

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

APLICAÇÃO DO RESÍDUO ARGILOSO DO PÓLO GESSEIRO DO ARARIPE (PERNAMBUCO – BRASIL) COMO ADSORVENTE DE CORANTE TÊXTIL.

Victor Fernandes Bezerra de Mello¹
Juliana dos Prazeres Gama de Abreu¹
Joelma Morais Ferreira¹
José Fernando Thomé Juca²
*Maurício A. da Motta Sobrinho^{1,2}

APPLICATION OF THE WASTE CLAY PLASTER POLE OF
ARARIPE (PERNAMBUCO - BRAZIL) AS ADSORBENT OF
TEXTILE DYE

Recibido el 29 de marzo de 2012; Aceptado el 26 de junio de 2012

Abstract

The state of Pernambuco, northeastern Brazil, has a large deposit of gypsum, which made the Araripe region as one of the main centers of the country plasterers. Coupled with the economic development has been the generation of large volumes of waste generated from the extraction of ore. In this center of development within the state there is a textile center which accounts for 14% of national production of jeans. Joining these two poles, this study aims to use an inexpensive adsorbent, such as clays of the send-off of the Araripe, which is an environmental liability. Clays were tested fresh and heat treated at different temperatures, to optimize treatment of it. To the best condition, the residue was characterized by X-ray diffraction and BET. Then we performed a second design to optimize the adsorptive process. The results obtained, it was concluded that the best condition is for a smaller mass, higher and lower temperature stirring for both systems dye / clay with a removal of 99,82%.

Key Words: adsorption, textile dye, residual clay, indigo

¹ *Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente (LIMA-UFPE)

² Grupo de Resíduos Sólidos (GRS-UFPE), Departamento de Engenharia Civil- CTG, Universidade Federal de Pernambuco Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n- CEP 50740-530 – Brasil

*Autor Correspondal: Departamento de Engenharia Química, CTG, Universidade Federal de Pernambuco. Rua Prof. Arthur de Sá, s/n - Cidade Universitária – 50740-521. Recife, Pernambuco, Brasil. Email: mottas@ufpe.br.

Resumo

O estado de Pernambuco, nordeste do Brasil, possui uma grande jazida de gipsita, o que tornou a região do Araripe como um dos principais pólos gesseiros do país. Aliado ao desenvolvimento econômico, tem-se a geração de grande volumes de resíduos originados da extração deste minério. Além deste pólo de desenvolvimento, no interior do estado há um pólo têxtil que responde por 14% da produção nacional de jeans. Unindo estes dois pólos, este trabalho tem por objetivo utilizar um adsorvente barato, como é o caso das argilas do bota-fora do Araripe, que é um passivo ambiental. Foram testadas argilas in natura e tratadas termicamente a diferentes temperaturas, para se otimizar o tratamento da mesma. Para a melhor condição, o resíduo foi caracterizado por difração de raios X e por BET. Em seguida foi realizado um planejamento experimental fatorial para se otimizar o processo adsorativo. Através dos resultados obtidos, concluiu-se que a melhor condição é para uma menor massa, maior agitação e menor temperatura, para ambos os sistemas corante/argila com uma remoção de 99,82%.

Palavras chave: adsorção; corante têxtil, resíduo argiloso; azul anil.

Introdução

O município de Toritama encontra-se localizado no agreste setentrional de Pernambuco a 167 Km do Recife e a 36 Km de Caruaru. Apesar de ser um município pequeno, possui como principal atividade a indústria de confecções de roupas e lavanderias industriais, seu centro comercial é o parque das feiras.

Os efluentes dessas indústrias causam destruição à vida aquática quando lançados nos rios sem tratamento adequado. Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras (CLAUSEN; TAKASHIMA, 2007).

Efluentes com corantes são um dos efluentes mais difíceis de serem tratados devido a elevada concentração de matéria orgânica (expressa em termos de DBO e DQO), de sólidos suspensos e de compostos tóxicos, além da fácil identificação do descarte pela sua cor (WESEMBERG et al., 2003). Os corantes lançados no meio ambiente são tóxicos à vários organismos, e afeta o ecossistema principalmente pelo bloqueio da luz solar que causa uma redução na produção de oxigênio pela fotossíntese das algas e plantas presentes no corpo hídrico (AKSU, 2005).

A molécula de corante é constituída por duas partes principais: o grupo cromóforo, que dá a cor ao composto, e grupos auxiliares (auxocromos), que facilitam a sua afinidade para o substrato e que são responsáveis pela fixação do corante à fibra, tecido, couro, cabelo, papel, entre outros, conferindo uma coloração resistente à luz e à lavagem (GUPTA & SUHAS, 2009). Pelo modo de fixação os principais são: ácidos, reativos, diretos, azóicos, dispersivos, à cuba e pré-metalizados, dos quais os únicos que não se aplicam à indústria têxtil são os pré-metalizados e os básicos (GUARATINE, 2000). Na literatura são encontrados diferentes métodos que são utilizados para tratar efluentes aquosos coloridos (LU et al., 2009; KHOUNI et al., 2011; AMAR et al., 2009).

Não existe um método geral para descoloração de efluentes aquosos da indústria têxtil. A maior parte das indústrias realiza processos de tratamentos fundamentados na operação de precipitação/coagulação, seguida de ação biológica, principalmente com lodos ativados (BRUNO, 2008). As técnicas de tratamento fundamentadas em processo de coagulação seguida por flotação ou sedimentação apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado, mas a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos é deficiente (CARVALHO, 2010).

ÖZACAR et al. (2005), TAN et al. (2007) e AL-QODAH (2000) investigaram a remoção do corante reativo Azul Drim KBL em xisto retornado e concluíram que foi melhor representada pelo modelo de Langmuir, pois, além de exibir um coeficiente de correlação próximo de um, observou-se que o aumento da concentração fez com que a quantidade de corante retida no adsorvente tendesse a um valor máximo.

SILVA (2008) estudou a adsorção do corante Solophenyl Turquesa BRLE em argilas esmectitas. A equação da isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados da adsorção. A quantidade máxima de corante removida pode variar drasticamente e irá depender das características químicas e físicas dos adsorventes, pois tais propriedades estão diretamente relacionadas com os processos de quimissorção e fisissorção do adsorvato.

As características de cada corante também não podem ser desprezadas no processo de adsorção. O tamanho destas moléculas possibilita uma difusão apenas parcial, principalmente em adsorventes com elevada microporosidade (HODA et al., 2006). Neste trabalho, procurou-se utilizar um adsorvente barato, como é o caso das argilas do bota-fora do Araripe, que é um passivo ambiental.

Materiais e Métodos

Corante

O corante utilizado (reativo) foi Azul Anil Op (Trilimp), cuja estrutura está representada na Figura 1.

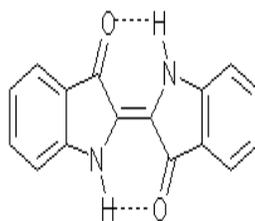


Figura 1 - Estrutura do corante reativo Azul Anil fabricado pela Trilimp. (PRIGIONE, 2008)

Inicialmente foi construída uma curva de calibração, no espectrofotômetro UV-Vis Genesis 10 da Thermo, para o corante. Para tanto foram preparadas soluções nas concentrações de: 0,1; 0,2; 0,5; 2; 5; 10 e 20 mg/L. As soluções foram preparadas diluindo-se o corante em pó em água destilada. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Foi construída também uma curva de calibração para o papel de filtro FMAIA quantitativo tarja azul, tendo em vista que após a adsorção o material foi filtrado. Esta curva foi obtida filtrando-se cada uma das soluções nas mesmas concentrações utilizadas para curva de calibração e medindo-se o novo valor de absorvância no espectrofotômetro. A partir destes dados pôde-se calcular o fator de correção, possibilitando assim encontrar o valor real de concentração final.

O Adsorvente

As argilas foram coletadas em sua forma in natura contendo partes de todas as camadas do capeamento, que após mineração é denominado “bota-fora”, na frente de lavra da Mineradora São Jorge, localizada no município de Trindade-PE.

A argila em sua forma in natura, foi posta em estufa a 60°C por 8 horas. Após secagem as argilas passaram por um Britador de mandíbulas, seguida por um moinho de rolos. Após o processo mecanizado de trituração, passou ainda por um processo manual com a utilização de um rolo de madeira, a fim de reduzir ainda mais sua granulometria. Em seguida foram submetidas a tamisação em peneiras para obtenção das granulometrias de 9 (2,19 mm), 14 (1,41 mm) e o passante de 20 mesh (0,841 mm).

Tratamento da Argila

Para cada uma das faixas granulométricas obtidas foi realizado um tratamento térmico a 200, 400 e 600°C. A adsorção foi realizada a partir do Corante Reativo Azul Anil Op (Trilimp), na concentração de 10 mg/L. Utilizou-se em erlenmeyer de capacidade 125mL, o volume de 25mL de uma solução de concentração 10 mg/L de corante e 0,5g de argila tratada termicamente. A mistura foi submetida a agitação de 450 rpm durante 60 min. Em seguida, a solução foi filtrada utilizando funil de vidro e papel de filtro quantitativo tarja azul, para ser então realizada a quantificação da concentração do corante. A argila foi caracterizada por difração de Raios X e pela Medição da Área Superficial Específica (BET).

Definida a melhor argila in natura ou termicamente tratada em suas diferentes granulometrias, foi elaborado um planejamento experimental fatorial completo 2^3 seguido de 3 pontos centrais com auxílio do software Statistica versão 6.0. Para tanto foram definidas como variáveis de entrada a temperatura durante a adsorção, a massa da argila e a agitação e como variável de resposta a capacidade de adsorção da argila (q). Os valores máximos, mínimos e ponto central dos parâmetros experimentais estão dispostos na Tabela 1. O tempo de agitação foi de 120 minutos, valor obtido através de um experimento cinético preliminar com massas de 0,5 e 2,5 g.

Tabela 1. Parâmetros empregados do planejamento experimental fatorial 2^3

	Massa (g)	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)
(-1)	0,5	50	30
0	1,5	150	50
(+1)	2,5	250	70

O valor de q foi obtido a partir da Equação 1 e da eficiência pela Equação 2.

$$q = \frac{(C_i - C_f)v}{m} \quad \text{Equação (1)}$$

$$E_f(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde

q : quantidade adsorvida (g de adsorvente/mg de adsorbato)

C_i e C_f : concentração inicial e final da solução (ppm)

v : volume da solução (L)

m : massa do adsorvente (g)

A adsorção foi realizada nas condições estabelecidas pelo planejamento experimental em incubadora shaker de marca Marconi MA-420, com volumes de 50mL em erlenmeyers de 250 mL com a concentração do corante de 10 mg/L. Após a realização dos ensaios de adsorção as amostras foram centrifugadas numa rotação de 5000 rpm durante 15 minutos para que fosse separado o material argiloso e o sobrenadante, o qual foi filtrado em papel de filtro faixa azul. A concentração final do filtrado foi determinada pelo espectrofotômetro UV-Vis.

Resultados

Tratamento da argila

Esta etapa teve por objetivo otimizar as propriedades de adsorção do material frente às características do corante, avaliando também a real necessidade do tratamento, uma vez que o mesmo irá aumentar os custos do tratamento.

Utilizando-se 25 ml de uma solução aquosa de 11,26 mg/L do corante Azul Anil op, com 0,5 de argila, o experimento apresentou soluções com remoções (média das duplicatas de cada ensaio) variando entre 97,87 e 99,82% (Tabela 2) as concentrações finais oscilaram entre 0,0201 e 0,2398 ppm. Desta forma pode-se definir a utilização da argila in natura com granulometria 14 mesh como adsorvente para este trabalho. A remoção foi de 99,82%, com capacidade de adsorção de 0,56 mg/g. As concentrações finais obtidas foram corrigidas pelo fator de correção do papel de filtro obtido através da curva de calibração.

Tabela 2. Resultados finais da eficiência de remoção (%) cada temperatura e granulometria da argila para a solução do corante Reativo Azul Anil Op ($C_i=11,26$ ppm)

	<i>In natura</i>	Tratada a 200°C	Tratada a 400°C	Tratada a 600°C
9 mesh	99,26	97,87	99,03	99,19
14 mesh	99,82	98,95	99,31	98,14
20 mesh	99,65	98,57	99,38	98,42

Caracterização das Argilas

A análise dos difratogramas de raios X sugere variações estruturais dos argilominerais. A amostra in natura apresentou, quando glicolada, mudança do pico de 15 Å (d001) para 18 Å (d001). Esse comportamento é representativo dos minerais do grupo da esmectita. O referido deslocamento não revelou o surgimento de pico em torno de 14 Å atribuível à vermiculita ou clorita. A permanência do pico de 10 Å (d001) confirma a existência de mica illita trioctaédrica, pela não destruição da estrutura mineral à temperatura de 600°C. A essa mesma temperatura, o desaparecimento do pico de 7 Å indica que ele é representativo da caulinita (d001), que, pelo aquecimento, transforma-se em metacaulinita por desidroxilação e perda da estrutura por distorções dos íons-alumínio na camada octaédrica, segundo Souza Santos (1992).

A análise dos difratogramas de raios X das amostras in natura (Figura 2A), apoiada na interpretação dos difratogramas das análises das amostras submetidas a tratamentos químico e térmico, indicou, portanto, a presença dos grupos minerais esmectita, caulinita e mica (illita). Foi observada, ainda, a participação do mineral quartzo (d001 = 3,35 Å) no conjunto dos minerais presentes na argila. A Figura 2B mostra os difratogramas das análises da amostra in natura e nas diferentes condições de tratamento.

A análise de BET demonstrou (Tabela 3) que o tratamento térmico provocou uma redução na área superficial de 13,3% . Todavia provocou um aumento no tamanho dos poros de 21,16%. Como alguns corantes apresentam a estrutura muito grande, o aumento da porosidade pode ter sido um dos fatores de contribuíram para a melhoria da adsorção de alguns corantes, como o

Nylosan Azul brilhante. Todavía para o corante reativo Azul Anil Op, este aumento no tamanho dos poros não provocou aumento na adsorção deste corante.

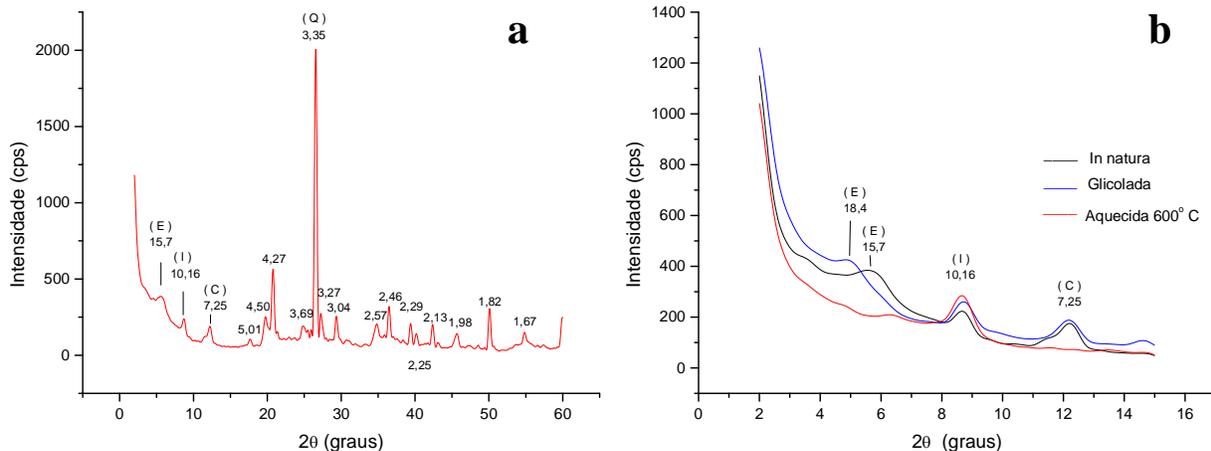


Figura 2. Difratoograma da amostra da argila in natura evidenciando reflexões basais (d001) da esmectita (E), illita (I), caulinita (C) e quartzo (Q) (a) e Difratoogramas da argila revelando o deslocamento do pico representativo das reflexões basais (d001) da esmectita in natura, de 15 Å, para 18 Å, após glicolagem e o desaparecimento dos picos da esmectita e da caulinita, após aquecimento (b)

Tabela 3. Resultados da análise de área superficial e do diâmetro de poro para as argilas estudadas

	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro médio do poro (nm)
Argila "in natura"	46,6764	2,7204
Argila Tratada a 600 oC	40,4701	3,2962

De acordo com Sing *et al.* (1985), a isoterma das argilas, tanto a bruta como a tratada termicamente (Figuras 3a e 3b), são do tipo IV. A histerese entre a adsorção e a dessorção é provocada por condensação capilar que ocorre nos mesoporos. A parte inicial desta isoterma é atribuída a adsorção mono-multicamada, na parte não porosa ou mesoporosa do adsorvente. Ainda segundo este autor, as isotermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos industriais.

Sing *et al.* (1985) classifica os tamanhos de poros dos adsorventes como: macroporos, os que possuem diâmetros maiores que 50 nm (0,05 μm); os mesoporos entre 2 e 50 nm; e os microporos com diâmetros menores que 2 nm.

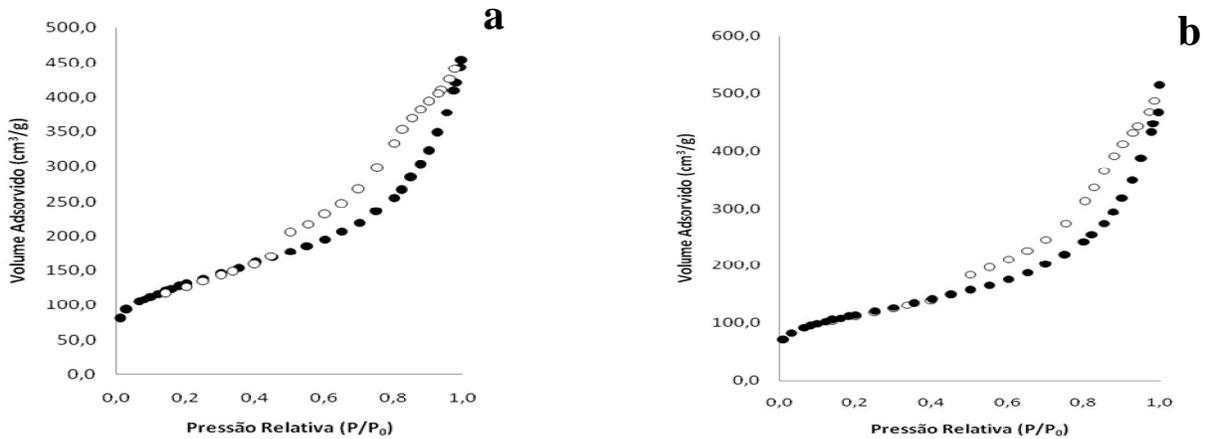


Figura 3. Isotermas de adsorción de N₂ (análise BET) para a argila in natura (a) e a argila calcinada a 600°C (b)

Otimização do Processo Adsorativo

Uma vez definido o adsorvente, partiu-se para a otimização do processo adsorativo, analisando a influência dos parâmetros massa, agitação e temperatura na capacidade de adsorção (q) da argila. Foi utilizado um tempo de 120 min. Através da Tabela 4, verifica-se que a condição ótima de agitação, massa e temperatura utilizadas nos ensaios de adsorção a fim de se obter a maior concentração final de corante por g de adsorvente ocorreu nos experimentos 3 e 4 (valores médios das duplicatas). Como para o experimento 3 há a necessidade de se aquecer, o ponto ótimo foi então definido como o experimento 4, no qual a temperatura foi de 30°C, a agitação de 250rpm, utilizando 0,5g da argila "in natura" 14 mesh (partículas entre 1,41 e 2,19 mm).

Tabela 4. Resultado do planejamento experimental (pH 7,5 ; tamanho de partículas entre 1,41 e 2,19 mm)

Experimento	Massa (g)	Agitação (rpm)	Temp. (°C)	q médio (mg/g)
1	1	1	1	0,10381
2	1	1	-1	0,10433
3	-1	1	1	0,51639
4	-1	1	-1	0,51652
5	1	-1	1	0,10208
6	1	-1	-1	0,10073
7	-1	-1	1	0,47097
8	-1	-1	-1	0,46767
9	0	0	0	0,17194
10	0	0	0	0,17203
11	0	0	0	0,17129

Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental demonstraram remoção satisfatória de cor no ponto ótimo. Verificou-se que a eficiência máxima de remoção foi de 99,72% (obtida no experimento 2). Este valor está muito próximo ao obtido no ponto ótimo (experimento 4) no qual a eficiência foi de 98,75% com uma capacidade de adsorção de 0,5165 mg/g. Através do gráfico de Pareto (Figura 4a), pode-se avaliar a influência de cada variável, demonstrando sua significância. Constatou-se que a variável de maior significância foi a quantidade de adsorvente, seguido da agitação. Observou-se ainda como efeito significativo a interação massa e agitação.

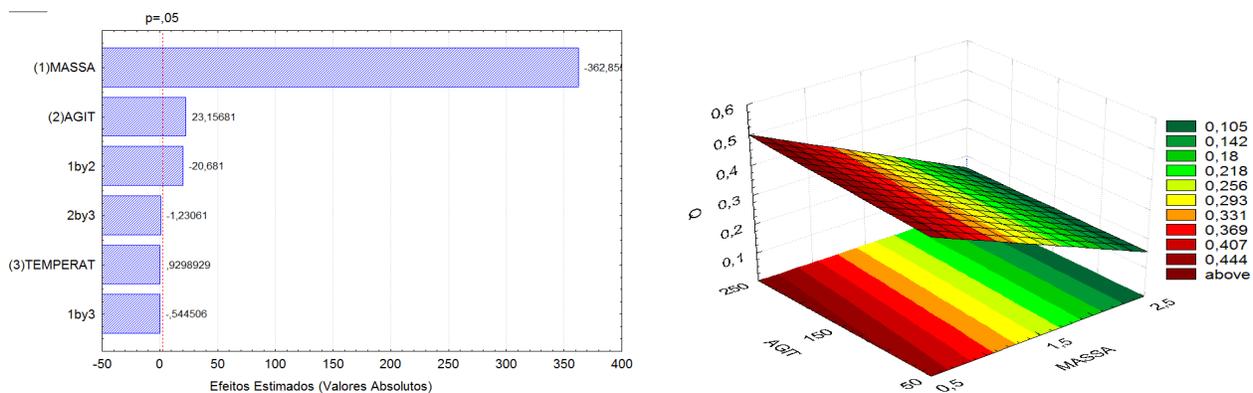


Figura 4. Gráfico de Pareto do sistema corante azul anil/argila "in natura", apresentando os efeitos das variáveis no processo adsorptivo (a) e Superfície de resposta para o efeito da agitação e da massa na capacidade de adsorção do corante azul anil na argila "in natura" (b)

Pode-se observar, através do gráfico de superfície de resposta (Figura 4b) com o decréscimo da quantidade de massa maior será a quantidade de corante adsorvida (Q). Por esta figura, pode-se ainda observar que a agitação influencia discretamente o processo (inclinação mais suave), fato que está de acordo com o gráfico de Pareto. Os ensaios cinéticos ($t = 90$ min. para a condição ótima), de equilíbrio e cálculos de ΔH e ΔS foram realizados e serão publicados.

Conclusões

O resíduo da mineração da gipsita, mistura de argila e outros minerais, mostrou-se eficaz para a adsorção do corante reativo Azul anil Op. Verificou-se na etapa de tratamento do adsorvente, que neste caso, a ativação térmica não influenciou nos resultados finais e a granulometria entre 1,41 e 2,19mm foi que apresentou maior eficiência. A otimização do processo adsorptivo pelo planejamento indicou que a melhor condição é para uma menor massa, maior agitação e menor temperatura, para ambos os sistemas corante/argila.

Referencias bibliográficas

- Aksu, Z. (2005) Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* **40**, 997–1026.
- Al-Qodah, Z. (2000) Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water Research.* **17**, 4295-4303.
- Amar, N.B.; Kechaou, N.; Palmeri, J.; Deratani, A.; Sghaier. (2009) Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry. *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 111–117.
- Bruno, M. Utilização de Zeólitas Sintetizadas a Partir de Cinzas de Carvão na Remoção de Corante em Água. 2008. 102f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- Carvalho, T. E. M. Adsorção de Corantes Aniônicos de Solução Aquosa em Cinza Leve de Carvão e Zeólita de Cinza Leve de Carvão. 2010. 119f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- Clausen, N.B.; takashima K. (2007) Efeitos dos Parâmetros Operacionais na Fotodegradação do Azo Corante Direct Red 23 na Interface Dióxido de Titânio/Água. *Química Nova*, **30**(8), 1896-1899
- Guaratine, C.C.I., Zanoni, M.V.B. (2000) Corantes têxteis. *Química nova.* **23**(1), 1-21.
- Gupta, V. K.; Suhas. (2009) Application of low-cost adsorbents for dye removal. *Journal of Environmental Management.* **90**, 2313–2342.
- Hoda, N., Bayram, E., Ayranci, E. (2006) Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth. *Journal of Hazardous materials.* **137**, 344-351.
- Khouni, I.; Marrot, B.; Moulin, P.; Amar, R. B. (2011) Decolourization of the Reconstituted Textile Effluent by Different Process Treatments: Enzymatic Catalysis, coagulation/Flocculation and Nanofiltration Processes. *Desalination.* **268**, 27-3.
- Lu, X.; Yang, B. (2009) Treatment of Wastewater Containing Azo Dye Reactive Brilliant Red x 3b Using Sequential Ozonation and Upflow Biological Aerated Filter Process. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 241–245.
- Özcan, A.; Özcan, A. S. (2005) Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *Journal of Hazardous Materials.* **125**, 252-259.
- Silva, T. C. Tratamento de Efluentes têxteis por adsorção em argilas e terra de filtro usadas, 2008, 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.
- Tan, I.A.W., Hameed, B.H., Ahamed, A.L. (2007) Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, **127**, 111-119.
- Wesemberg, D., Buchon, F., Agathos, S.N. (2003). Degradation of dyecontaining textile effluent by the agaric white-rot fungus *Clitocybula duseinii*. *Biotechnology Letters.* **24**, 989–993.