

TRATAMENTO DE EFLUENTES (CORANTE REATIVO AZUL BF-5G) UTILIZANDO ARGILA BRASGEL COMO ADSORVENTE

Fernanda Siqueira Lima; Antonielly dos Santos Barbosa; Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Universidade Federal de Campina Grande – fsl_nanda@hotmail.com

RESUMO: A indústria têxtil tem grande impacto ambiental, devido ao seu amplo consumo de água e pela eliminação de efluentes contendo diferentes produtos químicos, como por exemplo, os corantes. Diante desta realidade, é necessário o desenvolvimento de tecnologias que removam os corantes dos efluentes têxteis visando uma melhoria nas condições de vida das populações via proteção do meio ambiente e controle da poluição. Várias técnicas são estudadas para a remoção desses corantes, sendo a adsorção a mais utilizada por apresentar-se como um método de custo relativamente moderado comparado com outras técnicas, considerando como vantagens um menor investimento e tempo de processamento. Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de remoção do corante Azul BF-5G usando o processo de adsorção, utilizando a argila Brasgel como adsorvente. A argila foi caracterizada por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de raio-X por energia dispersiva (FRX-ED) e Adsorção Física de Nitrogênio. Foram realizados ensaios de remoção em sistemas de banho finito, com intuito de avaliar a influenciado pH na solução modelo a fim de determinar a melhor condição de remoção. Posteriormente, realizou-se o planejamento experimental 2^2 com três pontos centrais, para avaliar como a quantidade de adsorvente e o tempo de contato influenciam no processo. Com as análises realizadas foram comprovadas que a Argila Brasgel tem como argilomineral predominante a esmectita e que seu potencial de remoção aumenta em pH ácidos (75,84%). As melhores condições encontradas (81,68%) foram usando o menor tempo de contato (1 hora) e a menor massa de adsorvente (0,5g).

Palavras-chave: Adsorção, Argilas, Corantes.

INTRODUÇÃO

Grande parte dos efluentes gerados pela atividade industrial contém compostos tóxicos e muitas vezes, em altas concentrações. Os principais problemas destes resíduos são suas características de impacto e a incapacidade do meio ambiente para assimilá-los. Muitos processos industriais, em especial a indústria têxtil, geram efluentes com elevados níveis de agentes contaminantes, sendo a maioria de compostos orgânicos da classe de corantes (ALI; HAMEED; AHMED, 2009).

O contexto mundial prima pela preservação ambiental, portanto é de suma importância reduzir a quantidade e/ou melhorar a qualidade dos efluentes descartados nos corpos aquáticos. Esse

é o desafio que diversos setores industriais enfrentam para atingir um adequado desenvolvimento, livre de agressões ao meio ambiente (COSTA et. al., 2014).

Um dos setores industriais que liberam grandes quantidades desses efluentes é o da indústria têxtil. Esses efluentes apresentam uma alta coloração, que se deve a presença de corantes, os quais podem apresentar propriedades mutagênicas e tóxicas (CARVALHO, 2010). Além de que quando presentes nas correntes aquosas prejudicam na fotossíntese das algas e na produção de oxigênio (CHAVES, 2011).

Visando o melhoramento e reaproveitamento da água no processo, a cada dia vem aumentando o estudo e as técnicas na área de remoção de corantes em efluentes têxteis. Entre as técnicas propostas para o tratamento e reaproveitamento de efluentes coloridos podemos encontrar a utilização da precipitação, floculação, coagulação, oxidação e adsorção (MONTEIRO, 2016).

A técnica de adsorção tem características relevantes em comparação a outros métodos, devido ao baixo custo, elevada eficiência, simplicidade para execução, entre outros. Um material que pode ser utilizado como adsorvente é as argilas, as quais apresentam uma alta disponibilidade, um baixo custo e principalmente alta propriedade de adsorção (SOUZA SANTOS, 1992).

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo utilizar a argila Brasgel como adsorvente para remover corantes (corante reativo azul BF-5G) de efluentes sintéticos utilizando o sistema de banho finito.

METODOLOGIA

Materiais

Para a realização do presente trabalho foi utilizada a Argila Brasgel, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), como adsorvente o corante azul BF – 5G, fornecidos pela Texpal Química Ltda, como corante reativo.

Métodos

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), PB.

A amostra de argila Brasgel foi caracterizada de acordo com as diversas técnicas complementares descritas abaixo:

- **Difração de Raios X (DRX):** Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 45°
- **Fluorescência de raio-X por energia dispersiva (FRX-ED):** As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu. A amostra analisada foi homogeneizada, peneirada em peneira 200 mesh (ABNT) com abertura de 0,075 mm.
- **Adsorção Física de Nitrogênio:** Utilizou-se um aparelho ASAP-2020 da Micromeritics.

A fim de definir o pH adequado, que favoreça a remoção do contaminante para os experimentos a serem realizados, inicialmente fez-se o teste de adsorção variando o pH de 1 a 7, para realizar os experimentos estabelecidos pelo planejamento experimental.

Para avaliar o potencial da argila na remoção dos corantes, foram realizados ensaios de banho finito em planejamento fatorial 2^2 com adição de 3 pontos centrais, onde os efeitos dos fatores foram a massa e tempo (Tabela 1).

A partir dos dados obtidos nos ensaios de banho finito e do planejamento experimental citado, foi possível realizar a análise os resultados de percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (qeq), onde foi possível avaliar quais os fatores significativos na construção dos modelos.

Tabela 1 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial $2^2 + 3$ pontos centrais.

Ensaio	massa (g)	tempo (h)	Fator (g)	Fator (h)
1	0,50	1	-	-
2	2,00	1	-	+
3	0,50	3	+	-
4	2,00	3	+	+
5	1,25	2	0	0
6	1,25	2	0	0
7	1,25	2	0	0

Para a realização do banho finito foi preparado uma solução a 1000 mgL^{-1} do corante Azul reativo BF-5G, a partir da qual foram realizadas diluições, cuja absorbâncias foram analisadas em

um aparelho espectrofotométrico para obtenção da curva de calibração. Em seguida, diluiu-se a solução-mãe para uma concentração de 50 mgL^{-1} e realizou-se ensaios em banho finito.

Nos ensaios foram utilizados frascos de erlenmeyer, previamente identificados com a massa e o tempo de remoção do corante, mantendo constante o volume de 50 ml da solução de corante com concentração de 50 mgL^{-1} . Para cada frasco de erlenmeyer corrigiu-se o pH, em concordância com sua identificação. As amostras foram mantidas sob agitação, à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em um shaker TE-420 da tecnal, a 200 rpm durante 1, 2 e 3 horas de acordo com sua identificação.

Após isso as amostras foram filtradas objetivando a retirada da matéria sólida e o filtrado levado à análise espectrofotométrica visível para avaliar a quantidade de corante removido por grama de argila.

Foram realizados ensaios com a argila e a percentagem de remoção do corante e a capacidade de remoção foi calculada pela equação 1 e 2, respectivamente:

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

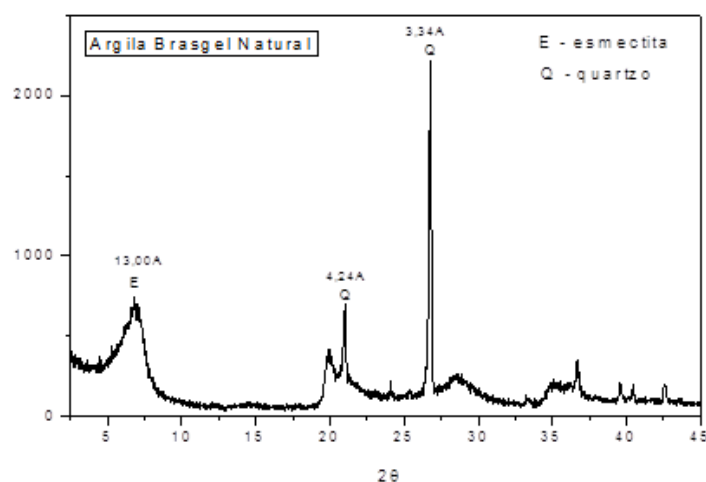
$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raio X (DRX)

Na Figura 1 está apresentado o difratograma da argila Brasgel.

Figura 1 – Difratograma da argila Brasgel.



No difratograma de raios X da argila Brasgel (Figura 1), observa-se o pico característico em d_{001} correspondente ao argilomineral da esmectita ($d=13,00 \text{ \AA}$) (WANG et al, 2004; PINTO, 2005). A espessura da camada basal varia com o cátion presente de 12 a 40 \AA e os valores típicos podem ser encontrados em Souza Santos (1992). Observa-se também a presença de picos característicos a uma distância interplanar de $d=4,24 \text{ \AA}$ e $d=3,34 \text{ \AA}$, que corresponde à presença de quartzo como impureza (SOUZA SANTOS, 1992; PINTO, 2005).

A análise de difração de raios X mostra que a argila Brasgel tem como argilomineral predominante a esmectítica.

Análise Química por Espectrofotômetro de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de composição química da argila Brasgel.

Tabela 2 - Composição química da argila Brasgel.

Composição química	Argila Brasgel Natural (%)
SiO ₂	66,59
Al ₂ O ₃	16,53
Fe ₂ O ₃	10,12
K ₂ O	0,40
MgO	2,13
CaO	1,56
Outros	2,67
Total	100

Analisando os resultados da Tabela 2, observa-se que a amostra apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e de óxido de alumínio (Al₂O₃) se comparado com os outros componentes, totalizando os percentuais acima de 75%. A amostra também apresentara um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃). Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas. O magnésio, o cálcio e o potássio, estão presentes na amostra como óxidos de cátions trocáveis (RODRIGUES et al., 2004; MENEZES et al., 2009; LIMA, 2011).

Pode-se verificar que:

- I. O conteúdo de SiO_2 é devido à sílica livre, que é proveniente do quartzo. Quando todas as ligações são feitas através dos oxigênios tem-se como unidade estrutural SiO , que ocorre com uma estrutura tridimensional no quartzo (Souza Santos, 1989). A ligação $\text{Si} - \text{O}$ é identificada no espectro de Infravermelho (IV).
- II. Al_2O_3 existente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente caulinita;
- III. O Fe_2O_3 presente nas amostras está possivelmente relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita (Souza-Santos, 1992).
Estes resultados corroboram com os resultados de difração de raios X.
Os dados de composição química indicam que a argila empregada (Brasgel) é policatiônica.

Propriedades texturais

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados obtidos das medidas de adsorção de N_2 , calculados a partir das isotermas, volume de poros e área superficial específica, para a argila Brasgel.

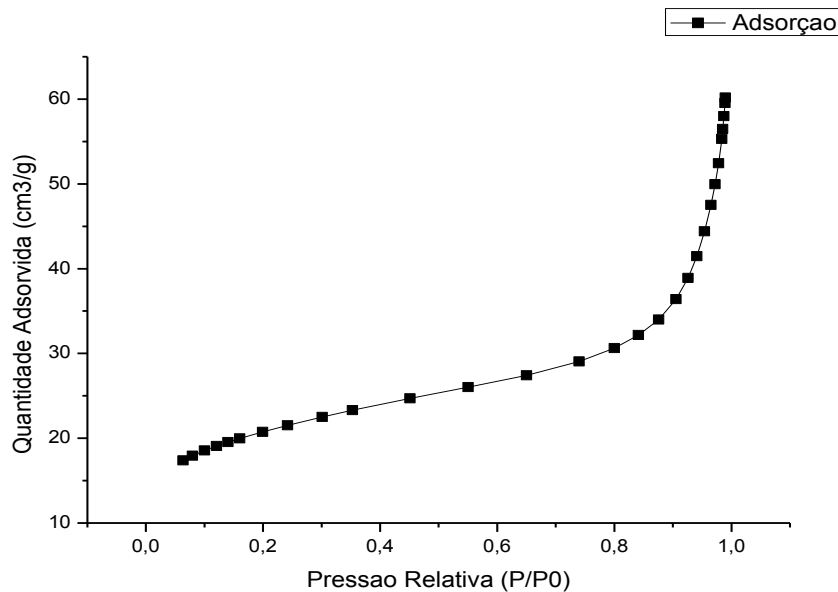
Tabela 3- Propriedades texturais da argila Brasgel.

Argila	Área BET (m^2/g)	Microporos		Mesoporos	
		Área (m^2/g)	Volume (cm^3/g)	Área (m^2/g)	Volume (cm^3/g)
Brasgel	73	22	0,001	51	0,073

A argila Brasgel apresentou um valor de área superficial específica de $73 \text{ m}^2/\text{g}$, valor típico de argilas esmectíticas (RODRIGUES, 2003; SILVA, 2009; GUIMARÃES *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2010; LIMA 2011).

A isoterma de fisissorção de N_2 da argila Brasgel encontra-se na Figura 2.

Figura 2 – Isotermas de fisissorção de N₂ da Argila Brasgel.



Na Figura 3 mostra-se a forma clássica de uma isoterma de adsorção. Na região de baixa pressão, de $P/P_0 = 0$ a $0,2$, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e na superfície de microporos, se tais poros (diâmetro $0-2$ nm) existem. Em altas pressões relativas ($0,4 < P/P_0 < 0,95$), ocorre a adsorção da segunda e terceira camada, acompanhado pela condensação em mesoporos ($4-40$ nm). Finalmente, às pressões relativas $> 0,95$, a condensação em macroporos (40 nm) ocorre (BERGAYA; LAGALY, 2006).

Ao analisar a isoterma obtida na Figura 3, ela pode ser classificada como tipo II ou isotermas BET, característica da formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Este tipo de isoterma sigmoidal (ou a forma 'S') é frequentemente encontrados em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica o baixo valor de volume microporoso (VIEIRA *et al.*, 2010).

Teste de Adsorção do Corante Reativo Azul BF-5G com Variação do Parâmetro pH

Os resultados obtidos para a porcentagem de remoção (%Rem), a partir da variação do pH para a argila Brasgel em relação ao corante reativo azul BF-5G são apresentados nas Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados obtidos da remoção do corante reativo azul BF-5G variando o pH para a argila Brasgel.

Ensaio	Variáveis		Argila Brasgel	
	pH	massa (g)	% Rem	qeq
1	1	0,5	75,84	3,79
2	2	0,5	50,54	2,53
3	3	0,5	29,42	1,47
4	4	0,5	10,78	0,54
5	5	0,5	21,30	1,06
6	6	0,5	40,44	2,02
7	7	0,5	32,36	1,62

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, verifica-se que, quanto menor o pH do efluente, maior a percentagem de remoção. A partir dos resultados obtidos, podemos observar que para a argila Brasgel, o melhor resultado de remoção para o corante reativo azul BF-5G acontece no ensaio 1 e corresponde a 75,84%, verificando desse modo, que no ensaio cujo pH é 1 obteve-se a maior percentagem de remoção.

Observando a capacidade de remoção para os diferentes valores de pH utilizados, percebe-se que seu valor acompanha a percentagem de remoção apresentando os valores 2,53 para o corante reativo, azul BF-5G.

Remoção do corante reativo azul BF-5G para o planejamento 2² com 3 pontos centrais.

Na Tabela 5, encontram-se os resultados dos ensaios de banho finito referente a remoção do corante para a argila Brasgel.

Tabela 5 - Resultados da remoção do corante reativo azul BF-5G usando a argila Brasgel.

Ensaio	Variáveis		Concentração		Azul	
	massa(g)	tempo(h)	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)	%Rem	q _{eq}
1	0,50	1	50	12,08	81,68	4,08
2	2,00	1	50	24,73	44,54	0,56
3	0,50	3	50	35,29	80,88	4,04
4	2,00	3	50	44,61	48,54	0,61
5	1,25	2	50	39,35	67,76	1,35
6	1,25	2	50	29,78	58,54	1,17
7	1,25	2	50l	33,82	63,36	1,27

A partir dos resultados obtidos na Tabela 5, podemos observar que para a argila Brasgel, o melhor resultado de remoção, acontece no ensaio 1 e corresponde a 81,68%.

Com o objetivo de avaliar os efeitos da massa e o tempo de contato entre as substâncias sobre a porcentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}) da argila Brasgel e o corante azul BF-5G, realiza-se a análise da variância (ANOVA).

Nas Figuras 3 e 4, encontram-se os resultados da influência das variáveis analisadas massa, tempo para a resposta porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) em relação ao corante azul, respectivamente.

Figura 3 – Gráfico de Pareto para influência das variáveis na %Rem.

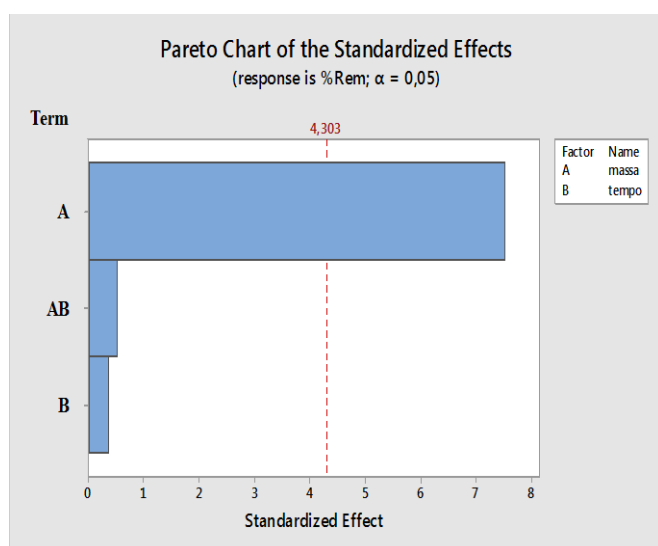
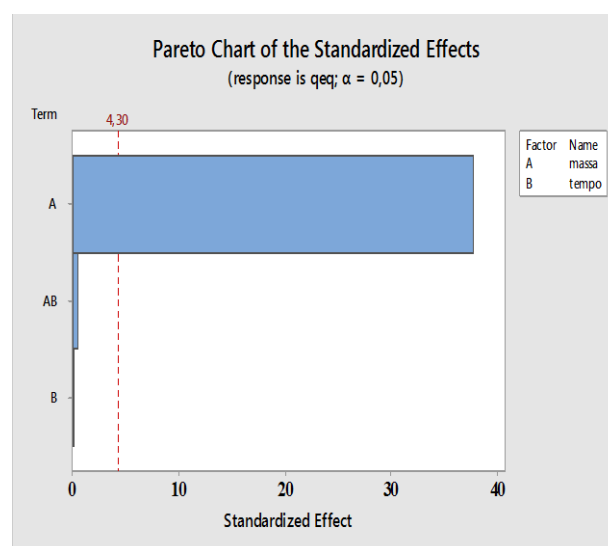


Figura 4 – Gráfico de Pareto para a influência das variáveis na q_{eq}.



É possível observar a partir das Figuras 3 e 4, que tanto em relação à %Rem quanto a q_{eq} , apenas a massa apresentou uma influência significativa no sistema.

Tabela 6 - Análise de Variância para %Rem e q_{eq}

Corante azul reativo BF – 3R (%Rem)					Corante azul reativo BF – 3R (q_{eq})				
Resposta 1: ($R^2_{MÁX} = 96,62\%$; $R^2 = 89,86\%$)					Resposta 1: ($R^2_{MÁX} = 96,62\%$; $R^2 = 89,86\%$)				
Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P	Fonte	GL	SQ	QM	Valor-P
Efeitos Principais	2	1209,43	604,71	0,034	Efeitos Principais	2	12,1261	6,0630	0,001
Massa	1	1206,87	1206,87	0,017	Massa	1	12,1261	12,1261	0,001
Tempo	1	2,56	2,56	0,762	Tempo	1	0,0000	0,0000	0,962
Interações	1	5,76	5,76	0,655	Interações	1	0,0020	0,0020	0,674
Curvatura	1	0,82	0,82	0,863	Curvatura	1	1,9206	1,9206	0,004
Erro Puro	2	42,53	21,27	-	Erro Puro	2	0,0170	0,0085	-
Total	6	1258,54	-	-	Total	6	14,0658	-	-

Na análise de variância do percentual de remoção utilizando argila Brasgel no sistema contendo corante azul, verifica-se efeito significativo apenas do efeito principal (massa), pelo teste do valor P ($P = 0,017 \leq 0,05$; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95% de confiança. Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 89,86% dos dados experimentais são explicados pelo modelo. A Equação 3 apresenta o modelo com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais.

$$\% Rem = 95,3 - 26,36.massa \quad (3)$$

A partir da Tabela 5 observa-se ainda a análise de variância para capacidade de remoção da argila Brasgel, verifica-se efeito significativo apenas do efeito principal (massa, $P = 0,001$). Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 89,86% dos dados experimentais são explicados pelo modelo. A Equação 4 apresenta o modelo com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais para capacidade de remoção.

$$q_{eq} = 5,295 - 2,382.massa \quad (4)$$

CONCLUSÕES

A argila utilizada como adsorvente neste trabalho, Brasgel, foi caracterizada como argila esmectítica, apresentando de forma geral uma boa remoção do corante reativo azul BF-5G.

Nos testes de adsorção variando o pH, a argila apresentou um maior desempenho em pH 1, com um melhor resultado foi 75,84% de remoção.

Em relação aos testes de remoção utilizando o sistema de banho finito, para a argila Brasgel, os melhores resultados são observados no ensaio 1 (81,68%), em que foram utilizados os menores valores de adsorvente e tempo de contato entre as substâncias, 0,5g e 1h respectivamente. A capacidade de remoção (4,08) acompanhou o comportamento da remoção, apresentando seus maiores valores no ensaio 1,

REFERÊNCIA

ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S., **Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria.** Journal of Hazardous Materials, v. 164, n. 1, p. 322–328, 2009.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.** Elsevier, 2006, p. 965.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão.** Tese - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2010.

CHAVES, J.R.; ROLIM, H. O.; SILVA FILHO, H. A.; SANTOS, E. V. M. **Remoção do corante Azul de Metileno (AM) utilizando como adsorvente a cinza da casca do arroz (CCA).** In: 26º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Porto Alegre - RS: FIERGS, 2011.

COSTA M. T.; ANDRADE C. M. C.; MEILI L., SOLETTI J. I., CARVALHO S. H. V. **Avaliação de diferentes parâmetros na adsorção do azul de metileno utilizando a casca da banana como agente adsorvente.** X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá – SP, 2014.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. **Smectite Organofunctionalized with Thiol Groups for Adsorption of Heavy Metals Íons,** Applied Clays Science, v.42, p.410 – 414, 2009.

LIMA, W. S.; **Estudo da Aplicação de Argilas para Atenuação de Metais Pesados Destinadas a Aplicação em Aterro de Resíduo Industrial.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFCG, Campina Grande- PB, 2011.

- MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. **Argilas Bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica.** Cerâmica.v. 55, p.163-169, 2009.
- MONTEIRO, G. de S. **Adsorção de Corantes Reativos em Meio Aquoso Utilizando Argilas Nacionais.** Tese de Doutorado em Engenharia Química, UFCG, Campina Grande – PB, 2016.
- PINTO, C. A. **Estudo da Estabilização por Solidificação de Resíduos Contendo Metais Pesados.** Tese de Doutorado em Engenharia Química; Universidade de São Paulo; São Paulo – SP, 2005.
- RODRIGUES, M. G. F. **Physical and Catalytic Characterization of Smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil.** Cerâmica, v.49, p. 146 – 150, 2003.
- RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. **Caracterização da Argila Bentonítica para Utilização na Remoção de Chumbo de Efluentes Sintéticos.** Cerâmica, v. 50 p. 190 – 196, 2004.
- SILVA, M. L. P.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. G. C. **Remoção de Cádmiu a partir da Argila de Toritama (Pernambuco) Ativada Termicamente em Sistema de Banho Finito.** Cerâmica, v.55, p. 11 – 17, 2009
- SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** 2ª ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.
- VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. **Removal of Nickel on Bofe Bentonite Calcined Clay in Porous Bed.** Journal of Hazardous Materials, v.176, p.109 – 118, 2010
- WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. **Effects of Exchanged Surfactant Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite.** J. Colloid Interface Sci.; v.280, p.27-35, 2004.