

UTILIZAÇÃO DA CONCHA DE MOLUSCO COMO ADSORVENTE DO CORANTE AMARELO REATIVO BIFUNCIONAL

G. Z. Clericuzi¹, I. L. O. Brasileiro¹, M. L. R. A. Ramalho¹, C. M. Nesello¹, L. B. Silva², M. L. P. Silva³

¹ Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Materiais

³ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais

E-mail para contato: genaro@ct.ufpb.br

RESUMO – Grandes quantidades de efluentes contendo contaminantes tóxicos altamente prejudiciais provêm da indústria têxtil, e se faz necessário o tratamento destes efluentes. A adsorção é um processo eficiente para a remoção dos contaminantes e apresenta um baixo custo. Neste trabalho foi utilizada a concha de molusco, que foi calcinada a 700 °C de temperatura, por 24 horas e passada em uma peneira de 200 mesh, este material serviu como adsorvente do corante Amarelo Reativo Bifuncional de um efluente modelo em sistema de banho finito. Para a realização dos ensaios utilizou-se um planejamento fatorial do tipo 2², visando analisar a influência da quantidade de adsorvente (massa/100 mL de solução) e do pH da solução de corante. Melhores porcentagens de remoção são alcançadas na combinação da maior quantidade de adsorvente utilizado 3g de adsorvente/100 mL de solução e menor pH igual a 2, apresentando 89,60% de remoção.

Palavras chaves: Adsorção, Concha de Molusco e Corante.

1. INTRODUÇÃO

Os processos têxteis consomem grandes volumes de água contribuindo para os problemas ambientais, isto se deve pelo uso de corantes sintéticos e produtos químicos empregados nos processos de beneficiamento e acabamento para obter produto final (CICEK et al., 2006). Portanto, estes processos produzem efluentes industriais característicos causando alteração nos meios hídricos e conseqüentemente a sua poluição (GALINDO et al., 2001). Os principais contaminantes dos processos têxteis são os corantes, pois possuem diferentes estruturas e várias tecnologias de aplicação. Os corantes apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias (GUARANTINI e ZANONI, 2000). Na indústria têxtil os poluentes coloridos contaminam o meio ambiente por serem desperdiçados e eliminados nos efluentes durante o processo de tingimento, causando grandes interferências nos ecossistemas. Estes efluentes devem ser tratados de forma a reduzir os níveis de contaminação, já que a indústria têxtil utiliza

grandes quantidades de água, portanto, gerando grande volume de efluentes. Existem diversos processos de tratamento de efluentes, não tem um único processo que remova de forma adequada estes contaminantes, sobretudo por sua natureza complexa (ONG, 2007).

Com a atual necessidade de conservação do meio ambiente, buscando equacionar desenvolvimento com preservação dos recursos naturais, novas técnicas de tratamento de efluentes são necessárias para avaliar a eficiência destes processos e a preservação ambiental. Os processos convencionais de remoção dos corantes não alcançam os índices estabelecidos pelas agências de regularização (KUNS, et al., 2002). A adsorção é uma técnica para o tratamento de efluentes que possuem corantes, pois alia materiais adsorventes de alta capacidade adsorptiva a baixos custos do processo (LEDAKOWICS et al., 2001).

A procura deste novo adsorvente encontra-se em uma região localizada perto de João Pessoa, Nordeste do Brasil, uma comunidade de catadores de conchas de moluscos, especialmente a espécie *Anomalocardia brasiliana* e *Tivela mactroides*. A exploração de moluscos é o sustento da população que vive com os recursos oferecidos pelo estuário de vários rios que desembocam no mesmo ponto da costa. À luz do recente aumento do turismo local, a comunidade decidiu aumentar a produção de moluscos através da criação de uma empresa que irá processar os moluscos na saída de alta. No entanto, a coleção de conchas tem causado impactos ambientais relacionados com a disposição inadequada de suas conchas e com o uso indevido de conchas como material de pavimentação. Nesta situação, o IBAMA, tem exigido um estudo que inclui a eliminação adequada deste material (BEZERRA, 2011). De modo a contribuir tanto para a comunidade local quanto para a indústria têxtil, solucionando os dois problemas ambientais, a utilização de conchas de moluscos como adsorvente de corantes industriais quando utilizadas em condições favoráveis é um estudo que proporciona o conhecimento deste material e como se comporta na remoção destes contaminantes.

2. METODOLOGIA

2.1.Preparação da Concha de Molusco

Os resíduos de conchas moluscos bivalvia foram lavados e secos à temperatura ambiente durante 24 horas. Após a limpeza os resíduos foram calcinados a 700 °C por 24 horas, em seguida, moído em um moinho de bolas, e passados através de uma peneira de malha 200.

A análise de difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Siemens, que possui tubo de cobre com comprimento de onda de 1,5406 Å, a tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e o ângulo 2θ (2-teta). A composição química da concha foi realizada em um Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios-X (BEZERRA, 2011).

2.2.Planejamento fatorial

O planejamento experimental aplicado nos experimentos foi o modelo fatorial do tipo 2^2 , com repetição em triplicata no ponto central, ou seja, três amostras com as mesmas características. De acordo com a literatura, foram escolhidas duas variáveis de processo as quais foram analisadas sendo

elas, o pH da solução de corante e a massa de adsorvente. Os valores para os níveis (+) e (-) estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores para os níveis escolhidos.

Variáveis	Níveis		
	-	0	+
Massa (g/100 mL)	1	2	3
pH	2,0	3,5	5,0

2.3. Ensaio em banho finito

A solução de trabalho do corante amarelo foi obtida mediante a diluição à concentração de 50 mg/L de uma solução a 1000 mg/L. A solução foi separada em três porções que tiveram o pH ajustado de acordo com o planejamento, sendo os ajuste do pH feito com alíquotas de soluções de HNO₃ e NaOH 1 mol/L, com o pH final da solução de 2, 3,5 e 5. Também foram feitas diluições sucessivas para obter concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L utilizadas para a determinação da curva de calibração.

A determinação da concentração do corante nas amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/Vis), utilizando o Espectrofotômetro GEHAKA Modelo UV/Vis-340G, com comprimento de onda de 316 nm. Após a obtenção da curva de calibração as soluções iniciais (para todos os pH) foram analisadas para se conhecer suas concentrações iniciais.

Para a execução dos ensaios de banho finito, foram pesadas as diferentes massas de resíduo de concha de molusco tratada. Posteriormente, colocou-se a solução de corante, com concentração de 50 mg/L e pH ajustado, em erlenmeyers de 125 mL contendo as diferentes massas previamente pesadas. Os erlenmeyers foram colocados em um shaker Modelo TE-420 da Tecnal na temperatura de 28 °C sob agitação de 180 rpm durante 24 horas.

Após o término desse tempo, as soluções foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro, com o objetivo de se obter a concentração final das soluções. A percentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) foram calculadas com as Equações 1 e 2:

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

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da Concha Moluscos Bivalvia

A composição química da concha está apresentada na Tabela 3. Observa-se a predominância de cálcio nas conchas e outros elementos em níveis muito inferiores, possivelmente devido a impurezas resultantes das bolas do moinho, onde as conchas foram moídas. A sílica lutar foi apenas de 0,8%. Assim, o efeito que materiais silicosos ou silicoaluminosos quando finamente divididos e na presença da água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes foi descartado, porque, sem a presença de sílica a reação pozolânica não ocorre [MEHTA P. K., MONTEIRO, 2006 e , OLIVEIRA, M. P. de, BARBOSA, 2007].

Tabela 3 – Fluorescência de Raios-X da Concha de Molusco Bivalvia.

Composição (óxido)	Concentração (%)
CaO	97,5372
Fe ₂ O ₃	0,88697
SiO ₂	0,8029
SrO	0,5300
SO ₃	0,1462
Cr ₂ O ₃	0,1140

A difração de raios-X das conchas demonstra que as posições dos picos observados no difratograma da Figura 1 são coincidentes com a posição dos picos de padrão de aragonita pó, que é uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio, diferindo apenas nas intensidades dos picos. Este resultado foi também obtido por outros autores [REN, et. al, 2009].

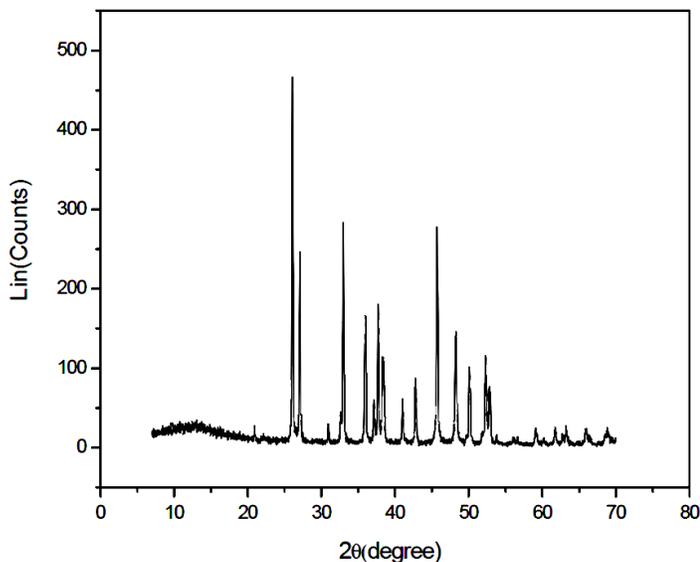


Figura 1. Difratograma da Concha de Molusco Bivalvia.

3.2. Resultados da Remoção de Corante

Os resultados obtidos ao empregar o planejamento experimental 2^2 completo, com triplicata no ponto central, para avaliar a capacidade de remoção e a percentagem de remoção do corante podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Percentagem e capacidade de remoção do corante reativo amarelo.

Ensaio	Massa (g)	pH	Porcentagem removida	Capacidade de remoção
1	3	5,0	54,56	3,29
2	3	2,0	89,60	1,80
3	1	5,0	30,39	1,71
4	1	2,0	39,63	0,74
5	2	3,5	48,22	1,44
6	2	3,5	48,95	1,47
7	2	3,5	50,73	1,52

Os resultados obtidos mostram que a melhor remoção do corante foi observada no ensaio 2, o qual foi realizado com a maior massa de adsorvente utilizada nos ensaios e com o menor pH.

O gráfico de Pareto para a percentagem de remoção do corante é mostrado na Figura 2.

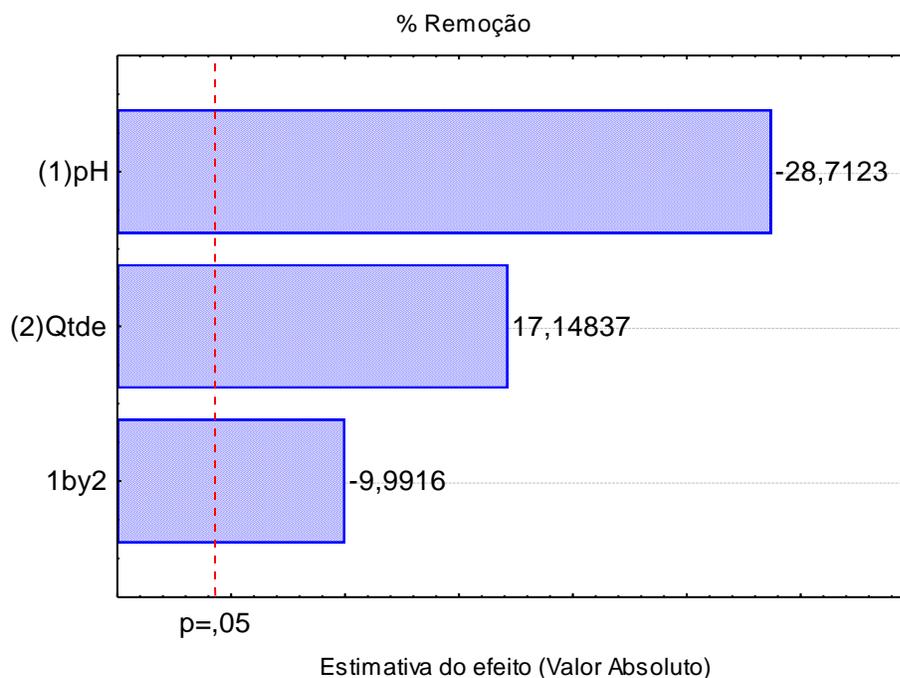
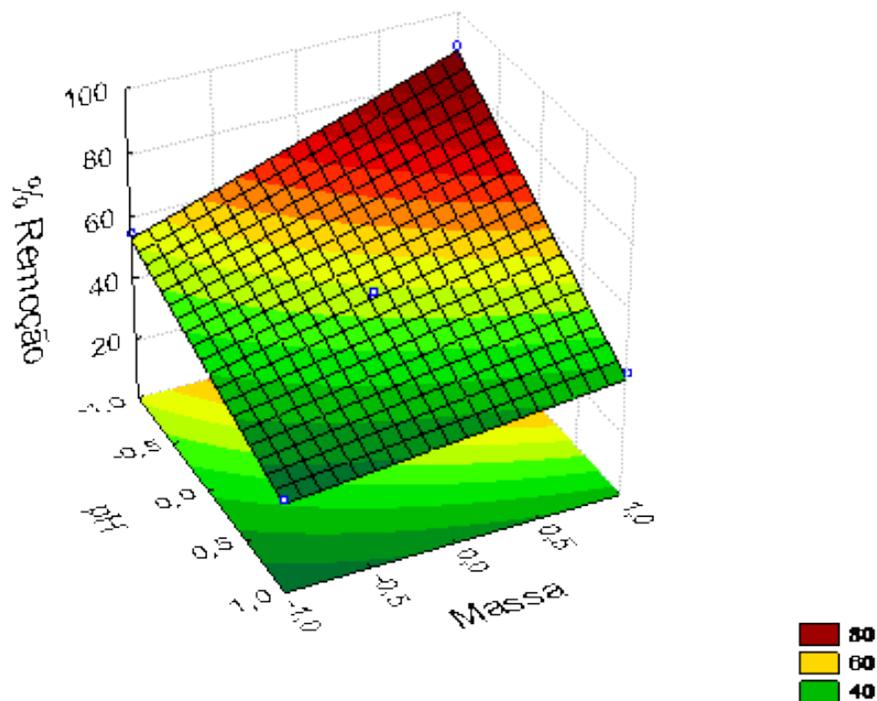


Figura 2. Gráfico de Pareto para a percentagem de remoção.

A análise do gráfico de Pareto permite observar que as variáveis estudadas apresentam influência estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança, porém a exercem de forma contrária, ao elevar a quantidade de massa de adsorvente o processo de remoção é favorecido, ao passo que a diminuição do pH é que favorece o rendimento do processo, não podendo avaliar -se de forma isolada as variáveis em função do efeito sinérgico apresentado pelas mesmas e evidenciado pelo efeito significativo da interação entre as duas.

A Figura 3 mostra a superfície de resposta para a porcentagem de remoção, onde se observa que, utilizando a massa de adsorvente no menor nível (1g) e variando-se o pH, tem-se uma razoável variação da resposta. A realização dos ensaios no maior valor de pH (5,0) praticamente não causa alteração nos resultados da variável resposta, independente da massa de adsorvente utilizada. Fixando-se os experimentos na menor faixa de pH estudada, e variando a massa de adsorvente para o nível mais alto (3g), tem-se uma brusca mudança na resposta obtida, saindo da menor porcentagem (obtida quando a massa de adsorvente é 1g) para a maior porcentagem de remoção do corante no processo em estudo. A melhor porcentagem de remoção também pode ser obtida fixando-se a massa de adsorvente no maior nível e variando o pH do maior para o menor valor.



Da análise dos dados no software STATISTICA, obteve-se também o modelo matemático que relaciona a porcentagem de remoção do corante pela concha de molusco com os fatores estudados, os quais são dados pela equação 3.

$$\% \text{ Remoção} = 51,7257 - 18,535 * \text{pH} + 11,07 * \text{massa} - 6,45 * \text{pH} * \text{massa} \quad R^2 = 0,9834 \quad (3)$$

Para verificar se o modelo proposto é significativo e preditivo, faz-se necessário uma análise da variância dos resultados obtidos para o processo. A Tabela 5 mostra esta análise de variância para a porcentagem de remoção.

Tabela 5 – Análise de variância para a porcentagem de remoção do corante pela concha de molusco

	SQi	Grau de liberdade GL	MQi
Regressão	2030,775	3	676,925
Resíduo	34,225	3	11,4083
Falta de ajuste	30,891	1	30,891
Erro puro	3,334	2	1,667
Total	2065	6	344,167

Com os dados obtidos da análise de variância para a porcentagem de remoção o valor de R^2_{\max} , que foi igual a 99,84%. Este valor é o máximo possível que o modelo proposto pode explicar a variável resposta e é menor do que 100% em função da presença do erro puro associado aos experimentos. Porém, o modelo obtido para a porcentagem de remoção só é capaz de explicar 98,34% dos resultados obtidos. Estas diferenças podem ser devidas aos modelos possuírem falta de ajuste e para verificar faz-se uso do Teste F.

O valor de F calculado para a regressão das variáveis ($F_{\text{calculado}}=59,34$) é maior que o F tabelado ($F_{\text{Tabelado}}=9,28$) e a razão entre o F calculado e o F tabelado é maior que 1 ($F_{\text{calculado}}/F_{\text{Tabelado}}=6,39$) para a regressão, o que possibilita afirmar que o modelo é significativo; no entanto, como esta razão é menor que 10, o modelo proposto para a porcentagem de remoção não é preditivo. Para verificar se o modelo possui falta de ajuste, usa-se também o Teste F: o valor de F calculado para a falta de ajuste do modelo ($F_{\text{calculadoFA}}=18,53$) é maior que o F tabelado ($F_{\text{TabeladoFA}}=18,51$), e como a razão entre o F calculado para a falta de ajuste e o F tabelado é maior que 1 ($F_{\text{calculadoFA}}/F_{\text{TabeladoFA}}$) o modelo possui falta de ajuste.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir da aplicação do planejamento fatorial do tipo 2^2 mostraram que a concha de molusco proporcionou a remoção de uma quantidade considerável de corante presente no efluente modelo utilizado para este estudo. A quantidade de adsorvente e o pH da solução apresentaram influência estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança para a porcentagem de remoção, possibilitando a remoção de 89,60% do corante inicialmente presente na solução. Deste modo, a concha de molusco calcinada apresenta potencial para substituir outros adsorventes atualmente existentes. O modelo proposto para predição dos resultados de remoção é significativo, porém só pode ser aplicado dentro da faixa de variação estudada em função de não ser preditivo.

5. REFERÊNCIAS

CICEK F., OZER A., OZER A. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran, *J. Hazard Mater.* 2006 (146):408-416.

BEZERRA U. T., ALMEIDA F. L. P., SILVA L. B., BARBOSA N. P., PASSOS T. A., CAVALCANTE D. G. L. Production of Filler Aggregate from Waste of Bivalves Molluscs Shells, *Journal of Civil Engineering and Architecture*, ISSN 1934-7359, USA Apr. 2011, Volume 5, No. 4 (Serial No. 41), pp. 363-367

ONG S. T, LEE C. K., ZAINAL Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresour Technol.* 2007 (145): 2792-9.

GALINDO C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* v. 141, p. 47-56, 2001.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Revista Química Nova.* v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Revista Química Nova,* v. 25, n. 1, p. 71-78, 2000.

LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation process. *Journal of Biotechnology,* v. 89, p. 175-184, 2001.

MEHTA P. K., MONTEIRO, P. J. M., *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*, New York: McGraw-Hill Professional, 2005.

OLIVEIRA, M. P. de, BARBOSA, N. P. Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento portland em argamassas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.* v.10, n.2, p.490-496, 2006.

Ren, F., Wan. X., Ma, Z. H., Su, J., Study on microstructure and thermodynamics of nacre in mussel shell, *Mat. Chem. Phys.* 114 (2009) 367-370.