



ESTUDO PRÉ-ELIMINAR DE REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AMARELO BIFUNCIONAL 3R-200% POR DOLOMITA MODIFICADA.

R. L. C. Bandeira¹; A. A. Silva¹; M. A. G. Freitas¹; M. L. P. Silva¹; K. K. P. Gomes¹

1-Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais – Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

Br 110, Km 47, S/N – CEP: 59625-900 – Mossoró- RN – Brasil

Telefone: (84) 3317-8569 –Email: martaligia@ufersa.edu.br

RESUMO: O impacto ambiental provocado pelo setor têxtil, através da geração de efluentes líquidos aumenta de acordo com as necessidades exigidas pelas indústrias, e tem aumentado em função do crescimento do setor, pois os efluentes sem tratamento causam danos ambientais, devido os corantes têxteis terem alto grau de toxicidade e, a grande maioria, serem considerados carcinogênico. Buscou-se, apresentar uma solução técnica de baixo custo para a remoção do corante amarelo reativo bifuncional 3R-200%, em banho finito, utilizando como meio adsorvente a dolomita tratada termicamente. Foi avaliada a influência das variáveis quantidade de adsorvente e pH da solução de corantes na percentagem de remoção do corante e na capacidade de remoção. O melhor desempenho da percentagem de remoção, foi alcançado nos níveis superiores da quantidade de adsorvente e pH. Para a capacidade de remoção o melhor desempenho ocorreu nos níveis inferior da quantidade de adsorvente e superior do pH.

PALAVRAS-CHAVE: Indústria Têxtil; Corantes; Adsorção; Dolomita; Planejamento Fatorial;

ABSTRACT: The environmental impact caused by the textile industry, through the generation of wastewater increases according to the needs required by industries, and has increased due to the growth of the sector, because untreated effluent cause environmental damage due textile dyes have a high degree toxicity, and the vast majority are considered carcinogenic. We attempted to present a technical low-cost solution for the removal of bifunctional reactive yellow dye - 3R 200% in finite bath, using as adsorbent dolomite heat treated medium. The influence of varying the amount of adsorbent and pH of the percentage of dye removal and dye removal capacity was evaluated. The improved performance of the removal percentage was achieved at higher levels of pH and amount of adsorbent. For removal capacity was better performance in lower levels of amount of adsorbent and higher pH.

KEYWORDS: Textile Industry; Dyes; Adsorption; Dolomite; Factorial Design;

1. INTRODUÇÃO

Aproximadamente 10.000 corantes são produzidos em escala industrial. Destes, cerca de 2.000 estão disponíveis para a indústria têxtil

(GUARATINI *et al.*, 2000). No Brasil, aproximadamente 20 t/ano de corantes são consumidas pelas indústrias têxteis, e de 5 a 20%, dependendo do tipo de corante utilizado, são descartados como efluentes, devido à incompleta fixação do corante ao tecido (DALLAGO *et al.*,



2005). Sabe-se que 90% dos corantes têxteis que passam pelas estações de tratamento de lodo ativado não sofrem alterações, e vão direto para rios. São poucos os corantes usados atualmente que poderiam ser degradados e, ou, removidos com os processos físicos e químicos, e às vezes os produtos da degradação são ainda mais tóxicos. Além disso, a indústria têxtil consome aproximadamente 100 litros de água para processar 1 kg de material têxtil (ABADULLA *et al.*, 2000).

Os corantes têxteis apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. As moléculas dos corantes apresentam um grupo cromóforo; o que dá cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante, conhecido como azo, antraquinona, nitro; e grupos auxiliares que propiciam sua afinidade pela fibra têxtil, sendo esta natural ou sintética (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996, *apud* KUZ & PERALTA-ZAMORA, 2002). A fixação do corante à fibra ocorre através de reações químicas, envolvendo basicamente quatro tipos de interações: ligação iônica, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes. Os corantes costumam ser classificados de acordo com a maneira como se fixam à fibra (KUZ & ZAMORA, 2002).

A indústria têxtil representa um importante setor da economia tanto no Brasil como no resto do mundo. O considerável crescimento verificado nos últimos anos trouxe como consequência uma maior emissão destas águas residuais ao meio ambiente. Estes efluentes são altamente problemáticos, já que apresentam uma variedade de poluentes tóxicos. Devido a isto, o tratamento de seus efluentes constitui um sério problema o qual tem sido tema de pesquisa durante os últimos anos.

Ambientalmente, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas apresentado por esse setor. A elevada estabilidade biológica destes produtos dificulta seu tratamento por via convencional (DALLAGO *et al.*, 2005). Diferentes tipos de tratamentos, tais como oxidação química, coagulação, floculação, precipitação química, nano filtração por membranas, troca iônica e adsorção, vêm sendo utilizados para tratar efluentes contendo corantes. Dentre estes, o processo de adsorção tem se mostrado bastante promissor na etapa de remoção de cor de efluentes líquidos industriais, utilizando diversos materiais adsorventes.

Devido a implicações ambientais, novos processos de remoção ou degradação desses compostos em efluentes têxteis têm sido testados.

São dois os tipos de tratamentos mais usados pela indústria têxtil que apresentam resultados satisfatórios, os oxidativos e os por adsorção (ARAUJO *et al.*, 2006).

Com a necessidade do tratamento do efluente líquido da indústria têxtil, de forma menos trabalhosa e mais eficaz na remoção dos corantes, surge a busca por novos tratamentos. Nessa busca por novos métodos, os processos de adsorção usando minerais têm recebido atenção especial devido à versatilidade, baixo custo e alta eficiência quando utilizado em condições favoráveis. Podendo ser usados tanto no estado natural ou de forma modificada, no estado modificado são submetidos a tratamentos que visam à otimização de suas propriedades químicas e físicas.

Então, o objetivo desse trabalho é avaliar a remoção do corante amarelo reativo bifuncional 3R-200%, utilizando a dolomita tratada termicamente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais Utilizados

- Dolomita;
- Ácido Nítrico (HNO₃);
- Hidróxido de Sódio (NaOH);
- Pipetas
- Erlenmeyers
- Balões e Béqueres
- Micro Pipeta
- Shaker com controle de Temperatura (modelo TE-420 da marca TECNAL)
- Medidor de pH (Tecnopon)
- Balança analítica
- Espectrofotômetro (modelo Gehaka UV-340G)
- Corante amarelo reativo bifuncional 3R-200%.

2.2. Metodologia

A dolomita CaMg(CO₃)₂ utilizada foi Cedida pela Arnil Mineradora do Nordeste e já veio em forma de pó. Previamente a dolomita foi submetida a tratamento térmico a 800°C em forno mufla por um período de 8 horas, este processo leva em consideração que o componente de carbonato de magnésio da dolomita se decompõe a temperaturas próximas de 800°C.



O planejamento experimental aplicado nos experimentos foi o modelo fatorial do tipo 2², com uma repetição em triplicata no ponto central, ou seja, três amostras com as mesmas características. De acordo com a literatura, foram escolhidas duas variáveis de processo as quais foram analisadas sendo elas, o pH da solução de corante e a massa de adsorvente.

Os valores para os níveis (+) e (-) estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores para os níveis escolhidos.

Variáveis	Níveis		
	-	0	+
Massa (g/100 mL)	1	2	3
pH	2,0	4,0	6,0

A solução estoque foi preparada pela dissolução do corante precisamente pesado numa balança analítica, em seguida transferimos a massa para um balão volumétrico de 100 mL e foi adicionado água destilada, obtendo assim uma solução com concentração de 1000 mg/L da solução estoque. A solução de trabalho do corante amarelo foi obtida mediante a diluição da solução de estoque, apresentado uma nova concentração de 50 mg/L. A solução foi separada em três partes que tiveram o pH ajustado de acordo com o planejamento, sendo os ajuste do pH feito com alíquotas de soluções de HNO₃ e NaOH 1 mol/L, com o pH da solução de 2, 4 e 6.

Também foram feitas diluições sucessivas para obter concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L utilizadas para a determinação da curva de calibração.

A determinação da concentração do corante nas amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/Vis), utilizando o Espectrofotômetro GEHAKA Modelo UV/Vis-340G, no comprimento de onda de 416 nm. O comprimento de onda foi determinado a partir de uma varredura no espectro visível.

Após a obtenção da curva de calibração as soluções iniciais (para cada pH) foram analisadas para se conhecer suas concentrações iniciais.

Para a execução dos ensaios de banho finito, foram pesadas as diferentes massas da dolomita já termicamente tratada. Posteriormente, colocou-se a solução de corante, com concentração de 50 mg/L

e pH ajustado, em erlenmeyers de 125 mL contendo as diferentes massas previamente pesadas. Os erlenmeyers foram colocados em um shaker Modelo TE-420 da Tecnal na temperatura de 28°C sob agitação de 180 rpm durante 24 horas.

Após o término desse tempo, as soluções foram retiradas do shaker e filtradas para separar o material sólido da solução, e estas foram analisadas no espectrofotômetro, com o objetivo de se obter a concentração final das soluções.

De posse das concentrações iniciais e finais a porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) foram calculadas com as seguintes equações:

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Análise Química da Dolomita

A composição química da dolomita foi obtida a partir da espectrofotometria de absorção atômica. O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro de Absorção Atômica da Perkin Elmer, Analyst 100. Observa-se a presença dominante dos óxidos de cálcio e magnésio, apresentando baixo teor de impurezas. A elevada perda ao fogo se deve à decomposição dos carbonatos que se transformam em CO₂. Os dados da Tabela 2 correspondem à análise química da dolomita.



Tabela 2 – Análise Química da Dolomita.

DESCRIÇÃO	Dolomita
SiO ₂	<0,01
Al ₂ O ₃	0,294
Fe ₂ O ₃	0,34
TiO ₂	0,03
CaO	34,80
MgO	21,55
K ₂ O	0,296
Na ₂ O	<0,01
P.F.	42,74

3.2. Difração de Raios-X da Dolomita sem Tratamento.

O difratograma da dolomita (Gráfico 1) foi obtido através do método do pó, usando um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 com radiação CuK α ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ) percorrido de 3 a 50°, pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais – LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

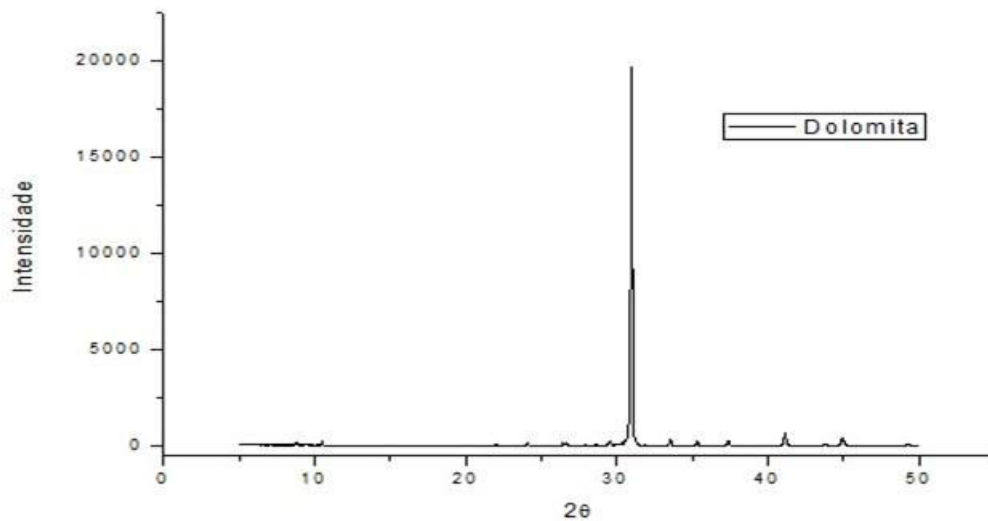


Figura 1. Difratograma de Raios-X da Dolomita natural

3.3. Resultados da Remoção dos Corantes

Os resultados obtidos ao empregar o planejamento experimental 2² completo, com triplicata no ponto central, para avaliar a capacidade de remoção e a percentagem de remoção do corante podem ser observados na tabela 3.

Tabela 3. Resultados do planejamento experimental para obter a capacidade de remoção e a percentagem de remoção com o corante reativo amarelo.

Ensaio	Massa (g)	pH	(%Rem)	(q _{eq})
1	+	+	98,98	1,6574
2	+	-	97,28	1,6037
3	-	+	98,87	4,966
4	-	-	98,06	4,85
5	0	0	97,85	2,4361
6	0	0	96,63	2,405
7	0	0	98,07	2,4416



De acordo com a Tabela 3, foi removido praticamente 100% do corante amarelo pela dolomita. O ensaio 1 apresenta maior índice de remoção, onde temos maior massa de adsorvente e maior pH da solução dos corantes e o menor índice de remoção ocorre no ensaio 6, que é referente ao ponto central.

Sendo conhecidos os valores da resposta, pode-se inferir uma análise estatística acerca da influência das variáveis sobre a percentagem de remoção e a capacidade de remoção em um intervalo de 95% de confiança.

Observando o Gráfico de Pareto (Figura 2) a magnitude de cada efeito é representada através das barras e a linha tracejada corresponde ao valor de $p = 0,05$ indicando se o efeito é estatisticamente significativo, caso os resultados ultrapassem a linha.

Na faixa estudada para as variáveis quantidade, pH e interação entre as substâncias, os efeitos dessas variáveis não são significativos estatisticamente ao nível de 95% de confiança. Então, as variáveis não apresentaram influência estatisticamente significativa na percentagem de remoção para os valores das variáveis estudadas, o que era esperado em função da elevada eficiência de remoção.

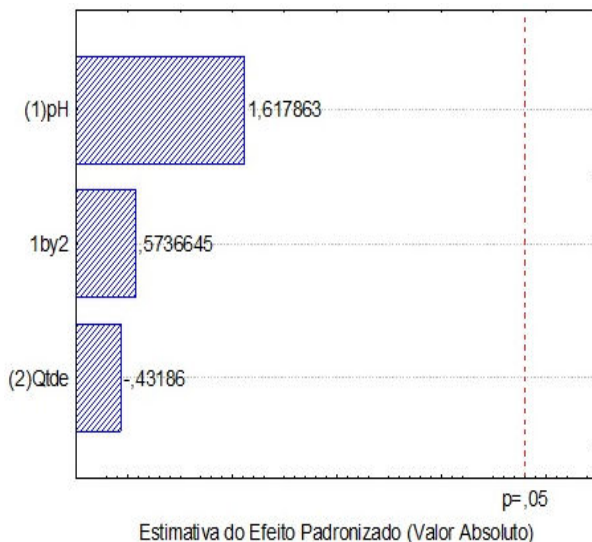


Figura 2. Gráfico de Pareto.

Quando um fator sai do nível inferior para o nível superior e este apresenta sinal negativo, a resposta não é favorecida com a mudança de nível, como se pode observar o efeito da quantidade de adsorvente. E quando apresenta sinal positivo, a

variável resposta é favorecida quando um fator sai do seu nível inferior ao nível superior, como o efeito da interação e do pH.

O gráfico de superfície de resposta mostra a influência dos parâmetros na resposta, mesmo não sendo estatisticamente significativos, eles indicam a condição das variáveis na qual se obtém a melhor resposta.

No Gráfico (Figura 3), observa-se a superfície de resposta para a percentagem de remoção em função da quantidade e do pH. Independente da faixa da quantidade escolhida e do pH, percebe-se que não há influência considerável na variável resposta. Porém, com a massa fixa, ao sair do nível mais baixo de pH (2) e passar ao nível mais alto (6), percebe-se um aumento na influência sobre a resposta, ou seja, quanto maior o pH dentro da faixa avaliada, maior será o teor de remoção. E fixando o pH, ao sair do nível mais baixo da quantidade (1g) e passar para o nível mais alto (3g), percebe-se um decréscimo na influência sobre a resposta, ou seja, aumentando a quantidade diminuimos o teor de remoção.

Pela Figura 3, observa-se que para ambos os fatores, ao sair do nível inferior para o nível superior, percebe-se gradativamente uma insignificante variação na resposta, apontando que a conversão máxima é atingida quando se utiliza os limites superiores da faixa estudada para a quantidade e o pH.

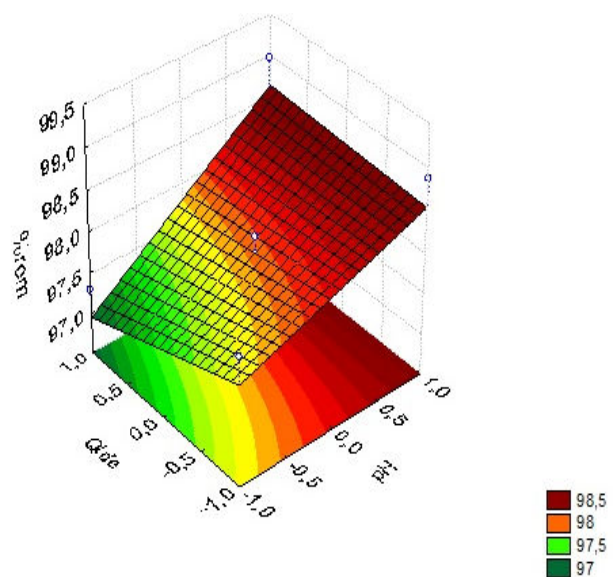
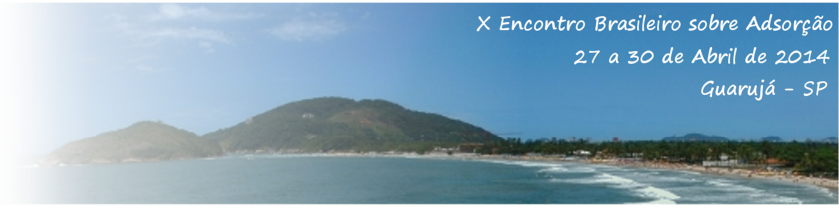


Figura 3. Superfície de resposta para a percentagem de remoção em função da quantidade e do pH



Observando o Gráfico de Pareto para a capacidade de remoção (Figura 4) na faixa estudada para as variáveis pH e interação entre as variáveis, os efeitos dessas não são significativos estatisticamente ao nível de 95% de confiança. Então, as variáveis não apresentaram influência estatisticamente significativa na capacidade de remoção. Mas a quantidade influencia significativamente a capacidade de remoção.

Porém a resposta não é favorecida com o aumento da massa, como pode ser observado no gráfico, pois ao sair do nível inferior para o nível superior o efeito apresenta sinal negativo, uma vez que o aumento no número de sítio diminui a competição e por sua vez a ocupação dos sítios.

O gráfico de superfície de resposta mostra a influência dos parâmetros na capacidade de remoção, mesmo não sendo estatisticamente significativos, ele indica a condição das variáveis na qual se obtém a melhor resposta.

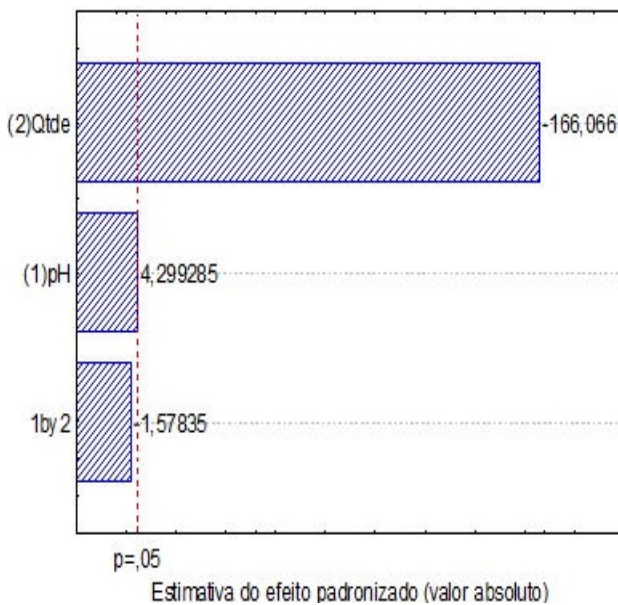


Figura 4. Gráfico de Pareto.

No Gráfico a seguir (Figura 5), observa-se a superfície de resposta para a capacidade de remoção em função da quantidade e pH. Com a quantidade fixada no menor nível, ao sair do nível mais baixo de pH (2) e passar ao nível mais alto (6), não percebe-se influência sobre a resposta, ou seja, independente do pH, a capacidade de remoção será praticamente a mesma.

Ao contrário, quando avaliamos a quantidade de massa de adsorvente percebemos que mesmo não sendo estatisticamente significativa, há influência na resposta. Se for fixado o maior nível da quantidade e fixando o pH no menor nível, ao sair do nível mais baixo da quantidade (1g) e passar para o nível mais alto (3g), percebe-se uma negativa influência sobre a resposta, ou seja, a medida que a quantidade é aumentada a capacidade de remoção é diminuída. Efeito idêntico observamos ao compararmos fixando o pH no nível superior.

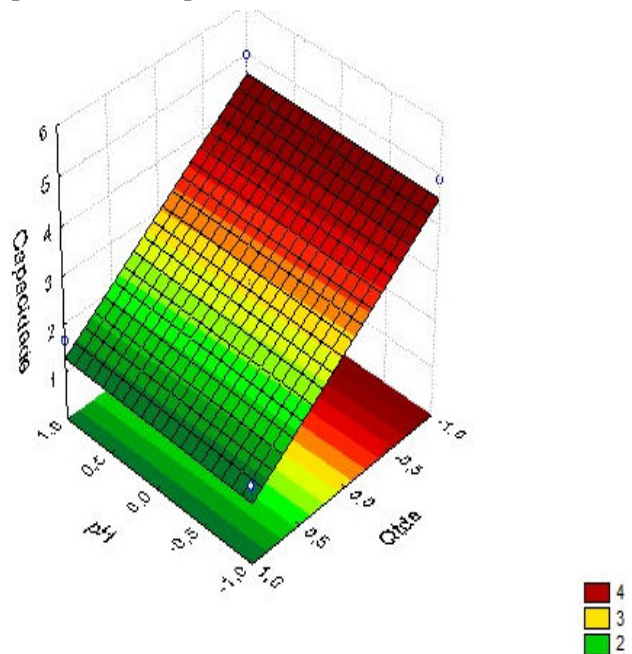


Figura 5. Superfície de resposta para a capacidade de remoção.

4. CONCLUSÃO

Quando submetida ao tratamento térmico a dolomita se decompõe, tendo sua estrutura parcialmente destruída, indicando mudanças em sua composição química de superfície e na porosidade do mineral. O produto da decomposição parcial da dolomita geralmente contém carbonato de cálcio e óxido de magnésio, havendo um aumento significativo da área superficial específica e do volume dos poros. Observando sua análise química, percebeu-se uma grande quantidade dos óxidos de cálcio e magnésio, apresentando baixo teor de impurezas. A elevada perda se dá devido à calcinação, onde ocorre a decomposição dos carbonatos, que se transformam em CO₂.



Com o planejamento experimental fatorial do tipo 2², as conversões resultantes da capacidade de remoção e da percentagem de remoção, pela dolomita tratada termicamente, não apresentaram dependência em relação aos fatores estudados, quantidade de adsorvente e pH.

Esses fatores e as interações entre si não apresentaram influência estatística na capacidade de remoção e na percentagem de remoção, para um intervalo de 95% de confiança. De acordo com o planejamento experimental, a maior percentagem de remoção para o corante amarelo foi alcançada com a combinação dos níveis superiores da quantidade (3g) e do pH (6), alcançando um teor de remoção de aproximadamente 99%. Observa-se que para a capacidade de remoção temos que a maior quantidade alcançada foi nos níveis inferior da quantidade (1g) e superior do pH (6), obtendo aproximadamente 5 mg/g adsorvente de capacidade de remoção.

Conclui-se, portanto que o material estudado é promissor para ser aplicado como adsorvente em processo de adsorção de efluentes coloridos, já que apresenta um custo muito baixo e uma elevada eficiência de remoção quando comparado com algumas argilas estudadas.

Porém devido ao seu elevado potencial de remoção se faz necessário ampliar a faixa de concentração como também diminuir a quantidade de adsorvente por 100 mL de solução para avaliar sua capacidade de remoção até a saturação. Um outro fator positivo é que a adsorção ocorre em meios com pH próximos da neutralidade, o que evita outra etapa antes do descarte do efluente tratado, visto que outros materiais estudados pela equipe só apresentam eficiência para pH em torno de 2.

5. REFERÊNCIAS

ABAD'ULLA, E. *et al.* Decolorization and detoxification of textile dyes with a laccase from *Trametes hirsuta*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 66, n. 8, p. 3357-3362, 2000.

ALCANTARA, M.R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova** 19(3) 320-330, 1996.

ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. C. Remoção de cor em soluções de

corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, 2006.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B.. **CORANTES TÊXTEIS**. Araraquara - SP, n.1 , p.1-8, 31 mar. 2000.

KUNZ, A. PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. 25 (2002) 78-82.