



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

VIRGÍNIA CRISTIANE ALEXANDRINO FERREIRA ALBUQUERQUE

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO CORANTE
AMARELO REATIVO BF-4G UTILIZANDO ARGILA CAULINITA**

CAMPINA GRANDE

2016

VIRGÍNIA CRISTIANE ALEXANDRINO FERREIRA ALBUQUERQUE

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO CORANTE
AMARELO REATIVO BF-4G UTILIZANDO ARGILA CAULINITA**

Trabalho de Conclusão de Curso
(TCC) apresentado a Universidade
Estadual da Paraíba, como requisito
para obtenção do Título de graduada
em Química Industrial.

Orientadora: Prof (a) Msc. Rochélia Silva Souza Cunha

**CAMPINA GRANDE - PB
2016**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

A345e Albuquerque, Virgínia Cristiane Alexandrino Ferreira.

Estudo da adsorção de efluente sintético contendo corante amarelo reativo BF-4G utilizando argila caulinita [manuscrito] / Virgínia Cristiane Alexandrino Ferreira Albuquerque. - 2016.

40 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Profa. Ma. Rochélia Silva Souza Cunha, Departamento de Química".

1. Efluentes têxteis. 2. Tratamento de efluente. 3. Adsorção.
4. Corantes. I. Título.

21. ed. CDD 628.445

VIRGÍNIA CRISTIANE ALEXANDRINO FERREIRA ALBUQUERQUE

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO CORANTE
AMARELO REATIVO BF-4G UTILIZANDO ARGILA CAULINITA**

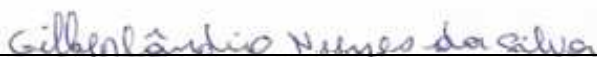
Trabalho de Conclusão de Curso
(TCC) apresentado a Universidade
Estadual da Paraíba, como requisito
para obtenção do Título de graduada
em Química Industrial.

Aprovado em 24/05/2016

BANCA EXAMINADORA



Prof(a) Msc. Rochelia Silva Souza Cunha UEPB-CCT-DQ
Orientadora



Prof(o) Msc. Gilberlândio Nunes da Silva UEPB-CCT-DQ
Examinador



Prof(a) Dra. Djane de Fátima Oliveira UEPB-CCT-DQ
Examinador

CAMPINA GRANDE
2016

À Deus,
e aos meu queridos pais Valdomiro(*In Memoriam*) e Maria do Céu, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Para a concretização deste trabalho, eu início agradecendo a Deus pela vida, pela sua criação, pelo que ele me proporcionou e proporciona até hoje.

Aos meus queridos pais, Valdomiro Vital (*In Memoriam*), e Maria do Céu, e aos meus irmãos Leandro, Felipe e Viviane pelo apoio e incentivo todos os dias.

Agradeço a meu marido Marcelino a quem devo muito, por tudo o que me faz, pela paciência em não me deixar desistir.

Ao meu filhinho amado Carlos Eduardo que mesmo pequeninho me encoraja a seguir em frente.

Aos colegas de turma pela convivência maravilhosa que tivemos, pelo interesse sempre em ajudar. Em especial aos meus amigos Rochélia, Joseane, Rodrigo Rangel, Rodrigo Vieira e Fabricio Neves (*In Memoriam*), por estarem sempre ao meu lado na vida acadêmica.

À Dalilia e Vivianne por serem pessoas amigas, passando-me sempre força e confiança. Apesar de tantos nomes, todos não poderiam deixar de serem citados, já que cada uma teve uma grande importância para a minha vida.

A todos os professores pelos conhecimentos transmitidos, os quais me ensinaram a ser o que sou hoje. A eles eu dedico minha inteira gratidão. Em especial destaco os professores Marta Célia, Isanna, Gardênia e Djane por serem humanas acima de tudo.

Agradeço a minha orientadora Rochélia, por tudo que me proporcionou, pelas orientações e ensinamento.

Enfim, para que tudo isso fosse possível, contei com o amor incondicional de Deus, sempre regendo a minha vida, sustentando-me e me conduzindo até aqui.

“E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.” (I Coríntios 13:2).

RESUMO

Diversos problemas envolvem as estações de tratamento de efluentes têxteis, especialmente o baixo nível de eficiência de remoção da cor. A aplicação de métodos biológicos convencionais de tratamento de efluentes têxteis está limitada pela degradação insatisfatória de alguns corantes, gerando substâncias tóxicas como as aminas aromáticas com potencial carcinogênico. Assim, a utilização da argila como adsorvente é uma alternativa no tratamento desse tipo de efluente. O objetivo deste trabalho de pesquisa foi caracterizar a argila preta Esperanza e avaliar o seu potencial como adsorvente na remoção do corante amarelo reativo BF-4G. A argila foi moída em um moinho de bola e passado na peneira malha 200 *Mesh*, foi caracterizada por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Difração de Raios X (DRX). De acordo com os resultados de caracterização pode-se confirmar que as análises trata-se de uma argila caulinita. Este trabalho de pesquisa teve por finalidade avaliar a argila como adsorvente no processo de remoção do corante amarelo reativo BF-4G de um efluente sintético, utilizando sistema de banho finito (Adsorção em batelada). Os ensaios em sistema de banho finito foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, onde foram avaliadas duas variáveis: massa de adsorvente (0,25, 0,5 e 0,75 g) e Agitação do sistema em (0, 100 e 200 rpm) com pH constante (1,0), que possibilitou observar as variáveis de respostas: percentagem de remoção total (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}). A argila apresentou resultados satisfatórios na remoção do corante amarelo reativo BF-4G. As melhores condições encontradas foram usando um tempo de 3 horas, adsorvente de 0,75g em 25 mL de solução, totalizando um percentual de remoção de 89,74%.

Palavras-chave: Adsorção, argila, corante amarelo reativo

ABSTRACT

There are several problems involving textile effluent treatment plants, especially the low level of color removal efficiency. The use of conventional biological methods for treatment of textile effluents is limited by poor degradation of some dyes generating toxic substances such as aromatic amines which are potentially carcinogenic. Thus, the use of clay as an adsorbent is an alternative in treatment of this effluent. The objective of this research was to characterize the black clay Esperanza and evaluate its potential as an adsorbent in the removal of reactive yellow dye BF- 4G. The clay was ground in a ball mill and passed the 200 Mesh sieve mesh. We used X-Ray Diffraction (XRD) and Spectrometry X-Ray Energy Dispersive (EDX) to characterize it. According to the results of characterization we can confirm the samples are kaolinite clay. This research aimed to evaluate this clay as adsorbent in the process of removing reactive yellow dye BF- 4G ,a synthetic wastewater, using finite bath system (Adsorption batch). Finite bath assays were performed according to a 2^2 in triplicate at the midpoint , which were assessed two variables: mass of adsorbent (0.25, 0.5 and 0.75 g) and system unrest (0, 100 e 200 rpm) with constant pH (1,0). This allowed to observe the responses of variables: total removal (% Rem) and removal capacity (qeq). The clay achieved satisfactory results in the removal of reactive yellow dye BF- 4G. The best conditions were found using a time of 3 hours, 0.75 g of adsorbent in 25 ml of solution, totaling a percentage removal of 89.74 %.

Keywords: Adsorption, clay, dye reactive yellow.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Estrutura característica de um grupo cromóforo de um azocorante e (b) Estrutura do corante Amarelo Reativo BF-4G.	16
Figura 2 –Estrutura da montmorilonita	24
Figura 3 –Substituição isomórfica causando a carga negativa da partícula.....	25
Figura 4 – Estrutura da caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$	27
Figura 5 - Amostras das diluições de (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40%, (e) 50%, (f) 60% e (h) 80% da solução de corante.	31
Figura 6 - Representação das etapas do ensaio de remoção do corante Amarelo Reativo BF-4G.	32
Figura 7 - Difratoograma de raios X da argila.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características importantes da quimissorção e fisissorção	22
Tabela 2. Grupo dos argilominerais mais importantes	23
Tabela 3. Matriz de entrada dos dados do banho finito.....	30
Tabela 4. Composição química da argila preta Esperanza	33
Tabela 5. Resultados obtidos do planejamento experimental 2^2 com três pontos centrais para o corante amarelo reativo BF-4G.....	35

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira das Indústrias Têxteis
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva
fdb	Fator de Diluição para Foto-Bactérias
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
pH	Potencial Hidrogeniônico
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	Geral	14
1.1.2	Específicos	14
2	REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE CORANTES	15
2.2	INDÚSTRIA TÊXTIL E ASPECTOS AMBIENTAIS	16
2.3	TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS	19
2.4	ADSORÇÃO	20
2.5	ARGILAS E ARGILOMINERAIS	23
2.6	ARGILAS CAULINITAS	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1	MATERIAIS	28
3.2	MÉTODOS	28
3.2.1	Caracterização da argila por Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia (EDX)	28
3.2.2	Caracterização da argila por Difração de Raios X (DRX)	29
3.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	29
3.3.1	Realização de Ensaios de Banho Finito (Teste de Adsorção)	30
3.4	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ARGILA NA REMOÇÃO DE CORANTE NO (SISTEMA DE BANHO FINITO)	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	ESPECTROMETRIA DE RAIOS X DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)	33
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	34
4.3	PERCENTUAL E CAPACIDADE DE REMOÇÃO	34
5	CONCLUSÃO	36
	REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil produz vários tipos de produtos, como artigos de mesa, banho, cortinas, tapetes, lonas industriais, jeans, entre outros. Sendo cada um destes produzidos de forma distinta, gerando uma gama considerável de fluxos produtivos. O perfil do setor se caracteriza por empresas de pequeno e médio porte cujas tecnologias adotadas comparadas com as dos países desenvolvidos ainda necessitam implementar melhorias tecnológicas. São utilizados oxidantes e alvejantes à base de hipoclorito e processos de mercerização sem a devida recuperação da soda cáustica. Além disso, nota-se um uso excessivo de água nos processos, nos quais ainda se adotam na etapa de tingimento, equipamentos tipo barcas, que se caracterizam como grandes consumidores de água (SILVA 2005).

Os corantes utilizados para tingimento são predominantemente os reativos e à base de enxofre, que se caracterizam pelo alto grau de fixação. Esses corantes são ainda freqüentemente associados ao sulfito de sódio e reoxidado com dicromato de potássio. Apesar deste cenário, vem se observando nos últimos anos uma tendência de instalação de empresas desse setor no Nordeste, atraídas pelos benefícios fiscais concedidos e menor custo de mão de obra, com destaque para os estados do Rio Grande do Norte, Ceará e Pernambuco (MDCI, 2016).

A indústria têxtil é uma das responsáveis pela produção de efluentes não tratados que são descartados ao meio ambiente, causando sérios problemas, principalmente ao meio aquático. Os corantes sintéticos são os principais componentes utilizados nos processos de tingimento dos tecidos, ou seja, os responsáveis pela cor dos tecidos. A coloração do efluente gerado do processo de tinturaria é derivada principalmente da perda dos corantes utilizados, tornando a água no final com fortes colorações, e inapropriada para a reutilização no processo, sendo a mesma muitas vezes descartada sem nenhum tratamento (ALMEIDA et al., 2004).

De acordo com os órgãos fiscalizadores o Conama, 2005, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências aplicáveis. Apenas por essa ótica, já se torna relevante o monitoramento da cor. Uma vez que, esses efluentes quando lançados no meio ambiente provoca degradação ambiental considerável. Em função desta

problemática os órgãos ambientais vêm se preocupando em atuar junto às indústrias têxteis, no sentido de que sejam também instalados sistemas de tratamento para remoção de cor dos efluentes.

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

Diante de vários métodos a técnica de adsorção tem características bastante relevantes em comparação a outros métodos, devido ao baixo custo, elevada eficiência, simplicidade para execução entre outros. A adsorção produz um produto de alta qualidade e é um processo economicamente viável. As argilas são um exemplo de material que pode ser utilizado como adsorvente, elas apresentam propriedades de adsorção alta, principalmente por apresentarem elevadas áreas superficiais e diâmetros de poros atrativos para tal finalidade.

Nesse contexto, este trabalho de pesquisa objetiva avaliar a potencialidade de utilização da argila preta Esperanza como adsorvente para o corante Amarelo Reativo BF-4G.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo desenvolver um adsorvente a partir da argila natural, caracterizar e avaliar o processo de adsorção de corante têxtil presente em efluentes aquosos.

1.1.2 Específicos

- Verificar a efetividade da obtenção da argila preta Esperanza e a qualidade de suas propriedades a partir das seguintes técnicas de caracterização: Difração de Raios X (DRX), e Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia (EDX).
- Utilizar planejamento fatorial experimental 2^2 , com triplicata no ponto central, para analisar o efeito dos fatores agitação (0,100 e 200 rpm) e massa (0,25;0,5 e 0,75 g) de adsorvente na remoção do corante amarelo reativo BF-4G. Desta forma, este trabalho apresentará contribuição científica e conseqüentemente ao meio ambiente.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE CORANTES

Corantes são substâncias que possuem a habilidade de absorver a luz visível (BANAT *et al*,1996) na faixa de 400 nm a 700 nm e dessa forma atribui cor a diversos materiais. Corantes naturais orgânicos e inorgânicos têm sido utilizados desde os tempos pré-históricos, entretanto foi a síntese de um corante púrpuro, batizado de Mauveína por Perkin em 1856 (CORREIA *et al*, 2002), que se iniciou a indústria de corante sintético. Nos últimos 130 anos, inúmeros compostos químicos foram sintetizados, dos quais cerca de 10.000 já foram ou ainda são produzidos em escala industrial.

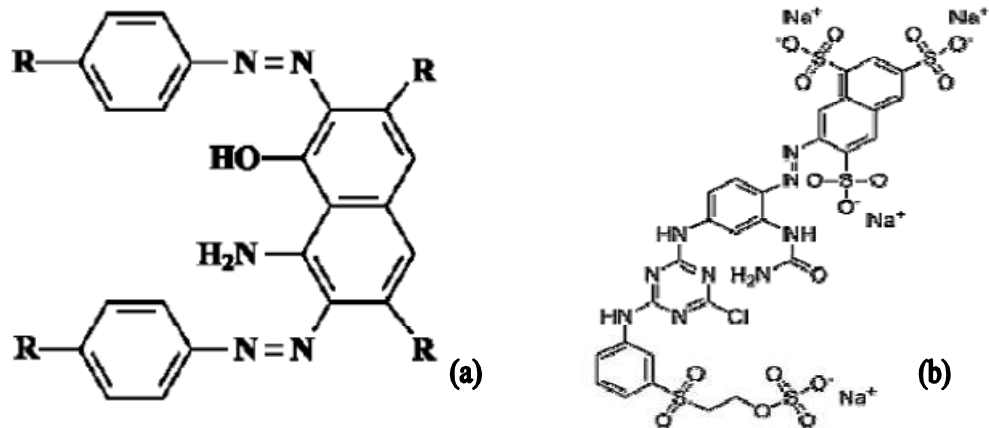
Esses compostos químicos orgânicos são seletivos em absorver luz devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila (KIMURA *et al.*, 1999).

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra (KUNZ *et al.*, 2002). A classificação dos corantes pode ser pelo tipo de fibra, tais como corantes para nylon, algodão, poliéster etc.; pelos métodos de aplicação no substrato, ou seja, pela maneira que eles são fixados à fibra, e de acordo com a sua estrutura química (CATANHO *et al.*, 2006).

De acordo com Kunz *et al.* (2002) os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química, sendo que, o grupo de corantes mais representativos e largamente empregados são os azocorantes conforme mostrada na Figura 1. Estes apresentam um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos. Cerca de 60% dos corantes utilizados atualmente no mundo são deste grupo, sendo extensamente usados no tingimento de fibras têxteis.

Na indústria têxtil o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos. As substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viáveis economicamente (GUARATINI e ZANONI, 1999).

Figura 1 – (a) Estrutura característica de um grupo cromóforo de um azocorante e (b) Estrutura do corante Amarelo Reativo BF-4G.



Fonte: (KUNZ et al., 2002 e RODRIGUES FILHO, 2012).

De acordo com o modo de fixação, os corantes são classificados em: reativos, diretos, azóicos, ácidos, corantes a cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metálicos e branqueadores. Entre estes, os reativos são os mais utilizados mundialmente (GUARATINI e ZANONI, 2000; KUNZ et al., 2002). Os corantes reativos contêm um grupo eletrofílico denominado reativo capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Estes corantes apresentam alta solubilidade em água e estabelecem ligação covalente entre o corante e a fibra, conferindo maior estabilidade na cor do tecido tingido (GUARATINI e ZANONI, 2000).

2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL E ASPECTOS AMBIENTAIS

O setor têxtil tem um importante papel no cenário mundial, principalmente econômico. No Brasil, a associação brasileira da Indústria têxtil (ABIT) representa 30 mil empresas instaladas por todo território nacional. Esse setor tem se destacado, no país, como um dos primeiros em geração de empregos e faturamento. A indústria têxtil constitui uma atividade tradicional, tendo sido peça fundamental na estratégia de desenvolvimento da política industrial brasileira. Através dela o Brasil iniciou seu

processo de industrialização (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL - ABIT, 2016).

A maioria das empresas do setor têxtil é de pequeno e médio porte, embora 80-90% do faturamento e a maior parcela da produção do setor sejam devido às atividades das indústrias de grande porte. O investimento realizado nesses empreendimentos provém basicamente do capital nacional, sendo que a região sudeste concentra a maioria dessas indústrias, seguida das regiões sul e nordeste do país (LEÃO, 2002).

A indústria têxtil possui como objetivo principal a conversão de fibras em fios, de fios em tecidos e de tecidos em peças de vestuário. Sendo esse setor o responsável pela produção de uma diversidade de produtos: cortinas, tapetes, roupas, jeans, entre outros (HOPPER, 2007).

Assim como outras indústrias produzem efluentes que muitas vezes são descartados ao meio ambiente sem nenhum tratamento, os efluentes da indústria têxtil são ricos em substâncias tóxicas, as quais, quando descartadas sem um prévio tratamento podem causar danos irreparáveis ao meio ambiente como também a saúde pública. Entre as substâncias presentes, podemos citar os corantes, os quais são utilizados no processo de tingimento de tecidos (HOPPER, 2007).

O interesse no potencial poluidor que envolve os corantes têxteis é devido principalmente ao alto grau de toxicidade desses corantes, em sua grande maioria sendo considerados carcinogênicos. O grau de toxicidade de um efluente têxtil apresenta-se na faixa entre 90 a 128 fdb (fator de diluição para foto-bactérias), de acordo com os resultados obtidos no PROJETO CPRH/GTZ (2001). O impacto ambiental provocado pelo setor, através da geração de efluentes líquidos, constitui-se como um fator representativo potencialmente e poluidor. Além do mais, caracteriza-se como uma das tipologias industriais que mais consomem água em seu processo produtivo.

As características dos efluentes gerados nos diversos processos têxteis variam de acordo com o tecido utilizado, emprego de corantes, processo de beneficiamento e tipo de equipamentos envolvidos (ZANONI e CARNEIRO, 2001). A descarga dos efluentes ocasiona diminuição do oxigênio dissolvido na água, extinguindo a vida aquática diretamente, com conseqüências sobre os peixes mais susceptíveis aos efeitos tóxicos de suas substâncias.

Os compostos tóxicos e os metais pesados mesmo em pequenas concentrações podendo acumular-se nos tecidos dos peixes e em outros invertebrados aquáticos da cadeia alimentar, aumentando o nível tóxico da água dos rios, apesar de seus efeitos serem observados a longo prazo, não deixam de ser perigosos, sendo na maioria das vezes mais difíceis e custosos de se detectar e tratar.

A indústria têxtil vem lançando, durante décadas, através de seus efluentes, milhares de toneladas de corantes orgânicos sintéticos, alta quantidade de surfactantes, sólidos dissolvidos, possivelmente, metais pesados como Cr, Ni e Cu, em vertentes, rios, barragens, etc.. Conseqüentemente, estes despejos vêm provocando nesses mananciais, o aumento na demanda química (DQO) e biológica (DBO) de oxigênio, elevação da acidez ou basicidade, causando prejuízos e problemas ambientais em todo mundo (GRAU, 1991; JUANG et al., 1996).

No final da década de 90 o consumo total de corantes, apenas por estas indústrias, excedeu a marca dos 107 kg/ano e estima-se que 90% desse total são usados em tecidos. Conseqüentemente, cerca de 106 kg/ano de corantes são descartados em fluxos de água por indústrias têxteis, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras(CHOY et al.,1999).

Uma atenção especial deve ser dada quando uma indústria têxtil descarta seus efluentes líquidos na rede municipal de esgotos, considerando que a presença de corantes pode afetar o tratamento de esgotos, bloqueando a penetração da luz, que impedirá a fotossíntese e o desenvolvimento dos micro-organismos (tratamento biológico).

Muitas vezes a cor foi considerada como um caráter de natureza meramente visual e estética. A resolução CONAMA Nº 357/2005, fixa limites para a cor como parâmetro de qualidade para a classificação das águas, determinando inclusive que nenhum efluente lançado num corpo receptor poderá alterar suas características de qualidade. Apenas por essa ótica, já se torna relevante o monitoramento da cor.

O principal órgão fiscalizador em nível federal é o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, que tem como principais atribuições exercer o poder de polícia ambiental; executar ações das políticas nacionais de meio ambiente, referentes às atribuições federais, relativas ao licenciamento ambiental, ao controle da qualidade ambiental, à autorização de uso dos recursos naturais e à fiscalização, monitoramento e controle ambiental; e

executar as ações supletivas de competência da União de conformidade com a legislação ambiental vigente, conforme Lei nº 11.516, de 28 de agosto de 2007 (IBAMA, 2014).

2.3 TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos no intuito de remover a coloração dos efluentes, especialmente os que contêm corantes. Alguns já usados em larga escala, não conseguem ter a eficiência que se deseja. Outros ainda em escala laboratorial, apresentam alto custo de implementação e manutenção (HAO et al., 2000); (VANDEVIVERE et al., 1998); (OLES et al., 1995). Sendo assim, poucas técnicas têm sido implementadas em plantas de tratamento de efluentes.

O principal motivo para remoção de cor dos efluentes baseia-se na reutilização da água e dos corantes presentes nos banhos de tingimento. No caso dos corantes reativos, a sua reutilização não é viável devido à hidrólise sofrida pelos corantes durante o tingimento. Alguns ensaios foram feitos neste sentido (VALLDEPERAS et al., 1996), (GATEWOOD, 1996) e (YANG e HARYSLAK, 1997). Destaca-se que foram obtidos poucos avanços neste aspecto, logo, o principal objetivo passa a ser a reutilização da água e poucos tratamentos são eficientes.

Os processos de tratamento utilizados pela indústria têxtil são técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentando uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostram-se deficientes. Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam uma eficiência significativamente maior, contudo, em função da superfície química do carvão ser positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante (AL-DEGS et al., 2000).

Além das desvantagens aqui assinaladas, é importante salientar que todos os processos anteriormente citados correspondem a sistemas não destrutivos. Embora o volume dos resíduos possa ser significativamente diminuído, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução.

Em função destes inconvenientes, existe uma certa predileção pela utilização de processos que realmente possam degradar as espécies de interesse. Dentro do contexto dos processos destrutivos, cabe aos processos biológicos um lugar de

destaque, principalmente em função da relativa facilidade encontrada na implementação de sistemas que operem em grande escala (KUNZ et al., 2002).

A concentração de corantes em banhos de tinta apresenta uma escala de 10 a 10.000 mg/L, dependendo da força residual de corantes e do processo em operação. Em geral, a solução residual de corantes é diluída por 20 a 40% na lavagem e os tecidos absorvem de 50 a 70% das moléculas hidrolisadas de corante durante o tingimento. Sendo assim, o efluente contém ainda 20% dos corantes não fixados (NEAMTU et al., 2002). Diferentes técnicas físicas, químicas e biológicas podem ser aplicadas para remover corantes em águas residuais (ZEE e VILLAYERDE, 2005). Processos biológicos convencionais são menos eficientes na degradação de corantes sintéticos, devido à complexa estrutura, tamanho molecular e natureza.

Métodos de remoção de cor de águas residuais como separação física, oxidação química e degradação biológica têm sido reportados (CRINI, 2006). Entre os vários métodos de remoção de corantes, considerável atenção tem sido oferecida a adsorção por ser um método versátil e eficiente. A adsorção produz um produto de alta qualidade e é um processo economicamente viável (CRINI, 2006; CHOY et al., 1999).

A adsorção é um fenômeno que ocorre quando duas fases imiscíveis são colocadas em contato, a concentração de uma substância numa fase é maior que na interface do que no seu interior assim, há a tendência de uma substância acumular-se na superfície de outra (CIOLA, 1981).

2.4 ADSORÇÃO

De acordo com Valente (2016) o fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento. Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos. Visto que a adsorção é um

fenômeno de superfície, só os sólidos que contenham grandes porções de superfície interna é que tem probabilidades de serem úteis como adsorventes comerciais (RUTHVEN, 1984).

Segundo Gregg e Sing (1982) os materiais adsorvedores ou simplesmente adsorventes como substâncias naturais ou sintéticas, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva com o adsorbato (substância a ser adsorvida).

Desta forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida (o adsorbato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsorvivo). Considerando-se que a tensão superficial é um fenômeno de superfície, então a influência do soluto na tensão superficial de uma solução dependerá da maior ou menor concentração deste soluto na superfície da solução. Quanto maior a presença de soluto na superfície da solução, menor a tensão superficial da solução e mais facilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Se for o inverso, quanto menor a concentração do soluto na superfície da solução, maior a tensão superficial e dificilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Desta forma, quanto maior for a tendência de um soluto em diminuir a tensão superficial, maior será a tendência do mesmo em se dirigir à superfície da solução (VALENTE, 2016).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, são diferenciados dois tipos de adsorção: física ou fisissorção e química ou quimissorção (RUTHVEN, 1984).

Na fisissorção ou adsorção física a interação entre as moléculas do meio e do sólido é extremamente fraca, do tipo intermolecular, baseada em forças de Van der Wals ou interações eletrostáticas. Este tipo de adsorção ocorre a baixas temperaturas, como processo rápido e reversível (RUTHVEN, 1984). Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita e a natureza química do adsorbato é, portanto, inalterada. Os dados de uma adsorção física podem ser expressos por meio de equações empíricas. As equações mais comuns para as isotermas de adsorção incluindo Freundlich e Langmuir (FOUST et al., 1982)

Na quimissorção ou adsorção química, as forças de interação são equivalentes às de reações química, comparativamente mais fortes e mais específicas que as da fisissorção. A adesão das moléculas fluidas acontece em monocamada e são necessárias elevadas temperaturas para vencer a energia de

ativação. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. Sua principal aplicação é na catálise heterogênea (RUTHVEN, 1984; CIOLA, 1981). Na maioria dos casos, este tipo de adsorção é irreversível e difícil de separar o adsorbato do adsorvente (FOUST et al., 1982).

As características mais importantes das sorções físicas e químicas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características importantes da quimissorção e fisissorção.

CARACTERÍSTICA	QUIMISSORÇÃO	FISSORÇÃO
Forças de interação	Fortes, equivalentes às de uma reação química	Fracas, interações de Van der Waals
Entalpia de adsorção	Relacionada com a força da ligação química normalmente 40 - 800 kJ.mol ⁻¹	Relacionada a fatores como massa molecular e polaridade, mas normalmente 5 - 40 kJ.mol ⁻¹
Natureza da adsorção	Pode ser irreversível	Reversível
Limitações cinéticas	Limitada a uma monocamada, muito variável, geralmente é um processo ativado	A captação de multicamadas é possivelmente rápida, porque é um processo não ativado
Especificidade	Altamente específica	Não específica

Fonte: INGLEKAZIS e POULOPOULOS, 2006.

Exemplos mais comuns de tais processos são os chamados processos de purificação, em que se utiliza geralmente uma coluna de leito fixo empacotada com adsorvente para remover umidade de uma corrente gasosa, ou ainda remover impurezas de uma corrente líquida, como por exemplo, de um efluente industrial. Quando os componentes a serem adsorvidos estão presentes em baixas concentrações e possuem baixo valor agregado geralmente não são recuperados. A separação de misturas em duas ou mais correntes, enriquecidas com espécies as quais se deseja recuperar é uma aplicação mais recente dos processos adsorptivos e vem desenvolvendo-se muito nos últimos anos devido à capacidade destes processos realizarem separações importantes em situações em que a destilação convencional se revela ineficiente ou onerosa (VALENTE, 2016).

2.5 ARGILAS E ARGILOMINERAIS

Segundo Souza Santos (1989), argilas são materiais provenientes geralmente da decomposição de rochas feldspáticas, num processo de milhões de anos e são abundantes na superfície da terra. A argila é uma rocha constituída de minerais finalmente divididos. Elas contem uma classe de minerais característicos chamados argilominerais, mas podem conter outros minerais, matéria orgânica ou impurezas. Elas geralmente adquirem plasticidade quando umedecidas com água, possuem capacidade de troca de cátion, entre 3 a 150 meq/100g são duras quando secas e se queimadas a temperaturas acima de 1000° c podem adquirir dureza comparável a do aço.

O termo argila designa-se um grupo de partículas com diâmetro menor que dois micrômetros (2mm/1000), o que inclui a maioria dos argilominerais. Os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio constituídos por camadas de tetraedros de SiO₂ e octaedros de alumínio, as quais apresentam-se intercaladas em proporções: 1:1 (e.g., caulinita), 2:1 (e.g., montmorillonita e illita) e/ou mistas. Esses minerais integram um grupo complexo e vagamente definido de hidrossilicatos, sendo classificados como materiais de alta plasticidade, finalmente cristalinos ou amorfos, essencialmente constituídos por alumínio, além de ferro, magnésio e outras impurezas (Queiroz 1994). A maioria dos minerais de argilas apresenta morfologia planar como as micas. Dependendo da proporção entre os tetraedros de sílica e octaedros de alumina, tais como 1:1 ou 2:1, podem receber diferentes classificações, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Grupos dos argilominerais mais importantes.

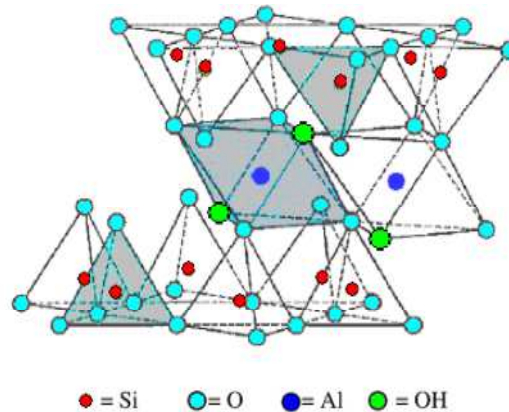
Grupo	Estrutura	Troca Catiônica	Distância	expansão
	Sílica: alumina		Hidratação/ Interatômica (A)	
Caulinita	1:1	Nenhum	7,2	Nenhum
Esmectita	2:1	Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺	11 - 15	Variável
Vermiculita	2:1	K ⁺ , Mg ²⁺	14 - 15	Variável
Illita	2:1	K ⁺	10	Nenhum
Sepiolita	2:1	Nenhum	12	Nenhum

Fonte: (SOUZA SANTOS, 1989)

As propriedades físicas e químicas dos argilominerais são dependentes de sua estrutura e composição. A estrutura e composição da maioria das argilas industriais, caulinitas e esmectitas, são muito diferentes, embora cada uma delas é composta de folhas octaédrica e tetraédrica como blocos básicos de construção. No entanto, o arranjo e composição das folhas octaédrica e tetraédrica conta para a maioria das diferenças em suas propriedades físicas e químicas (MURRAY, 2007).

As argilas mais importantes pertencem ao grupo das esmectitas. Elas são as maiores componentes das bentonitas que são argilas industrializadas fortemente hidratáveis que podem ser aplicadas nos fluidos de perfurações. As esmectitas possuem propriedades viscosificantes, formadoras de gel e de controle de filtrações. Os argilominerais deste grupo, como, por exemplo, a montmorilonita é constituída por duas lâminas tetraédricas com uma lâmina central octaédrica (MOORE e REYNOLDS Jr., 1989), conforme a Figura 2.

Figura 2 - Estrutura da montmorilonita.



Fonte: (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008).

As argilas já são naturalmente materiais de boa área superficial. Uma das maneiras de aumentar a superfície de material sólido é transformá-lo em um pó. Para que as argilas, também sejam bons adsorventes é interessante que sua superfície tenha afinidade pelo solvente da fase fluida (CHAGAS, 1996).

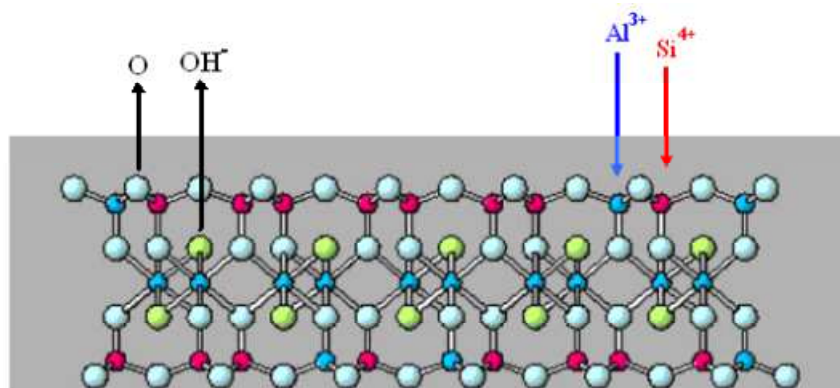
As argilas apresentam uma superfície hidrofílica, com centros iônicos (íons que inclusive podem ser trocados), nos quais se podem introduzir íons nestes centros que apresentam hidrofobicidade. Desta maneira é possível condicionar a superfície da argila para adsorver o tipo de substância desejada e, no caso de se utilizar o alquilamônio nos centros iônicos, pode-se adsorver óleos e gorduras (CHAGAS, 1996).

O custo relativamente alto de carvão ativado utilizado como adsorvente e processos que usam membranas tornam estes economicamente menos atrativos, com isso, o uso de argilas é uma boa alternativa por serem materiais de baixo custo para remoção de íons de metais pesados (BAILEY et al., 1999).

A capacidade da argila em trocar cátions, a área de superfície das placas e a quantidade de água adsorvida reflete sua reatividade. Os dois últimos são dados físicos. O primeiro é dado químico que pode ser medido. A capacidade de troca catiônica da esmectita é 10 vezes maior que das outras, em média. O melhor exemplo de troca catiônica nas argilas é a substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} (Figura 3) ou de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{3+} nas montmorilonitas. A substituição deixa elétrons excedentes, ou seja, cargas negativas das superfícies das lâminas. Estas são compensadas por cátions adsorvidos que unirão as placas em pilhas (LAGALY, 1982). Os cátions podem ser monovalentes como Na^+ ou bivalentes como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} . Desta forma a montmorilonita pode ser cálcica, sódica ou policationica. Muitas outras substituições são possíveis mostrando estruturas minerais específicas que ao lado das montmorilonitas constitui o grupo das esmectitas. Este grupo inclui também a saponita, nontronita, hectorita, e outras (SOUZA SANTOS, 1992).

A capacidade de troca de um cátion pelo outro pode ser na seguinte ordem: $\text{H}_3\text{O}^+ < \text{Al}^{3+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$. Esta ordem pode ser alterada dependendo da disponibilidade de cátions no momento da reação. Se houver muito mais K^+ que Ca^{2+} , o primeiro terá preferência na substituição; o íon de Na^+ troca totalmente com Ca^{2+} natural (ROSS e HENDRICKS, 1945 apud SOUZA SANTOS, 1992).

Figura 3 – Substituição isomórfica causando a carga negativa da partícula.



Fonte: (SOUZA SANTOS, 1992).

Esses cátions de compensação, adsorvidos podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica. O número total de cátions trocáveis que uma argila pode reter (a quantidade de sua carga negativa) é chamado de sua capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC). Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter. A capacidade de troca catiônica de argilas esmectitas varia de 3 a 150 meq/100g (SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas já são naturalmente materiais de boa área superficial. Uma das maneiras de aumentar a superfície de material sólido é transformá-lo em um pó. Para que as argilas, também sejam bons adsorventes é interessante que sua superfície tenha afinidade pelo solvente da fase fluida (CHAGAS, 1996).

2.6 ARGILAS CAULINITAS

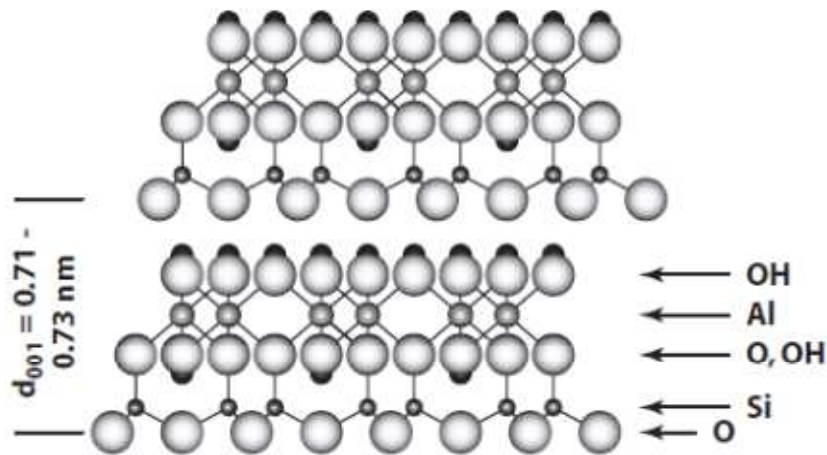
A caulinita é um mineral de ampla ocorrência. Esse mineral se forma em veios e é de origem secundária, sendo derivado de alterações de silicatos e alumínio, particularmente do feldspato. Em alguns depósitos esta alteração prossegue até completar-se em toda sua extensão. Sendo um dos produtos comuns da decomposição de rochas, encontra-se nos solos e, sendo transportada pela água, deposita-se, sob forma de camadas de argila, misturada ao quartzo e outros materiais (Dana e Hurlbut, 1974).

Caulinita, que é o mineral dominante nos depósitos de caulim é um mineral de argila comum, mas depósitos relativamente puros e comercialmente utilizáveis são em número reduzido. Caulinita possui propriedades físico-químicas que o tornam útil em um grande número de aplicações (MURRAY, 2007).

De acordo com Xuet al. (2004) a caulinita se enquadra no grupo dos filossilicatos. Esse grupo de silicatos se caracteriza pelo hábito achatado (ou em escamas), baixa dureza, baixa densidade e clivagem lamelar. As lamelas ou folhas são constituídas pelos tetraedros de silício/oxigênio estendidos indefinidamente ao longo do mineral. Na maioria dos filossilicatos a formação e união das folhas são viabilizadas por cátions do grupo OH. Normalmente, quando fragmentados, os argilominerais da classe dos filossilicatos sofrem quebras de ligações ao longo do plano basal.

A caulinita possui uma estrutura que é composta por uma placa de sílica tetraédrica e uma folha octaédrica de alumina, que são unidas por uma camada de partilha comum de oxigênios e hidroxilas (Figura 4).

Figura 4 - Estrutura da Caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$



Fonte: ESSINGTON, 2004.

Essa estrutura é classificada como uma camada de argila 1:1. Tanto as folhas tetraédricas de sílica e alumina quanto à folha octaédrica têm pouca, ou nenhuma, substituição de outros elementos. Portanto, a carga sobre a camada de argila é mínima, que é responsável por várias de suas características físicas. A fórmula estrutural da cela unitária é $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ e a composição percentual é de: 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O (MURRAY, 2007).

Para Santos (1989), a distância interplanar ou espaçamento basal da caulinita, indicado por $d(001)$ apresenta o valor de 7,15 Å e o segundo espaçamento basal $d(002)$, tem valor de 3,57 Å (SANTOS, 1992). Sua estrutura cristalina é eletricamente neutra, não apresentando praticamente substituições estruturais por outros átomos metálicos.

As caulinitas são usadas intensamente na indústria, suas principais aplicações são como agentes de enchimento e como agente de cobertura no preparo de papel (SILVA, 2001). Além disso, podem ser usadas na produção de cerâmicas e porcelanas e como material de carga para pinturas, borracha e plásticos. As amplas aplicações industriais da caulinita dependem da habilidade em modificar suas propriedades para outros usos (CARMODY et al., 2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

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

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para utilização da argila preta Esperanza partindo de uma argila natural, caracterização e avaliação desta argila para posteriormente ser utilizada em sistema de separação de efluente sintético contendo corante amarelo.

3.1 MATERIAIS

Foi utilizada a argila preta Esperanza, fornecida pela Soleminas Indústria e Comércio de Minerais LTDA, empresa localizada em Soledade –PB.

- Solução de Corante Amarelo Reativo BF-4G50 ppm
- Vidrarias: béquer, bureta, balão volumétrico, erlenmeyer, kitassato, pipeta graduada, proveta graduada.
- Peneira (200 *mesh*).
- Agitador magnético shaker (BiotechInternational).
- Espectrofotômetro de UV – Visível (Shimadzu, UV 1800).
- Balança analítica (Marte – AI 200 C).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização da argila por Espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDX)

A análise química a partir do Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada a malha ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm). A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu (modelo 720), no Centro de Tecnologias do Gás e Energias renováveis (CTGAS - ER/Natal - RN).

3.2.2 Caracterização da argila por Difração de Raios X (DRX)

O método DRX consiste de um registro da intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração (2θ). Como o comprimento de onda λ da radiação-X é conhecido, é possível, por meio da Lei de Bragg, determinar os valores dos planos cristalinos com distância d (CURBELO, 2002 apud Cunha et al, 2015), definido na Equação (1).

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \text{ Sen}\theta \quad (1)$$

em que:

n: Ordem de reflexão.

λ : Comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada.

$d(hkl)$: Distância entre os planos.

θ : ângulo de Bragg do plano cristalino.

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital). 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 Cu $K\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° , pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental 2^2 com triplicata no ponto central foi utilizado com a finalidade de possibilitar a análise dos efeitos dos dois fatores no processo de

adsorção, agitação e massa de adsorvente (argila) presente no efluente e também verificar se existe efeito das interações entre estes fatores. Os efeitos adotados foram: massa de adsorvente (0,25g; 0,5g; 0,75g) e agitação (0, 100 e 200 rpm) com pH constante (1,0), a matriz de entrada dos dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 3. Esse planejamento foi executado com uma duração de 3 horas.

Tabela 3 - Matriz de entrada dos dados do banho finito

Ensaio	Nível do Fator		Fator		Variável Resposta
	massa de adsorvente (g)	Agitação	massa de adsorvente	Agitação	
1	0,25	0	-1	-1	Y ₁
2	0,25	200	-1	1	Y ₂
3	0,75	0	1	-1	Y ₃
4	0,75	200	1	1	Y ₄
5	0,50	100	0	0	Y ₅
6	0,50	100	0	0	Y ₆
7	0,50	100	0	0	Y ₇

Fonte: Própria 2016.

3.3.1 Realização de Ensaio de Banho Finito (Teste de Adsorção)

Para a realização dos ensaios de banho finito, as amostras de efluentes contendo as soluções foram preparadas de acordo com a matriz de planejamento. Foi adicionado (0,25; 0,5; 0,75 g) de argila natural a 50 mL da solução com concentrações de 50ppm em recipiente, erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, os conjuntos (solução+argila) foram levados para a agitação mecânica, variando entre 0, 100 e 200 rpm durante 3 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema (CURBELO, 2002). Foi realizado o mesmo procedimento para as amostras sem agitação.

3.4 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ARGILA NA REMOÇÃO DE CORANTE NO (SISTEMA DE BANHO FINITO)

Inicialmente preparou-se uma solução a 1000 mgL⁻¹ do corante Amarelo Reativo BF-4G, a partir da qual foram realizadas sucessivas diluições, para

construção da curva de leitura cuja absorvâncias foram analisadas em um aparelho espectrofotométrico (espectrofotômetro UV1600 Pró-Análise), conforme a Figura 5.

Figura 5- Amostras das diluições de (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40%, (e) 50%, (f) 60% e (h) 80% da solução de corante.



Fonte: Própria 2016.

Tomando como base a matriz de planejamento, preparou-se os ensaios de banho finito. A solução-mãe foi diluída para uma concentração de 50 mgL^{-1} e foram realizados ensaios em banho finito, sob agitação, à temperatura ambiente, em um shaker orbital, a 0 (zero rpm) que corresponde ao sistema sem agitação (estático), 100 e 200 rpm durante 3 horas, utilizando 25mL de solução de efluente em cada amostra. Em seguida as amostras foram filtradas, objetivando a retirada da matéria sólida, e o filtrado foi levado à análise espectrofotométrica visível, utilizando espectrofotômetro UV-1600 Pró-Análise, para avaliar a quantidade de corante removido. A Figura 6 representa as etapas do processo de banho finito e filtração, bem como as amostras de efluente antes e depois do tratamento.

Figura 6- Representação das etapas do ensaio de remoção do corante Amarelo Reativo BF-4G.



Fonte: Própria 2016.

A percentagem de remoção de corante foi calculada através da Equação (1):

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

A capacidade de adsorção (q_{eq}), que é definida pela quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de material adsorvente, pôde ser calculada a partir da Equação (2):

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

Em que:

C_{eq} é a concentração final da solução.

C_0 é a concentração inicial da solução.

m é a massa de adsorvente.

V é o volume da solução.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios da caracterização da argila e dos testes de capacidade de adsorção e eficiência da remoção do corante.

4.1 ESPECTROMETRIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)

Na Tabela 4 é apresentada a composição química da argila preta Esperanza.

Tabela 4 - Composição química da Argila preta Esperanza.

Composição química	Argila Preta Esperanza (%)
SiO₂	65,86
Al₂O₃	16,60
Fe₂O₃	1,51
K₂O	1,07
TiO	0,50
PF	14,46

Fonte: Própria 2016.

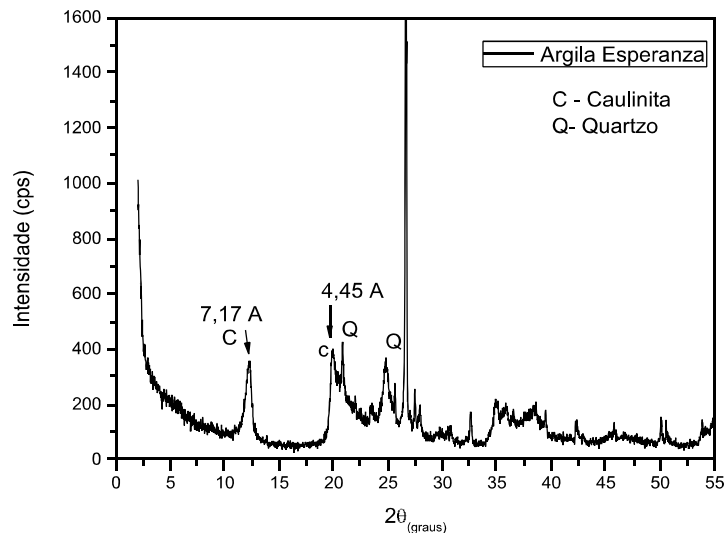
É possível observar a partir dos resultados da Tabela 4, que a argila preta Esperanza apresenta um percentual majoritário no teor de sílica (SiO₂), e elementos metálicos, tais como óxido de alumínio (Al₂O₃), quando comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 82%. Também apresenta um teor baixo de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃), o potássio, está presente na amostra, geralmente, como óxido de cátions trocáveis, característicos dos argilominerais nas suas formas naturais. Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas. Estes resultados concordam com aqueles encontrados na literatura para argilas brasileiras (GRIM, 1968; MENEZES et al., 2009; SOUZA SANTOS, 1992).

Pode-se verificar que o conteúdo de SiO₂ é devido à sílica livre, que é proveniente do quartzo; o Al₂O₃ existente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente caulinita (SOUZA SANTOS, 1992).

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A figura 7 representa o difratograma da argila preta Esperanza

Figura 7- - Difratograma de raios X da argila.



Fonte: Própria 2016.

A Figura 7 apresenta os picos característicos das caulinitas ($d=7,17 \text{ \AA}$) e ($d=4,45 \text{ \AA}$), e demais picos que é característico da presença do quartzo condizendo com Souza Santos (1992) e Pinto (2005).

Percebe-se com o difratograma que, a argila é constituída do argilomineral do grupo das caulinitas e a presença de quartzo como impureza.

4.3 PERCENTUAL E CAPACIDADE DE REMOÇÃO

Os resultados obtidos para a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}), através do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para o sistema de remoção do corante reativo BF-4G em argila preta Esperanza estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados obtidos do planejamento experimental 2^2 com três pontos centrais para o corante amarelo reativo BF-4G em um sistema de banho finito (adsorção em batelada).

Ensaio	Variáveis		Argila	
	Massa de Argila (g)	Velocidade (rpm)	%Rem	q_{eq} (mg/g)
1	0,75	0	87,64%	4,38
2	0,75	200	89,74%	4,49
3	0,25	0	55,38%	0,92
4	0,25	200	79,00%	1,32
5	0,5	100	79,80%	2,16
6	0,5	100	76,38%	1,91
7	0,5	100	76,56%	1,91

Fonte: Própria 2016.

Os resultados da Tabela 5 mostram que quando utilizado uma massa elevada de adsorvente e em alta agitação foi possível obter um maior percentual de remoção, atingindo valores de 89,74%. À medida que a agitação foi aumentando a eficiência do sistema de remoção também foi melhorando, caracterizando que o processo é favorável quando em agitação.

Os resultados encontrados para a capacidade de remoção mostraram que quanto maior a massa de adsorvente utilizado, maior foi a capacidade de remoção obtida. Para uma massa de argila de 0,75 g os valores para a capacidade de remoção foram de 4,38 e 4,49 mg/g.

Os resultados foram satisfatórios por se tratar de uma argila caulinita, e não possuir características de troca catiônica. Plesh e Robertson (1948) destaca dois mecanismos no processo de adsorção: a troca iônica e adsorção física. No processo a troca iônica ocorre após a adição do corante à suspensão aquosa contendo argila, onde inicialmente acontece uma troca irreversível do corante pelos cátions da argila e após isso, o excesso do corante é então adsorvido fisicamente na argila. Neste processo é possível observar que o quartzo também adsorve pequenas quantidades de corantes. Com isso ficou evidente que a argila Preta Esperanza pode ser utilizada no processo de adsorção na purificação de efluentes contaminados por corantes.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

A análise por difração de Raios X evidenciou que na argila preta Esperanza há presença do argilomineral caulinita, bem como picos característicos do quartzo.

A análise de EDX demonstrou que a argila possui em sua composição química maior quantidade de (SiO_2), característica de argilominerais.

No processo de remoção do corante amarelo reativo, verificou-se que a argila apresentou grande potencial de remoção à medida que aumentou-se a quantidade de adsorvente utilizado juntamente com a agitação do sistema, apresentando uma remoção de 89,74% quando utilizado juntamente com a agitação de 200 rpm. Destacando que quando utilizado uma máxima de agitação, o processo de adsorção foi bem mais eficiente.

Os ensaios de adsorção do corante amarelo reativo BF-4G revelaram que é possível atingir uma alta capacidade de adsorção para a remoção de corantes da indústria têxtil usando materiais argilosos, uma vez que a amostra de adsorvente estudada teve alta eficiência, sem a necessidade de passar por qualquer tipo de tratamento ou purificação, ou seja, teve um bom resultado utilizando-se um processo fácil. Soma-se a isso o fato desse argilomineral apresentar uma vantagem de ser de baixo custo e de grande abundância.

REFERÊNCIAS

- ABIT, **Associação Brasileira da Indústria Têxtil**, disponível em: <<http://www.texbrasil.com.br/texbrasil/SobreSetor.aspx?tipo=3&pag=1&nav=0&tela=TexBrasil>> , acessado em : 22 de janeiro de 2016.
- AKAR, S. T.; ÔZCAN, A. S.; AKAR, T.; ÔZCAN, A.; KAYNAK, Z. **Biosorption of a reactive textiles dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste.** *Dessalination*, v. 249, p. 757-761, 2009.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. **Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent.** *WaterResearch*, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURAN, N. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio.** *Química Nova*, v.27, p. 818-824, 2004.
- BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SING, D. & MARHANT, R., **Microbial decolorization of textile dye containing effluents:** a review, *Bioresource Technology* 58, p. 217-227, 1996.
- BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA, S. S. **Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review.** *Advances in Colloid and Interface Science*,v.140, p.114-131, 2008.
- BITTON, G. **Wastewater Microbiology**, Editora Willey-Liss, New York, 1994.
- CARMODY, O.; KRISTÓF, J.; FROST, R. L.; ÉVAMAKÓC, J.; KLOPROGGE, T.; KOKOT, S. **A spectroscopic study of mechano chemically activated kaolinite with the aid of chemometrics.** *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 287, p. 43–56, 2005.
- CATANHO, M. et al. **Avaliação dos Tratamentos Eletroquímico e Foto eletroquímico na Degradação de Corantes Têxteis.** *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.
- CHAGAS, A. P. **Argilas: as essências da terra.** Sao Paulo: Moderna, 1996, 54 p.
- CHOY, K. K.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. **Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon.** *Resources,Conservation and Recycling*, v. 27, p. 57-71, 1999.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**, Editora Moderna, São Paulo, 1981.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente – Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente; **Resolução N° 357**, de 25 de abril de 2005.

CORREIA, C. R. D.; COSTA, P. R. R.; FERREIRA, V. F., **vinte e cinco anos de reações, estratégias e metodologias em Química Orgânica**. Quím.Nova., São Paulo, v. 25, 2002.

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

CUNHA, R. S. S; MOTA, J. D.; SILVA, E. L.; RODRIGUES, M. G. F. **Desenvolvimento de Organo-materiais Destinados a Separação de Emulsão Óleo/Água**. 28º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental, Rio de Janeiro RJ, 2015.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

ESSINGTON, M.E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. CRC Press, New York, 534p, 2004.

FOUST, S. A; WENZEL. A; CLUMP, W. C; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L; **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, Rio de Janeiro, 1982.

GATEWOOD, B. M. **Evaluation of after treatments for reusing reactive dyes**. Textile Chemist and Colorist, v. 28, n. 1, p. 38-42, 1996.

GRAU, P. **Textile industry wast water treatment**. Water Science Tecnology, v. 24, p. 97-105, 1991.

GREGG S.J., SING K.S.W. **Adsorption, Surface and Porosity**.2ª ed. Academic Press; London, UK: 1982.

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

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. **Corantes Têxteis**. Química Nova, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis**. Revista Química Nova, São Paulo, v. 23, p. 71-78, 1999.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. **Descolorization of Waste water**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 30, p. 449-505, 2000.

HOPPER, D.P. **Tratamento de Efluentes de Indústrias Têxteis Utilizando Processos Oxidativos Avançados**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2007.

IBAMA–Atribuições/Base legal. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/acesso-a-informacao/atribuicoes>>. Acesso em: 12 de janeiro de 2016.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, íon Exchange and catalysis – Design of operations and Environmental applications**, Elsevier Science: New York, 2006.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. **Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 99, p. 51-57, 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. **“Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”**, *Química Nova*, v. 25, p. 78-82, 2002.

LAGALY, G. **Layer charge heterogeneity in vermiculites**. *Clays and Clay Minerals*, v.30, p.215-222,1982.

LEÃO, M. M. D.*et al.* **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas**. Belo Horizonte. Segrad Editora e Gráfica, 2002.356 p.

MDICE, Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. **Têxtil e Vestuário**. Disponível em http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/publicacoes/sdp/acoSetAumComIndBra_sileira/asac0514.pdf. Acesso em: 03. Fev.2016.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica**. *Cerâmica*.v.55, p.163-169, 2009.

MOORE, D. M., REYNOLDS JR., R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. Oxford University Press, 1989, 380 p.

MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite sepiolite, and common clays**. London: Elsevier, 2007.

NEAMTUA, M.; SIMINICEANUA, I.; YEDILERB, A.; KETTRUP, A. **Kinetics of Decolorization and Mineralization of Reactive Azo Dyes in Aqueous Solution by the UV/H₂O₂ Oxidation**. *Dyes and Pigments*, v. 53, p. 93-99, 2002.

PINTO, C. A. **Estudo da Estabilização por Solidificação de Resíduos Contendo Metais Pesados**. Tese de Doutorado em Engenharia Química; Universidade de São Paulo; São Paulo – SP, 2005.

PLESH, P. H., ROBERTSON, R. H. S. **Adsorption on to Ionogenic Surfaces**. *Nature*, 161, 1020-1021, 1948.

PROJETO CPRH/GTZ. **Roteiro complementar de fiscalização e licenciamento da tipologia têxtil**. Recife, p.110, 2001.

QUEIROZ E. T. **Geologia das Argilas**. In: Schobbenhaus C., Queiroz E.T., Coelho C.E.S (eds.), Principais Depósitos Minerais do Brasil – DNPM, Brasília, Vol. IV-B – Rochas e Minerais Industriais, p.93-98, 1994.

RODRIGUES FILHO, G.M. **Adsorção do Corante Amarelo Reativo BF-4G 200% por Argila Esmectita**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2012.

ROSS, C.S., HENDRICKS, S.B. **Minerals of the montmorillonite group**, U. S. Geological Survey Prof. Paper, 205-B, 23, Washington, 1945.

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

SILVA, S. P. **Caulim. Balanço Mineral Brasileiro**. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2001.

SILVA, G.L.; **Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, 2005.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de argilas**. Vol 1, 2 e 3. 2º Edição, Editora Blucher Ltda 1989.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher. v. 2, 1992.

VALENTE, B. S. A. **Fundamentos da adsorção**. Curso de Engenharia Química na UFSM. Disponível em <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAn0AA/fundamentos-adsorcao>>. Acesso em 18 de janeiro de 2016.

VALLDEPERAS, J. M.; CRESPI, M. R.; CEGARRA, J. S. **Características contaminantes e possibilidades de reutilização dos banhos residuais dos tingimentos de algodão**. QuímicaTêxtil, n.43, p.21-34, junho, 1996.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. **Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v.72, p.289-302, 1998.

Xu, Z., Plitt, V., Liu. Q. **Recent advances in revers flotation of diasporic ores – A Chinese experience**. Minerals Engineering, V. 17, p. 1007-1015, 2014.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. **O descarte dos corantes têxteis**. Ciência Hoje, v. 29, n. 174, p.61-64, 2001.

ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S. **Combined Anaerobic-Aerobic Treatment of Azo Dyes- A Short Review of Bioreactor Studies**. Water Research, v. 39, p. 1425-1440, 2005.