

REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO POR ADSORÇÃO UTILIZANDO ARGILAS BRANCA E VERMELHA

DOI: 10.19177/rgsav8e22019539--561

Antonielly dos Santos Barbosa¹
Giovane de Sousa Monteiro²
Luana Nascimento Rocha³
Erivaldo Genuíno Lima⁴
Meiry Glauca Freire Rodrigues⁵

Resumo

Tecnologias tradicionais para o tratamento de águas residuais têxteis incluem várias combinações de métodos, porém estes métodos requerem elevado capital e custos operacionais. Adsorventes alternativos de baixo custo e eficazes são necessários. Portanto, esse trabalho tem por objetivo utilizar argilas nacionais consideradas adsorventes de baixo custo para remover corante reativo vermelho de efluentes sintéticos utilizando sistema de banho finito. As argilas utilizadas foram caracterizadas por Capacidade de Troca de Cátions, difração de raio X, Espectroscopia de Fluorescência de raio X por energia dispersiva, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia na Região do Infravermelho. Foram realizados experimentos com variação de pH num intervalo de 1 a 7, massa constante e temperatura ambiente. Com o valor de pH ótimo foram realizados testes em banho finito para determinar a percentagem e capacidade de remoção do corante. De acordo com os resultados conclui-se que as argilas utilizadas como adsorventes, foram caracterizadas como argilas esmectíticas. Foi mostrado que o pH influencia no processo de remoção. Nos testes de adsorção variando o pH, as argilas utilizadas apresentaram um maior desempenho em pH 1. As argilas foram consideradas como adsorventes promissores, porém a argila vermelha exibiu performance superior a argila Branca na remoção do corante reativo vermelho.

Palavras-chave: Argila Branca e Vermelha. Corante reativo vermelho. Adsorção em banho finito.

¹Pesquisadora do Curso de Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande –UFCG. E - mail: antoniellybarbosa@yahoo.com.br

²Doutor em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande –UFCG. E - mail: giovannemonteiro@yahoo.com.br

³Graduado em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande –UFCG. E-mail: luanarocha.ce@gmail.com

⁴Doutor em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande –UFCG. E-mail: erigenuino@hotmail.com

⁵Professora do Curso de Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande –UFCG. E - mail: meirygfr@yahoo.com.br

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com a crescente expansão da indústria, vem se dando cada vez mais ênfase na questão dos resíduos gerados. Indústrias como a de petróleo, têxtil e agropecuária são as principais contribuintes para a poluição de aquíferos, fazendo com que se tenha um alto custo na hora de tratar esses rejeitos (SALLEH et al., 2011; CRINI, 2006; UDDIN, 2017).

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 (AKSU, 2005; KHATRI et al., 2015; CHRISTIE, 2007).

Um dos setores industriais que liberam grandes quantidades desses efluentes é o da indústria têxtil. Esses efluentes apresentam uma alta coloração, que deve-se a presença de corantes, os quais podem apresentar propriedades mutagênicas e tóxicas (LI et al., 2016). Além de que quando presentes nas correntes aquosas prejudicam a fotossíntese das algas e produção de oxigênio (ZHOU et al., 2014).

Os corantes quando presentes nos corpos hídricos interferem negativamente na Demanda Química de Oxigênio (DQO) e na fotossíntese de algas, além de alguns possuírem propriedades carcinogênicas e serem pouco biodegradáveis (ZHOU et al., 2014). Dessa forma a remoção da cor dos efluentes é de fato um dos grandes problemas enfrentados pelas indústrias têxteis, isso porque, a elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas convencionais de tratamento, baseados normalmente em lodo ativado (OZTURK et al., 2009).

O processo de tratamento dos efluentes da indústria têxtil envolve três tipos de tratamento: o primário, secundário e terciário. O tratamento primário envolve a remoção de sólidos em suspensão, entre os quais encontra-se a precipitação química, coagulação e floculação; o tratamento secundário envolve a redução de DBO. Este é realizado utilizando microrganismos sob condições aeróbicas e anaeróbicas. Já o tratamento terciário envolve a remoção dos contaminantes finais das águas residuais, as técnicas mais utilizadas são ultra filtração por membranas, osmose reversa, adsorção por carvão ativado, processos oxidativos avançados, dentre outros (GHALY et al., 2014; ROBINSON et al., 2001).

A adsorção tem se tornado o método preferido para remoção de corantes e é superior às outras técnicas para reuso de águas em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de "design", fácil de operação e resistente a poluentes tóxicos (ROBINSON et al., 2001).

Diversas providências têm sido tomadas no intuito de minimizar a produção desses resíduos e/ou de torná-los menos tóxicos (HASSANI et al., 2015). A adsorção que é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido), denominados adsorbatos são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. Este processo tem sido usado com grande empregabilidade para eliminar contaminantes das águas residuais. Esses materiais adsorventes são sólidos porosos, geralmente naturais, que possuem afinidade específica para determinado composto (ROBINSON et al., 2001; DĄBROWSKI, 2001; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999; RUTHVEN, 1984).

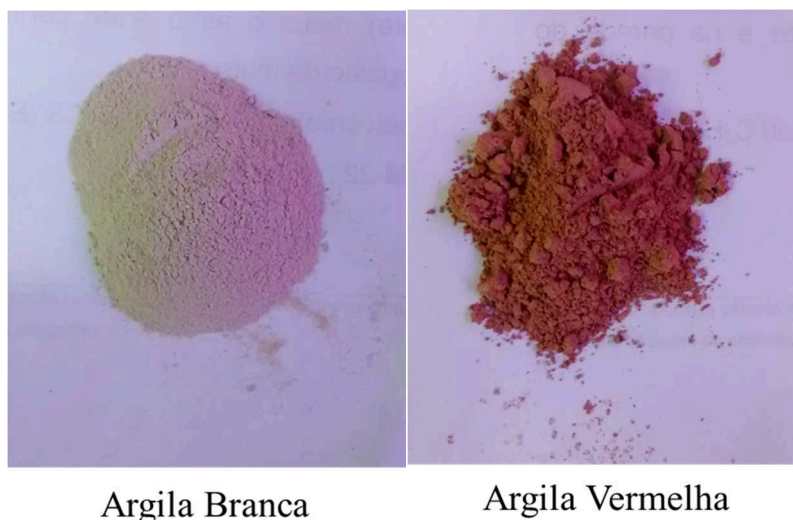
A aplicação de argilas como adsorventes de corantes, por sua vez, ganha cada vez mais espaço nas pesquisas acadêmicas por se apresentar como um material relativamente barato, abundante no Brasil e com boa capacidade de remoção. As argilas naturais estão em evidência como adsorventes sustentáveis, por serem encontrados em abundância na crosta terrestre, sendo materiais de baixo valor comercial e possuírem preferência para adsorver poluentes específicos (LIU et al., 2014; DIPA e BHATTACHARYYA, 2002; ABIDI et al., 2015; RAHMAN; URABE; KISHIMOTO, 2013; ERRAIS et al., 2011; ERRAIS et al., 2012; ERRAIS, 2011).

Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil) tem publicado uma série de trabalhos sobre corantes e remoção de metais pesados utilizando diversas argilas brasileiras (ROCHA et al., 2016; DE SOUSA et al., 2016; BARBOSA et al., 2016; LIMA et al., 2016; ROCHA et al., 2015; LIMA et al., 2016; MOTA et al., 2014; SOUZA et al., 2015; VASCONCELOS et al., 2013; SILVA et al., 2015; LIMA et al., 2015). Diante disso, ressaltamos a importância em se estudar argilas brasileiras como adsorventes na remoção de corantes reativos e a inovação deste trabalho é utilizar as argilas Branca e Vermelha como adsorventes na remoção do corante reativo vermelho.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os adsorventes utilizados foram as argilas Branca e Vermelha provenientes do município de Parelhas-RN, fornecidas pela Arnil Mineração do Nordeste. As referidas argilas encontram-se ilustradas na Figura 1.

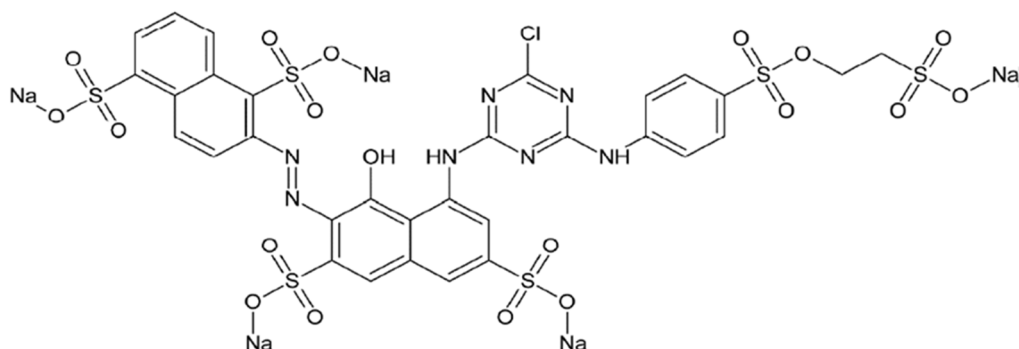
Figura 1 - Argilas Branca e Vermelha utilizadas como adsorventes.



As argilas foram trituradas e passadas em uma peneira de 200 mesh, com o objetivo de homogeneizar o material e garantir o mesmo tamanho e mesma superfície de contato.

O corante reativo utilizado neste trabalho foi o vermelho BF – 4B, fornecido pela Texpal Química Ltda. Na Figura 2 está apresentado sua estrutura química. É possível observar no referido corante a presença de um grupo cromóforo azo –N=N– e dois grupos reativos, o vinilsulfona e o monoclorotriazina.

Figura 2 - Estrutura química do corante reativo vermelho BF-4B.



2.1 Caracterização

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram caracterizados pelos seguintes métodos: Capacidade de Troca de Cátions (CTC), difração de Raios X (DRX), análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Adsorção Física de Nitrogênio (N₂) e Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).

2.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os materiais sintetizados foram passados em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e prensados manualmente em porta amostra de alumínio para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi K α do cobre (40kV/30mA); o modo de operação foi o de tempo contínuo e passo de 0,020. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 2003).

2.1.2 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) foi utilizado um destilador de Kjeldahl modelo MA-036Plus.

2.1.3 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu.

2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O aparelho utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, SSX-550 – Superscan, acoplado a um Espectrofotômetro de Energia Dispersiva (EDS). O procedimento de análise consistiu na preparação de aproximadamente 5 mg de amostra dispersa em 5 ml de acetona e homogeneizada manualmente. Com o auxílio de um conta-gotas, uma gota da amostra foi depositada sobre a superfície de um porta-amostra.

Em seguida, o porta-amostra contendo a amostra a ser analisada foi submetido a uma metalização, em um metalizador modelo SC - 701 da marca Danyu Electron R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 8, n. 2, p. 539-561, abr/jun. 2019.

para ser recoberto por uma fina camada de ouro com o objetivo de proporcionar uma condutividade elétrica necessária para a análise.

2.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As amostras foram analisadas em comprimento de onda na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} através de analisador Espectrômetro FTIR MAGNA 560 ESPS Nicolet.

2.2 Preparo da Solução Sintética do Corante Reativo Vermelho

O corante utilizado foi o corante reativo vermelho reativo BF – 4B, fornecido pela Texpal e pertence a linha de Corantes Reativos Bi Funcionais Texpal que é composta com um sistema de cromóforos, ligados a dois sistemas reativos: um grupamento vinil sulfona e outro grupamento cloro triazina.

Foi preparada uma solução a solução a 1000 mgL^{-1} do corante reativo vermelho reativo, a partir da qual foram realizadas diluições, cujas absorvâncias foram analisadas em um aparelho espectrofotométrico para obtenção da curva de calibração.



2.3 Determinação do pH ótimo

Nos ensaios foram utilizados frascos de erlenmeyer, previamente identificados com pH variando de 1 a 7, contendo 0,5 g de argila e 50 mL da solução de corante com concentração de 50 mg L^{-1} . Para cada frasco de erlenmeyer corrigiu-se o pH de 1 a 7, em concordância com sua identificação. As amostras foram mantidas sob agitação, à temperatura de 25 °C, em um shaker TE-420 da tecnal, a 200 rpm durante 3 horas, esse tempo foi determinado através de testes de cinética de adsorção, onde foi observado que para as argilas o tempo de estabilização foi de 3 horas.

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.

2.4 Avaliação dos Adsorventes na Remoção do Corante reativo vermelho BF – 4B

A avaliação dos adsorventes foi realizada utilizando o método de Banho Finito. Para o preparo das soluções do corante utilizada no ensaio de Banho Finito, diluiu-se a solução-mãe com uma concentração inicial de 1000 mg L⁻¹ para uma concentração de 50 mg L⁻¹, onde cada erlenmeyer recebeu um volume de 50mL dessas soluções. Os valores de pH das soluções foram ajustados adicionando ácido clorídrico 1M, até alcançar o valor 1, onde o valor foi monitorado utilizando um pHmetro digital PG 2000.

Os ensaios de banho finito, constaram da dispersão de 0,5g de argila em 50mL da solução de corante sintético e agitação constante durante 03 horas (shaker à 200rpm). Ao término da agitação, as misturas foram filtradas para separar a matéria sólida e o filtrado foi levado à análise de espectrofotométrica visível para avaliar a quantidade de corante removido por grama de argila. Este procedimento foi realizado tanto para a argila Branca quanto para a argila Vermelha.

A concentração final dos corantes reativos presentes nos efluentes foram medidas no espectrofotômetro UV – VIS 1600 da Pró-Análise, com o comprimento de onda 540nm para o corante reativo vermelho BF – 4B.



2.5 Percentagem de Remoção

A espectrofotometria UV-VIS foi utilizada para a determinação da concentração do corante reativo vermelho BF – 4B presente nos efluentes após os ensaios de banho finito. Este método foi escolhido por ser relativamente rápido preciso e por usar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (qeq) foram obtidas a partir das Equações 1 e 2 (Wu et al, 2009), respectivamente:

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

(1)

Em que:

%Rem: Percentagem de remoção

C_i: Concentração inicial (mL.L⁻¹)

C: Concentração final (mL.L⁻¹)

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C)$$

(2)

Em que:

q_{eq}: Capacidade de remoção (mg de corante reativo vermelho BF-4B/g do adsorvente (argila))

V: Volume da solução do corante (mL)

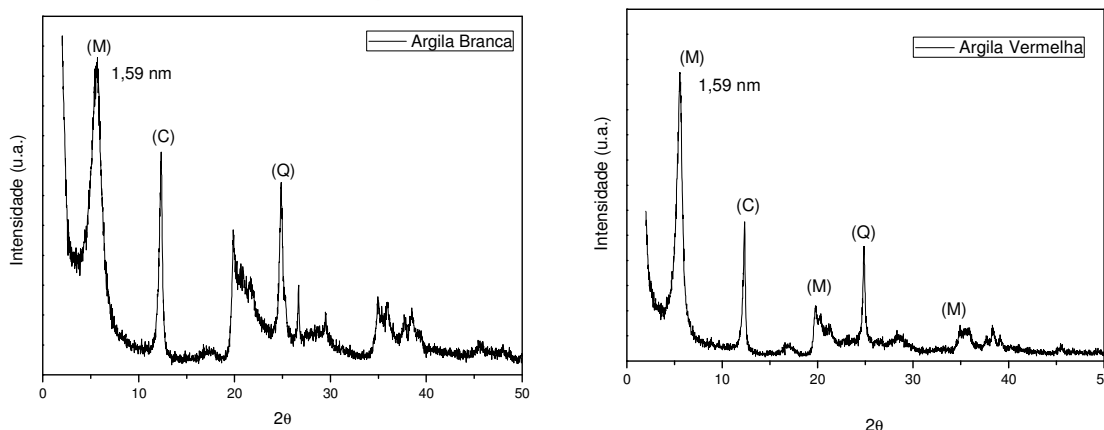
m: Massa do sólido (mg)

C_i: Concentração inicial (mL.L⁻¹)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 3 e 4, estão representados os difratogramas das argilas Branca e Vermelha, respectivamente.

Figura 3 - Difratograma de raios X da Argila Branca. Figura 4 - Difratograma de raios X da Argila Vermelha.



Analisando os difratogramas, é possível verificar que para as argilas em estudo, apresentam reflexões dos grupos da esmectita (E), caulinita (C) e do quartzo (Q). O grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente 5,6° e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 17,5 Å equivalente à 1,75 nm, que é característico de uma montmorilonita hidratada coincidindo com a ficha cristalográfica JCPDS 29-1497 (esmectita). Observam-se também outros picos que são referentes a mineral não

esmectítico como o quartzo que se apresenta como impureza (SOUZA SANTOS, 1992).

Os resultados da CTC para as argilas Branca e Vermelha se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 - Capacidade de troca de cátions das argilas Branca e Vermelha.

	CTC (meq/100g de argila)
Argila Branca	49
Argila Vermelha	13

Os valores da capacidade de troca catiônica para as argilas Branca e Vermelha foram 49 e 13 meq/100g respectivamente. Souza Santos (1992) relata que valores de CTC de argilas esmectitas encontram-se na faixa de 3 a 150 meq/100g, classificando as argilas utilizadas como argilas do grupo esmectitas. Grim (1962) afirmou que altos valores de CTC, com níveis entre 80 e 150 miliequivalentes por 100 gramas de argila, indicam que a argila tem uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituição isomórfica. Com base nessa premissa, o valor da capacidade de troca catiônica está de acordo com o intervalo esperado para argilas esmectitas. Para a argila cinza natural, Rodrigues et al., (2010) relataram uma capacidade de troca catiônica de cerca de 84 miliequivalentes por 100 gramas. Oliveira et al., (2012), relatou que argila BSN-03 natural tinha um valor de CTC 77 miliequivalentes por 100 gramas de argila.

Analisando as duas argilas (Branca e Vermelha), constata-se que o valor da CTC da argila Branca é 3,77 vezes maior do que a da argila vermelha, e tem valores de capacidades de troca de cátions inferiores aos valores encontrados na literatura (RODRIGUES et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2012).

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de composição química na forma de óxidos das argilas Branca e Vermelha.

Tabela 2 - Composição química das argilas Branca e Vermelha.

Compostos	Argila Branca (%)	Argila Vermelha (%)
SiO ₂	51,83	59,99
Al ₂ O ₃	36,64	30,49
Fe ₂ O ₃	5,26	4,80
MgO	2,47	2,16
CaO	1,48	-
K ₂ O	0,59	1,33
Outros	2,26	1,23
Total	100,00	100,00

Analisando os resultados da Tabela 2, observa-se que para nas argilas analisadas uma maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e óxido de alumínio (Al₂O₃), quando comparado com os outros componentes. As amostras também apresentaram teores consideráveis 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. Estes resultados concordam com os encontrados na literatura para argilas brasileiras (SOUZA SANTOS, 1992; GRIM, 1968; RODRIGUES, 2003). Em ambas, praticamente a composição é a mesma, com exceção para o óxido de cálcio que só aparece na argila Branca. O teor de óxido de sílica é maior na argila vermelha enquanto o teor do óxido de alumínio é menor e o óxido de ferro é praticamente o mesmo.

Nas Figuras 5 e 6, estão apresentadas as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura referentes as argilas Branca e vermelha.

Figura 5 - Imagem da argila Branca obtida por MEV.

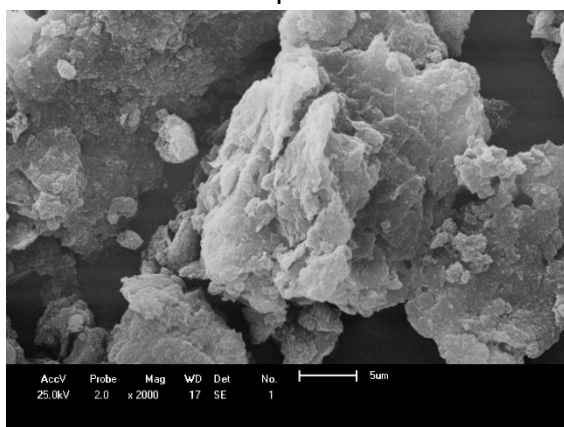
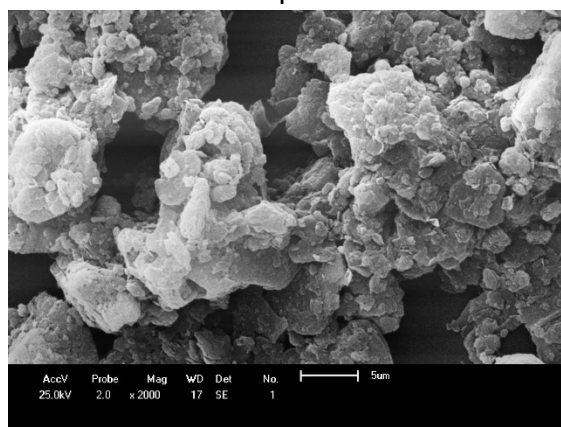


Figura 6 - Imagem da argila Vermelha obtida por MEV.



Por meio das micrografias das argilas Branca e Vermelha (Figuras 5 e 6), é possível observar que as partículas lamelares se encontram empilhadas e aglomeradas, formando aglomerados de morfologia irregular e com dimensões variáveis, de acordo com o comportamento previsto por (GOMES, 1988), para argilas do grupo esmectita.

As isotermas de adsorção-dessorção das argilas Branca e vermelha são mostradas nas Figuras 7 e 8.

Figura 7 - Isoterma de Adsorção-dessorção da Argila Branca.

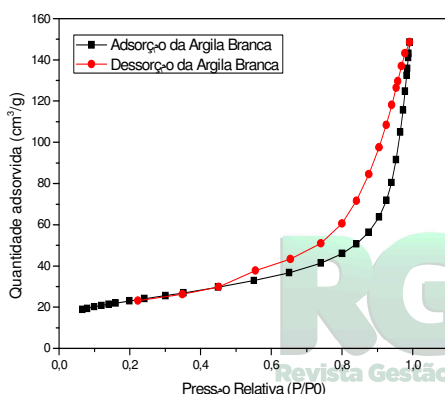
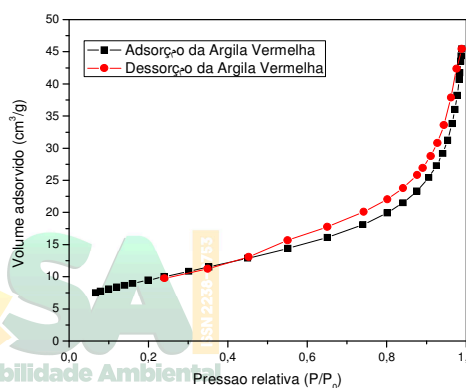


Figura 8 - Isoterma de Adsorção-dessorção da Argila Vermelha.



Nas Figuras 7 e 8 estão ilustradas as formas características da formação de uma isoterma de adsorção-dessorção, classificada como tipo II conforme classificação da IUPAC, em pressões relativas baixas até 0,4 ocorre a formação da monocamada de moléculas adsorvidas, com o aumento da pressão relativa inicia-se a formação de múltiplas camadas até atingir a pressão de condensação (LEOFANTI, 1998). Este tipo de isoterma é frequentemente encontrado em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume de microporos (RUTHVEN, 1984; BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Um conceito básico na adsorção que ocorre em cada interface é o sistema de adsorção real. Consideremos este conceito em termos da interface sólido-gás. O sistema de adsorção real pode ser definido como um equilíbrio, incluindo o adsorvente em contato com a fase sólida e a camada interfacial, que consiste de duas regiões: a parte de gás que reside no campo de força da superfície sólida e a camada superficial do sólido. O termo adsorção trata do processo no qual as moléculas se acumulam na camada interfacial, mas a dessorção denota o processo inverso. Diz-se que a

histerese de adsorção ocorre quando as curvas de adsorção e dessorção divergem umas das outras. Neste caso, a isoterma processa um loop de histerese, cuja forma varia de um sistema de adsorção para outro (DĄBROWSKI, 2001).

A determinação da área superficial específica, volume e diâmetro dos poros das argilas, foram realizados a partir das isotermas de adsorção física de nitrogênio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades texturais das argilas Branca e Vermelha.

Argila	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{tp} (cm ³ .g ⁻¹)	D _p
			(nm)
Branca	82	0,21	10,25
Vermelha	33	0,06	7,55

(S_{BET}): Área Superficial Específica; (V_{tp}) volume de poros; (D_p) diâmetro de poros

As argilas Branca e Vermelha, apresentaram valores de áreas superficiais específicas de 82 e 33 m².g⁻¹ e volume total de poros de 0,21 e 0,06 respectivamente, que indicam a capacidade de superfície disponível para certas reações por unidade de massa. O valor da área superficial específica da argila Branca está de acordo com alguns valores encontrados na literatura (OLIVEIRA et al., 2012; RODRIGUES, 2003; SILVA; RODRIGUES; SILVA, 2009) para argilas do grupo das esmectitas.

Analisando as duas argilas (Branca e vermelha), constata-se que o valor da área superficial específica da argila Branca é 2,48 vezes maior do que a da argila Vermelha e que a argila Branca tem uma melhor capacidade de adsorção que a argila Vermelha.

Os espectros na região do infravermelho referentes as argilas Branca e Vermelha estão representadas nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 - Espectro na região do Infravermelho para a argila Branca.

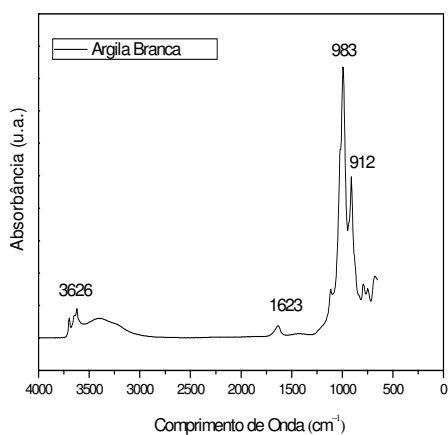
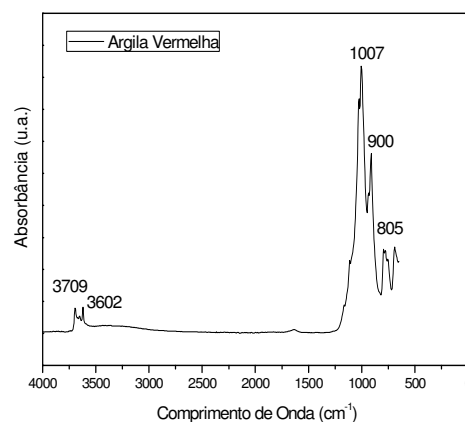


Figura 10 - Espectro na região do Infravermelho para a argila Vermelha.



Analisando os espectros de infravermelho na faixa de 4000-600 cm^{-1} para as argilas Branca e Vermelha, verifica-se que as amostras estudadas os espectros de infravermelho apresentam bandas de absorção que segundo (ZHANG; SPARKS; SCRIVNER, 1993) são referentes a vibrações de estiramento do grupo O-H entre 3633-3628 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , os picos referentes a ligação Si-O, são frequentes na faixa 1100-1040 cm^{-1} e 4000 a 600 cm^{-1} , na faixa de 630 cm^{-1} , ocorre a ligação Al-O, que são características de argilas esmectíticas.

Bandas são observadas para as argilas Branca e vermelha na região entre 1100 – 1040 cm^{-1} e 523-525 cm^{-1} , características de Si-O-Si e por volta de 630 cm^{-1} , correspondendo a camadas octaédricas de aluminossilicatos Al-O-Si. Estes resultados estão de acordo com a literatura (PEREIRA et al., 2005; RUSSEL e FRASER, 1994; MOTA; RODRIGUES; MACHADO, 2014).

O pH da solução desempenha um papel importante no processo de adsorção, particularmente na capacidade de adsorção, influenciando a carga superficial do adsorvente, o grau de ionização do adsorvato e a dissociação dos grupos funcionais dos sítios ativos do adsorvente. Os íons H^+ e OH^- são fortemente adsorvidos e, por este motivo, a adsorção de outros íons pode ser afetada pelo pH da solução (BULUT; ÖZACAR; ŞENGİL, 2008).

A influência do pH sobre a remoção do corante reativo vermelho BF-4B foi estudada num sistema de banho finito utilizando argilas Branca e Vermelha como adsorventes. Foram realizados sete experimentos com variação de pH num intervalo

de 1 a 7, massa constante e temperatura ambiente (25°C). Os resultados de percentagem de remoção (%Rem) obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados obtidos da remoção do corante reativo vermelho BF-4B para as argilas Branca e Vermelha.

Ensaio	Variáveis		% Rem	% Rem
	pH	massa (g)	argila branca	argila vermelha
1	1	0,5	52,44	87,32
2	2	0,5	19,84	47,08
3	3	0,5	14,20	42,30
4	4	0,5	15,34	35,56
5	5	0,5	12,86	20,46
6	6	0,5	10,54	17,74
7	7	0,5	8,60	7,22

Os valores máximos de percentagens de remoção do corante reativo vermelho BF-4B para as argilas Branca e Vermelha são de 54,44 % e 87,32 % respectivamente.

A partir de todos os dados apresentados na Tabela 4, conclui-se que o pH, de fato, exerce uma forte influência no processo de remoção do corante reativo vermelho BF-4B e que a argila vermelha apresentou claramente remoções superiores a argila Branca. E os melhores resultados foram obtidos com o valor de pH mínimo (pH = 1). Assim, este valor foi escolhido para realização dos demais testes em banho finito.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados dos ensaios de adsorção do corante reativo vermelho em solução aquosa em argilas Branca e Vermelha nas condições experimentais em ensaios de banho finito, com valor de pH fixo e igual a 1, temperatura ambiente (25°C). Foram determinadas as percentagens de remoção do corante reativo vermelho BF-4B.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que para a argila Branca, o melhor resultado de remoção para o corante reativo vermelho BF-4B, ocorre no ensaio 1 e corresponde a 54,35 % (Condições experimentais de 1 h de reação e 0,5 g de argila Branca) e a capacidade de remoção, percebe-se que seu valor acompanha a percentagem de remoção apresentando o valor 2,72 mg do corante reativo vermelho BF-4B/mg argila Branca. Para a argila vermelha, observa-se que a grande maioria dos ensaios apresentaram uma remoção superior a 68,00 %. O melhor resultado de

remoção para o corante reativo vermelho BF-4B foi no ensaio 2, com 99,82 % (condições experimentais de 1 h de reação e 2 g de argila vermelha) e a capacidade de remoção, percebe-se que seu valor foi de 4,43 mg do corante reativo vermelho BF-4B/mg argila vermelha.

Tabela 5 - Resultados da remoção do corante reativo vermelho BF-4B para os dois adsorventes utilizados (argila Branca e argila Vermelha).

Ensaio	Variáveis		Argila Branca		Argila Vermelha	
	Massa (g)	Tempo (h)	%Rem	qe (mg/g)	%Rem	qe (mg/g)
1	0,5	1	54,34	2,72	88,58	4,43
2	2,00	1	50,16	0,63	99,82	1,25
3	0,50	3	25,88	1,29	68,42	3,42
4	2,00	3	23,80	0,30	99,64	1,25
5	1,25	2	21,98	0,44	99,66	1,99
6	1,25	2	25,06	0,50	98,72	1,97
7	1,25	2	22,94	0,46	99,50	1,99

%Rem: Percentagem de remoção

qe: Capacidade de remoção (mg de corante reativo vermelho BF-4B/g do adsorvente (argila))

As propriedades dos argilominerais dependem de vários fatores, incluindo, composição química, natureza da superfície dos átomos (principalmente oxigênio e hidrogênio), tipos de sítios defeituosos, carga da camada e o tipo de cátion trocável. Há uma distinção entre a superfície borda e a superfície plana. Geralmente as bordas estão associadas a locais defeituosos e dependentes do pH (SCHOONHEYDT e JOHNSTON, 2006).

Como a maioria dos argilominerais são negativamente carregados, eles devem ter uma forte afinidade com cátions orgânicos. Embora o número de espécies orgânicas que podem adquirir uma carga positiva ou agem como uma base pode ser limitado, alguns destes são importantes (THENG, 1974).

Por causa das características das cargas, as argilas são naturalmente hidrofílicas (BERGAYA e LAGALY, 2006).

Existem vários fatores que influenciam o equilíbrio de adsorção, tais como: superfície específica, porosidade, natureza do adsorbato, polaridade, pH e

temperatura. A descrição da adsorção da superfície da argila depende de vários fatores, dentre eles, pode-se destacar: (i) interações entre os íons e as cargas das superfícies das argilas, (ii) teoria da capacidade de troca de cátions, (iii) propriedades ácido-base dos sítios reacionais, (iv) cargas elétricas da superfície, (v) carga permanente da folha, (vi) carga da borda da folha (BERGAYA e LAGALY, 2006).

A temperatura ambiente, os dados de sorção sobre os argilominerais são geralmente interpretados por dois diferentes mecanismos que atuam separadamente ou simultaneamente: troca iônica e/ou complexação de superfície. O fenômeno de adsorção é o resultado da interação de uma molécula ou de átomos livres (adsorbato) com uma superfície (adsorvente). A adsorção pode ser de duas naturezas diferentes, quimissorção ou fisissorção (DĄBROWSKI, 2001).

Três processos principais podem ser elencados na adsorção de corantes:

1º Processo: Na borda da folha nas ligações (Al-OH da camada octaédrica) é possível substituir os grupos OH pelas moléculas orgânicas.

2º Processo: dos cátions metálicos polivalentes (Al^{3+}) adsorvidos de forma específica sobre os sítios da borda da folha contribuem para o componente da carga positiva da superfície. Eles formam pontes entre as partículas das argilas e os ânions orgânicos para adsorção pela argila (GREENLAND, 1965).

3º Processo: Os cátions polivalentes (Ca^{2+}) hidratados em posições entre as folhas podem intervir na adsorção dos ânions. Com efeito, estes íons Ca^{2+} tem um poder de polarização das moléculas de água que podem, então, servir como sítios de adsorção para os compostos orgânicos (BULUT; ÖZACAR; ŞENGİL, 2008).

Portanto, diante dos resultados de caracterização apresentados, as duas argilas estudadas (Branca e Vermelha) oriundas da Paraíba possuem características distintas, tais como, composição química, Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e propriedades texturais (área superficial específica, volume total de poros e diâmetro de poros). Estas características irão influenciar nos resultados de remoção do corante reativo vermelho.

Mesmo a argila Branca possuindo valores de CTC e área superficial específica maior do que os valores encontrados para argila vermelha, foram encontrados valores de remoção superiores.

Destacam-se diferenças nos teores de óxidos, a partir da composição química das argilas: i) A quantidade de SiO_2 e MgO são superiores na argila vermelha em

relação a argila Branca; ii) As quantidades dos óxidos de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO são inferiores na argila vermelha em relação a argila Branca.

Os valores de área superficial específica ($33 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), volume total de poros ($0,06 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) e diâmetro de poros ($7,55 \text{ nm}$) são inferiores aos valores encontrados para argila Branca ($82 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $0,21 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$; $10,25 \text{ nm}$).

Apesar destes fatos constatados é possível explicar o comportamento da argila vermelha durante a remoção do corante reativo vermelho a partir de um mecanismo de reação complexo de acordo com a literatura (BULUT; ÖZACAR; ŞENGİL, 2008; BERGAYA e LAGALY, 2006). Então, supõe-se que os sítios de troca das argilas são diferentes e influenciaram diretamente nos resultados de remoção. Seriam necessários mais estudos aprofundados para determinar a influência da temperatura e a força iônica sobre os equilíbrios de adsorção.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho visa contribuir para remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando adsorventes inorgânicos de origem natural, em particular argilas oriundas da Paraíba.

De acordo com os resultados de DRX, CTC, Adsorção física de N_2 conclui-se que as argilas utilizadas como adsorventes neste trabalho, Branca e Vermelha, foram caracterizadas como argilas esmectíticas.

Foi mostrado neste trabalho que o pH influencia no processo de remoção do corante reativo vermelho, independente da argila utilizada e é um parâmetro muito importante. Nos testes de adsorção variando o pH, as argilas utilizadas apresentaram um maior desempenho em pH 1.

Os materiais inorgânicos naturais de baixo custo avaliados (argila Branca e argila Vermelha) foram considerados como adsorventes promissores, porém a argila vermelha exibiu performance superior a argila Branca na remoção do corante reativo vermelho.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão de bolsas e a PETROBRAS pelo suporte financeiro, ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (Labnov) pertencente a

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 8, n. 2, p. 539-561, abr/jun. 2019.

Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pelo uso de suas instalações e apoio à pesquisa.

REMOVAL OF RED REACTIVE DYE BY ADSORPTION USING WHITE AND RED CLAY CLAYS

ABSTRACT

Traditional technologies for wastewater treatment of textiles include various combinations of methods; however, these methods require high capital and operating costs. Low cost and effective alternative adsorbents are required. Therefore, this work aims to use national clays considered as low cost adsorbents to remove red reactive dye from synthetic effluents using a finite bath system. The clays used were characterized by Cation Exchange Capacity, X-ray diffraction, X-ray Fluorescence Spectroscopy by dispersive energy, Scanning Electron Microscopy and Spectroscopy in the Infrared Region. Experiments were performed with pH variation in a range of 1 to 7, constant mass and room temperature. With the optimum pH value, finite bath tests were carried out to determine the percentage and removal capacity of the dye. According to the results it is concluded that the clays used as adsorbents were characterized as smectic clays. It has been shown that pH influences the removal process. In adsorption tests varying the pH, the clays used presented a higher performance at pH 1. The clays were considered as promising adsorbents, however, the red clay exhibited superior performance to White clay in the removal of the red reactive dye.

Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental

Keywords: White and Red clays. Red reactive dye. Finite bath adsorption.

REFERÊNCIAS

A. S. BARBOSA, L. N. ROCHA, A. S. BARBOSA, G. MONTEIRO, M. G. F. RODRIGUES. Argila vermelha utilizada como adsorvente na remoção de corantes reativos. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016.

ABIDI, N., ERRAIS, E., DUPLAY, J., BEREZA, A., JRAD, A., SCHÄFER, G., GHAZIE, M., SEMHIF, K., TRABELSI-AYADI, M. Treatment of dye-containing effluent by natural clay. *Journal of Cleaner Production*, v. 86, p. 432–440, 2015.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 997–1026, 2005.

BERGAYA, F., LAGALY, G. Handbook of Clay Science Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly Developments in Clay Science, Vol. 1, Germany, 2006.

BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G. Handbook of Clay Science, Elsevier Science, Germany, 2006.

BULUT, E., ÖZACAR, M., ŞENGİL, A. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. Microporous and Mesoporous Materials, v. 115, p. 234-246, 2008.

CHRISTIE, R. M. Environmental Aspects of Textile Dyeing, 1Edition. Woodhead Publishing Ltd, Manchester, England, 2007.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresource Technology, v. 97, p. 1061–1085, 2006.

DAŹBROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, v. 93, p. 135–224, 2001.

DE SOUSA, A. K. F., LIMA JUNIOR, G. E., SEVERO, W. K. G., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F. Utilização da argila branca ativada acidamente como adsorvente visando avaliar o pH na remoção do corante azul BF- 5G. Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2016.

Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental

DIPA G., KRISHNA G. B. Adsorption of methylene blue on kaolinite. Applied Clay Science, v. 20, p. 295- 300, 2002.

E. ERRAIS. Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Ph, D. Strasbourg University, France, 2011.

ERRAIS, E., DUPLAY, J., DARRAGI, F., M'RABET, I., AUBERT, A., HUBER, F., MORVAN, G. Efficient Anionic Dye Adsorption on Natural Untreated Clay: Kinetic Study and Thermodynamic Parameters. Desalination, v. 275, p. 74–81, 2011.

ERRAIS, E., DUPLAY, J., ELHABIRI, M., KHODJA, M., OCAMPO, R., BALTENWECK-GUYOT, R., DARRAGI, F. Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption Mechanism. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 403, p. 69–78, 2012.

GHALY, A. E., ANANTHASHANKAR, R., ALHATTAB, M., RAMAKRISHNAN, V. V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. Journal of Chemical Engineering & Process Technology, v. 5, p. 1–18, 2014.

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457, 1988.

GREENLAND, D.J. Interactions between clay and organic compounds in soils. Part 2. Adsorption of soil organic compounds and its effects on soil properties. *Soil Fertility*, v. 28, p. 415-425, 1965.

GRIM, R. E. *Applied Clay Mineralogy*, McGraw Hill, New York, NY, 1962.

GRIM, R. E. *Clay Mineralogy*, 2nd Ed, McGraw-Hill Book, New York, EUA, 1968.

HASSANI, A., KHATAEE, A., KARACA, S., KARACA, M., KIRANŞAN M. Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: A comparative study by using central composite design. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, p. 2738–2749, 2015.

KHATRI, A., PEERZADA, M. H., MOHSIN, M., WHITE, M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production*, v. 87, p. 50–57, 2015.

LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B. Surface Area and Pore Texture of Catalysts. *Catalysis Today*, v. 41, p. 207-219, 1998.

LI, H., LIU, S., ZHAO, J., FENG, N. Removal of Reactive Dyes from Wastewater Assisted with Kaolin Clay by Magnesium Hydroxide Coagulation Process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 494, p. 222–227, 2016.

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

LIMA, F. S., ROCHA, L. N., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F. Estudo da capacidade de remoção do corante reativo vermelho BF-4B em argila Vermelha e Brasgel. Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2016.

LIMA, W. S., BRITO, A. L. F., RODRIGUES, M. G. F., MOTA, M. F., SILVA, M. M. Characterization of National Clays After Acid Treatment and Thermal. *Materials Science Forum*, v. 805, p. 662-666, 2015.

LIU, Y., KANG, Y., MU, B., WANG, A. Attapulгите/bentonite interactions for methylene blue adsorption characteristics from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p. 403–410, 2014.

MOTA, J. D., CUNHA, R. S. S., RODRIGUES, M. G. F. Study and Characterization of Chocolate B Clay on Adsorption of Heavy Metals (Lead and Zinc) in Batch Finite System. *Materials Science Forum*, v. 798-799, p. 582-587, 2014.

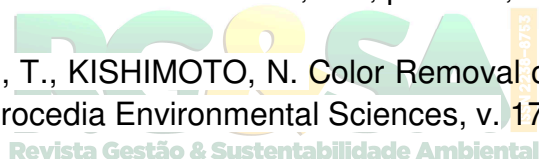
MOTA, M. F., RODRIGUES, M. G. F., MACHADO, F. Oil-water separation process with organoclays: A comparative analysis. *Applied Clay Science (Print)*, v. 99, p. 237-245, 2014.

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*, v. 6, p. 171-183, 2012.

OZTURK, E., YETIS, U., DILEK, F. B., DEMIRER, G. N. A chemical substitution study for a wet processing textile mill in Turkey. *Journal of Cleaner Production*, v. 17, p. 239–247, 2009.

PEREIRA, K. R. O., HANNA, R. A., VIANNA, M. M. G. R., PINTO, C. A., RODRIGUES, M. G. F., valenzuela-díaz, F. R. Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons. *Research*, v. 8, p. 77-80, 2005.

RAHMAN, A., URABE, T., KISHIMOTO, N. Color Removal of Reactive Procion Dyes by Clay Adsorbents. *Procedia Environmental Sciences*, v. 17, p. 270-278, 2013.



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. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 247–255, 2001.

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. *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, M. G. F. Caracterização física e catalítica de esmectitas de Boa Vista, Paraíba, Brasil. *Cerâmica*, v. 49, p. 146-150, 2003.

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*, v. 660-661, p. 1037-1042, 2010.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. Adsorption by powders and porous solids, Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press, San Diego, 1999.

RUSSEL, J. D., FRASER, A. R. Infrared methods in Clay mineralogy: spectroscopy and chemical determinative methods, 1st ed. Chapman & Hall, London, 1994.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption & adsorption processes, John Wiley & Sons, New York, 1984.

SALLEH, M. A. M., MAHMOUD, D. K., KARIM, W. A. W. A., IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. Desalination, v. 280, p. 1–13, 2011.

SCHOONHEYDT, R. A., JOHNSTON, C. T. Surface and interface chemistry of clayminerals. In: Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. Handbook of clay science. Developments in clay science. Amsterdam, 2006.

SILVA, J. V. N., OLIVEIRA, G. C., RODRIGUES, M. G. F. Feasibility Study of the Properties of Clay Chocobofo Removal of Lead in Synthetic Wastewater. Materials Science Forum, v. 805, p. 284-290, 2015.

SILVA, M. L. P., RODRIGUES, M. G. F., SILVA, M. G. C. Remoção de cádmio a partir da argila de Toritama (estado de 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, 1992.

SOUZA, R. S., MOTA, J. D., RODRIGUES, M. G. F. Evaluation of Chocolate Clay Removal of Lead in B (Pb^{2+}) System in Finite Bath. Materials Science Forum, v. 805, p. 279-283, 2015.

THENG, B. K. G. The Chemistry of Clay-Organic Reactions. Wiley, New York, 1974.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. Chemical Engineering Journal, v. 308, p. 438–462, 2017.

VASCONCELOS, P. N. M., LIMA, W. S., SILVA, M. L. P., BRITO, A. L. F., LABORDE, H. M., RODRIGUES, M. G. F. Adsorption of zinc from aqueous solutions using modified brazilian gray clay. American Journal of Analytical Chemistry, v. 4, p. 510-519, 2013.

WU, F., TSENG, R., HUANG, S., JUANG, R. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. *Chemical Engineering Journal*, v. 151, p. 1–9, 2009.

ZHANG, Z. Z., SPARKS, D. L., SCRIVNER, N. C. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays. *Environmental Science & Technology*, v. 27, p. 1625-1631, 1993.

ZHOU, K., ZHANG, Q., WANG, B., LIU, J., WEN, P., GUI, Z., HU, Y. The integrated utilization of typical clays in removal of organic dyes and polymer nanocomposites. *Journal of Cleaner Production*, v. 81, p. 281-289, 2014.

