

## PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA REMOÇÃO DE CORANTE AMARELO REATIVO ATRAVÉS DE ARGILA ESMECTITA

Luana Araújo de Oliveira<sup>1\*</sup>, Iwalisson Nicolau de Araújo<sup>1</sup> e Meiry Glauca Freire Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, 55 83 2101-1488, Brasil

Email: \*luanaoliveiraeq@gmail.com

**RESUMO** - Os corantes reativos são compostos químicos considerados de alta toxicidade, alérgicos, carcinógenos e mutagênicos, devido a isso seu tratamento é primordial. Dentre os mais comuns tipos de tratamento dos efluentes industriais encontrados está a adsorção. O objetivo desse trabalho é realizar um planejamento experimental na remoção do corante amarelo reativo BF-3R através da argila esmectita verde dura natural por uma adsorção pelo banho finito. A argila verde dura natural foi caracterizada através da técnica de Difração de Raios-X (DRX). A solução de corante utilizada apresentou concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> e pH 1, e os ensaios de banho finito foram realizados seguindo um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com três pontos centrais, onde as variáveis de entrada foram o tempo de remoção e massa de argila e a resposta foi a percentagem de remoção. Através do *software Statistica 7* foi possível obter a equação do modelo matemático para a resposta, a análise de variância, as superfícies de resposta e de contorno, o diagrama de Pareto e o gráfico dos valores preditos *versus* observados. A partir dessa análise observou-se que a melhor eficiência de remoção foi com maior tempo de contato da argila com a solução de corante e maior massa de argila utilizada.

Palavras-chave: corante reativo, argila esmectita, tratamento de efluentes.

### INTRODUÇÃO

A indústria têxtil, no cenário nacional, é uma das que consome maiores quantidades de água e esse fator se deve em sua maior parte ao tingimento dos tecidos, obtendo uma média de consumo total de corantes nessa indústria em todo o mundo, sendo mais de 10.000 toneladas/ano e cerca de 100 toneladas/ano de corante é descarregado em cursos de água (YAGUB *et al.*, 2014).

Os corantes reativos são compostos químicos considerados de alta toxicidade, alérgicos, carcinógenos e mutagênicos, devido a isso seu tratamento é primordial. Como os corantes possuem resistência à degradação no seu tratamento de efluentes, as técnicas

convencionais se tornam complicadas e é necessário um cuidado no despejo nos corpos hídricos (ROCHA *et al.*, 2015). Dentre os mais comuns tipos de tratamento dos efluentes industriais encontrados está a adsorção. Este método possui uma grande aplicação industrial, já que ele associa um baixo custo e apresenta elevadas taxas de remoção (CARVALHO *et al.*, 2014).

Diante dessa temática, para que o processo de adsorção seja eficaz, é desejável que o adsorvente tenha uma vida longa, esteja disponível em larga escala e com baixo custo, características estas pertencentes às argilas (BARBOSA *et al.*, 2015). O processo de adsorção dos corantes pelas argilas se dava através da troca entre as moléculas de corante e os cátions inorgânicos presentes nas intercamadas de algumas argilas (DUARTE-NETO *et al.*, 2014).

O objetivo desse trabalho é realizar um planejamento experimental na remoção de corante amarelo reativo BF-3R, utilizando como adsorvente a argila verde dura natural. Para esta finalidade foi utilizado um sistema de banho finito.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **MATERIAIS**

A argila verde dura foi fornecida pela empresa Bentonisa do Nordeste S.A., situada no município de Boa Vista/PB, e o corante amarelo reativo BF-3R foi fornecido pela empresa Texpal Química Ltda.

### **MÉTODOS**

A argila verde dura natural foi caracterizada através da técnica de Difração de Raios-X (DRX) através do método do pó, utilizando um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 kV em corrente de filamento de 30 mA, tamanho do passo de  $0,02^\circ$ , tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de 2 a  $50^\circ$ .

A solução de corante amarelo reativo BF-3R utilizada apresentou concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> (50 ppm) e pH 1, devido a essa argila apresentar maior eficiência de capacidade de remoção nesse pH (SILVA *et al.*, 2016). Para obter o

pH do meio reacional fixado em 1, foram utilizados soluções de ácido clorídrico 0,25 M.

Para avaliar o potencial da argila na remoção de corante, ensaios de banho finito foram realizados seguindo um planejamento fatorial  $2^2$  com três pontos centrais, como exibido na Tabela 1, onde o efeito dos fatores: tempo de remoção (t) e massa de argila (m) foram avaliados. O tempo de remoção foi realizado em 1h (-), 5h (+) e 3h (0); e as massas de argilas foram de 0,5g (-), 1,5g (+), e 1,0g (0).

A análise estatística foi realizada através do *software Statistic 7* e sua matriz de experimentos está mostrada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Matriz dos experimentos do banho finito.

Ensaio	Massa de argila (g)	Tempo (h)	%Remoção
1	0,5 (-1)	1 (-1)	R1
2	1,5 (+1)	1 (-1)	R2
3	0,5 (-1)	5 (+1)	R3
4	1,5 (+1)	5 (+1)	R4
5	1 (0)	3 (0)	R5
6	1 (0)	3 (0)	R6
7	1 (0)	3 (0)	R7

Os ensaios de banho finito foram realizados no *shaker* orbital, sob rotação de 200 rpm, onde o conjunto (solução de corante + argila verde dura) foi conduzido de acordo com a matriz de planejamento. Após cada período de agitação, as amostras foram filtradas para determinação da quantidade de corante presente no filtrado. Para análise, foi coletado 5 ml da amostra a ser analisada e foi realizada a leitura da absorbância, em 427 nm no espectrofotômetro. E através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de corante na amostra.

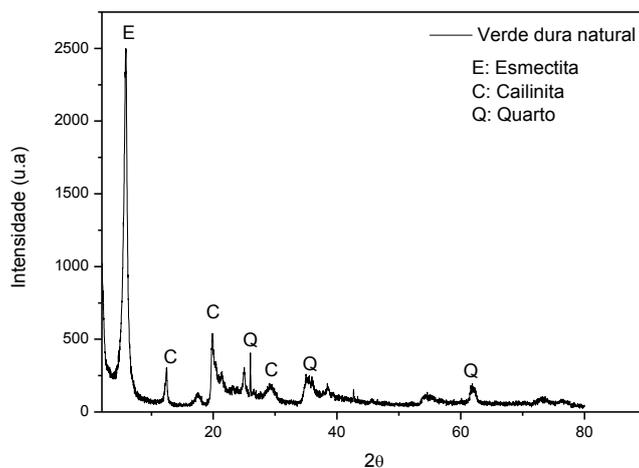
A percentagem de remoção (%Rem) é obtida através da Equação (1):

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

Onde: %Rem: Percentagem total de remoção de óleo;  $C_0$ : Concentração da solução inicial (corante), em ppm;  $C$ : Concentração da solução final (corante), em ppm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentado o difratograma de raios X da argila verde dura natural. Por meio deste difratograma é possível verificar que a argila verde dura natural apresenta reflexão em aproximadamente  $5,7^\circ$ , característico do grupo da esmectita (MOTA *et al.*, 2014 e QUEIROZ *et al.*, 2010), que corresponde ao espaçamento basal ( $d_{001}$ ) de  $15,5 \text{ \AA}$  (1,55 nm). Outros picos também são observados e são referentes a minerais não esmectíticos como o quartzo que se apresenta como impureza.



**Figura 1.** Difratograma de raios X da argila verde dura natural.

Os resultados referentes à percentagem de remoção de corante amarelo reativo BF-3R de acordo com o planejamento fatorial por meio do adsorvente de argila verde dura estão mostrados na Tabela 2. Onde foi possível observar que o melhor resultado para remoção do corante amarelo reativo BF-3R pela argila verde dura foi o experimento utilizando 1,5g de argila e com cinco horas de contato entre a argila e a solução de corante.

**Tabela 2.** Resultados obtidos a partir do planejamento fatorial.

Ensaio	Massa de argila (g)	Tempo (h)	%Remoção
1	0,5	1	64,26
2	1,5	1	70,58
3	0,5	5	95,24
<b>4</b>	<b>1,5</b>	<b>5</b>	<b>98,02</b>
5	1	3	89,52
6	1	3	89,02
7	1	3	88,66

Através do *software Statistica 7* foi possível obter o modelo matemático que relaciona a percentagem de remoção de corante amarelo reativo BF-3R através da argila verde dura natural mostrado na Equação (2). Os coeficientes e os seus respectivos erros padrão em negritos são os estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança, sendo portanto, a média, a massa de argila e o tempo significativos e a interação massa/tempo não foi significativa.

$$\%Rem = (85,04 \pm 0,16) + (14,60 * massa \pm 0,21) + (2,27 * tempo \pm 0,21) - (0,88 * massa * tempo \pm 0,21) \quad (2)$$

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros da análise de variância para os ajustes do modelo, podendo verificar se o modelo proposto é significativo, preditivo ou se apresenta falta de ajuste.

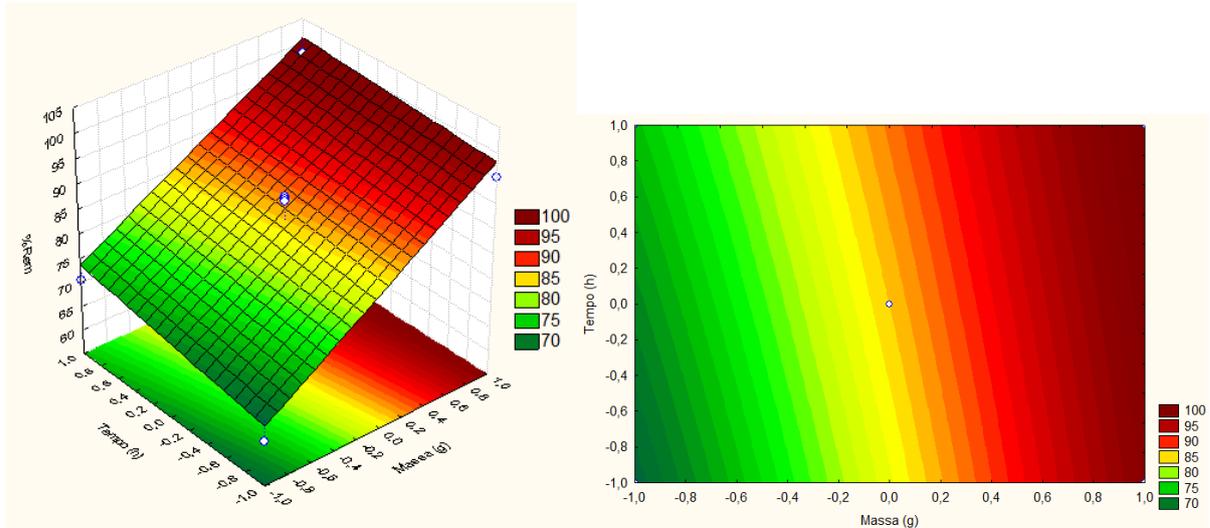
**Tabela 3.** Análise de variância para a resposta de percentagem de remoção.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F <sub>calc</sub> (95%)	F <sub>tab</sub> (95%)	F <sub>calc</sub> /F <sub>tab</sub>
<b>Regressão</b>	877,0595	3	292,3531	10,27	9,28	1,11
<b>Resíduo</b>	85,3760	3	28,4586			
<b>Falta de ajuste</b>	85,0030	1	85,0030	455,78	18,51	24,62
<b>Erro Puro</b>	0,3731	2	0,1865			
<b>Total</b>	962,4355	6				
<b>% Variação explicada</b>	91,13					

Observa-se que o modelo para resposta de percentagem de remoção do corante amarelo reativo BF-3R é estatisticamente significativo, pois o coeficiente de variação explicada ( $R^2$ ) é satisfatório, explicando 91,13% da variação em torno da média, e também pode-se dizer que o modelo é estatisticamente significativo devido a razão Fcalculado por Ftabelado para a regressão, está acima de 1, ao nível de confiança de 95%.

Mesmo o modelo sendo significativo, ele não é preditivo, pois, a razão Fcalculado por Ftabelado para a regressão não deu maior que 10, portanto o modelo não é significativo para realizar previsões. E pode-se afirmar ainda que o modelo não apresenta falta de ajuste, pois o Fcalculado por Ftabelado para falta de ajuste, está acima de 1.

Devido o modelo ser estatisticamente significativo, pode-se assim, construir a superfície de resposta para análise das faixas ótimas de operação das variáveis de entrada que maximizem a resposta em estudo (BARROS NETO *et al.*, 1995). A superfície de resposta e a superfície de contorno estão mostradas na Figura 2.



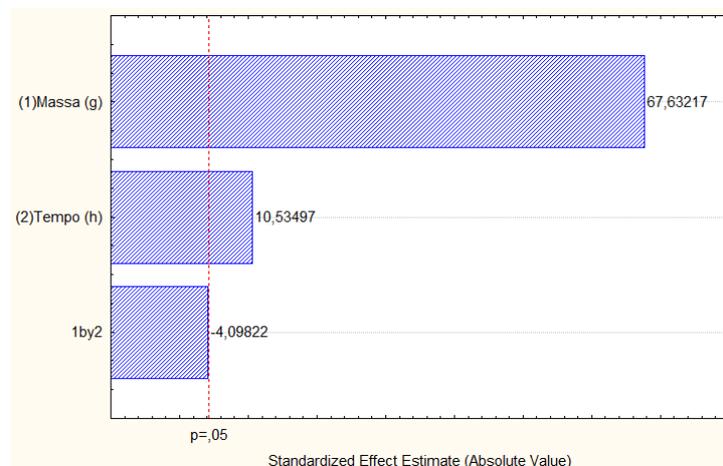
(a)

(b)

**Figura 2.** Superfície de resposta (a) e superfície de contorno (b) para % de remoção de corante amarelo reativo BF-3R através da argila verde em função dos valores codificados.

Observando a superfície de resposta e a superfície de contorno é possível visualizar a influência das variáveis do processo na porcentagem de remoção, que ficou evidenciado que quanto maior o tempo de contato da argila com a solução de corante e maior a massa de argila utilizada, uma maior eficiência de remoção é obtida.

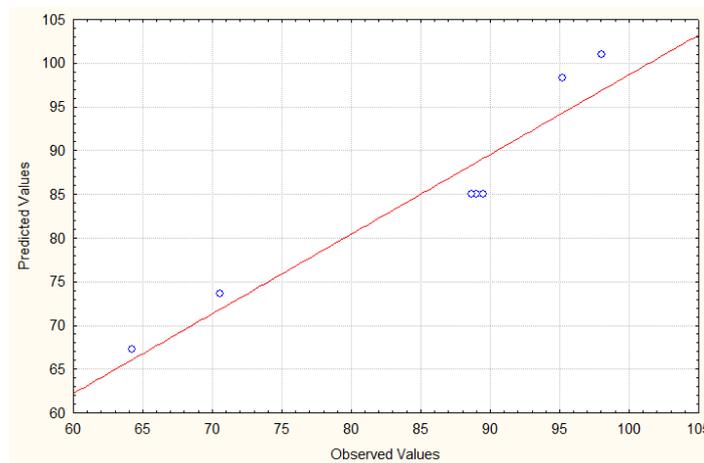
Uma outra análise realizada pelo *software Statista 7* foi o diagrama de Pareto, que está mostrado na Figura 3.



**Figura 3.** Diagrama de Pareto para as variáveis de entrada do planejamento experimental.

A partir de Figura 3 é possível observar que as variáveis significativas são a massa e o tempo, a interação massa\*tempo não foi significativa pois apresentou para teste p valor maior que 0,05.

Na Figura 4 é apresentado o gráfico dos valores preditos *versus* observados para o percentual de remoção, o qual mostra que os valores observados não ficaram alinhados com os valores preditos, sendo assim o modelo não é predito como também comprovado pelo valor de  $F_{calculado}/F_{tabelado}$  não ter sido maior que 10.



**Figura 4.** Gráfico dos valores preditos *versus* observados para a resposta percentual de remoção.

## CONCLUSÃO

Através do difratograma de raios X da amostra da argila verde natural foi possível concluir que essa argila é uma esmectita pois possui picos característicos deste grupo. E pelo planejamento experimental foi possível verificar a influência das variáveis de entrada na resposta analisada, ficando evidenciada a melhor eficiência para uma massa de argila de 1,5 g e tempo de contato entre a argila e o corante de cinco horas.

Pela análise de variância conclui-se que o modelo experimental estudado foi estatisticamente significativo e não houve falta de ajuste para o experimento, para 95% de confiança do experimento. Por fim, conclui-se que a argila verde dura natural pode ser considerada um bom adsorvente, devido à sua disponibilidade na natureza, baixo custo e boa eficiência.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras pelo apoio financeiro, a CAPES pelas bolsas concedidas e a Bentonisa pelo fornecimento das argilas.

## REFERÊNCIAS

BARBOSA, A. S.; ROCHA, L. N.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F.; MONTEIRO, G. S.; BEZERRA JUNIOR, A. C. Argila vermelha utilizada como adsorvente na remoção de corantes reativos. Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica, Sergipe, 2015.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J.S.; BRUNS, R.E. Planejamento e Otimização de Experimentos. Editora Unicamp, 1ª Edição, 401p., São Paulo, 1995.

CARVALHO, K. A.; MORAIS, C. J. O.; SILVA, M. L. P.; MOTA, A. L. N.; GOMES, K. K. P. Estudo da remoção de corantes reativos pelo processo de adsorção usando argila Chocobofoe in natura. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santa Catarina, 2014.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.9, n.1, p.51–59, 2014.

MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F. Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis. Applied Clay Science, v. 99, p. 237–245, 2014.

QUEIROGA, L. N. F.; SOARES, P. K.; FONSECA, M. G.; OLIVEIRA, F. J. V. E. Experimental design investigation for vermiculite modification: Intercalation reaction and application for dye removal. Applied Clay Science, v. 126, p. 113–121, 2016.

QUEIROZ, M. B., RODRIGUES, S. C. G., LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Swelling of Brazilian Organoclays in Some Solvents with Application in the Petroleum Industry. Materials Science Forum, vols. 660-661, p. 1031-1036, 2010.

ROCHA, L. N.; BARBOSA, A. S.; MONTEIRO, G. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Influência do pH na remoção de corantes

reativos utilizando argilas como adsorventes. Anais do Congresso Brasileiro de Catálise, Bahia, 2015.

SILVA, E. L.; ARAÚJO, I. N.; OLIVEIRA, L. A.; LIMA, E. G.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. Estudo comparativo entre as argilas policatiônica (verde dura) e sódica (BSN 02) na remoção de corante em sistema de banho finito. Anais do Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Sergipe, 2016.

YAGUB, M.T.; TUSHAR, K.S.; SHARMEEN, A.; ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. Advances in Colloid and Interface Science, v. 209, p. 172-184, 2014.