfície da membrana zeolítica NaA produzida pelo método de síntese hidrotérmica. Como pode ser visto na Figura 4b, uma distribuição não uniforme na superfície.

Avaliação do desempenho da membrana zeolítica no tratamento de efluente sintético contendo o corante reativo azul

Na Figura 6a está apresentado o fluxo de permeado e o percentual de rejeição em função do tempo. E na Figura 6b a apresenta a concentração das correntes de alimentação (Feed), permeado (Permeate) e concentrado (Retentate) em função do tempo.

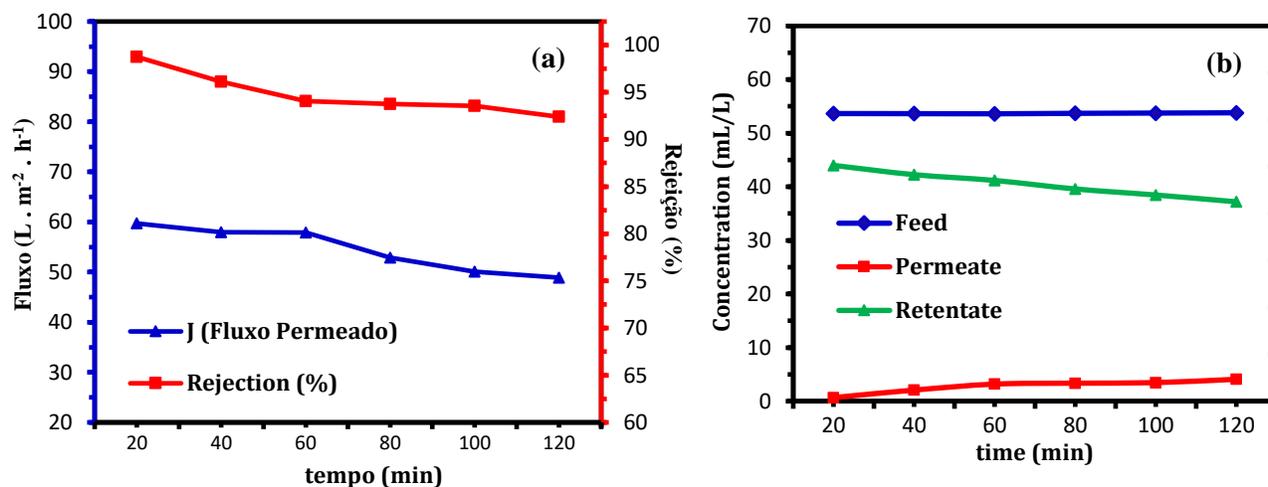


Figura 6. (a) Fluxo permeado e Percentual de rejeição em função do tempo e (b) Concentração do corante reativo azul (alimentação, permeado e concentrado) em função do tempo.

Na Figura 6a, verifica-se uma leve redução da permeação em função da deposição do corante reativo azul na superfície da membrana zeolítica. Este decaimento pode ser resolvido utilizando técnicas de limpeza conhecidas como retrolavagem ou pulso de ar comprimido no sentido contrário ao fluxo do permeado.

Com respeito ao percentual de rejeição, observa-se um comportamento semelhante ao fluxo do permeado. Há um decaimento deste percentual em função do entupimento dos poros e do efeito de polarização de concentração na superfície da membrana zeolítica ocasionando a difusão do corante reativo azul no sentido do permeado.

Na Figura 6b, constata-se e uma estabilidade da concentração na alimentação do sistema em função do tempo. A concentração de corante reativo azul no permeado teve um pequeno aumento ao longo de 120 min de experimento, corroborando com os resultados de fluxo de permeado e o percentual de rejeição. Na corrente de concentrado apresentou um leve declínio justamente pelo fato que o corante está se depositando na superfície da membrana, como também a passagem de corante para o permeado.

Conclusões

As análises de Difração de Raios X, Fluorescência de raio-X por energia dispersa, Microscopia Eletrônica de Varredura e Adsorção Física de Nitrogênio da zeólita NaA e da Membrana zeolítica confirmam a formação e características deste material.

A utilização da membrana zeolítica no tratamento de efluentes que contém o corante reativo azul possui um futuro promissor como potencial para aplicação em escala industrial.

No entanto, necessita de estudos mais aprofundados e o emprego das técnicas de limpeza para prever a vida útil destas membranas no tratamento desses efluentes.

Referências

BAYATI, B.; BABALUO, A.A.; KARIMI, R. Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 2653–2657, 2008.

TREACY, M. M. J. AND HIGGINS, J. B., *Collection of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association Fourth Revised Edition, Elsevier, 2001

RUTHVEN, D. M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons, 1984.

JULBE. A. Zeolite membranes – A short overview. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 157, p. 135-160, 2005.

OKAMOTO, K., KITA, H., KORII, K., TANAKA, K.: Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.40, p.163-175, 2001.

T. Mushiri, K. Manjengwa, C. Mbohwa, Advanced Fuzzy Control in Industrial Wastewater Treatment (pH and Temperature Control), in: Proceedings of the World Congress on Engineering, 2014.

S. Hanchang, Industrial wastewater-types, amounts and effects, Point Sources of Pollution: Local Effects and their Control-Volume II, (2009) 191.

DEOWAN, S.A.; BOUHADJAR, S.I.; HOINKIS, J., Membrane bioreactors for water treatment, in: Advances in Membrane Technologies for Water Treatment, Woodhead Publishing, Oxford, p. 155-184, 2015.

AHMAD, A.; MOHD-SETAPAR, S. H.; CHUONG, C. S.; KHATOON, A.; WANI, W. A.; KUMAR, R.; RAFATULLAH, M., Recent advances in new generation dye removal technologies novel search for approaches to reprocess wastewater. **RSC Advances**, 5(39), 30801-30818, 2015.

MORE, T. T.; YAN, S.; TYAGI, R.D.; SURAMPALLI, R.Y., Applications of Membrane Processes for Concentrated Industrial Wastewater Treatment, in: Membrane Technology and Environmental Applications, p. 217-238, 2012.

BAKER, R.W., Membrane technology and applications, John Wiley & Sons, Ltd, 96-103, 2004.

LUQUE, S.; GÓMEZ, D.; ÁLVAREZ, J. R., Industrial Applications of Porous Ceramic Membranes (Pressure-Driven Processes), in: Membrane Science and Technology, Elsevier, p. 177-216, 2008.

THOMPSON, R. W.; HUBER, M. J., Nucleation of zeolite NaA crystals in hydrothermal systems, **Journal of Crystal Growth**, v. 56, p. 711-722, 1982.

S. Foorginezhad, M.M. Zerafat, Microfiltration of Cationic Dyes using Nano-clay Membranes. *Ceramics International*, 2017.