



ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE BI-FUNCIONAL AZUL 5G POR ARGILA ATIVADA TÉRMICA E QUIMICAMENTE

A. A. Silva¹; R. L. C. Bandeira¹; 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: A indústria têxtil é uma das principais responsáveis pela geração de grandes quantidades de efluentes contendo contaminantes tóxicos altamente prejudiciais, sendo necessário o tratamento destes efluentes. O processo de adsorção tem se destacado no tratamento de efluentes por apresentar um baixo custo e ser altamente eficaz. Aliado a este fato, a procura por materiais com propriedades adsorventes e que apresentem baixo custo é amplamente investigada. Neste trabalho foi utilizada a Argila BSN tratada térmica e quimicamente como adsorvente do corante Reativo Bifuncional Azul 5G de um efluente modelo em sistema de banho finito. Para a realização dos ensaios foi aplicado um planejamento fatorial do tipo 2², visando analisar a influência da quantidade de adsorvente utilizado e do pH da solução de corante. Melhores porcentagens de remoção são alcançadas na combinação da maior quantidade de adsorvente utilizado (3g) e menor pH da solução de corante (2,0), onde foi possível obter 82,61% de remoção.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; argila; corante; indústria têxtil.

ABSTRACT: The textile industry is a major responsible for generating large quantities of harmful effluents containing highly toxic contaminants, and the treatment of these effluents is necessary. The adsorption process has excelled in wastewater treatment by presenting a low cost and highly effective. Allied to this fact, the search for materials with adsorptive properties and exhibit low cost is widely investigated. In this work we used the BSN thermally and chemically treated clay as adsorbent for dye Bifunctional Reactive Blue 5G effluent in a finite bath system. For the tests was applied a factorial design of 2² in order to analyze the influence of the amount of adsorbent used and the pH of the dye solution. Best percentages of removal are achieved in the combination of the larger quantity of adsorbent used (3g) and a lower dye solution pH (2.0), where it was possible to obtain 82.61% removal.

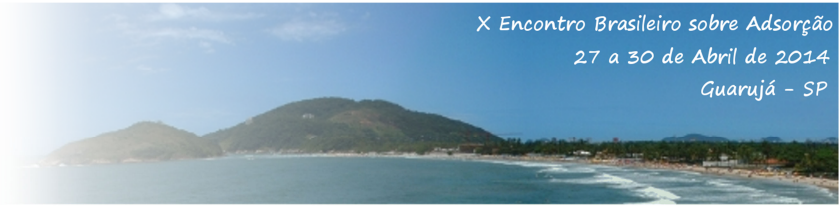
KEYWORDS: adsorption; clay; dye; textile industry.

1. INTRODUÇÃO

A industrialização continua ocorrendo mundialmente em uma velocidade insustentável. O consumo elevado de energia, o pequeno intervalo de validade dos produtos manufaturados e a falta de espaço para um descarte seguro de resíduos sólidos, líquidos e gasosos gerados pelas atividades humanas estão entre os problemas mais

importantes no que diz respeito à sustentabilidade (Carvalho, 2010).

Diversas indústrias, como as de fabricação de corantes, pigmentos, têxtil, papel e plásticos, usam corantes para tingir seus produtos e dependem de processos de produção que exigem grandes volumes de água, gerando conseqüentemente uma considerável quantidade de efluente aquoso colorido (Crini, 2006).



O setor da indústria têxtil é um dos que mais consome água, sendo necessários de 200 a 400 litros para a produção de um quilo de tecido acabado (Silva, 2006). O tingimento de fibras e tecidos, processo essencial à indústria têxtil, provoca um grande problema ambiental. De acordo com Al-Ghouti et al. (2003), cerca de 10 a 15% do total de corante usado nos processos de tingimento não se fixam às fibras e são eliminados nos efluentes.

Devido à alta carga poluente que estes efluentes apresentam, o descarte inadequado dos mesmos gera um grande impacto ambiental, contribuindo para a degradação do meio ambiente. Segundo retrata Zanoni e Carneiro (2001), as indústrias de tingimento consomem aproximadamente 7×10^5 ton/ano de corantes e pigmentos no mundo, sendo o Brasil responsável por 2,6% dessa demanda. Além disso, pelo menos 20% dos corantes têxteis consumidos no país são descartados em efluentes que, se não tratados adequadamente, podem provocar danos graves ao ecossistema e à saúde da população.

De acordo com Zollinger (2003), durante a síntese e processamento das fibras têxteis são perdidos aproximadamente 15% da produção total de corantes e pigmentos, o que corresponde a uma descarga média diária de 128 toneladas para o meio ambiente. A principal fonte dessa perda está nos resíduos líquidos, por causa da exaustão incompleta (10 a 20% de perdas).

A presença de corantes nos efluentes é altamente visível, afeta a estética, a transparência da água e a solubilidade de gases nos corpos receptores, reduzindo também a capacidade de regeneração dos corpos hídricos em função da redução da penetração de luz solar e consequente alteração dos processos de fotossíntese (Guarantini, Zanoni, 2000). Além destes problemas, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes, e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos.

A técnica de adsorção tem se destacado em relação aos métodos convencionais de tratamento de efluentes, em virtude de sua eficiência na remoção de poluentes mais estáveis e em baixas concentrações (Robinson et al., 2001). Além disso, o processo de adsorção tem se revelado superior em relação às outras técnicas que visam o reuso de água em termos de custo, simplicidade de design, facilidade de operação e insensibilidade às substâncias tóxicas (Meshko et al., 2001).

Os processos de adsorção são geralmente desenvolvidos em sistemas de batelada (banho finito) com agitação, devido à facilidade de implantação e controle. Além de ser utilizado como processo terciário, a adsorção pode ser utilizada no tratamento primário de efluentes de empresas de pequeno porte que necessitam reduzir a coloração dos seus efluentes (Schimmel, 2008).

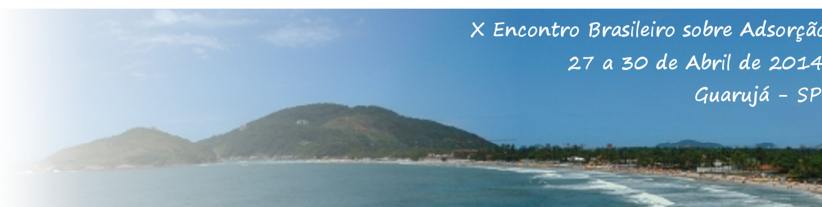
No processo de adsorção, alguns fatores influenciam nos resultados obtidos. Segundo Almeida (2007), um dos fatores que deve ser levado em consideração é a velocidade de agitação. Para que possam ser obtidos melhores resultados, é necessário que haja uma dispersão de partículas homogêneas porque reduz a espessura da camada limite e eleva a taxa de transferência de massa. A temperatura deve ser outro fator levado em consideração, pois na maioria dos sistemas, um aumento da temperatura implica em uma diminuição da quantidade adsorvida, já que a adsorção é geralmente exotérmica.

O tamanho da partícula também é um fator que influencia no processo de adsorção. Quanto menor o tamanho das partículas, maior é a superfície de contato e, conseqüentemente, maior a adsorção. Entretanto, as propriedades e características estruturais e morfológicas têm se mostrado mais relevantes no estudo do processo (Homem, 2001).

A fim de determinar a influência de inúmeras variáveis nos resultados de um determinado processo ou sistema, uma alternativa de grande eficiência é a aplicação de um planejamento experimental. De acordo com Button (2005), o planejamento experimental é um método essencial no desenvolvimento de novos processos e no aprimoramento de processos em utilização. Um planejamento apropriado possibilita, além do aprimoramento de processos, a redução do tempo de análise, da variabilidade de resultados e dos custos envolvidos.

O planejamento experimental deve ser fundamentado numa metodologia estatística para que os dados adquiridos por meio de ensaios experimentais possam ser examinados através de métodos estatísticos, possibilitando a elaboração de conclusões objetivas, que é a única maneira de avaliar os erros experimentais que afetam esses resultados (Button, 2005).

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde são avaliadas ao mesmo tempo as variáveis



de interesse que apresentam influências significativas na resposta (Barros Neto et al., 1995).

De acordo com o exposto, o objetivo deste trabalho é estudar, por meio do processo de adsorção, a remoção do corante reativo bifuncional Azul 5G de um efluente modelo, em sistema de banho finito, utilizando como adsorvente a Argila BSN tratada térmica e quimicamente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais Utilizados

Para a realização dos ensaios de banho finito, foram necessários os seguintes materiais e reagentes:

- Argila bentonítica sódica – BSN
- Corante Reativo Bifuncional Azul 5G
- Ácido Clorídrico (HCl)
- Ácido Nítrico (HNO₃)
- Hidróxido de Sódio (NaOH)
- Pipetas
- Erlenmeyers
- Balões Volumétricos
- Béqueres
- Balança Analítica
- Agitador orbital com controle de temperatura TECNAL modelo TE-420
- Espectrofotômetro GEHAKA modelo UV/Vis-340G

2.2. Metodologia

2.2.1. Tratamento ácido e térmico da Argila BSN: O objetivo do tratamento químico e térmico da argila é verificar a influência deste no processo de adsorção, uma vez que a argila tratada tem sua estrutura parcialmente modificada e toda a matéria orgânica presente na argila é eliminada durante o processo de ativação. A Argila BSN utilizada para a realização deste trabalho foi cedida pelo LABNOV (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Para a efetuação do tratamento químico da argila, pesou-se 30 g da Argila BSN, que foi transferida para um recipiente, e adicionou-se 300 mL de ácido clorídrico (HCl) a 3 mol/L. Em seguida, tampou-se o recipiente para que a solução fosse posteriormente submetida a um tratamento térmico em uma estufa da marca brasdonto sob uma temperatura de 80°C durante um período de 3

horas. Após esse tempo, a argila foi filtrada e lavada com água destilada até o pH do filtrado ficar neutro. Em seguida, a argila foi seca em estufa a 60°C, moída e então peneirada até apresentar uma granulagem muito fina, com aspecto de pó. A argila tratada foi analisada por análise química e por difração de Raios-X (DRX).

2.2.2. Caracterização da argila quimicamente modificada:

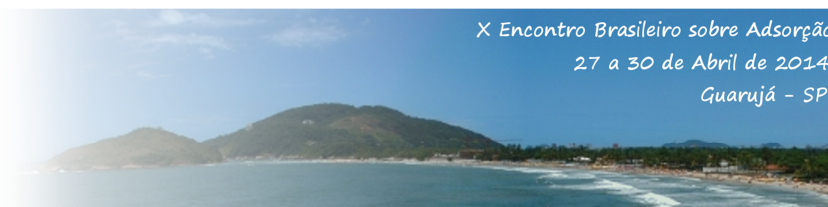
A caracterização da argila modificada foi realizada por meio da difração de Raios-X. A Difração de Raios-X (DRX) permite o estudo de um sólido a nível atômico. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para comprimentos de onda de sinal monocromático λ apenas para ângulos de incidência específicos (Silva, 2005). Realizou-se a técnica em foco através do método do pó, usando um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) 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).

2.2.3. Aplicação do planejamento

experimental: O planejamento experimental aplicado foi do tipo 2² com repetição em triplicata no ponto central. As variáveis escolhidas foram a massa de adsorvente e o pH inicial da solução de corante, com o intuito de analisar o efeito destas variáveis sobre a porcentagem e a capacidade de remoção de corante pelas argilas em estudo. Os valores para os níveis (+), (-) e do ponto central para as variáveis escolhidas estão apresentados a seguir, na Tabela 1. Os valores foram definidos de acordo com dados da literatura (pH) e experimentos prévios (massa).

Tabela 1. Valores para os níveis escolhidos no planejamento experimental.

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



A matriz do planejamento é mostrada na Tabela 2 e apresenta todas as possíveis combinações para as variáveis em todos os níveis analisados no processo.

Tabela 2. Matriz descodificada do planejamento experimental.

Ensaio	Massa (g)	pH
1	3	6,0
2	3	2,0
3	1	6,0
4	1	2,0
5	2	4,0
6	2	4,0
7	2	4,0

2.2.4. Preparação da solução de adsorbato: A solução de corante foi preparada utilizando-se o corante reativo Azul 5G e água destilada, a uma concentração de 1000 mg/L. A partir desta foi feita uma diluição para obter uma solução com concentração de 50 mg/L. Esta solução diluída teve o pH ajustado com soluções de ácido nítrico (HNO₃) 1M e/ou hidróxido de sódio (NaOH) 1M, obtendo-se soluções de 50 mg/L com pH 2,0, 4,0 e 6,0 que foram utilizadas nos ensaios de banho finito, de acordo com o planejamento experimental. Partindo-se da solução de 50 mg/L que não teve o pH alterado, foram feitas diluições sucessivas para obter soluções com concentração de 10, 20, 30 40 e 50 mg/L utilizadas para a determinação da curva de calibração.

2.2.5. Determinação do comprimento de onda e da curva de calibração: A análise das soluções de corante foi determinada pela técnica espectrofotométrica, utilizando o Espectrofotômetro GEHAKA modelo UV/Vis-340G. Primeiramente, foi determinado o comprimento de onda em que a solução analisada absorve o máximo de radiação. Este procedimento foi feito a partir de uma varredura ao longo da faixa espectral de 400 a 1100 nm, utilizando a solução de corante com concentração de 50 mg/L.

O comprimento de onda que a solução absorveu a maior quantidade de radiação foi 621 nm, sendo este o comprimento utilizado em todas as análises espectrofotométricas. Posteriormente, foi determinada a curva de calibração do equipamento, que é um gráfico que relaciona a absorvância da solução em função de sua concentração, respeitando a lei de Beer-Lambert, ou seja, utilizando soluções diluídas para que a absorvância não tenha valores alterados. Para a obtenção desta curva, utilizou-se soluções com 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L no comprimento de onda de 621 nm e determinou-se a absorvância de cada uma destas soluções.

2.2.6. Ensaios de banho finito: Para a realização dos ensaios de banho finito, foram pesadas as diferentes massas de argila térmica e quimicamente tratada. Em seguida, colocou-se a solução de corante, com concentração de 50 mg/L e pH ajustado, em erlenmeyers de 125 mL contendo as diferentes massas de adsorvente previamente pesadas. Os erlenmeyers foram colocados em um agitador orbital modelo TE-420 da TECNAL na temperatura de 28°C sob agitação de 180 rpm durante 24 horas. Após o tempo de ensaio, as soluções foram filtradas visando separar o material sólido, para que as mesmas fossem analisadas no espectrofotômetro no comprimento de onda de 621 nm, a fim de fazer a leitura da concentração final das soluções. A porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) foram calculadas pelas equações (01) e (02):

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

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

Onde C₀ é a concentração inicial (mg/L), C é a concentração final (mg/L), V (L), m (g) e C_{eq} é a concentração no equilíbrio (mg/L).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO



3.1. Caracterização da Argila Térmica e Quimicamente Modificada

A Figura 1 representa o difratograma de Raio-X da Argila BSN Térmica e quimicamente modificada.

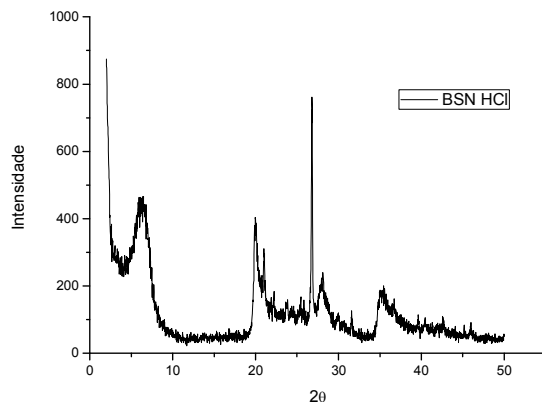


Figura 1. Difratograma de Raio-X para a Argila BSN térmica e quimicamente modificada.

O difratograma da argila tratada com HCl é característico das argilas esmectíticas como se vê pela presença do pico característico da montmorilonita na região de 2θ igual a 8, além de apresentar o quartzo, região de 2θ igual a 20 e 26. A presença da fase montmorilonita confirma que o tratamento não destruiu a estrutura da Argila BSN.

3.2. Remoção do Corante pela Argila BSN Tratada com HCl

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos através da aplicação do planejamento fatorial para a porcentagem e capacidade de remoção do corante Reativo Azul 5G pela Argila BSN tratada com HCl a 80°C.

Tabela 3. Porcentagem e capacidade de remoção da argila BSN tratada com HCl a 80°C.

Ensaio	Massa (g)	pH	Porcentagem removida	Capacidade de remoção
1	3	6,0	62,36	1,06
2	3	2,0	82,61	1,39
3	1	6,0	61,47	3,14
4	1	2,0	40,50	2,05
5	2	2,0	59,14	1,49
6	2	2,0	59,75	1,50
7	2	2,0	67,88	1,71

Os resultados obtidos mostram que a melhor remoção do corante foi observada no ensaio 2, o qual foi realizado com a maior massa de adsorvente utilizada nos ensaios e com o menor pH.

Os gráficos de Pareto para a porcentagem e para a capacidade de remoção do corante são mostrados nas Figuras 2 e 3, e permite analisar a influências das variáveis nos resultados do processo.

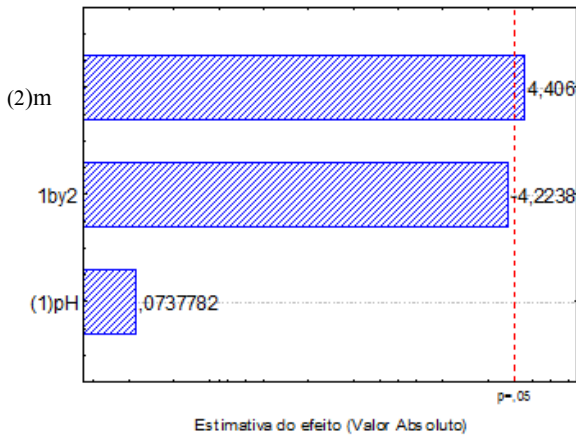
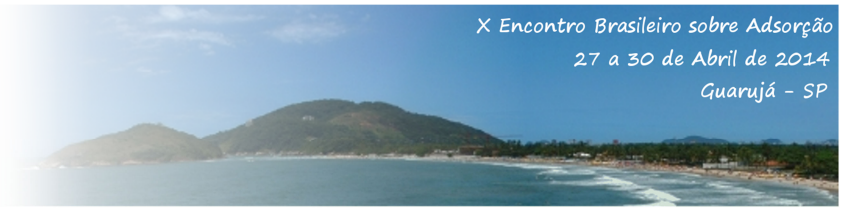


Figura 2. Gráfico de Pareto para a porcentagem de remoção.

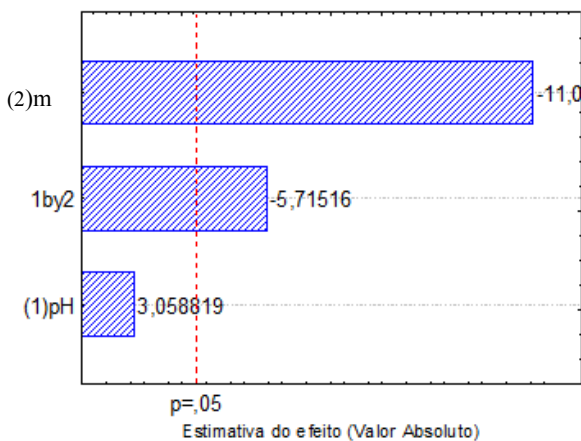


Figura 3. Gráfico de Pareto para a capacidade de remoção.

A análise dos gráficos de Pareto permite observar que para a porcentagem de remoção, apenas a massa de adsorvente utilizada apresenta influência estatisticamente significativa, ou seja, quando se aumenta a massa de adsorvente do menor nível (1g) para o maior (3g), obtém-se um aumento da porcentagem de remoção. Ao nível de 95% de confiança, tanto o pH da solução de corante como a interação das variáveis pH e massa de adsorvente não apresentam influência estatisticamente significativa sobre a porcentagem de remoção.

O gráfico de Pareto para a capacidade de remoção da Argila BSN tratada com HCl a 80°C mostra que tanto a massa de adsorvente utilizada quanto a interação da massa de adsorvente com o pH da solução de corante interferem negativamente na resposta. O pH, para a capacidade de remoção,

não apresenta influência estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança.

A Figura 4 mostra a superfície de resposta para a porcentagem de remoção.

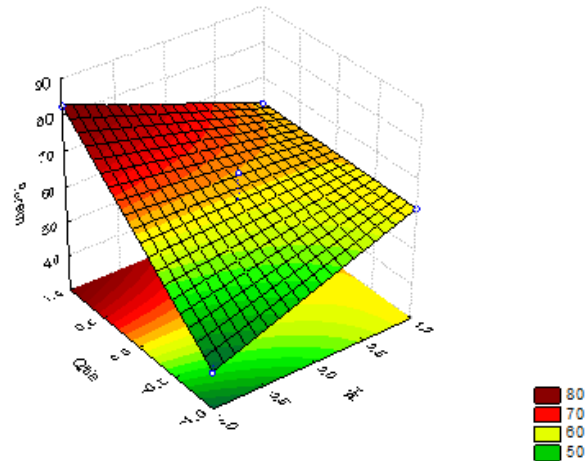


Figura 4. Superfície de resposta para a porcentagem de remoção.

Na Figura 4 observa-se a superfície de resposta para a porcentagem de remoção e esta mostra que, utilizando a massa de adsorvente no menor nível (1g) e variando-se o pH, tem-se uma razoável variação da resposta. A realização dos ensaios no maior valor de pH (6,0) praticamente não causa alteração nos resultados da variável resposta, independente da massa de adsorvente utilizada. Fixando-se os experimentos na menor faixa de pH estudada, e variando a massa de adsorvente para o nível mais alto (3g), tem-se uma brusca mudança na resposta obtida, saindo da menor porcentagem (obtida quando a massa de adsorvente é 1g) para a maior porcentagem de remoção da Argila BSN tratada no processo em estudo. A melhor porcentagem de remoção também pode ser obtida fixando-se a massa de adsorvente no maior nível e variando o pH do maior para o menor valor.

A Figura 5 mostra a superfície de resposta para a capacidade de remoção da argila em estudo.

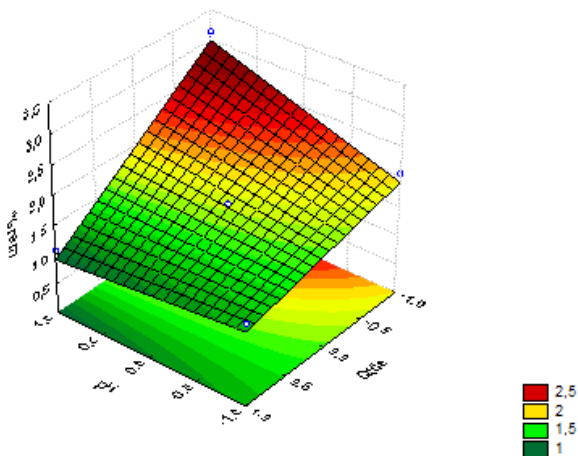
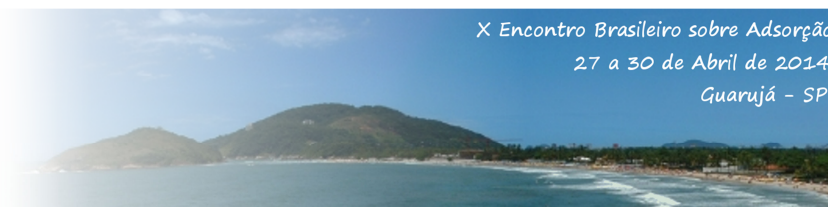


Figura 5. Superfície de resposta para a capacidade de remoção.

Esta superfície indica que independente do pH escolhido, a variável resposta não sofre influência relevante quando os ensaios são realizados com a maior quantidade de adsorvente. Os melhores resultados para a capacidade de remoção podem ser obtidos de três diferentes formas: fixando-se o pH no maior nível e variando-se a massa de adsorvente do maior para o menor valor; fixando a massa de adsorvente no menor valor e variando o pH da solução de corante do menor para o maior nível; e variando tanto a massa de adsorvente quanto o pH da solução do maior para o menor nível e do menor para o maior nível, respectivamente.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir da aplicação do planejamento fatorial do tipo 2^2 mostraram que a argila BSN térmica e quimicamente tratada proporcionou a remoção de uma quantidade considerável de corante presente no efluente modelo utilizado para este estudo. A quantidade de adsorvente utilizada apresentou influência estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança para a porcentagem de remoção, possibilitando a adsorção de 82,61% do corante inicialmente presente na solução. Deste modo, a Argila BSN quimicamente tratada apresenta potencial para substituir outros adsorventes atualmente existentes, porém com um custo elevado, devido à sua disponibilidade na natureza, baixo custo e elevada eficiência.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N.. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **J. Environ. Management**, v. 69, n. 1, p. 229-238. 2003.

ALMEIDA NETO, A. F.. Desempenho de argilas bento níticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo. 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.. Planejamento e otimização de experimentos. Editora da UNICAMP, 1995.

BUTTON, S. T.. Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados. Apostila. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, FEM/UNICAMP, 2005.

CARVALHO, T. E. M.. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. 2010. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.

CRINI, G.. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bio. Tech.**, v.97, n. 9, p. 1061-1085. 2006.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B.. Corantes Têxteis. **Quím. Nova**, Araraquara, v. 23, n. 1, p.71-78, fev. 2000.

HOMEM, E. M.. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistemas de leito fluidizado. 2001. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

MESHKO, V.; MARKOVSKA, L.; MINCHEVA, M.; RODRIGUES, A. E.. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon an natural zeolite. **Water Research**, v. 35, n. 14, p. 3357-3366, 2001.



ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P.. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bio. Tech**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

SCHIMMEL, D.. Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008. 99f. Dissertação (Mestrado) –

SILVA, M. A. C.. Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol B em coluna de leito fixo de carvão ativado. 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

Curso de Engenharia Química, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SILVA, M. L. P.. Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita. 2005. Dissertação (Mestrado), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

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

ZOLLINGER, H. Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. 3 ed. Zurich: Wiley, 2003.