

ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO POR ARGILA: INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE MATÉRIA ORGÂNICA

R. C. O. SOUZA¹, S. M. L. CARVALHO²

¹ Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: sleao@ufpa.br

RESUMO – Neste trabalho foi estudada a quantidade adsorvida de uma argila da região Norte do Brasil, estado do PA. Na caracterização mineralógica e química e ensaios de adsorção a argila foi utilizada em sua forma “in natura” e tratada por H₂O₂ para remoção de matéria orgânica. Para caracterização realizaram-se: classificação granulométrica por normas NBR 7181 e 6502; análise de DRX; sólidos voláteis por método gravimétrico; PCZ pelo método de titulação potenciométrica e CTC pelo método do acetato de amônio. Nos ensaios de adsorção o adsorbato utilizado foi o corante azul de metileno. Estes foram executados empregando-se o planejamento estatístico, Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR): duas variáveis independentes, *pH* (3,0 – 10,0) e concentração de azul de metileno (0,7 a 23,0 mg/L) e uma variável de resposta, quantidade adsorvida (*Q_{eq}*, mg/g). A quantidade adsorvida da argila, “in natura” e tratada foi satisfatória, obtendo-se resultados de remoção, entre 0,30.10⁻¹ e 9,2.10⁻¹ (mg/g).

1. INTRODUÇÃO

A argila é um material diretamente ligado a evolução humana, sendo utilizado ao longo dos anos principalmente na fabricação de produtos estruturais. É uma das substâncias naturais de grande interesse por parte de indústrias pela diversidade de produtos que são feitos com ela ou a partir dela, tendo assim, muita representatividade econômica (Pereira, 2008).

Dentre as diversas aplicações industriais das argilas, a sua capacidade como adsorvente representa uma das mais importantes. As argilas são usadas para este fim em diversos processos industriais, possuindo elevada estabilidade, propriedades de superfície que podem ser modificadas por tratamentos adequados, diâmetro de partículas pequenas, baixo custo e abundância (Dias, 2010).

Diversos segmentos das indústrias, como as de tintas, papéis e têxteis utilizam corantes para tingir seus produtos e também consomem um volume substancial de água resultando em uma quantidade considerável de resíduos coloridos. Os efluentes destas, se não tratados convenientemente antes de serem lançados em corpos hídricos, são capazes de atingir reservatórios e estações de água, representando uma preocupação ecológica emergente (Fernando, 2009). O tratamento por adsorção empregando argilominerais como adsorventes tem se mostrado uma alternativa viável como solução desta problemática (Dias, 2010).

No Estado do Pará, a extração de argila possui forte importância social e econômica no Distrito Administrativo de Icoaraci, tendo seu desenvolvimento facilitado pela grande quantidade de argila disponível e por ter na cerâmica o seu foco atrativo (De Oliveira, 2009).

Em solos tropicais e subtropicais, onde as argilas estão presentes, a matéria orgânica apresenta uma estreita relação com as demais propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (Ciotta, 2003). Segundo Vergotti *et al.* (2009) a matéria orgânica presente nos solos altera as propriedades dos sólidos, assim como, também influencia na superfície específica dos materiais.

Diante do exposto, esse trabalho possui a finalidade de estudar o potencial adsorvente do material argiloso, do pólo oleiro do Paracurí, localizado no Distrito Industrial de Icoaraci, município de Belém do Pará.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material Argiloso

A argila utilizada foi adquirida comercialmente na região do Paracurí, Distrito de Icoaraci (PA). O material é proveniente da lavra e passa por beneficiamento (preliminar), referente à retirada de folhas, raízes, galhos e sementes. Em seguida é prensada em blocos em uma maromba. O material é processado, em um intervalo de 24 horas, após a sua retirada.

2.2. Preparação da Amostra

A amostra foi seca em estufa a 105 °C por 24 horas, em pequenos pedaços e em seguida foi cominuída, manualmente. Após a secagem, o material foi desagregado (manualmente) e pulverizado em gral de ágata e pistilo de porcelana. Mediante quarteamento, parte da amostra foi armazenada para ser utilizada em sua forma bruta e parte do material foi submetida ao tratamento para a remoção de matéria orgânica.

2.3. Tratamento da Argila “In natura” para Remoção da Matéria Orgânica

Utilizou-se uma adaptação da metodologia proposta por Embrapa (1997), descrita para a oxidação de matéria orgânica de solos. Inicialmente pesou-se 1,00 g de amostra, quantidade recomendada pelo método. Contudo, com a finalidade de otimizar o processo utilizaram-se as massas de 5,00 g e 10,00 g de amostra, cujo tratamento foi adaptado, conforme a metodologia utilizada. As amostras de 1,00 g; 5,00 g e 10,00 g foram transferidas para tubos de vidro de 2,5 cm; foram umedecidas com água destilada e adicionou-se 1,0 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 35%) para cada grama de amostra. Os tubos de vidro com as amostras foram submetidos ao refluxo (100 °C) por 1 h. em um bloco digestor. Em seguida, foi adicionada água destilada aos tubos, e resfriados a temperatura ambiente. A suspensão formada foi centrifugada (3.600 RPM/15 minutos). Ao final da centrifugação, descartou-se o sobrenadante e o material restante foi seco em estufa a 105°C por 24 horas. O material obtido foi desagregado e pulverizado em gral de ágata e pistilo de porcelana.

2.4. Caracterização da Argila “In natura” e Tratada

Os procedimentos experimentais foram executados conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Procedimentos experimentais

Determinação Analítica	Metodologia empregada
Classificação granulométrica	Norma NBR 6502 (ABNT, 1995)
Difração de Raios-X (DRX)	Utilizou-se difratômetro de raios-X do modelo X'Pert Pro MPD (PW 3040/60) PANalytical, com radiação $K\alpha$ do cobre, nas condições experimentais: Varredura 5° a 75° 2θ , 40 kV, 30 mA, passo $0,02^\circ$ em 2θ e tempo/passo de 20s, fenda fixa $1/2$ e anti-espalhamento 5° , máscara 10 mm, movimento da amostra spinning, com 1 rps
Sólidos Voláteis (SV)	Método Gravimétrico, segundo <i>Standard method for the examination of water and wastewater</i> (APHA; AWWA; WEF, 2005).
Ponto de Carga Zero (PCZ)	Titulação Potenciométrica, segundo Davranche <i>et al.</i> (2003)
Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	Método do acetato de amônio, segundo Miranda <i>et al.</i> (2013)

2.5. Ensaios de Adsorção

Empregou-se como adsorbato o corante Azul de Metileno, grau analítico. Para estudar a adsorção de cátions de azul de metileno, foi utilizado o planejamento fatorial - Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 (4 pontos fatoriais + 4 pontos axiais + 2 pontos centrais), totalizando 10 ensaios. O DCCR foi executado segundo Rodrigues e Iemma (2005).

Nos ensaios de adsorção, as variáveis independentes do DCCR, níveis codificados (parênteses) e não codificados foram: concentração de azul de metileno, C_{AM} (mg/L): (-1,42) 0,7; (-1) 4,0; (0) 12,0; (+1) 20,0 e (+1,42) 23,0 e potencial hidrogeniônico (pH): (-1,42) 03,0; (-1) 4,0; (0) 6,5; (+1) 9,0 e (+1,42) 10,0. A variável resposta, quantidade adsorvida (Q_{eq} , mg/g).

Em cada ensaio de adsorção foi preparada uma suspensão de: 2,00 g de argila e 100 mL de solução de azul de metileno. Os valores de pH das suspensões foram ajustados por soluções padrões de HCl (1,0 N) e NaOH (1,0 N) e medidos em pH-metro portátil (Hanna), calibrado com soluções tampões (Hanna). As suspensões foram agitadas em banho incubador (Ethik Technology) com rotação orbital a 140 rpm por 24 horas à temperatura de 30°C . Após o equilíbrio o sólido foi separado por centrifugação (3.600 rpm por 10 min), em centrífuga (Fanem). Na solução sobrenadante foi determinada a concentração residual de azul de metileno. As concentrações do adsorbato foram determinadas por Espectrofotometria UV-Vis, em Espectrofotômetro UV-Vis (Biospectro) comprimento de onda 664nm. No procedimento de calibração do equipamento foram utilizadas soluções padrões de azul de metileno, concentrações: 1,0 – 10,0 (mg/L).

A quantidade adsorvida (Q_{eq} , mg/g) de azul de metileno foi calculada pela Equação 1.

$$Q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{M} V \quad (1)$$

Onde, C_0 e C_{eq} , concentrações iniciais e em equilíbrio da solução de azul de metileno (mg/L), respectivamente; V , volume da solução (L) e M , massa de argila (g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização

Conforme classificação granulométrica, segundo as normas NBR 7181 (ABNT, 1984) e NBR 6502 (ABNT, 1995), a argila “in natura” é constituída de, aproximadamente, 71% de areia, assim distribuídas: 24% é representativa da areia grossa, 33% de areia média e 14% de areia fina. A percentagem correspondente à presença de silte e argila é de aproximadamente 9,5%.

Conforme mostra a Figura 1, observa-se que o quartzo está em maior concentração na amostra natural. São observados também picos relativos à presença de caulinita, argilomineral predominante da amostra. Assinalam-se, também, picos referentes aos minerais: muscovita (M), esmectita (E), Rutilo (R), Goethita (G) e illita / muscovita (I/M), havendo sobreposição de seus picos.

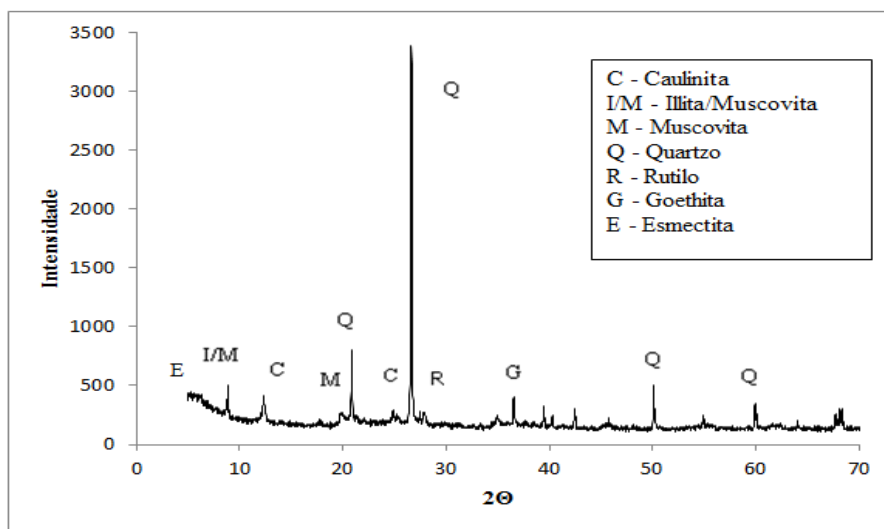


Figura 1 – Difratograma da amostra de argila “in natura”.

Os resultados da determinação de sólidos voláteis da argila “in natura” e da argila tratada, foram respectivamente de 70 mg/g e 59 mg/g. Considerando os valores de sólidos voláteis em termos de matéria orgânica, ocorreu redução da perda de peso de 20% da argila “in natura” comparado ao valor da argila tratada, atribuída ao tratamento da argila “in natura” por H_2O_2 cujo objetivo é a remoção da matéria orgânica.

Conforme mostra a Figura 2, ambas as amostras analisadas, apresentaram a superfície carregada negativamente no intervalo de pH estudado. Segundo Bolland *et al.* (1980), em trabalhos com argila caulínica, a carga superficial líquida negativa do material pode ser resultado da substituição de íons na estrutura que ocorrem independentes do pH . Os perfis de densidade de carga (Figura 2) foram similares para as amostras estudadas.

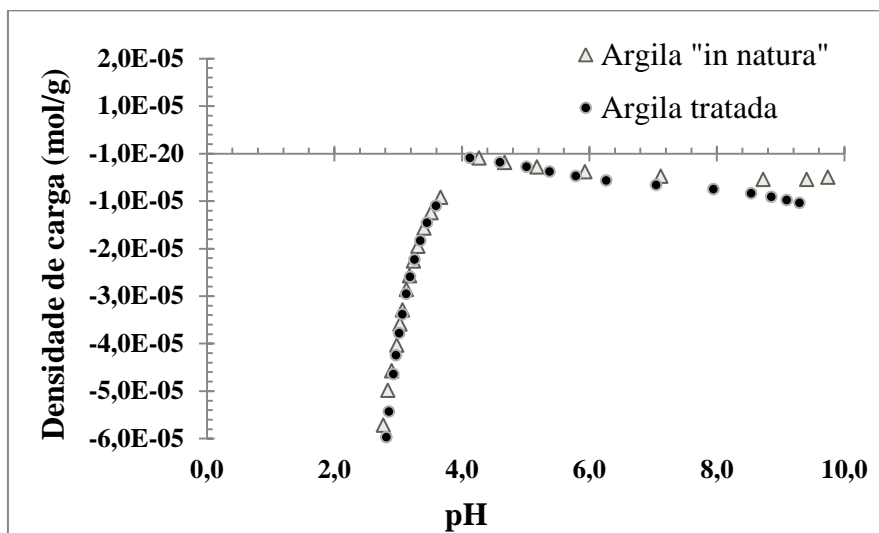


Figura 2 – Cargas elétricas de amostras de argila “in natura” e argila tratada.

Os valores determinados de CTC para as amostras “in natura” e tratada foram, respectivamente de 24 meq/100g e 18 meq/100g. Segundo Sparks (2003) a caulinita é o grupo das argilas com menor CTC, entre 3 e 15 (meq/100g), para argilominerais com alto grau de ordem estrutural. Valores ligeiramente superiores podem ser obtidos para materiais argilosos, que contenham o argilomineral caulinita com baixa ordem estrutural e impurezas de outros minerais (Pacheco, 2011). Dessa forma, o valor de 24 meq/100g obtido para a argila “in natura”, pode ser atribuído à presença do argilomineral caulinita com baixo grau de ordem estrutural e à presença de impurezas como matéria orgânica, entre outros, conforme mostram os resultados das análises de DRX e SV. O valor da CTC da amostra tratada de 18 meq/100g, inferior àquele determinado para a amostra “in natura” é devido à redução de impurezas do material argiloso, principalmente matéria orgânica oxidada pelo tratamento da argila por H_2O_2 (Lopes e Guilherme, 2004).

3.2. Ensaios de Adsorção

Conforme mostra a Tabela 2, a adsorção do azul de metileno pela argila foi favorável, no intervalo de concentrações do adsorbato estudadas empregando-se os adsorventes, as argilas (“in natura” e tratada). Resultados satisfatórios de adsorção foram obtidos para as concentrações 23,0 e 20,0 (mg/L) para valores de pH ácido (ensaios: 8 e 2) e concentração de 20,0 (mg/L) para $pH=9,0$ (ensaio 4), entre outros. Valores comparativos de quantidade adsorvida em baixas concentrações de adsorbato (2-10 mg/L) são mostrados em estudos de Leal *et al.* (2011), os quais avaliaram a adsorção do azul de metileno em caulinita rosa.

Considerando a ordem de grandeza dos valores de remoção do adsorbato, os adsorventes utilizados, argila “in natura” e tratada, mostraram desempenho similar nos processos de adsorção estudados.

Para os ensaios em pH ácido, a percentagem de remoção é maior em comparação aos ensaios em pH básico, nas mesmas concentrações de adsorbato. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de o pH da solução afetar significativamente as espécies químicas do corante. Segundo Scotti *et al.* (2006) o aumento da acidez da solução de azul de metileno eleva a concentração de cargas positivas (H^+) do corante. Este incremento de cargas positivas, aliado ao fato da superfície do adsorvente ser constituída de cargas negativas (Figura 2), favorece a adsorção do corante nos valores de pH ácidos.

Segundo Beltrame (2000), como resultado de uma série de reações envolvendo reagentes ácidos, os efluentes das indústrias têxteis adquirem caráter ácido. A boa resposta do material argiloso empregado como adsorvente em valores de pH ácido representa um fator favorável à utilização da argila em estudo como adsorvente de azul de metileno do efluente deste tipo de indústria.

Tabela 2 – Quantidade adsorvida de azul de metileno (Q_{eq} , mg/g)

Ensaio	Variáveis Independentes		Variável Resposta Q_{eq} (10^{-1} mg/g)	
	C_{AM} (mg/L)	pH	Argila “in natura”	Argila tratada
1	4,0	4,0	0,9	0,9
2	20,0	4,0	8,0	7,7
3	4,0	9,0	0,8	0,7
4	20,0	9,0	7,7	7,1
5	12,0	3,0	5,9	5,6
6	12,0	10,0	4,2	3,8
7	0,7	6,5	0,3	0,3
8	23,0	6,5	9,1	9,3
9	12,0	6,5	4,4	3,9
10	12,0	6,5	4,5	4,3

A análise do coeficiente de determinação (R^2) do modelo estatístico do DCCR para a argila “in natura” e para a argila tratada foi igual a 0,21 e 0,20, respectivamente. Desta forma, foi verificada a representação do modelo estatístico sem a porção quadrática, ou seja, o modelo estatístico linear para ambas as amostras. O resultado foi um valor de (R^2) de 0,999 para a argila “in natura” e para a argila tratada. A partir dessa consideração de valores mais significativos no modelo estatístico linear, avaliaram-se as demais informações estatísticas.

Conforme mostra a Tabela 3, apenas a variável independente C_{AM} (mg/L) é estatisticamente significativa para a variável resposta Q_{eq} (mg/g), pois seu valor de p (probabilidade de significância) é superior ao valor limite de confiabilidade de 5%, região de aceitação da hipótese nula.

Tabela 3 – Análise de Variância (ANOVA), adsorção da argila “in natura” e da argila tratada

Fonte de Variação	Argila “in natura”				Argila Tratada			
	GL	<i>F</i>	<i>p</i>	<i>R</i> ²	GL	<i>F</i>	<i>p</i>	<i>R</i> ²
<i>pH</i> (<i>L</i>)	1	4,99	0,1550	0,999	1	5,69	0,1396	0,999
<i>C_{AM}</i> (<i>L</i>)	1	6377,90	0,0002		1	1666,26	0,0006	
(<i>pH</i>) <i>L</i> x (<i>C_{AM}</i>) <i>L</i>	1	0,61	0,5137		1	1,39	0,3591	
Erro puro	2				2			

3. CONCLUSÃO

Com relação à caracterização das amostras estudadas, a análise granulométrica da argila “in natura”, mostrou que esse material é constituído de um elevado percentual de areia (grossa, média e fina) e o argilomineral presente, identificado pela análise de DRX é a caulinita. A partir da determinação de PCZ, das argilas (“in natura” e tratada) foi verificado que a carga de superfície, no intervalo de pH estudado, é negativa. A CTC da argila “in natura” é ligeiramente superior ao valor da argila tratada, fato atribuído à presença da matéria orgânica na argila “in natura”.

A remoção da matéria orgânica da argila “in natura” foi satisfatória, visto a diferença entre a quantidade de sólidos voláteis presentes na argila “in natura” e na argila tratada. Embora a quantidade de matéria orgânica removida influencie determinados parâmetros analíticos, como CTC e carga de superfície, não mostrou influência significativa na adsorção do azul de metileno, nas condições experimentais estudadas.

A capacidade adsorvente da argila em estudo resultou em valores de percentual de remoção do adsorbato satisfatórios, em diferentes valores de concentração e pH. A análise estatística dos dados experimentais de adsorção mostrou que o coeficiente de determinação do modelo linear foi mais significativo estatisticamente do que o coeficiente de determinação do DCCR completo. Dessa maneira, a análise dos efeitos e a ANOVA a partir do modelo linear, mostraram que a variável independente, concentração de azul de metileno é significativa em nível de probabilidade de significância de 5% para a variável resposta.

4. REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira De Normas Técnicas. 1995. NBR 6502: Rochas e solos. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira De Normas Técnicas. 1984. NBR 7181: Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro.
- APHA, AWWA & WEF: *Standard method for the examination of water and wastewater*. 21^a ed. America Public Health Association, Washington, D.C. 2005.
- BELTRAME, L. T. C. *Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento*. 2000. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química/UFRN, Rio Grande do Norte. 16p.
- BOLLAND, M. A. D.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. pH-independent and pH-dependent surface charges on kaolinite. *Clays and clays minerals*. v. 28, p. 412 – 418, 1980.

- CIOTTA, M.N.; BAYER, C.; FONTOURA, S.M.V.; HERNANI, P.R.; ALBUQUERQUE, J.A. Matéria orgânica e aumento da capacidade de troca de cátions em solo com argila de atividade baixa sob plantio direto. *Ciênc. Rural*, Santa Maria, v.33, p.1161-1164, 2003.
- DAVRANCHE, M.; LACOUR, S.; BORDAS, F.; BOLLINGER, J. C. An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids. *J. of Chemical Educ.*, p. 76-78. 2003.
- DE OLIVEIRA, E. P. M. *Concepção e implantação do Ecomuseu da Amazônia: o estudo de suas possibilidades a partir do Distrito de Icoaraci (Paracuri e Orla)*. 2009. Dissertação de Mestrado, Desenvolvimento e Meio Ambiente Urbano/ Universidade da Amazônia, Belém, Pará. 112 p.
- DIAS, M. *Estabilidade à radiação UV em estamparia do corante natural de urucum adsorvido em argila caulim*. 2010. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química/UFSC, Florianópolis, 125 p.
- EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997.
- FERNANDO, A. R.; LENARDS, C. B. C.; IÊDA A. P. Estudo Espectrofotométrico do Corante Azul de Metileno em Argilas Modificadas. *Anais do XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP*. São José do Rio Preto. 2009.
- LEAL, P. V. B.; ANJOS, J. P.; MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. *J. Biotec. Biodivers.*, v. 2, p. 38-42, 2011.
- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. *Boletim Técnico nº 2: Interpretação de Análise de Solo. Conceitos e Aplicações*. [S.l.]. Associação Nacional para Difusão de Adubos. 2004.
- MIRANDA, E. S.; CARVALHO, S. M. L.; MARTELLI, M. C.; BRASIL, D. S. B.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Estudo do potencial do argilomineral de Icoaraci (PA) como material adsorvente. *Anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, Maceió. 2013.
- PACHECO, A. A. *Podogênese e distribuição espacial dos solos da bacia hidrográfica do Rio Alegre – ES*. 2011. Dissertação de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas/UFV, Viçosa, 104 p.
- PEREIRA, K. R. O. *Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas*. 2008. Tese de Doutorado em Engenharia Química/USP, 139 p.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. Campinas: Editora Casa do Pão, 2005.
- SCOTTI, R.; LIMA, E. C.; BENVENUTTI, E. V.; PIATNICKI, C. M. S.; DIAS, S. L. P.; GUSHIKEMI, Y.; KUBOTA, L. T. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. *Quím. Nov.* 2006.
- SPARKS, Donald L. *Environmental soil chemistry*. Amsterdam. Editora Academic Press, 2003.
- VERGOTTI, V.; BONOTTO, D. M.; SILVEIRA, E.G.; BASTOS, W. R. Influência da matéria orgânica na adsorção de Hg e outros elementos em sedimentos de lagos da bacia do Rio Madeira (RO). *Geoch. Bras.*, p. 91-100, 2009.