

ESTUDO COMPARATIVO DE ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO E CONCHAS DE OSTRAS *CRASSOSTREA RHIZOPHORAE*

T. M. N. PAIVA¹, P. SILVA¹, S. ANTERINO¹, L. C. ZOBY¹, J. M. FERREIRA¹, M. A. MOTTA SOBRINHO¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: tarsilamaira@hotmail.com

RESUMO – O incremento no número de lavanderias industriais no agreste pernambucano remete a preocupações como a necessidade da minimização do impacto ambiental causado pelo processo de lavagem do jeans. Essas lavanderias são responsáveis, dentre outros motivos, pela degradação do Rio Capibaribe, principal fonte de água desta região. Neste trabalho, foi aplicada a técnica de planejamento fatorial a fim de avaliar a influência de variáveis dependentes no processo de adsorção do corante aniônico Indosol azul turquesa em carvão ativado convencional pulverizado e conchas das ostras *crassostrea rhizophorae* calcinadas a 1000 °C por 3 horas. Os resultados indicaram que a capacidade de adsorção ótima foi obtida quando se utilizou 0,5g de adsorvente e 150 rpm para o carvão ativado e 0,5 g de adsorvente, 100 mesh e 150 rpm para as conchas de ostras. A eficiência do processo foi de aproximadamente 99 % para os dois adsorventes estudados. Os resultados demonstraram que os resíduos de ostras são atrativos na remediação do corante em estudo tanto do ponto de vista de eficiência quanto em relação ao seu baixo custo.

1. INTRODUÇÃO

A principal fonte de abastecimento de água do agreste pernambucano é o Rio Capibaribe. A expansão das indústrias têxteis nesta região são uns dos fatores responsáveis pela degradação deste manancial que recebe resíduos químicos provenientes do processo de beneficiamento de peças em jeans (Costa, 2008).

Vários materiais são capazes de tratar eficientemente, por adsorção, efluentes coloridos. Carvões ativados comerciais são os materiais adsorventes mais utilizados no tratamento de água por apresentarem alta eficiência de remoção de corantes em efluentes (Belaid *et al.*, 2013). Porém, o custo relativamente elevado desse material, por vezes, faz com que seu uso seja limitado (El Haddad *et al.*, 2013). Assim, pesquisadores têm estudado materiais alternativos, que são relativamente de baixo custo, e ao mesmo tempo apresentam elevada eficiência de adsorção (Huang *et al.*, 2011; Vucurovic, 2013; Wang e Li, 2013). O uso de tecnologias limpas e adsorventes com preços mais baixos e biodegradáveis pode ser uma boa alternativa para minimizar o impacto ambiental causado pelos efluentes têxteis (El Haddad *et al.*, 2013). O uso de resíduos para tratar efluentes pode aumentar a disponibilidade de materiais como o carvão ativado, para fins mais nobres.

Pesquisas vêm sendo realizadas para o reaproveitamento de resíduo da maricultura na remoção de poluentes em águas. Asaoca *et al.* (2009) estudaram a remoção de sulfeto de hidrogênio por adsorção em conchas de ostras, obtendo resultados significativos (12 mg S.g^{-1}). Peña-Rodríguez *et al.* (2010), avaliaram o potencial das cascas de mexilhão calcinadas para purificar água contaminada com mercúrio. Foi verificada, por esses pesquisadores, uma redução de 90% na concentração inicial de Hg (II).

A maricultura representa um dos setores que mais cresce no cenário global de produção de alimentos (Petrielli, 2008). Em Pernambuco, no município de Igarassu, os manguezais sofrem com a poluição ambiental e lixo domésticos, além disso, são encontradas em vários pontos resíduo da maricultura (Borges, 2010), que em grandes quantidades se torna um forte passivo ambiental (ICEPA, 2004).

Com o propósito de encontrar uma solução para um resíduo da maricultura e, ao mesmo tempo, minimizar o efeito poluente das indústrias têxteis do agreste pernambucano sobre seu principal manancial, este trabalho teve como objetivo investigar a capacidade adsorviva de conchas de ostras *Crassostrea rhizophorae* como adsorvente na remoção de corante de efluentes da indústria têxtil através do processo de adsorção em batelada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Foi utilizado o corante aniônico Indosol azul turquesa FBL T 400 (classificado como corante direto), cedido pela Clariant Brasil. O corante apresentou absorvância máxima no comprimento de onda de 608 nm, a medição foi realizada em espectrofotômetro (UV-visível ThermoGenesys 10).

Os adsorventes utilizados nesse estudo foram concha de ostra da espécie *Crassostrea rhizophorae*, coletadas no litoral norte de Pernambuco (Distrito de Tejucupapo – Goiana/PE) e carvão ativado comercial P.A em pó.

As conchas foram lavadas em água corrente para retirar o excesso de sal e resíduos orgânicos. Posteriormente colocadas em estufa por 3 horas a 60°C com o intuito de reduzir sua umidade, em seguida foram trituradas em moinho de rolos e classificadas em peneiras da série de Tyler a 20, 60 e 100 mesh. Estudos prévios indicaram a necessidade de um tratamento para as conchas, por apresentarem baixa eficiência de remoção de corante quando “in natura”. Foi realizado tratamento térmico em mufla à temperatura de 1000°C por 3 horas (Paiva *et al.*, 2013).

2.2. Método

Caracterização da superfície dos adsorventes

A análise da área Superficial Específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi

realizada no equipamento Micromeritics ASAP® 2420 Accelerated Surface Area and Porosimetry System do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

A análise por difração de Raios X foi realizada em um difratômetro de marca Rigaku, modelo Ultima, operando com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, utilizando radiação K-alfa do cobre. As distâncias interplanares, em todos os difratogramas, foram expressas em ângstrons (Å).

Planejamento Fatorial dos Experimentos

A capacidade adsortiva foi avaliada pela técnica de planejamento fatorial 2^3 para as conchas de ostras e 2^2 para o carvão ativado. Foram investigados alguns dos principais fatores que mais influenciam no processo adsortivo: quantidade (massa) do adsorvente (M), a velocidade de agitação (A) e a granulometria do adsorvente (G). Não foi realizado o planejamento com a variável granulometria para o carvão ativado comercial, pois, este já estava na forma pulverizada.

As condições experimentais estão de acordo com a Tabela 1. Os níveis dos fatores investigados para ambos os corantes estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 1 - Condições experimentais para os planejamentos fatoriais 2^3 e 2^2 completo

Corante	Indosol azul turquesa FBL T 400
Concentração inicial	15 mg.L ⁻¹
Adsorvente	Conchas de ostras e carvão ativado comercial
Granulometria	20, 60 e 100 mesh
Volume da solução	25 mL
Tempo	30 minutos
Temperatura	30°C

Tabela 2 – Variáveis e níveis estudados nos planejamentos fatoriais 2^3 e 2^2 completo

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Massa (g)	0,5	1,25	2,0
Granulometria (mesh)	100	60	20
Agitação (rpm)	150	300	450

Após a adsorção a mistura foi centrifugada a 5000 rpm durante 15 minutos e o sobrenadante foi filtrado em papel de filtro faixa azul (Paiva *et al.*, 2011). Esta ordem de separação do adsorvente-adsorbato foi respeitada para não ocorrer a colmatação do filtro, além de acelerar a filtração e a separação adsorvante/adsorvente (respeitando assim os tempos de contato estabelecidos). As concentrações finais foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Visível Thermo modelo Genesis 10, utilizando cubeta de quartzo de 10 mm.

Os experimentos foram realizados em duplicata, com triplicata no ponto central, em ordem aleatória e a resposta estudada foi a capacidade adsorptiva, ou seja, quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do adsorvente (Q).

A capacidade adsorptiva é dada pela Equação 1:

$$Q = \frac{C_{A0} - C_A}{M} \times V \quad (1)$$

na qual C_{A0} é a concentração inicial de adsorvato (mg.L^{-1}), C_A é a concentração final de adsorvato (mg.L^{-1}), V é o volume da solução de corante (L) e M é a quantidade massa de adsorvente (g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da superfície dos adsorventes

A área específica dos poros das conchas de ostras *Crassostrea rhizophorae* foi aumentada em 50 % quando calcinadas em relação às conchas “in natura”, já o volume poroso aumentou em 74%. O diâmetro do poro permaneceu praticamente inalterado ante e após o tratamento térmico. O carvão ativado em pó possui valores superiores a todos os parâmetros analisados nesta caracterização (Tabela 3).

Tabela 3. Resultado das análises da área específica, volume e diâmetro médio dos poros dos adsorventes estudados.

	Conchas de ostras “in natura”	Conchas de ostras calcinadas	Carvão ativado em pó
Área superficial (BET) ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	1,3886	2,0865	704,2192
Volume dos poros($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,003982	0,006952	300,669
Diâmetro médio dos poros (Å)	327,004	317,118	0,404546

Pela análise de difração de raios-X (DRX) das conchas de ostras *Crassostrea rhizophorae* foi possível observar que este adsorvente é formado tipicamente por calcita e após a calcinação o material se apresentou como óxido de cálcio. As conchas apresentaram alta concentração de cálcio e presença de carbono e oxigênio.

Através desta análise de caracterização, o carvão ativado em pó, apresentou uma banda amorfa, característico de um material não mineral, sendo este por sua vez de origem vegetal.

Planejamento Fatorial utilizando conchas de ostras como adsorvente - Avaliação das melhores condições de quantidade de adsorvente, granulometria e agitação

A Tabela 4 apresenta a matriz de planejamento com a média dos resultados obtidos da variável resposta (Q) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada.

Tabela 4 - Matriz de planejamento para um planejamento fatorial 2^3 utilizando conchas de ostras como adsorvente do corante Indosol azul turquesa

Ensaio	Agitação (g)	Granulometria (mesh)	Massa (rpm)	$Q(\text{mg.g}^{-1})$
1	+	+	+	0,186
2	+	+	-	0,769
3	+	-	+	0,194
4	+	-	-	0,776
5	-	+	+	0,194
6	-	+	-	0,759
7	-	-	+	0,194
8	-	-	-	0,759
9	0	0	0	0,194
10	0	0	0	0,776
11	0	0	0	0,289

+) 2,0 g, 20 mesh, 450 rpm; -) 0,5 g, 100 mesh, 150 rpm; 0) 1,25 g, 60 mesh, 300 rpm

A Tabela 5 mostra os parâmetros da análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo linear na adsorção do corante Indosol pelas conchas de ostras para as condições experimentais estudadas. Pelos valores observados nesta tabela verificou-se que, o sistema em estudo apresentou 100 % de variância explicável, ou seja, quantidade de resíduos mínima, mostrando assim, um bom ajuste ao modelo matemático aplicado (Barros Neto et al., 2007).

Tabela 5 - Análise da variância para o ajuste do modelo linear

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Varição explicada (%)	Máximo de variação explicável(%)
Regressão	1,3362	6	0,2227	95,32	100
Resíduos	0,0656	9	0,0073		
Falta de Ajuste	0,0656	2	0,0328		
Erro Puro	0,000005	9	0,0000		
Total	1,4017	17			

Os coeficientes de regressão da Tabela 5 compõem a Equação 2 que representa os dados

experimentais ajustados a um modelo empírico quadrático para o Indosol.

$$Q = 0,000312 A - 0,004063 G - 0,288938M + 0,000313 AG - 0,002312 AM + 0,002063 GM + 0,46 \quad (2)$$

Observa-se pela Equação 3 que o segundo e terceiro termos, granulometria e quantidade de massa, respectivamente, representaram influência negativa sobre a quantidade adsorvida, ou seja, à medida que se diminui a quantidade de massa e granulometria obtém-se um elevado valor de Q. Como a agitação apresentou influência mínima foi considerado, para economia de energia e redução de custos, trabalhar com a menor velocidade nos experimentos posteriores.

A Figura 1, gráfico de Pareto, comprova que as variáveis que apresentam influência significativa no processo adsorptivo do corante Indosol nas cascas de ostra foram a quantidade de adsorvente (M), a granulometria (G), a agitação (A) e a interação entre estas duas últimas. Todavia o efeito da massa no processo adsorptivo foi muito superior aos demais.

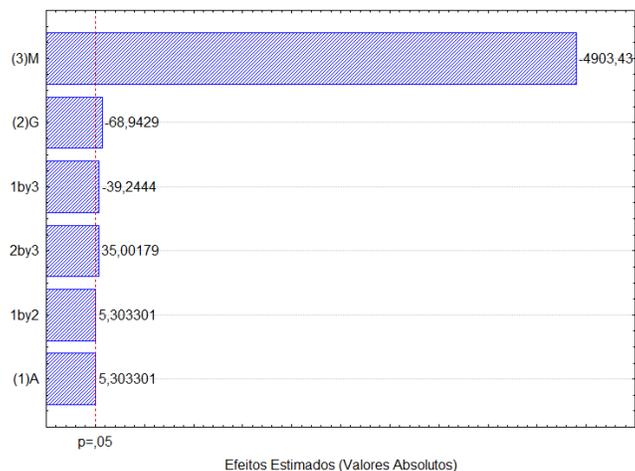


Figura 1 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados. (3) quantidade de massa, (2) granulometria, (1) agitação

A superfície de resposta da capacidade de adsorção está representada na Figura 3. A capacidade de adsorção apresentou uma região de máximo que prevê, segundo o modelo da Equação 3, as condições de maior capacidade de adsorção sobre o corante Indosol. Este valor calculado corresponde a $0,759 \text{ mg.g}^{-1}$.

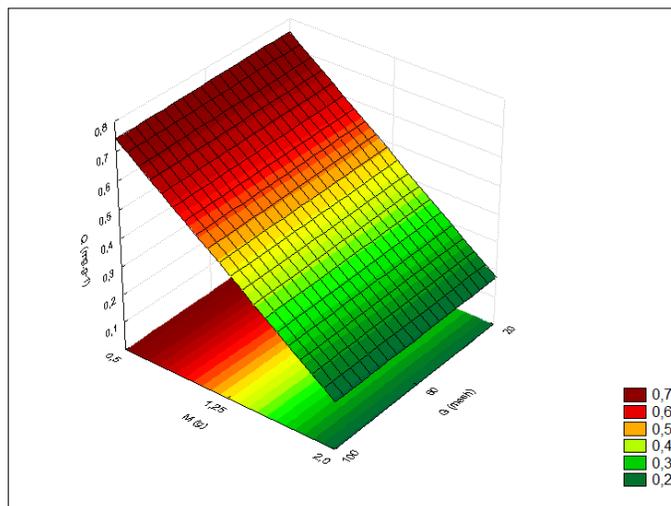


Figura 2 - Superfície de resposta para a quantidade adsorvida Q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) do corante Indosol azul turquesa. Efeito da quantidade de massa e da granulometria.

Planejamento Fatorial utilizando carvão ativado como adsorvente - Avaliação das melhores condições de quantidade de adsorvente e agitação

Para o carvão ativado, os dados das concentrações finais se mostraram muito parecidos nas repetições, assim não foi possível realizar nenhum teste estatístico e, dessa forma, não foi possível estimar a significância estatística dos efeitos e dos parâmetros de regressão.

A Tabela 6 apresenta a matriz de planejamento com a média dos resultados obtidos da variável resposta (Q) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada, referente aos ensaios, utilizando o carvão ativado comercial em pó como adsorvente na remoção do corante Indosol azul turquesa.

Tabela 6 - Matriz de planejamento para um planejamento fatorial 2^2 utilizando carvão ativado comercial como adsorvente do corante Indosol azul turquesa

Ensaio	Agitação (RPM)	Massa(g)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	+	+	0,194
2	+	-	0,771
3	-	+	0,194
4	-	-	0,776
5	0	0	0,311

+) 2,0 g, 450 rpm; -) 0,5 g, 150 rpm; 0) 1,25 g, 300 rpm

De acordo com o gráfico de Pareto (Figura 3), a única variável que apresente influência significativa na adsorção do corante Indosol pelo carvão ativado comercial foi a quantidade de massa. Quanto menor a quantidade de massa no processo maior a quantidade de corante adsorvida, isso ocorre pelo fato do carvão possuir muitos sítios ativos desocupados uma vez que a concentração do corante é baixa. A agitação não influenciou no processo. O maior valor para a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (Q) foi de $0,776 \text{ mg.g}^{-1}$, utilizando uma massa de 0,5g de adsorvente e uma agitação de 150 rpm. O coeficiente de correlação múltipla (R^2) foi igual a 0,93.

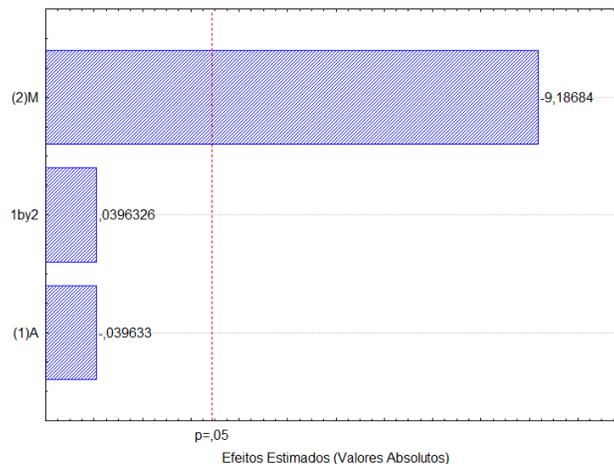


Figura 3 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados. (2) quantidade de massa, (1) agitação

Utilizando a técnica de planejamento fatorial para avaliar as melhores condições de trabalho na adsorção de corantes têxteis, Bandeira, *et al.* (2014), obtiveram cerca de 98 % de remoção do corante reativo amarelo bifuncional 3R-200% empregando dolomita termicamente modificada, quando utilizou a menor massa de adsorvente.

Silva Filho *et al.* (2005) destacaram que os níveis e as variáveis que mais influenciaram na adsorção do Remazol Black B por lama vermelha neutralizada foi menor velocidade de agitação e a menor quantidade de adsorvente, chegando a um percentual de 70% de remoção.

Maiores capacidades de adsorção obtidas para as menores massas podem ser um indicativo de que para o nível superior deste parâmetro não há saturação do adsorvente.

A remoção de corante do meio aquoso foi acima de 99 % tanto para as cascas de ostra quanto para o carvão ativado como adsorvente.

As condições ótimas de trabalho, quantidade de adsorvente (0,5 g) e agitação (150 rpm), foram iguais para os dois adsorventes utilizados.

Nas melhores condições do processo adsorptivo, não foram verificadas diferenças significativas entre os maiores valores obtidos para a quantidade adsorvida do corante Indosol azul turquesa pelas conchas da *crassostrea rhizophorae* ($0,759 \text{ mg.g}^{-1}$) e pelo carvão ativado comercial ($0,776 \text{ mg.g}^{-1}$).

4. CONCLUSÃO

Pelo estudo do planejamento fatorial, a condição ótima para a utilização das cascas de ostras foi quantidade de adsorvente (M) de 0,5 g, granulometria (G) de 100mesh e velocidade de agitação (A) de 150 rpm. Para o carvão ativado comercial pulverizado a melhor condição no processo foi quantidade de adsorvente (M) de 0,5 g e velocidade de agitação (A) de 150 rpm.

A quantidade máxima adsorvida pelas cascas de ostra foi de $0,759 \text{ mg.g}^{-1}$ com eficiência de 98,4% aproximadamente e para o carvão foi de $0,776 \text{ mg.g}^{-1}$ com eficiência de remoção de 99,8%.

Os dois adsorventes estudados apresentaram uma boa capacidade de remoção do corante Indosol azul turquesa e para as condições experimentais aplicadas neste trabalho constata-se que o resíduo das cascas de ostras *crassostrea rhizophorae* pode ser uma atrativa opção para remoção de corantes em efluentes de indústria têxtil, uma vez que se destaca pelo seu baixo custo de aquisição quando comparado com o carvão ativado comercial, além de dar aplicação a um resíduo.

5. REFERÊNCIAS

- ASAOKA, S.; YAMAMOTO, T.; KONDO, S.; HAYAKAWA, S. Removal of hydrogen sulfide using crushed oyster shell from pore water to remediate organically enriched coastal marine sediments. *Bioresource Technology*. v. 100, p. 4127-4132, 2009.
- BANDEIRA, R. L. C.; SILVA, A. A.; FREITAS, M. A. G.; SILVA, M. L. P.; GOMES, K. K. P. Estudo pré-eliminar de remoção do corante reativo amarelo bifuncional 3r-200% por dolomita modificada. *Anais do X Encontro Brasileiro sobre adsorção*, 2014.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. v.1, 4.ed. Coleção Livros-Textos, Campinas: UNICAMP, 2007. 480 p
- BELAID, K. D.; KACHA, S.; KAMECHE, M.; DERRICHE, Z. Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 1, p. 496-503, 2013.
- BORGES, S. *Latão em Igarassu: Rio São Domingos tem até sofá*. Recife, nov. 2010. Disponível em: <<http://migre.me/3MpFu>>. Acesso em: 02/12/2010.

COSTA, A. F. S. *Aplicação de tratamentos biológicos e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco*. Dissertação de Mestrado. Universidade Católica de Pernambuco. Recife-PE, 2008.

EL HADDAD, M.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R.; ELANTRI, S.; LAZAR, S. Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. v. 14, p.51-59, 2013.

HUANG, X.; BIN, J.; BU, H.; JIANG, G.; ZENG, M. Removal of anionic dye eosin Y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan. *Carbohydrate Polymers*. v. 84, p. 1350-1356, 2011.

ICEPA – Comissão Estadual de Planejamento Agrícola-SC. *Síntese Anual da Agricultura Catarinense*. Florianópolis-SC, 321 p., 2004.

PEÑA-RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; NÓVOA-MUÑOZA, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZA, M.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, E. Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. *Journal of Hazardous Materials*. v. 180, p. 622-627, 2010.

PETRIELLI, F. A. S. *Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na localidade do Ribeirão da Ilha*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2008.

SILVA FILHO, E. B.; JUNIOR, W. B.; SILVA, V. L.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. Tratamento de efluentes têxteis por adsorção em lama vermelha. *Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2005.

VUCUROVIC, V. M.; RAZMOVSKY, R. N.; MILJIC, U. D.; PUSCAS, V. S. Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014.

WANG, L.; LI, J. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Industrial Crops and Products*. v. 42, p. 153-158, 2013.