

Uso da Argila Policatiônica Verde Dura na Remoção de Corante Reativo (Amarelo BF-3R) em Sistema de Banho Finito

A. K. F. Sousa, T.L.A. Barbosa, M. G. F. Rodrigues

¹Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58.429-000 – Campina Grande - PB – Brasil. Telefone: (83) 2101-1488 – E-mail: antoniellybarbosa@yahoo.com.br

Resumo: A industrialização de bens de consumo, como alimentos, plásticos e têxteis, durante sua produção utiliza diversos tipos de corantes, sendo estes altamente prejudiciais ao meio ambiente e são dispostos nos resíduos sem tratamento. Por esse motivo, os pesquisadores intensificaram as pesquisas nessa área, na tentativa de buscar fontes alternativas na remoção desses contaminantes. O objetivo deste trabalho foi avaliar a argila verde dura na remoção de corante reativo (amarelo BF-3R), variando a massa da argila e o tempo de adsorção utilizando um sistema de banho finito. A argila foi caracterizada por Difração de raios X (DRX), adsorção física de N₂, Fluorescência de raios-X por energia dispersa (FRX-ED), Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (TG), em seguida, submetida a testes de banho finito. Os resultados de remoção de cor foram satisfatórios e mostraram que a argila verde dura pode ser aplicada como uma fonte alternativa para remover o corante reativo amarelo.

Palavras-chave: Argila, corante reativo, adsorção.

INTRODUÇÃO

A água tornou-se uma fonte de consumo cada vez mais precioso, pois o aumento da temperatura global associado à má gestão dos resíduos gerados pelas indústrias tem contribuído significativamente para a sua baixa disponibilidade (Singh et al, 2016). Os corantes podem ser definidos como sendo compostos químicos que podem se conectar à superfície ou ao tecido para fornecer cor, que pode ser classificado comercialmente em termos de estrutura, cor e em relação aos métodos de aplicação e também baseado na carga de partículas após a dissolução em meio aquoso tais como corantes catiônicos (todos básicos), aniônicos (diretos, reativos e ácidos) e não-iônicos (corantes dispersos). Estima-se que, em todo o mundo, a produção total de corantes possa chegar a 800.000 toneladas por ano e pelo menos 10 a 15% destas destinadas a receber corpos inadequadamente, reduzindo assim a penetração da luz solar e efeitos genotóxicos na água dos organismos (Rocha et al, 2016).

Vários métodos como floculação, coagulação, sedimentação, processos avançados de oxidação, oxidação / degradação eletroquímica já são utilizados, no entanto, a adsorção tem sido o método mais viável para a remoção desses poluentes devido à estrutura molecular dos corantes serem muito complexos, bastante estável em meios aquosos e de difícil degradabilidade (Forgacs et al., 2004).

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

Visando a melhoria nos processos e reuso de água, a cada dia vem aumentando estudos e técnicas na área de remoção de corantes de efluentes têxteis, como por exemplo, membranas, quitosana e argila. As argilas são aplicadas para este fim, devido à sua alta área específica e, conseqüentemente, uma forte capacidade de adsorção, alta disponibilidade e baixo custo na natureza (Lima et al., 2016).

A argila é um material natural, terroso, de grão fino, geralmente adquire quando umedecido com água, certa plasticidade. As argilas quimicamente são essencialmente formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Eles consistem em partículas cristalinas, extremamente pequenas, um ou mais membros de um grupo de minerais que são comumente conhecidos como minerais de argila (Souza Santos, 1992).

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A argila verde dura foi cedida pela BENTONISA - Bentonite do Nordeste de S.A., localizada na cidade de Boa Vista, Paraíba, Brasil e foi peneirada de acordo com a peneira da norma brasileira ABNT N ° 200 (0,074 mm). O corante reativo (amarelo BF-3R) foi adquirido da Texpal Química Ltda.

Caracterização

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 em 2θ e tempo por passo de 1,0 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° .

Fluorescência de raio-X por energia dispersa (FRX-ED)

A composição da amostra foi analisada em um espectrômetro EDX700 Shimadzu. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada em peneira 200 mesh com abertura 0,075mm.

Adsorção física de nitrogênio

As características texturais da argila foi investigada mediante isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196°C , utilizando equipamento Micromeritics ASAP 2020. As isotermas adsorção-dessorção foram obtidas na faixa de pressão relativa (P/P_0) entre 0,006 e 0,977.

Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A capacidade de troca de cátions da argila verde dura foi realizada através da norma ASTM D 7503-10.

Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)

As curvas térmicas para a argila verde dura foram obtidas por meio de um sistema de análises térmicas, em um equipamento Shimadzu com modelo DTG-60H, com uso de vazão de 100 ml/min. de nitrogênio. A temperatura utilizada para as duas análises (ATD/TG) foram de até 1000°C , utilizando uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Projeto Experimental Fatorial

Para avaliar o potencial da argila verde dura na remoção de corante reativo (BF-3R amarelo) experimentos de banho finito foram conduzidos seguindo um planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais, onde os principais fatores: tempo de remoção (t) e massa da argila (m) foram avaliados. O tempo de remoção foi realizado em 1 h (-), 5h (+) e 3h (0); e as massas de argila foram de 0,5g (-), 1,5g (+) e 1,0g (0).

Testes de banho finito

O corante reativo amarelo BF-3R utilizado apresentou concentração de 50 mg/L e pH 1, pois essa argila verde dura apresenta melhor remoção no pH [14]. Para fixar o pH do meio reacional em 1, as soluções de ácido clorídrico utilizadas foram 0,25 M. Os testes de banho finito foram preparados de acordo com a matriz de planejamento. Para cada ensaio, adicionaram-se 50 ml da solução de corante reativo amarelo BF-3R. O conjunto (solução de corante + argila) foi conduzido para agitação mecânica em um agitador orbital sob rotação de 200 rpm.

Determinação da quantidade de corante reativo amarelo BF-3R

Após o período de agitação, as amostras foram filtradas para determinar a quantidade de corante presente no filtrado. Para análise, foram coletados 5 mL da amostra a ser analisada e a leitura da absorbância foi realizada a 427 nm em espectrofotômetro. E através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de corante reativo amarelo BF-3R na amostra. A percentagem de remoção total do corante reativo amarelo BF-3R (Rem (%)) pode ser obtida através da equação 1:

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

Onde % Rem é a percentagem de remoção de corante reativo amarelo BF-3R, C_0 a concentração inicial (mg/L) e C a concentração final (mg/L).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra o padrão de XRD da argila verde dura.

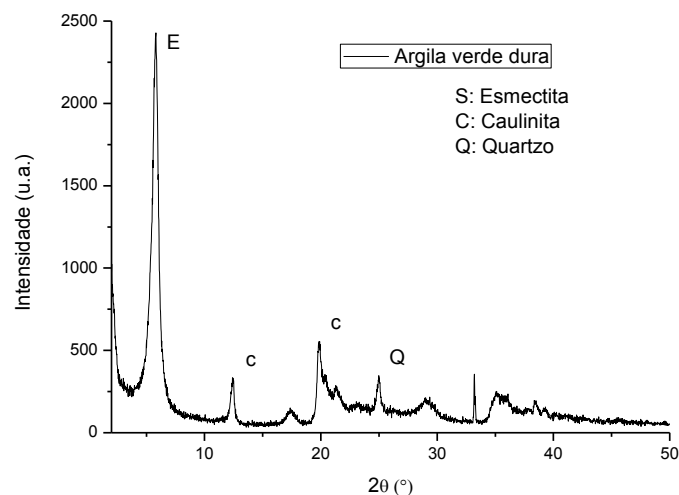


Figura 1. Padrão de difração de raios X da argila verde dura.

De acordo com o padrão de XRD da argila verde dura, é possível verificar que a argila apresenta reflexo do grupo esmectita (E) que aparece próximo a $5,7^\circ$ que corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 1,55 nm, característico de montmorilonita (Wang et al., 2014). Valor similar também é encontrado para a argila esmectita branca (Rocha et al., 2015).

A partir da análise de adsorção física de nitrogênio pelo método de BET é possível também

encontrar as isotermas de adsorção-dessorção que representa a argila verde dura natural (Figura 2).

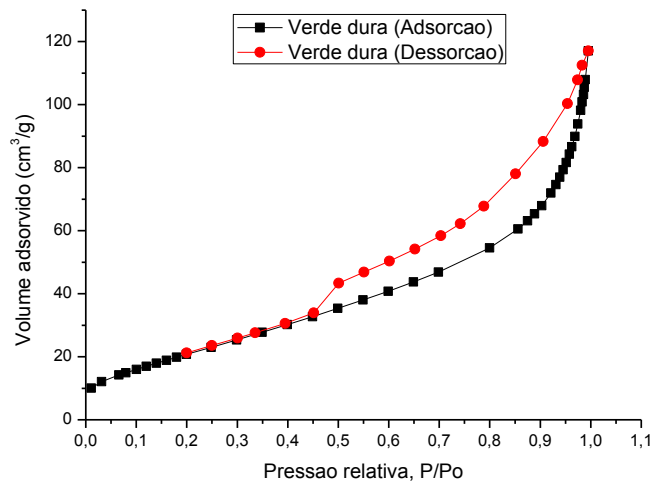


Figura 2. isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da argila verde dura.

Analisando a Figura 2 é possível observar uma forma clássica de isoterma de adsorção, classificada como tipo II (Leofanti et al., 1998). Neste tipo de isoterma, a baixas pressões relativas, ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. É frequentemente encontrada em sólidos com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso (Ruthven, 1984).

A curva de dessorção apresentou “loop” de histerese do tipo H₃ a pressões relativas (P/P₀) entre 0,4 a 0,6, correspondendo a sólidos formados a partir de agregados ou aglomerados das partículas que dão forma a poros de diferentes geometrias, por exemplo, placas ou partículas em forma de cúbicas com tamanho não uniforme (Leofanti et al., 1998).

A análise textural da argila verde dura é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Análise textural da argila verde dura.

argila	^a A _{BET} (m ² /g)	^b V _{micro} Volume (cm ³ /g)	^c V _{meso} Volume (cm ³ /g)
Verde dura	80	0.0044	0.1009

^aA_{BET} - área de superfície específica; ^bV_{micro} - volume de microporos; ^cV_{meso} - volume mesoporo

A adsorção física de N₂ mostrou que a argila verde dura (Tabela 1) apresentou área superficial específica de 80 m².g⁻¹, volume de microporos de 0,0044 cm³.g⁻¹ e volume de mesoporos de 0,109 cm³.g⁻¹. Este valor é semelhante ao do chocolate B e da argila branca, que têm uma área superficial específica de 82 m².g⁻¹ (Mota et al., 2012).

A análise química da argila verde dura natural pode ser vista na Tabela 2. Os valores observados para a composição média das argilas concordam muito bem com o encontrado na literatura (Lima et al., 2016; Souza Santos, 1992). A argila verde dura natural apresenta maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e metais, como o óxido de alumínio (Al₂O₃), totalizando uma porcentagem de cerca de 83%. Os outros óxidos mostrados na Tabela 2 são característicos dos minerais argilosos em suas formas naturais.

Tabela 2. Análise química da argila verde dura.

Composição química	Argila verde dura (%)
SiO ₂	52,70
Al ₂ O ₃	30,26
MgO	3,84
Fe ₂ O ₃	11,39
CaO	0,38
Na ₂ O	-
outros	1,43
Total	100

Por meio do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Capacidade de troca de cátions da argila verde dura.

Argila	CTC (meq/100g de argila)
Verde dura	73

A capacidade de troca catiônica da argila verde dura natural foi de 73 meq/100 g de argila. Segundo Grim (1968), a faixa esperada para argilas esmectíticas está entre 50 a 90 meq/100 g de argila.

As curvas obtidas por análise térmica diferencial e da análise termogravimétrica para a argila verde dura natural estão apresentadas na Figura 3.

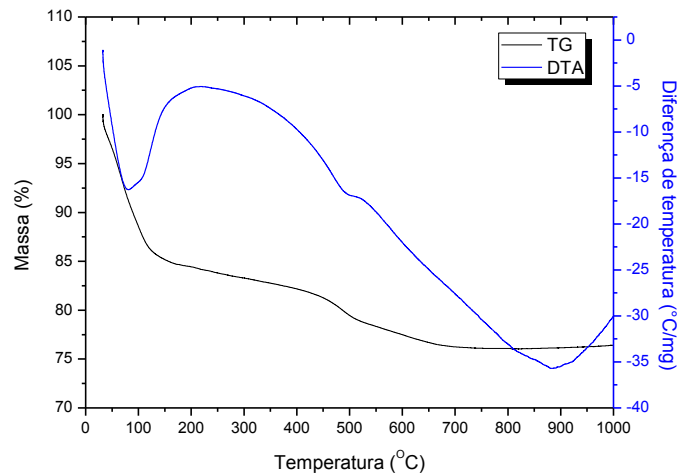


Figura 3. Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG) da argila verde dura.

Analisando a Figura 3, observa-se para a curva de análise térmica diferencial (ATD) da argila verde dura a ocorrência do primeiro pico endotérmico que ocorre entre 35°C e 130°C, em decorrência da perda de água livre, e até essa temperatura teve uma perda de cerca de 15% quando observada a análise termogravimétrica (TG). A presença de um pico endotérmico com um máximo a 200°C tem sido atribuída a desidratação da água contida dentro do espaçamento interlamelar da argila (Rodrigues et al., 2010).

Um pequeno pico endotérmico entre 450°C e 550°C, foi detectado proveniente da perda da hidroxila estrutural do argilomineral, etapa esta conhecida como de desidroxilação. Este pico é típico de argilas naturais que são ricas em ferro. Até a temperatura de 550°C é observado mais 7% de perda de massa e pode ser atribuída à eliminação da água adsorvida pelos cátions, tais como Na^+ e Ca^{2+} (Oliveira et al., 2012). A perda de massa total para a argila verde dura natural foi de 24%. As análises ATD e TG da argila verde dura demonstraram curvas correspondentes de argilas esmectitas quando comparadas a outras análises térmicas (Cunha, 2013).

A partir de ensaios em batelada, foi obtido o potencial de remoção de corante reativo amarelo BF-3R (% Rem) presente no efluente sintético pela argila verde dura. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da remoção do corante reativo amarelo em sistema batelada.

Testes	tempo (h)	massa (g)	%Rem
1	1	0,5	64,26
2	5	0,5	70,58
3	1	1,5	95,24
4	5	1,5	98,02
5	3	1,0	89,52
6	3	1,0	89,02
7	3	1,0	88,66

Os resultados demonstram, a argila verde dura, altos valores de remoção (superiores a 60%). Com 1 hora de reação, praticamente 64% do corante reativo amarelo BF-3R foi adsorvido. Esse fenômeno pode ter ocorrido devido as propriedades físico-químicas da argila verde dura.

O melhor resultado foi este do ensaio 4, atingindo uma percentagem total de remoção de corante reativo amarelo BF-3R tão elevada como 98,02%, Observou-se também que o melhor experimento foi cinco horas de contato entre a argila verde dura e a corante reativo amarelo BF-3R com 1,5 g de massa argilosa verde dura, semelhante ao valor obtido pela remoção da argila vermelha, sendo 94% (Rocha et al., 2015).

Os argilominerais expansivos apresentam propriedades particulares, dessa forma nem todos os sítios ativos estão disponíveis na superfície externa das camadas, mas também entre as intercadas do argilomineral. Esse fenômeno permite as argilas propriedades que as diferenciam de outros materiais naturais ou mesmo materiais sintetizados.

De acordo com a resolução do CONAMA (Nº430/2011), a coloração dos efluentes deverá ser visualmente ausente e a concentração dos componentes presentes nos corantes (cloretos, benzeno, sulfetos, entre outros) deverá respeitar os limites estabelecidos para o descarte nos corpos receptores. Verifica-se que com o tratamento com a argila verde dura o efluente se enquadra dentro dos limites permissíveis de lançamento do corante reativo amarelo.

CONCLUSÕES

Neste estudo, a remoção de corante (BF-3R amarelo) foi investigada usando argila verde dura. Ao analisar os resultados obtidos neste estudo, particularmente aqueles fornecidos pela DRX, a argila verde dura estudada pertence ao grupo de esmectitas com características de fase do grupo, apresentando também em sua composição fases de quartzo e caulinita,

derivadas de outros compostos formadores, argila verde dura.

Esse trabalho possibilitou comprovar a eficiência da argila verde dura como adsorvente na remoção do corante reativo amarelo em sistema batelada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelas bolsas concebidas.

REFERÊNCIAS

CUNHA, R. S. S. Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas. Dissertação de mestrado. Campina Grande - PB, 101p., 2013.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International*, 30, 953-971, 2004.

GRIM, R. E. Clay mineralogy (International Series in the Earth and Planetary Sciences), McGraw-Hill, New York, 1968.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, 207-219, 1998.

Lima, E. G.; Barbosa, A. S.; Rodrigues, M. G. F. Aplicação da argila verde dura na adsorção de corantes reativos pelo método de banho finito, 10º Encontro de Catálise 2014.

LIMA, F. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Tratamento de efluentes (corante reativo azul BF-5G) utilizando argila Bragsel como adsorvente, Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2016.

Mota, J. D.; RODRIGUES, M. G. F.; Lima, W. S.; Souza, R. S. Caracterização de adsorvente (Argila Chocolate B) visando a remoção de Cádmiio, 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 2012.

OLIVEIRA, G. C.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. Performance of natural sodium clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 6, 171-183, 2012.

ROCHA, L. N.; BARBOSA, A. S.; MONTEIRO, G.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Influência do pH na remoção de corantes reativos utilizando argilas como adsorventes, 18º Congresso Brasileiro de Catálise 2015.

ROCHA, L. N.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Ensaio de adsorção de dois corantes reativos utilizando argila vermelha, XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016.

RODRIGUES, S. C. G.; QUEIROZ, M. B; PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA- DIAZ, F. R. Comparative Study of Organophilic Clays to be Used in the Gas & Petrol Industry. Materials Science Forum, 660-661, 1037-1042, 2010.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, 1984.

SAAKSHY SINGH, K.; GUPTA, A.B.; SHARMA, A.K. Fly ash as low-cost adsorbent for treatment of effluent of handmade paper industry-Kinetic and modelling studies for direct black dye, J, of Cleaner Production, 112, 1227-1240, 2016.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas, Second ed, São Paulo, 1992.

WANG, C.C.; JUANG, L.C.; LEE, C.K.; HSU, T.C.; LEE, J.F.; CHAO, H.P. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite, J, Colloid and Interface Sci, 280, 27-35, 2004.