

II-472 - UTILIZAÇÃO DA ARGILA BOFE COMO MATERIAL ADSORVENTE DE CORANTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco e Professor Adjunto da Universidade Federal de Pernambuco

Laís Lins Tenório⁽²⁾

Aluna graduanda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

Alexandre Augusto Santos de Melo⁽³⁾

Aluno graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

Iasmin Tenório Santiago⁽⁴⁾

Aluna graduanda em Engenharia Química pela Faculdade Maurício de Nassau.

Osmar Souto Baraúna⁽⁴⁾

Geólogo pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Geologia e Tecnologia de argilas pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas-SP. Pesquisador da Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP).

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Química – Laboratório de Cromatografia Instrumental, Av. dos Economistas S/N, Recife - PE - Brasil - Tel: (81) 2126-8712 - e-mail: jorgevcavalcanti@gmail.com

RESUMO

O processo fabril têxtil consome um volume alto de água na etapa de lavagem e tingimento do tecido. Os efluentes oriundos deste processo possuem como característica forte coloração e elevada carga orgânica, e dessa forma não podem ser descartados em redes fluviais, pois contaminariam um enorme volume de água gerando um grave problema ambiental. As argilas esmectíticas se apresentam como uma boa alternativa como material adsorvente, e podem ter sua eficiência potencializada através do tratamento com sais quaternários de amônio (SQA) em concentrações iguais ou superiores à sua capacidade de troca de cátions (CTC). Isso ocorre devido à fixação de íons amônio quaternário nas regiões interlamelares e na superfície externa dos argilominerais, com a substituição dos cátions diversos, presentes nessas camadas, pelos cátions amônio quaternário, tornando-a organofílica. Neste contexto, o presente trabalho de pesquisa utilizou uma argila esmectítica proveniente da região da Boa Vista – PB, denominada argila Bofe, para promover a separação do corante azo-ácido Nylosan Azul Brilhante (NAB) em diferentes concentrações iniciais, variando entre 25 e 500 mg/L. Utilizou-se dois tipos de argila, a argila Bofe *In Natura* (IN) e a argila Bofe organofilizada com sal quaternário de amônio (SQA), denominada argila organofílica. Para o estudo cinético adsorptivo foi utilizada uma solução de concentração 75 mg/L em intervalos até 240 minutos. Os resultados indicaram um equilíbrio adsorptivo em aproximadamente 60 min, com cinética adsorptiva em respeito a um modelo de segunda ordem, com $k_2 = 0,108 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ para argila IN e $k_2 = 0,032 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ para argila organofílica. Já o equilíbrio adsorptivo foi ajustado à isoterma de Langmuir-Freundlich, encerrando em capacidades máximas adsorptivas $q^{\text{sat}} = 18,450 \text{ mg/g}$ para argila IN e $q^{\text{sat}} = 206,425 \text{ mg/g}$ para argila organofílica.

PALAVRAS-CHAVE: Argilas organofílicas, adsorção, corantes.

INTRODUÇÃO

A Indústria Têxtil está presente no Brasil há quase dois séculos e é, segundo a Associação Brasileira de Indústrias Têxteis (ABIT), o segundo maior gerador de empregos no país. Com mais de 30 mil empresas, o setor produz mais de 1 milhão de toneladas em peças por ano. O setor industrial é um dos que mais consomem água e também um dos que mais poluem, pois é inevitável a geração de resíduos durante o processo produtivo. Além disso, existem ainda muitas indústrias que lançam seus efluentes em cursos hídricos sem um tratamento adequado, ou seja, que não atendem a legislação. Nesse contexto, a indústria têxtil possui um processo de produção que consome mais água do que qualquer outra indústria e como consequência gera um elevado volume de efluente que em decorrência das etapas produtivas contém uma grande concentração de produtos químicos como ácidos, surfactantes, corantes, entre outros (Holkar, 2016).

A adsorção é um método bastante eficiente de fácil aplicação e muito utilizado para remoção de baixas concentrações de poluentes em grandes volumes de líquido ou gás. Esse processo possui a vantagem de poder reutilizar o efluente e até recuperar o adsorvato. Um adsorvente de baixo custo, com potencial para adsorção de compostos orgânicos através da modificação estrutural de sua região basal, são as argilas. Elas são organizadas em tetraedros e octaedros de oxigênio e silício, mas possuem cátions trocáveis na sua região interplanar basal. A substituição desses cátions por sal quaternário de amônio (SQA) pode provocar um efeito organofílico nas argilas e elas se tornarem capazes de adsorver compostos orgânicos. Diante disto, este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção do corante Nylosan Azul Brilhante utilizando dois tipos de argila, denominadas argila Bofe *in natura* e argila Bofe organofílica.

A adsorção é uma operação unitária utilizada para separar um ou mais componentes de uma fase fluida (gasosa ou líquida) a partir do contato com um material adsorvente. A capacidade adsortiva, q (mg.g^{-1}) é quantificada através do balanço material representado pela Equação 1.

$$q = (C_0 - C)V/m \quad (1)$$

Sendo C_0 a concentração inicial do adsorvato, C a concentração em função do tempo (ou de equilíbrio), neste trabalho em mg.L^{-1} , V o volume da solução (L) e m a massa de adsorvente (g). Os modelos cinéticos comumente adotados em estudos adsortivos são os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, representados pelas Equações 2 e 3 respectivamente. São modelos originados a partir da evolução cinética do processo adsortivo e que relacionam o aumento da capacidade adsortiva em função do tempo até o equilíbrio, $q = f(\text{tempo})$.

$$dq/dt = k_1(q_{eq} - q) \quad (2)$$

$$dq/dt = k_2(q_{eq} - q)^2 \quad (3)$$

Sendo k_1 a constante cinética adsortiva de 1ª ordem (min^{-1}) e k_2 a constante cinética adsortiva de 2ª ordem ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). A partir da solução das Equações 2 e 3, em $t = 0$, $q = 0$, é possível ajustar os valores experimentais para o melhor modelo e determinar a constante cinética oportuna.

As soluções das equações (2) e (3), supondo a condição inicial, $q = 0$ em $t = 0$, são dadas pelas equações (4) e (5).

$$q = q_{eq} [1 - e^{(-k_1 t)}] \quad (4)$$

$$q = q_{eq} t / [(1/(k_2 q_{eq})) + t] \quad (5)$$

Já o estudo de equilíbrio, imposto pela condição $dq/dt = 0$, na evolução cinética do processo adsortivo, de acordo com as considerações de heterogeneidade descritas pela Isoterma de Langmuir-Freundlich, é disposto pela Equação 6.

$$q_{eq} = q^{\text{sat}} K C_{eq}^{(1/n)} / [1 + K C_{eq}^{(1/n)}] \quad (6)$$

Sendo q^{sat} a capacidade máxima adsortiva do material adsorvente (mg/g), e $1/n$ o fator de heterogeneidade do material.

MATERIAIS E MÉTODOS

As soluções do corante Nylosan Azul Brilhante (NAB) foram analisadas em um espectrofotômetro UV-vísivel (Thermo Scientific, modelo Genesys 10), com comprimento de onda em 650 nm. Foi utilizada a Lei de Lambert-Beer para correlacionar a absorbância da solução em função da concentração do corante. Para o estudo cinético foram utilizadas soluções contendo 50 mL de corante com concentração 75 mg.L^{-1} , e 0,1 g de adsorvente. Foi quantificado o decaimento da concentração do corante em função dos tempos 1, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 e 240 minutos. Ressalta-se que, em cada um dos intervalos, foi preparado um sistema único, em duplicata. A agitação de 210 RPM era cessada, o erlenmeyer vertido para filtração, e era realizada a análise espectrofotométrica da solução remanescente.

Já os ensaios de equilíbrio foram realizados em soluções do corante nas concentrações de 25, 50, 75, 100, 150, 200 e 250 mg.L⁻¹, para argila *IN*, e 25, 75, 150, 200, 250, 300, 400 e 500 mg.L⁻¹ para argila organofílica. Transferiu-se um volume de 50 mL de cada solução para um erlenmeyer de 125 mL contendo 0,1 g de adsorvente. As suspensões foram mantidas sob agitação de 210 RPM em uma incubadora shaker (marca Marconi, modelo MA-420) durante 4 horas, 28 °C, e em seguida foram filtradas e analisadas.

Tanto no estudo cinético, quanto no estudo de equilíbrio, a relação massa/volume ($X = m/V$), 0,1 g em 50 mL (ou 2 g.L⁻¹), foi previamente testada, em sistemas contendo 0,5; 1,0; **2,0** e 3,0 g.L⁻¹, sendo esta relação adequada para o domínio do trabalho $(dC/dX)_{X \rightarrow 2} \cong 0$. Ressalta-se que em todos os experimentos foram mantidos os pH iniciais das soluções, $6,3 \pm 0,2$, e que a temperatura manteve-se estável 28 ± 1 °C.

Em relação à argila Bofe, foi quantificada a capacidade de troca de cátions (CTC). Ou seja, o somatório dos cátions inorgânicos presentes nas regiões basais da argila *in natura*. Com o resultado da CTC da argila Bofe (54,40 mmol/100g), pôde-se realizar a substituição dos cátions pelo sal quaternário de amônio (SQA). Para esta substituição foi inserido o dobro (excesso, portanto) de SQA em relação à CTC. Assim, foi preparada uma suspensão de 10 g de argila em 500 mL de uma solução contendo 10,88 mmol de SQA. O sistema foi agitado por 4 h, filtrado com lavagem de excesso, a 30 °C, e a argila foi seca durante 72 h a 60 °C (Cavalcanti *et al.*, 2014). Em seguida, a mesma foi destorroada em abertura inferior a 60 mesh. Ressalta-se que o SQA utilizado foi o brometo de hexadeciltrimetilamônio.

RESULTADOS DO ESTUDO DE TROCA IÔNICA E ENSAIOS COM CORANTE NAB

Conforme já descrito, a CTC da argila Bofe foi 54,40 mmol/100g. Já a difração de Raios-X (DRX) ilustrou um aumento na distância interplanar basal de 1,69 nm para 2,01 nm (da argila *in natura* para organofílica), representando um incremento interessante para o estudo adsorativo, conforme apresenta a Figura 1. Esse espaçamento basal majorado é característicos de materiais expansivos, que podem ser reconfigurados para fins adsorativos, entre outros.

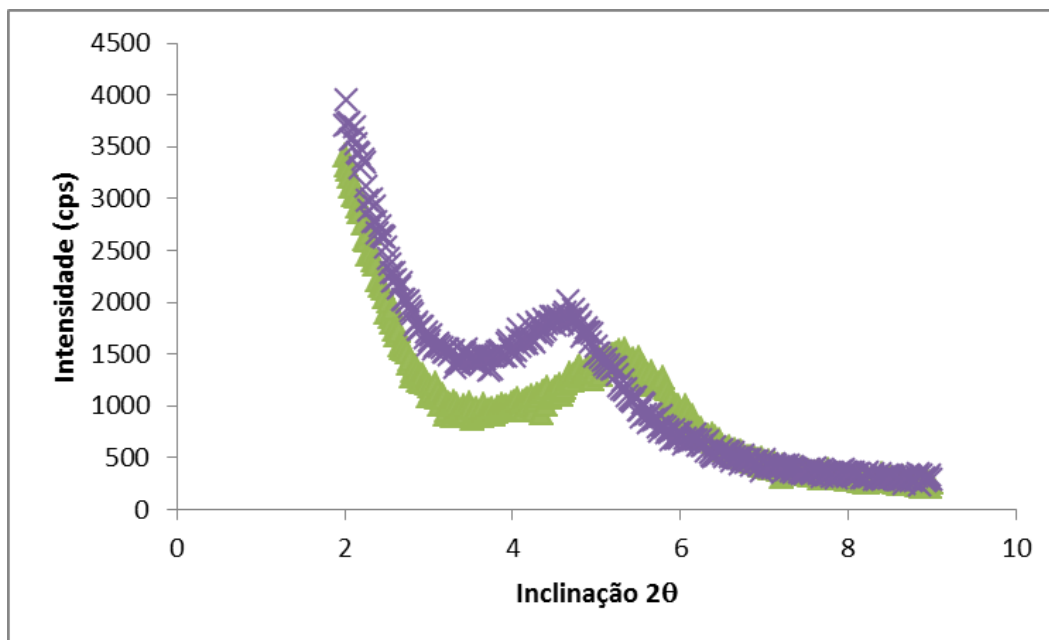


Figura 1: Difração de Raios-X das argilas Bofe *In Natura* e Organofílica

Já a curva de calibração do NAB, que representa a relação linear entre a concentração do mesmo e a absorbância (A) no detector UV (650 nm), encerrou na função $[NAB] = 68,138A$, $R^2 = 0,9982$. Ressalta-se que esta curva de calibração foi realizada com o mesmo papel de filtro utilizado no processo adsorativo, evitando assim possíveis influências de adsorção do corante nas fibras do papel, encerrando em um falso resultado nas concentrações finais do corante.

RESULTADOS DO PROCESSO ADSORTIVO

A cinética de adsorção do corante NAB ajustou-se ao modelo de pseudo-segunda ordem, com equilíbrio estabelecido após 60 minutos. Os resultados, em relação ao modelo, estão indicados nas Figuras 2 e 3, para as argilas Bofe *IN* e Bofe organofílica, respectivamente. O modelo cinético adsorptivo de segunda ordem, descrito pela Equação 3, em $t = 0$ e $q = 0$, possui uma solução analítica, do tipo $q = f(\text{tempo})$, conforme apresenta a equação 5.

$$dq/dt = k_2(q_{eq} - q)^2 \quad (3)$$

$$q = q_{eq}t / [(1/(k_2q_{eq})) + t] \quad (5)$$

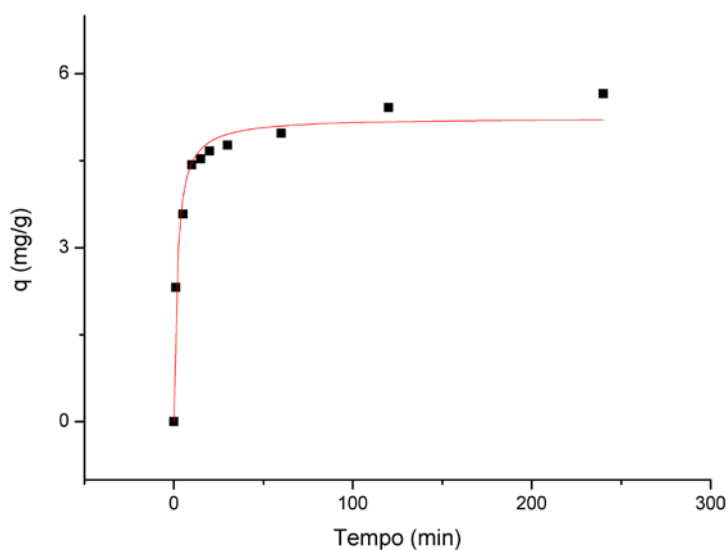


Figura 2: Estudo cinético adsorptivo - argilas Bofe *In Natura*

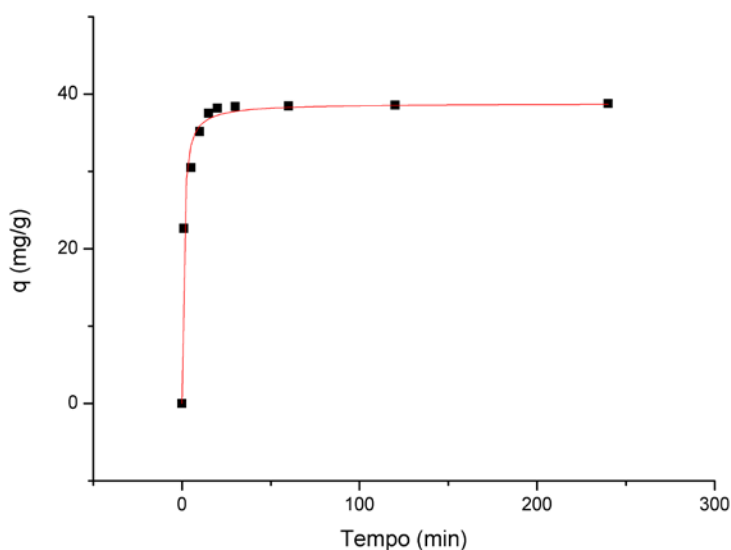


Figura 3: Estudo cinético adsorptivo - argilas Bofe Organofílica

O Origin 8.0 possui uma função denominada *hyperbol*, que se ajusta à Equação 5, encerrando em uma regressão não linear capaz de determinar os parâmetros do modelo, q_{eq} e k_2 . Estes parâmetros estão ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem

Argila	q_{eq} (mg g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
<i>In Natura</i>	5,247	0,108
Organofílica	38,808	0,032

Em relação ao estudo de equilíbrio, a Isoterma de Langmuir-Freundlich se ajustou bem aos dados experimentais, indicando uma não homogeneidade dos sítios ativos, em isothermas favoráveis. Os resultados sinalizam para uma aplicação destes materiais como bons adsorventes de corantes da Indústria Têxtil.

O ensaio de equilíbrio tem como objetivo avaliar as capacidades máximas de adsorção dos adsorventes para o corante NAB. Para o trabalho em estudo o modelo que mais se adequou foi o modelo de Langmuir-Freundlich, este modelo une a Isoterma de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, já representado pela equação 6.

$$q_{eq} = q^{sat} K C_{eq}^{(1/n)} / [1 + K C_{eq}^{(1/n)}] \quad (6)$$

Para este estudo foi utilizado o software Origin 8.0, na função Power/LangmuirEXT, que ajusta a Equação 6, não linear, aos dados de equilíbrio de adsorção. A isoterma de Langmuir-Freundlich foi o modelo que apresentou boa correlação com os dados experimentais tanto para a argila *IN* quanto para a argila Organofílica, como pode ser visualizado na Figura 4 e Figura 5. Já na Tabela 2, encontram-se os valores os parâmetros de equilíbrio.

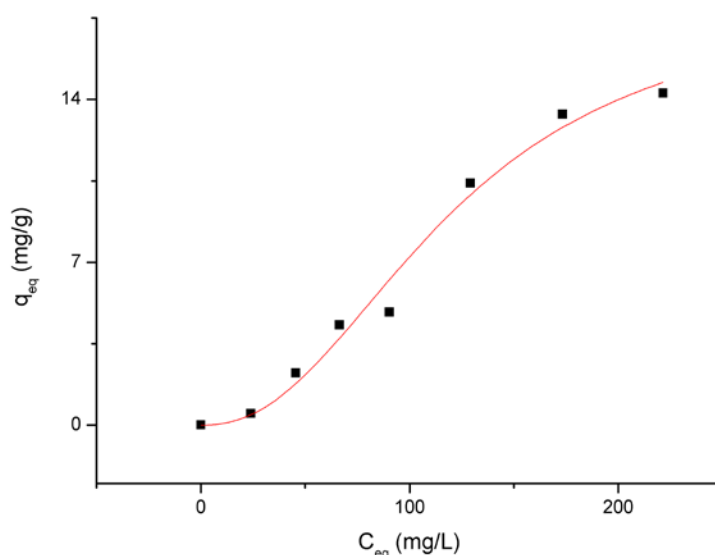


Figura 4: Curvas de equilíbrio - argilas Bofe *In Natura*

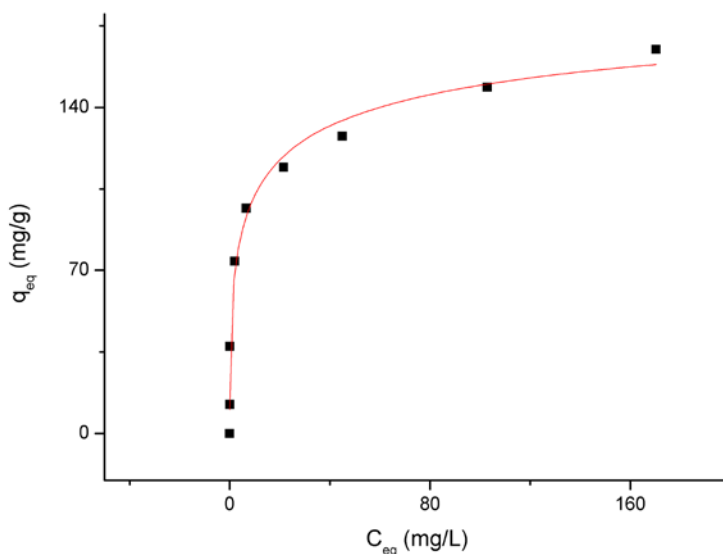


Figura 5: Curvas de equilíbrio - argilas Bofe Organofílica

Tabela 2. Parâmetros da isoterma de Langmuir-Freundlich no equilíbrio

Argila	K (L.mg ⁻¹)	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	1/n
<i>In Natura</i>	1,768.10 ⁻⁵	18,450	2,281
Organofílica	0,368	206,425	0,427

Ressalta-se que, os parâmetros determinados pelo modelo pré-definido no software, faz uma previsão para um domínio estendido. Observando-se a curva ilustrada na Figura 5, mesmo em 140 mg/g, é um resultado muito potencial, pois se assemelha ao estudo adsorvivo com carvão ativado, adsorvente universal, descrito por Cunha et al. (2018).

A capacidade máxima adsorviva da argila Bofe Organofílica, em torno de 200 mg/g, sugere que este material é muito promissor para uma continuação destes estudos, em outros pH e temperaturas, bem como para testá-lo em efluentes reais.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A análise de DRX ilustrou um crescimento na distância interplanar basal do material adsorvente, corroborando o resultado do processo adsorvivo. O mecanismo provável do processo de remoção do corante deverá ser combinado de um processo adsorvivo, na superfície do material adsorvente, associado à troca iônica entre o amônio quaternário e o cátion corante.

Os resultados apontaram para um processo satisfatório, indicando que entre as amostras estudadas, a argila organofílica conseguiu adsorver muito satisfatoriamente o corante têxtil.

A cinética de adsorção ajustou-se a um modelo de 2ª ordem e a Isotherma de Langmuir-Freundlich se ajustou aos dados experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIT têxtil e confecção, 2017. Disponível em <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>> Acesso em: 12 de set. 2017.
2. CAVALCANTI, J.V.F.L., ABREU, C.A.M., MOTTA, M.A., BARAÚNA, O.S. Phenol Adsorption by Modified Clay From Northeastern Brazil, Canadian Journal of Chemical Engineering, v.92, p. 355-361, 2014.
3. CUNHA, C.J.C.M.R. Estudo de adsorção do corante têxtil nylosan azul brilhante em carvão ativado de biomassa de madeira obtido em gaseificador. XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA 2018. Anais. São Paulo, SP, 2018.
4. HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B.A. Critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Elsevier, v. 182, 351-366, 2016.