



Remoção de corante violeta cristal utilizando filmes de gelatina e zeólita clinoptilolita

Patricia Hubner¹, Nicolý Donati¹, Luci Kelin de Menezes Quines¹, Isabel Cristina Tessaro¹, Nilson Romeu Marcilio¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS (phubner@enq.ufrgs.br, nicolydonati@gmail.com, kelinquines@yahoo.com.br, isabel@enq.ufrgs.br, nilson@enq.ufrgs.br)

Resumo

Amostras de filmes de gelatina e glicerol, filmes de gelatina e glicerol contendo zeólita clinoptilolita e zeólita clinoptilolita foram utilizadas como adsorventes de corante violeta cristal de soluções aquosas. Pelos resultados da análise da distribuição de tamanho de poros e microscopia eletrônica de varredura da zeólita clinoptilolita, foi possível constatar que esta zeólita, devido à sua estrutura, tem potencial para ser utilizada como material adsorvente do corante violeta cristal. Pelos experimentos de inchamento dos filmes, percebeu-se que estes são suscetíveis a modificações decorrentes da absorção de água. Por outro lado, a avaliação da morfologia dos filmes não permitiu a visualização de poros, o que pode justificar a baixa remoção do corante pelos filmes. Os ensaios de adsorção do corante violeta cristal na zeólita clinoptilolita apresentaram remoção de $\approx 96\%$, demonstrando que este material pode ser utilizado como adsorvente deste corante, enquanto que para os filmes observaram-se baixos percentuais de remoção, $\approx 12\%$, indicando a necessidade de modificações na formulação ou método de produção dos mesmos, de forma a promover maior capacidade de adsorção e, consequentemente, maior remoção do corante estudado.

Palavras-chave: Corante violeta cristal. Zeólita clinoptilolita. Filmes de gelatina.

Área Temática: Águas Residuárias.

Crystal violet dye removal using gelatin films and clinoptilolite zeolite

Samples of gelatin and glycerol films, gelatin, glycerol and clinoptilolite zeolite films and clinoptilolite zeolite were used as adsorbent for crystal violet dye removal of aqueous solutions. By the results of the pore size distribution and scanning electron microscopy assays of zeolite clinoptilolite, it was possible to verify that this zeolite has potential to be used as adsorbent material for crystal violet dye, due to its structure. By the films swelling experiments, it was noticed that they are susceptible to modifications due to the water absorption. On the other hand, by the morphological evaluation it was not identified the presence of pores, which may justify the low dye removal by the films. Adsorption assays of crystal violet dye in clinoptilolite showed removal of $\approx 96\%$, demonstrating that this material may be used as adsorbent for this dye, while for films, low percentages of removal were observed, $\approx 12\%$, indicating the need for modifications in the formulation or production method of the films, to promote greater adsorption capacity and, consequently, greater removal of the dye studied.

Key words: Crystal violet dye. Clinoptilolite zeolite. Gelatin-based films.

Theme Area: Wastewater.



1 Introdução

Os processos de tingimento são empregados desde o início da civilização, contudo, com o avanço da industrialização houve um aumento preocupante no descarte de corantes utilizados na indústria têxtil, que pode ocasionar diversos problemas ambientais (ZANONI; CARNEIRO, 2001). A maioria dos corantes ocasionam diversos efeitos adversos em sistemas aquosos, uma vez que diminuem a transparência da água e interferem na transmissão da luz, prejudicando no metabolismo biológico e causando a destruição das comunidades aquáticas presentes no ecossistema (DOTTO et al., 2013).

O corante violeta cristal é conhecido por ser largamente utilizado para conferir coloração roxa em tinturaria têxtil e impressão de papel, é um composto que não pode ser biodegradado por microrganismos presentes em sistemas biológicos de tratamento e, ainda, é considerado cancerígeno, além de causar diversos malefícios quando em contato com seres vivos. Devido à sua periculosidade e ao fato de persistir nos ecossistemas, é de suma importância que o corante seja adequadamente removido dos efluentes antes do seu descarte (CHAKRABORTY; CHOWDHURY; DAS SAHA, 2011; SAEED; SHARIF; IQBAL, 2010).

Dentre as diversas técnicas de tratamento de efluentes, a adsorção tem recebido grande atenção, pois pode ser considerada superior a outras técnicas no que se refere a custo, flexibilidade, simplicidade de projeto, facilidade de operação e possibilidade de utilização de diversos tipos de adsorventes (ÁLVAREZ-AYUSO; GARCÍA-SÁNCHEZ; QUEROL, 2003; ARGUN, 2008). Para que o processo de adsorção seja eficiente, algumas características do adsorvato, tais como massa molar, dimensões da molécula e natureza dos grupos funcionais devem ser consideradas para a seleção do adsorvente mais adequado para remoção desses componentes de soluções aquosas (ZEN, 2016).

Os biopolímeros naturais vêm sendo estudados para diversas aplicações, pois possuem capacidade de reduzir a concentração de corantes em solução, são amplamente disponíveis e atóxicos para o meio ambiente. Vários biopolímeros são naturalmente disponíveis, entre eles destacam-se a celulose, as gelatinas, os alginatos, as quitinas, entre outros. As gelatinas são um dos biopolímeros proteicos macromoleculares naturais mais abundantes e atraem atenção dos pesquisadores, pois representam matérias-primas renováveis, biocompatíveis e biodegradáveis (DOTTO et al., 2013; SCHINDLER et al., 1977). Ainda, existe a possibilidade de preparação de materiais compósitos à base de gelatina, visto que sua estrutura química é suscetível. Estes podem abranger a utilização de materiais, como zeólitas, por exemplo, visando a melhoria da capacidade de adsorção do material produzido.

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, constituídas principalmente de alumina e sílica. A substituição de um íon Si^{4+} por um íon Al^{3+} na estrutura zeolítica produz uma carga negativa, que pode ser balanceada por um cátion permutável substituído por um cátion extraestrutural. A estrutura das zeólitas é composta por uma rede de canais interconectados que formam cavidades internas, chamadas de poros, capazes de reter íons e moléculas. Essas propriedades conferem às zeólitas elevada capacidade de troca iônica e adsorção (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003; LUZ, 1995). Dessa forma, as zeólitas podem ser utilizadas para remoção de poluentes, devido à sua alta capacidade de troca catiônica e seletividade para vários tipos de cátions e moléculas (ZAMZOW, 2012). O processo de adsorção com zeólitas naturais é um método bastante atrativo para a remoção de compostos poluentes de águas residuárias, devido ao potencial poluidor deste tipo de efluente, à grande disponibilidade e baixo custo destes minerais. Além disso, as zeólitas podem ser utilizadas diversas vezes e, após sua utilização, podem ser legalmente descartadas ou regeneradas (ARMBRUSTER, 2001; BRECK, 1984). Assim, a clinoptilolita é uma zeólita natural abundante que ocorre em vastos depósitos originários,



principalmente, de rochas vulcânicas, sendo abundantemente disponível e podendo ser utilizada para o tratamento de efluentes por adsorção.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da remoção do corante violeta cristal de solução aquosa utilizando filme de gelatina e glicerol, filme compósito de gelatina, glicerol e zeólita clinoptilolita e a zeólita clinoptilolita, visando a possível utilização desses materiais como adsorventes no tratamento de efluentes.

2 Metodologia

2.1 Distribuição de tamanho de poros da zeólita clinoptilolita

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio, utilizando um equipamento TriStar II 3020 (Micromeritics Instrument Corporation, US). As amostras foram pré-tratadas a 120 °C sob vácuo por 12 horas para remoção da umidade e a distribuição de poros foi obtida pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH).

2.2 Preparação dos filmes

Para a preparação dos filmes, a gelatina, na concentração de 10 % (m/v), foi inicialmente hidratada em água destilada, a temperatura ambiente por 30 minutos. Esta solução foi aquecida a 45 °C e mantida sob agitação a 200 rpm em *shaker* por 30 minutos, em seguida, foi adicionado o plastificante glicerol na concentração de 15 % (v/v) e a solução foi novamente agitada, nas mesmas condições anteriores, por mais 15 minutos, para ocorrência das reações de plastificação. Ao final desse processo, para a formulação que contém zeólitas, foi adicionada a zeólita clinoptilolita na concentração de 0,5 % (m/v) à solução.

As soluções foram dispostas em placas de Petri (d = 9 cm) mantendo uma gramatura constante de 20 gramas (HOSSEINI et al., 2016) e submetidas à secagem em estufa de circulação forçada de ar DeLeo A3-DL-SED (DeLeo Equipamentos Laboratoriais, BR) a 35 °C por 24 horas (MARTUCCI; ACCAREDDU; RUSECKAITE, 2012). Após a secagem, os filmes foram armazenados em câmara de umidade controlada contendo solução saturada de nitrato de magnésio com umidade relativa 53 % a temperatura de 25 °C.

2.3 Inchamento

Para avaliação do inchamento dos filmes, amostras de 1 cm², previamente pesadas, foram submersas em 100 mL de água destilada a temperatura de 23 °C pelos tempos de 1, 15, 30, 45 e 60 minutos. Após cada período de tempo, o excesso de água foi removido, com auxílio de papel toalha, e a massa final foi medida. O inchamento foi determinado através da Equação 1 (ABNT, 1999).

$$\text{Inchamento \%} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100 \quad (1)$$

onde m_i é a massa inicial da amostra (g) e m_f é a massa da amostra após a secagem (g).

2.4 Morfologia

A morfologia da superfície e da seção transversal dos filmes produzidos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio JSM 6060 (Jeol Ltd., JP). As amostras foram previamente secas em dessecador contendo sílica gel por 20 dias. Após este período, os filmes foram fraturados em nitrogênio líquido e fixados em suportes utilizando



fita de carbono. Utilizou-se um potencial elétrico de aceleração de 10 kV e ampliações de 200 e 500 x, para análise seção transversal e da superfície, respectivamente. A estrutura da zeólita clinoptilolita também foi avaliada por MEV em microscópio Zeiss EVO 50 (Carl Zeiss, DE) com potencial elétrico de aceleração de 15 kV e ampliações de 500 e 5000 x.

2.5 Experimentos de adsorção

Visando estudar a remoção do corante violeta cristal (Synth, BR), preparou-se uma solução aquosa contendo 50 mg L⁻¹ deste corante, foram realizados experimentos de adsorção na temperatura de 20 °C. O material adsorvente foi adicionado em frascos e, em seguida, adicionou-se 100 mL da solução de violeta cristal. Os frascos foram colocados em *shaker* CT-712 RN (Cientec, BR) e permaneceram sob agitação a 150 rpm por no máximo 60 minutos, sendo retiradas amostras a cada 10 minutos.

Os adsorventes utilizados neste experimento foram: filmes de gelatina e glicerol, filmes de gelatina e glicerol contendo 0,5 % de zeólita clinoptilolita e zeólita clinoptilolita. Os filmes foram divididos em amostras de aproximadamente 1 cm² e utilizou-se uma massa de 2 g. Realizaram-se experimentos para duas diferentes massas de zeólita clinoptilolita: 0,1 e 2 g. A primeira massa foi selecionada por ser a quantidade de zeólita presente em 2 gramas de filme que contém zeólita e a segunda, por ser idêntica à massa utilizada para os filmes.

Depois de transcorrido o tempo de contato entre os adsorventes e a solução, retirou-se uma alíquota para realização da determinação da concentração de corante remanescente em solução em espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta e visível T80 (PG Instruments, GB) no comprimento de onda de 590 nm. Com base nos resultados de absorbância, foi possível calcular a concentração da solução, por meio da curva de calibração, e o percentual de remoção do corante violeta cristal da solução, conforme a Equação 2.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

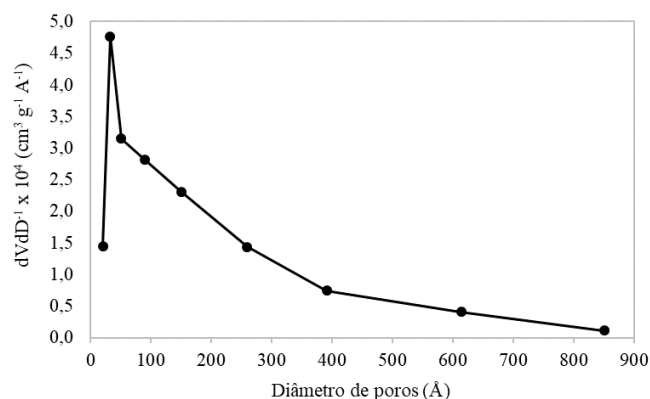
onde C_i é a concentração inicial de corante na solução (mg L⁻¹) e C_f é a concentração final de corante na solução (mg L⁻¹).

3 Resultados e discussão

3.1 Distribuição de tamanho de poros da zeólita clinoptilolita

O diagrama que demonstra a distribuição de tamanho de poros da zeólita clinoptilolita está apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Distribuição de tamanho de poros da zeólita clinoptilolita.





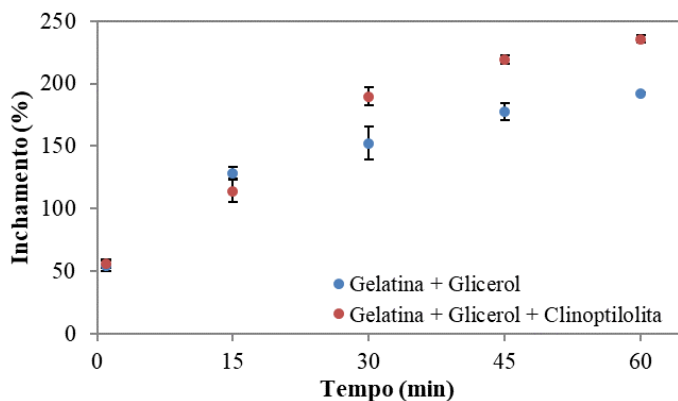
Observa-se que a zeólita clinoptilolita apresenta maior número de poros com diâmetro na faixa de 32 a 400 Å. A distribuição de tamanho de poros desta zeólita é característica de sólidos mesoporosos, que apresentam poros entre 20 e 500 Å, contudo percebe-se que a clinoptilolita também apresenta macroporos. Considerando que a orientação de maior dimensão da molécula do corante violeta cristal tem aproximadamente 14 Å (ZEN, 2016), o tamanho dos poros da zeólita clinoptilolita é adequado para promover a mobilidade da molécula através dos canais e a sua interação com a zeólita, favorecendo a adsorção.

3.2 Inchamento dos filmes

O percentual de inchamento dos filmes em função do tempo de contato com a água está demonstrado na Figura 2. Esse processo ocorre devido à entrada de água no filme. Geralmente, a água é absorvida por grupos funcionais através da formação de ligações de hidrogênio (PAL; SYED; BANAT, 2017). Pelos resultados obtidos, percebe-se que a absorção de água aumentou com o tempo para ambos os filmes avaliados e para os tempos de 1 e 15 minutos o percentual de inchamento dos dois filmes é estatisticamente igual, enquanto que para os demais tempos ocorre um maior inchamento para o filme que contém zeólita clinoptilolita.

Os percentuais de inchamento foram de aproximadamente 192 ± 1 e 236 ± 3 % após 60 minutos de ensaio para o filme sem zeólita e para o filme com zeólita, respectivamente. O grau de inchamento é importante para a adsorção de corantes, visto que ocasiona uma modificação na estrutura do material. Estas modificações na estrutura implicam em uma expansão dos seus poros, o que permite que as moléculas dos corantes penetrem no filme (DOTTO et al., 2013).

Figura 2 – Inchamento do filme de gelatina e glicerol e do filme de gelatina, glicerol e zeólita clinoptilolita.



3.3 Morfologia

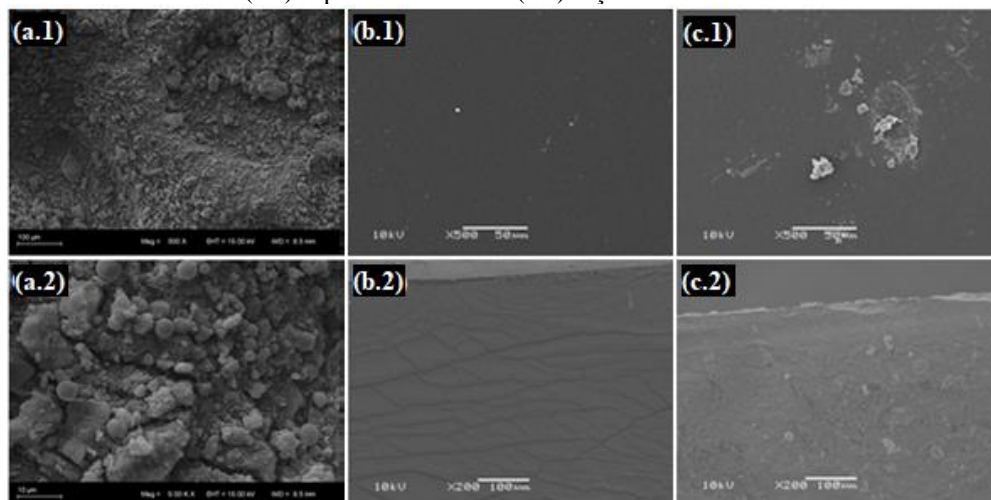
Na Figura 3 estão apresentadas as imagens obtidas por MEV para a zeólita clinoptilolita e para os filmes de gelatina e glicerol com e sem zeólitas. A zeólita clinoptilolita apresenta uma superfície irregular rugosa (Figura 3 (a.1) e (a.2)), o que provavelmente proporciona uma elevada área superficial, com fendas e cavidades, favorecendo o acesso das moléculas aos sítios e, conseqüentemente, o processo de adsorção (ZANIN, 2013).

Em relação ao filme que não contém zeólitas (Figura 3 (b.1) e (b.2)), observa-se que sua superfície é lisa, regular e livre de rachaduras, já na sua seção transversal observam-se algumas fissuras, que podem ser decorrentes da própria estrutura do filme ou, também, podem ser causadas pelo processo de congelamento durante o crio-fraturamento na etapa de preparação da amostra para o ensaio de MEV (LIU et al., 2017). Nas imagens do filme que contém zeólita clinoptilolita (Figura 3 (c.1) e (c.2)), é possível observar a distribuição das



zeólitas no filme. Evidencia-se que a adição da clinoptilolita causa modificações na morfologia dos filmes, que passaram a ser mais rugosos devido à presença deste material. Observa-se, também, a existência de alguns aglomerados, o que indica uma distribuição heterogênea da zeólita clinoptilolita no filme. Pela análise de MEV, nas ampliações utilizadas, não foi possível identificar a existência de poros na estrutura dos mesmos. Esse fato pode vir a dificultar a adsorção das moléculas de corante no interior dos filmes.

Figura 3 – Micrografias de MEV da zeólita clinoptilolita com ampliação de (a.1) 500 x e (a.2) 5000 x, do filme de gelatina e glicerol (b.1) superfície a 500 x e (b.2) seção transversal a 200 x e do filme de gelatina, glicerol e zeólita (c.1) superfície a 500 x e (c.2) seção transversal a 200 x.



3.4 Experimentos de adsorção

Na Figura 4 está apresentado o percentual de remoção de corante violeta cristal pelos adsorventes em função do tempo de contato com a solução. Para todos os adsorventes, observa-se que ocorreu uma remoção acentuada do corante nos 10 minutos iniciais do experimento e, após esse tempo, a remoção se mantém praticamente constante, indicando que provavelmente se atingiu a capacidade de adsorção máxima do material. Em suma, observou-se uma remoção de $12 \pm 2 \%$, $14 \pm 2 \%$, $21 \pm 7 \%$ e $96 \pm 1 \%$ para o filme de gelatina e glicerol, filme de gelatina, glicerol e zeólita, 0,1 g de zeólita clinoptilolita e 2 g de zeólita clinoptilolita, respectivamente.

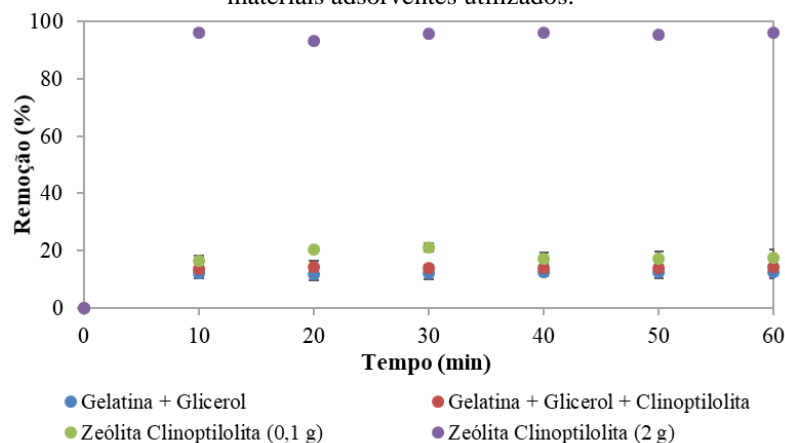
Quanto aos filmes de gelatina, independentemente da presença ou ausência de zeólitas, não houve uma diferença significativa na remoção de corante, indicando que a adição desta quantidade de clinoptilolita ao filme não influenciou na capacidade de adsorção dos filmes. A remoção do corante pelos filmes foi baixa, quando comparada à remoção ao utilizar 2 g de zeólita, o que pode estar relacionado ao tamanho da molécula de corante e ao tamanho dos poros e/ou canais presentes nos filmes. Esta relação pode facilitar ou dificultar a adsorção do corante. Dessa forma, quando a molécula é maior do que os poros do filme, ocorre apenas adsorção na superfície do filme, levando à uma remoção menor do que ocorreria se o corante fosse adsorvido também nos poros do filme (DOTTO et al., 2013; PAL; SYED; BANAT, 2017). Uma das alternativas para essa limitação seria a alteração da técnica de produção dos filmes, utilizando, por exemplo, a liofilização, de forma a produzir filmes com estrutura mais porosa, ou, também, a utilização de um maior percentual de zeólita nos filmes.

Para a zeólita, pode-se afirmar que a rápida adsorção no período inicial, provavelmente é decorrente do desequilíbrio de cargas resultante da relação Si/Al da zeólita, que fornece grande quantidade de sítios disponíveis para adsorção. Assim, com o aumento do tempo de contato entre a zeólita e a solução, diminui a quantidade de sítios disponíveis, e



consequentemente ocorre a redução da taxa de adsorção (ZEN, 2016). No experimento com a menor massa de zeólita, não se observou uma remoção expressiva do corante devido, provavelmente, à pequena massa de adsorvente utilizada, ocorrendo, assim, uma rápida saturação da zeólita com corante, o que impediu uma maior remoção.

Figura 4 – Percentual de remoção do corante violeta cristal da solução em função do tempo, para os diferentes materiais adsorventes utilizados.



4 Conclusões

Pelos resultados obtidos a partir da análise de distribuição de tamanho de poros e da avaliação da morfologia da zeólita clinoptilolita, foi possível constatar que esta zeólita tem potencial para ser utilizada como material adsorvente do corante violeta cristal, devido ao tamanho de seus poros e à sua estrutura. Em relação aos experimentos de inchamento dos filmes, percebeu-se que estes são satisfatoriamente suscetíveis a modificações decorrentes da absorção de água na sua estrutura. Por outro lado, a avaliação da morfologia dos filmes não permitiu a visualização de poros nos mesmos, o que pode justificar a baixa remoção do corante pelos filmes. Os ensaios de adsorção do corante violeta cristal na zeólita clinoptilolita demonstraram que este material pode ser utilizado como adsorvente, enquanto que os filmes necessitam de modificações na sua formulação ou processo de produção de forma a promover maior remoção do corante.

Referências

ABNT. **Papel e cartão - Determinação da capacidade de absorção de água - Método de Cobb: 535** ABNT NBR NM ISO, , 1999.

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; QUEROL, X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. **Water Research**, v. 37, n. 20, p. 4855–4862, 2003.

ARGUN, M. E. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 587–595, 2008.

ARMBRUSTER, T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 135, p. 13–27, 2001.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (EDS.). **Handbook of zeolite science and technology**. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 2003.



BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use**. Nova York: R.E. Krieger, 1984.

CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S.; DAS SAHA, P. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1533–1541, 2011.

DOTTO, G. L. et al. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 8–16, 2013.

HOSSEINI, S. F. et al. Development of bioactive fish gelatin/chitosan nanoparticles composite films with antimicrobial properties. **Food Chemistry**, v. 194, p. 1266–1274, 2016.

LIU, F. et al. Study of combined effects of glycerol and transglutaminase on properties of gelatin films. **Food Hydrocolloids**, v. 65, p. 1–9, 2017.

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

MARTUCCI, J. F.; ACCAREDDU, A. E. M.; RUSECKAITE, R. A. Preparation and characterization of plasticized gelatin films cross-linked with low concentrations of Glutaraldehyde. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 7, p. 3282–3292, 2012.

PAL, P.; SYED, S. S.; BANAT, F. Gelatin-bentonite composite as reusable adsorbent for the removal of lead from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, n. April, p. 40–50, 2017.

SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 564–572, 2010.

SCHINDLER, A. et al. Biodegradable polymers for sustained drug delivery. In: PEARCE, E. M.; SCHAEFGEN, J. R. (Eds.). **Contemporary Topics in Polymer Science**. Nova York: Plenum Press, 1977. p. 251–289.

ZAMZOW, M. J. ET AL. Separation Science and Technology Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites. n. September, p. 37–41, 2012.

ZANIN, E. **Adsorção de metais residuais do efluente da indústria gráfica em clinoptilolita**. Chapecó: Universidade Comunitária da Região de Chapecó, 2013.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Revista Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61–64, 2001.

ZEN, B. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.