



AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DA MALACOCULTURA COMO ADSORVENTE DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RR133

R.B. Assis Filho¹; G.A. Menezes¹; J.M. Ferreira¹; M.A. Motta Sobrinho¹

1- Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.

Av. Prof. Artur de Sá s/n, CEP 50740-521, Recife – PE - Brasil.

Telefone: (81) 2126-7268 – Email: sgtmero@gmail.com

RESUMO: Novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação de corantes têxteis. Tais compostos apresentam grande potencial para contaminação de recursos hídricos. Entre tais tecnologias, a adsorção está associada a elevada eficiência de remoção desses corantes. O presente trabalho estuda a remoção do corante vermelho reativo RR133 em solução aquosa, utilizando para isto o resíduo da malacocultura como um material de baixo custo. Avaliações iniciais com adsorvente ativado termicamente apresentaram remoções superiores a 98% e capacidade de adsorção máxima de 36,93 mg.g⁻¹. Através de planejamento fatorial avaliou-se as melhores condições operacionais de remoção, bem como a qualidade dos ajustes através de análise de variância e do gráfico dos resíduos.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção. Corantes têxteis. Resíduo de malacocultura.

ABSTRACT: New technologies have been sought for the degradation of textile dyes. Such compounds have great potential for contamination of water resources. Among these technologies, adsorption is associated with high removal efficiency of these dyes. This paper studies the removal of reactive red dye RR133 in aqueous solution, using for this purpose the residue of malacoculture as a low cost material. Initial evaluations with thermally activated sorbent showed higher removals of 98% and maximum adsorption capacity of 32,6 mg.g⁻¹. Through factorial design assessed the best operating conditions for removal, as well as the quality of the adjustments using analysis of variance and residual plot.

KEYWORDS: Adsorption. Textile dyes. Malacoculture residues.

1. INTRODUÇÃO

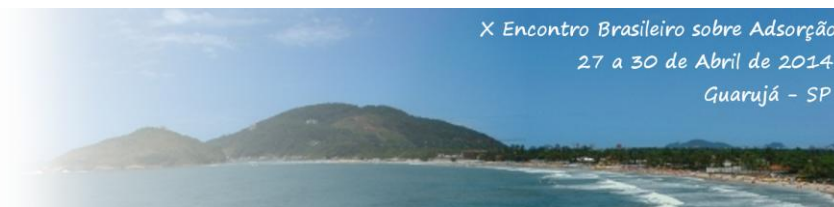
Futuras aplicações no campo da adsorção estão limitadas pela disponibilidade de adsorventes novos, de maior capacidade de remoção e menos onerosos. Idealmente, o adsorvente deve estar adaptado para atender as necessidades de cada aplicação específica (Yang, 2003).

Moluscos bivalves que habitam ambientes marinhos são encontrados na costa brasileira e sua criação de grande importância do ponto de vista socioeconômico. No entanto, em muitas mariculturas, conchas dos moluscos têm sido descartadas em locais não adequados, ocasionando poluição ambiental e visual, quando dispostas nas

praias, desconforto aos banhistas e prejuízos à paisagem (Paola *et al*, 2012).

Planejamento de experimentos consiste em um conjunto de ensaios necessários para se investigar um processo de um determinado sistema, com o objetivo de determinar as variáveis que mais influenciam a resposta de um determinado processo (Montgomery, 2001). O comportamento dessas variáveis pode ser analisado através da análise de variância de modelos locais bem como a observação do gráfico dos resíduos (Barros, 2010).

No presente trabalho investigou-se o potencial da capacidade adsorvente do resíduo da malacocultura no tratamento de soluções de



corantes reativos presentes na composição de efluentes têxteis industriais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos experimentais utilizados nesta seção foram divididos da seguinte forma: Preparo do material adsorvente, planejamento experimental para avaliar a capacidade de adsorção do sistema em função da temperatura de ativação do material e pH inicial das soluções, estudo de equilíbrio.

2.1. Adsorvente

As conchas dos moluscos marinhos foram coletadas no litoral norte do estado de Pernambuco. O tratamento inicial das conchas seguiu a metodologia de Nakatani *et al.* (2009) e consiste na lavagem das conchas com água corrente para remoção de areia e resíduo orgânico marinho que tenha se depositado na superfície da casca. A secagem ocorre naturalmente. As conchas são grosseiramente trituradas usando moinho de rolos e moídas através de pilão e almofariz até atingir uma granulometria média de 100 mesh, medidas em peneiras da série de Tyler. O material resultante foi seco a 110 °C em estufa durante 2 horas. Em seguida, 12g do material foi submetido a calcinação em forno de mufla durante 3 horas entre 800 e 1200°C para ativação térmica. As conchas calcinadas foram acondicionadas em dessecador à vácuo.

2.2. Adsorvato

Foram preparadas soluções finitas do corante reativo Remazol vermelho (RR133), cedidos gentilmente pela Dystar®. A Tabela 1 apresenta as principais características do corante e a Figura 1, sua estrutura molecular.

Tabela 1. Características do corante RR133.

Classe	Reativo
Grupo cromóforo	Azo
Grupo auxocromo	Sulfônico
Grupo reativo	Monoclorotriazina e vinilsulfônico
Pureza (%)	63
Massa Molar (g.mol⁻¹)	984,20
Comprimento de onda máximo (nm)	520
Solubilidade em água (g.L⁻¹) a 25°C	70

(KARA *et al.*, 2007).

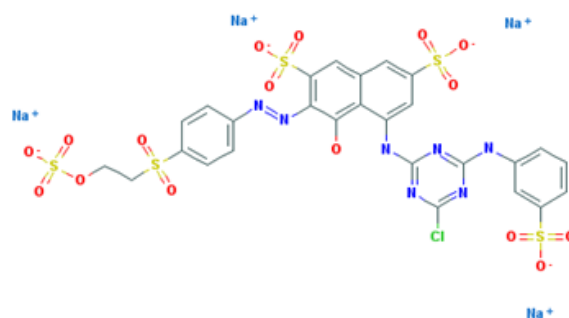


Figura 1. Estrutura molecular do corante reativo RR 133 (KARA *et al.*, 2007).

Os experimentos foram realizados utilizando Erlenmeyers de 125 mL. A temperatura e agitação dos ensaios foram conduzidas por incubadora Marconi, modelo MA-420 tipo *Shaker*. Ao final de cada ensaio utilizou-se centrifuga Quimis, modelo Q222T para separar o material adsorvente do sobrenadante. As soluções foram filtradas em papel de filtro faixa azul Unifil® de diâmetro igual a 125 mm. As absorbâncias das soluções resultantes foram medidas no comprimento de onda de máxima absorção em espectrofotômetro UV-VIS modelo Genesys 10uv da marca Thermo Scientific, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 10mm.

2.3. Planejamento Experimental

Com o objetivo de investigar a influência da temperatura de ativação das conchas e o pH inicial das soluções do corante R133 sobre a capacidade de adsorção como variável de resposta, realizou-se um planejamento fatorial 2² completo com ponto central. As condições experimentais utilizadas para este experimento estão de acordo com a Tabela 2. Os níveis dos fatores de pH inicial das soluções bem como as temperaturas de ativação das conchas estão dispostas conforme a Tabela 3.

Tabela 2. Condições experimentais para planejamento fatorial 2².

Concentração	15 mg.g ⁻¹
Adsorvente	0,5 g
Granulometria	100 mesh
Volume	25 mL
Tempo	180 min.
Temperatura	30 °C
Agitação	300 rpm



Tabela 3. Níveis dos fatores do planejamento (X1 é o pH inicial, da solução e X2 a temperatura de ativação do material)

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
X ₁	3	7,5	12
X ₂	800	1000	1200

A eficiência de remoção de cor das soluções foi calculada segundo Equação 1.

$$e (\%) = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

2.4. Experimentos de Equilíbrio

Foram utilizadas temperaturas de 30, 45 e 60°C para construção dos modelos isotérmicos de equilíbrio, entre as concentrações de 15 a 3.000 mg.L⁻¹. Volumes de 25 mL das soluções foram transferidos para Erlenmeyers de 125 mL contendo 0,5 g do adsorvente. O recipiente fechado foi submetido a 300 rpm de agitação durante 180 min.

Após o equilíbrio, as amostras foram centrifugadas e filtradas. As concentrações das soluções resultantes foram determinadas por espectrofotometria UV-VIS, através da construção de curvas analíticas. Amostras cujas concentrações foram superiores a faixa linear, foram diluídas.

A capacidade de adsorção no equilíbrio foi determinada segunda a Equação 2.

$$q_{eq} = \frac{c_0 - c_e}{m} V \quad (2)$$

No qual q_{eq} é a capacidade de adsorção do soluto no equilíbrio em mg.g⁻¹; C_0 é a concentração inicial de adsorvato em mg.L⁻¹; C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio em mg.L⁻¹; V é o volume da solução em litros e m , a massa do adsorvente em g (Gomide, 1987).

O modelo teórico de Langmuir (1918) é considerado o ideal e mais simples dos modelos isotérmicos para a adsorção em monocamada e está representado pela Equação 3.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

No qual q_{eq} é a capacidade adsorvativa no equilíbrio em mg.g⁻¹; K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L.mg⁻¹); q_{max} é a

capacidade de adsorção máxima na monocamada estimada pelo modelo em mg.g⁻¹ e C_e é a concentração de soluto no equilíbrio em mg.L⁻¹.

O modelo isotérmico proposto por Freundlich (1907), Equação 4, pode ser derivado teoricamente ao considerar que o decréscimo na energia de adsorção, com o aumento da superfície coberta pelo soluto, é devido à heterogeneidade da superfície do adsorvente (BOHN *et al.*, 1979). Esse modelo propõe uma expressão empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas onde existe uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (KLEINÜBING, 2006).

$$q_{eq} = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

No qual q_{eq} é a capacidade adsorvativa no equilíbrio em mg.g⁻¹; K_F é a constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich, que está relacionada a capacidade de adsorção do sólido (L.mg⁻¹); C_e é a concentração de soluto no equilíbrio em mg.L⁻¹; n é uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície e indica se adsorção é favorável quando $n > 1$ (LIANG, 2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesta seção foram calculados com auxílio de *software Statistica 7.0*.

3.1. Planejamento Experimental

O planejamento experimental teve por objetivo investigar o efeito da temperatura de ativação das conchas e o pH inicial das soluções na capacidade de adsorção do sistema. Dessa forma, avaliou-se a relação dos efeitos principais com a variável de resposta (capacidade de adsorção) através de um modelo linear. O diagrama de Pareto dos efeitos estimados padronizados, Figura 2, indica a significância estatística dos efeitos com 95% de confiança.

De acordo com a Figura 2 todos os efeitos principais foram estatisticamente significativos com 95% confiança, sendo a temperatura de calcinação da concha (X2) o efeito que mais contribuiu com a variação do valor da variável de resposta.

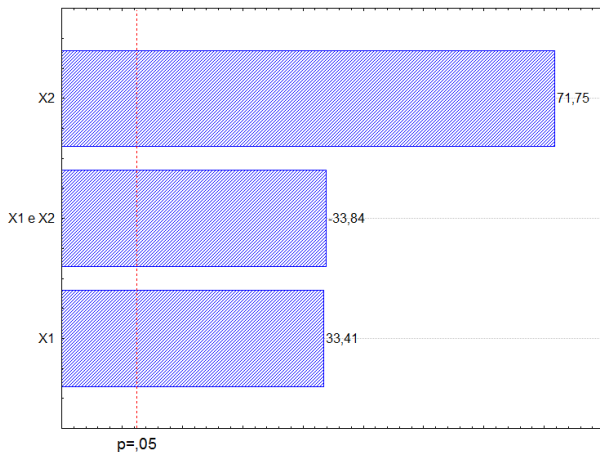


Figura 2. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados (X1 é o pH inicial da solução e X2 a temperatura de ativação do material adsorvente).

A Figura 3 apresenta a interpretação geométrica dos efeitos estimados codificados.

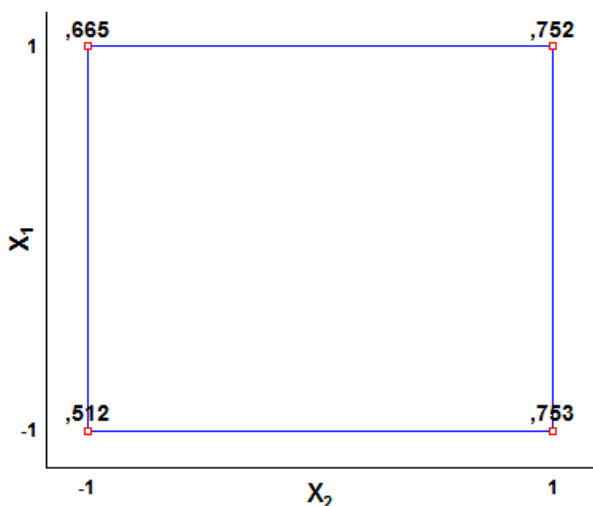


Figura 3. Interpretação geométrica dos do planejamento fatorial 2^2 . variável de resposta q (capacidade de adsorção, onde X1 é o pH inicial da solução e X2 a temperatura de ativação do material adsorvente).

O gráfico da Figura 3 apresenta o diagrama para interpretação geométrica dos resultados do planejamento fatorial 2^2 . Nos vértices do quadrado estão os valores médios da resposta capacidade de adsorção para os níveis estudados. Examinando o diagrama observa-se que elevando a temperatura de calcinação das conchas (X₂) do seu valor mínimo para o máximo, aumenta-se o valor da capacidade de adsorção. No entanto, esse efeito é mais sensível quando o pH inicial da solução é ácido, apresentando um incremento de 47%.

Quando o pH é básico, o incremento é apenas de 13%.

A capacidade de adsorção do material calcinado a 800°C aumentou aproximadamente 30% quando pH inicial (X₁) da solução passou de ácido para básico. No entanto, a 1200°C o pH inicial da solução não afetou o valor da resposta investigada.

Para predição dos valores da capacidade de adsorção, dentro da faixa experimental dos efeitos investigados calculou-se os coeficientes de regressão bem como seus intervalos de confiança, segundo a Tabela 4.

Tabela 4. Coeficientes de regressão e intervalos de confiança. (X1 é o pH inicial, da solução e X2 a temperatura de ativação do material).

Efeito	Coefficiente de regressão	Limite de confiança (95%) -	Limite de confiança (95%) +
Média	0,670	0,668	0,672
X ₁	0,038	0,035	0,041
X ₂	0,082	0,079	0,085
X ₁ eX ₂	-0,039	-0,041	-0,036

Os coeficientes de regressão da Tabela 4 compõem a Equação 5 que representa os dados experimentais ajustados a um modelo empírico linear.

$$q = 0,670 + 0,082X_2 + 0,038X_1 - 0,039X_1X_2 \quad (5)$$

Na qual o X₁ é o pH inicial da solução codificado e X₂ a temperatura de ativação do adsorvente codificada.

O ajuste do modelo pode ser avaliado através de análise de variância da Tabela 5.

Observa-se que os regressores conseguem explicar apenas 66,17% da variância em torno da resposta, sendo a variação máxima explicável em torno de 99,95%. A significância da regressão pode ser calculada a partir do valor da razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo, assumindo um valor de 4,56, não apresentando significância estatística com 95% de confiança. Fica evidenciada a falta de ajuste do modelo linear para prever a variável de resposta q , visto que o modelo contribui com 33,78% do erro em torno da variação explicável. O teste de falta de ajuste do modelo matemático, que é a razão entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média

quadrática devido ao erro puro assumiu um valor de 3782. Um teste F aplicado ao valor calculado indica que existe evidência de falta de ajuste do modelo com 95% de confiança. O gráfico da Figura 6 apresenta os valores dos resíduos versus os valores previstos pelo modelo.

Tabela 5. - Análise de variância para ajuste do modelo linear (S.Q; é a soma quadrática, G.L; é o grau de liberdade e M.Q; média quadrática).

Fonte	S.Q.	G.L	M.Q.
Regressão	0,07711	3	0,02573
Resíduo	0,03945	7	0,00563
Falta de ajuste	0,03939	1	0,03939
Erro puro	0,00006	6	$1,04 \times 10^{-5}$
Total	0,11665	10	

De acordo com o gráfico, os resíduos se comportam distribuídos de forma não aleatória, com afastamento da média em torno do zero. Os valores previstos versus valores observados, Figura 7, apontam para uma tendência quadrática na disposição dos dados experimentais. Este resultado é corroborado pelo valor calculado da curvatura do modelo em torno do ponto central que apresentou significância estatística com 95% de confiança. A significância da curvatura, bem como os gráficos das Figuras 7 e 8 indicam que um modelo quadrático possivelmente se adequaria melhor como modelo preditivo.

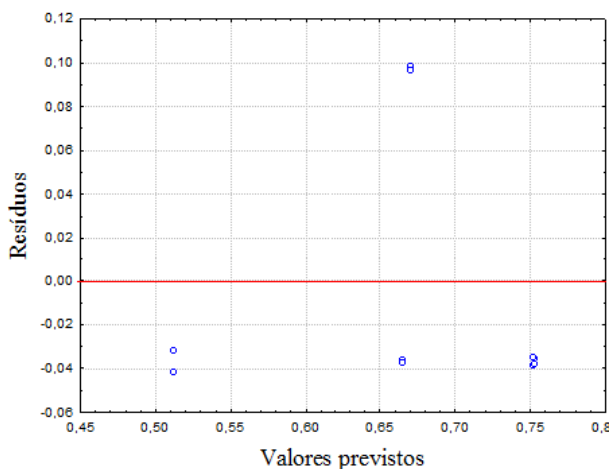


Figura 6. Valores dos resíduos versus valores previstos pelo modelo.

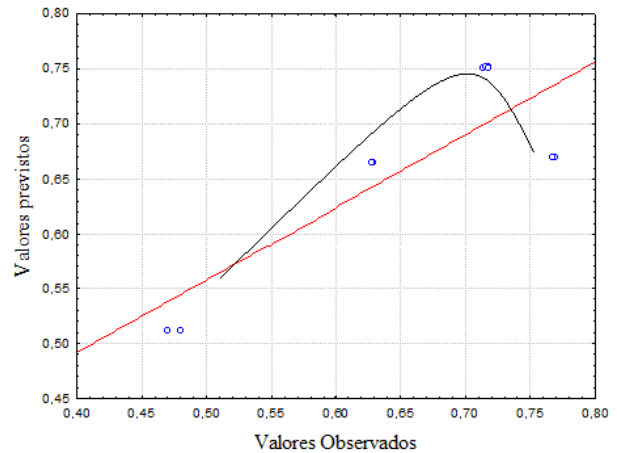


Figura 7. Valores previstos *versus* valores observados para variável de resposta capacidade de adsorção.

3.2. Experimentos de Equilíbrio

Como os resultados do planejamento experimental indicaram que as maiores temperaturas de calcinação e pH da solução inicial foram os valores dos níveis positivos, sendo inadequado obter previsões deste valores através do modelo empírico linear, utilizou-se a temperatura de calcinação das conchas de 1200°C e o pH 12 para os ensaios de equilíbrio.

Os gráficos da Figura 8 apresentam as isotermas ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich.

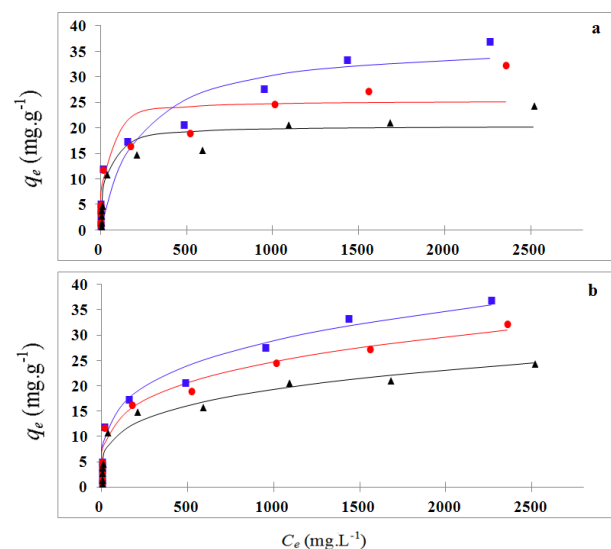


Figura 8. Isotermas de adsorção do corante RR133. **a)** modelo de Langmuir; **b)** modelo de Freundlich; ■ observados (30°C); — previstos (30°C); ● observados (45°C); — previstos (45°C); ▲ observados (60°C); — previstos (60°C).



A capacidade de adsorção máxima estimada pelo modelo de Langmuir foi 36,93 mg.g⁻¹ a 30°C. A Tabela 6 apresenta os parâmetros estimados pelos modelos isotérmicos.

Tabela 6. – Parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir para as temperaturas 30, 45 e 60°C).

Freundlich					
(°C)	K _F ^a	n	r ²	X ²	
30	4,50	3,72	0,9851	3,18	
45	3,99	3,79	0,9838	3,20	
60	3,19	3,84	0,9814	3,65	
Langmuir					
(°C)	K _L ^b	q _{max} ^c	R _L	r ²	X ²
30	4,55	36,93	0,9368	0,8926	1083
45	3,76	25,37	0,9466	0,8877	41,96
60	3,20	20,48	0,9542	0,9382	10,83

A isoterma de Freundlich foi o modelo que melhor representou os dados experimentais visto que r² foi superior a 0,98 e os menores valores de X². O teste estatístico X² é uma medida da distância dos valores experimentais observados e os valores previsto pelo modelo. Quanto menor o seu valor, melhor é o grau de ajuste do modelo aos dados experimentais.

Os ensaios de equilíbrio indicaram a diminuição da eficiência de remoção de cor das soluções com o aumento da concentração inicial. A Figura 9 apresentam os efeitos das concentrações iniciais sobre a percentagem de remoção dos corantes.

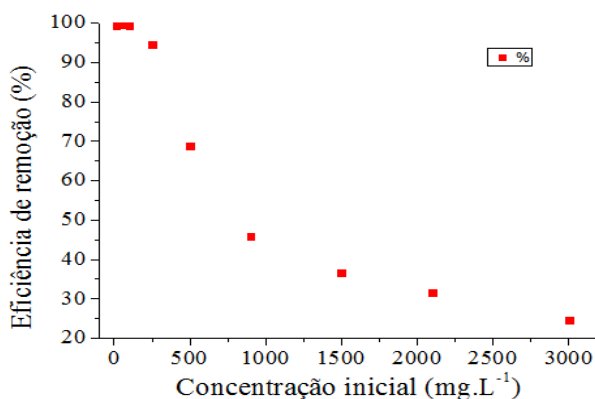


Figura 9. Eficiência de remoção em função concentração inicial do corante RR133.

Foi possível observar que a eficiência de remoção foi superior a 98% até a concentração inicial de 200 mg.g⁻¹.

4. CONCLUSÃO

As conchas dos resíduos da malacocultura apresentaram potencial para o tratamento de soluções de corantes reativo têxtil sintético, visto que apresentou remoção superior a 98%.

O planejamento experimental preliminar indicou que o tratamento térmico das conchas foi importante para ativar a superfície do material, uma vez que a adsorção com as conchas *in natura* não foi observada. O pH inicial básico das soluções mostrou-se favorável para a capacidade de adsorção do sistema. O modelo empírico apresentou evidência de falta de ajuste sendo necessário expandir os níveis do planejamento para obtenção de um modelo quadrático, com o objetivo de estimar os valores ótimos de pH e temperatura de ativação. Este avanço é justificado pela significância estatística da curvatura.

O modelo de Freundlich representou adequadamente os dados experimentais e o modelo de Langmuir apresentou capacidade de adsorção máxima de 36,93 mg.g⁻¹.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, B. *Como Fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústrias*. Bookman, 4º ed. Porto Alegre. RS. p. 237-254, 2010.

BOHN, H.L.; NEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. *Soil chemistry*. New York: John Wiley, 329p. 1979.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lo sungen. *Journal of Physical Chemistry*, v. 57, p. 385-470, 1907.

GOMIDE, R. *Operações unitárias: operações de transferência de massa*. São Paulo, SP: Dag Gráfica e Editora Ltda. 1ª ed. v. 4, p. 326 - 327, 1987.



KARA, S.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, C.; KOBAYA, M.; DIZGE, N. Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash. *Desalination*. v. 212, p. 282-293, 2007.

KLEINÜBING, S.J. *Remoção de Cádmio, Chumbo e Cobre Utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita em Coluna de Leito Fixo*. Dissertação de Mestrado. Campinas: SP: Unicamp, 2006.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LIANG, Z. P.; FENG, Y. Q.; MENG, S. X.; LIANG, Z. Y. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of urea nitrogen onto chitosan coated dialdehyde cellulose. *Process Biochemistry*. v.40, i. 10, p. 3218-3224, 2005.

MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*. 5th ed. New York: John Wiley and Sons, 2001.

NAKATANI, N.; TAKAMORIA, H.; TAKEDA K.; SAKUGAWA, H. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. *Bio. Tech*. v. 100, p. 1510-1513, 2009.

PAOLA, A. V. M.; ANTONIO, T. M.; VALDEIR E. J.; IVAN, C. A. R. D.T. Utilization of ground clam shells in the adsorption of phosphorus and for correction of soil acidity. *Eng. Agríc.*, Jaboticabal, v.32, n.5, p.866-874, 2012.

YANG, R. T. *Adsorbents: fundamentals and applications*. 1ªed. John Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey. 2003, p.424.