

Área: Sustentabilidade | **Tema:** Temas Emergentes em Sustentabilidade

**ARGILA BENTONITA COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO NA REMOÇÃO DE CORANTE VIOLETA
CRISTAL EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**BENTONITE CLAY AS AN ALTERNATIVE ADSORBENT IN THE REMOVAL OF CRYSTAL VIOLET
DYE IN WATER SOLUTION**

Júlia Cristina Diel, Milena Santiago Chiquim, Suelly Ribeiro Hollas, Taynan José Bender e Isaac Dos Santos

Nunes

RESUMO

Os corantes descartados pelas indústrias destacam-se como uma das principais fontes da poluição hídrica, e sua acumulação na biota aquática pode resultar em efeitos adversos a saúde humana e ao meio ambiente. A contaminação dos recursos hídricos e seus impactos socioambientais constituem motivo de preocupação mundial, justificando a busca por técnicas aplicáveis ao tratamento de água. Neste contexto, o presente trabalho objetivou avaliar a capacidade de remoção do corante violeta cristal em solução aquosa por meio da operação unitária de adsorção, que apresenta grande potencial no processo de tratamento de águas residuais, pelo custo relativamente baixo e pela elevada eficiência. Empregando-se argila bentonita natural como material adsorvente, a partir das cinéticas de adsorção, para a concentração de corante em solução de 50 mg L⁻¹, utilizando-se 0,01 g de massa adsorvente, verificou-se uma eficiência de remoção de 86,24%, para uma capacidade adsorptiva de 164,65 mg g⁻¹, atingindo-se o equilíbrio aos 60 min de contato, sendo que o modelo de PSO apresentou melhor ajuste aos dados. Tais resultados revelam a potencialidade da argila bentonita no tratamento de efluentes contendo o corante violeta cristal, em um curto período de tempo.

Palavras-Chave: Adsorção, Argila Bentonita, Corantes, Violeta Cristal

ABSTRACT

Dyes discarded by industries stand out as one of the main sources of water pollution, and their accumulation in aquatic biota can result in adverse effects on human health and the environment. The contamination of water resources and their social and environmental impacts are a cause of concern worldwide, justifying the search for techniques applicable to water treatment. In this context, the present work aimed to evaluate the removal capacity of crystal violet dye in aqueous solution through the unit adsorption operation, which has great potential in the wastewater treatment process, for the relatively low cost and high efficiency. Using natural bentonite clay as adsorbent material, from the adsorption kinetics, for dye concentration in 50 mg L⁻¹ solution, using 0,01 g of adsorbent mass, it was verified an efficiency of removal of 86,24%, for an adsorptive capacity of 164,65 mg g⁻¹, reaching equilibrium at 60 min of contact, and the PSO model presented better fit to the data. These results reveal the potential of bentonite clay in the treatment of effluents containing the crystal violet dye in a short period of time.

Keywords: Adsorption, Bentonite Clay, Dyes, Crystal Violet

ARGILA BENTONITA COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO NA REMOÇÃO DE CORANTE VIOLETA CRISTAL EM SOLUÇÃO AQUOSA

1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental proveniente do crescimento dos polos industriais tem se agravado nos últimos anos, uma vez que seus processos geram uma quantidade significativa de efluentes. Conforme Quadros (2005), somente a indústria têxtil consome 15% do volume de água potável mundial, devolvendo-a contaminada ao meio ambiente.

Dentre os efluentes gerados pela indústria têxtil, Bertolini e Fungaro (2011) destacam o corante violeta cristal (VC), também conhecido como violeta básico 3 ou violeta genciana, o qual é largamente utilizado por fornecer a coloração roxa para tingimento de algodão e seda.

Desta forma, cresce a preocupação em busca de alternativas de tratamento desses rejeitos, de modo a minimizar os danos produzidos. Para isso, existem diversos métodos químicos, físico-químicos e biológicos, sendo os mais utilizados os processos oxidativos avançados, a eletrofloculação, coagulação, precipitação, biodegradação e a adsorção. Dentre eles, a adsorção destaca-se por ser um processo de baixo custo, simples implantação e operação, e por ter a possibilidade de regeneração do adsorvente (ALVES, 2013).

De acordo com Foust *et al.* (1982), a adsorção consiste na transferência física de um soluto, em um gás ou em um líquido, para uma superfície sólida, onde ele fica retido com as partículas constitutivas do sólido. O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, mas permanece na sua superfície ou nos poros.

Os adsorventes empregados acabam encarecendo o processo, por possuir alto valor agregado, inviabilizando-o economicamente. Buscam-se então materiais alternativos, como a argila bentonita (AB), uma mistura de argilas geralmente impuras e finas. Esse material vem sendo utilizado devido à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo valor, diminuindo o custo do procedimento, tornando-o acessível (MIYASHIRO *et al.*, 2015).

Neste sentido, o presente trabalho objetivou avaliar a capacidade adsorptiva de argila bentonita natural quanto à remoção do corante violeta cristal, avaliando-se os perfis cinéticos obtidos para uma concentração de corante em solução de 50 mg.L⁻¹, empregando uma dosagem adsorvente de 0,01 g.

2 METODOLOGIA

2.1 PREPARO DO ADSORVENTE E DO ADSORBATO

Utilizou-se como adsorvente AB natural proveniente do estado de Alagoas.

A solução utilizada nos ensaios de adsorção foi preparada a partir da dissolução do corante VC em água destilada na concentração inicial de 50 mg.L⁻¹. O pH da solução foi ajustado para 3 utilizando-se HCl 0,1 M. Realizou-se a quantificação das concentrações em um espectrofotômetro, modelo Shimadzu UV-2600, no comprimento de onda de 492 nm.

2.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios foram realizados na concentração de 50 mg.L⁻¹, com pH da solução ajustado para 3, empregando-se 0,01 g de adsorvente em 40 mL de solução do corante, sob agitação constante (160 rpm). Antes das amostras serem inseridas no sistema UV-2600, foram coletadas alíquotas da fase líquida utilizando-se uma seringa e um filtro de seringa apropriado contendo papel filtro, a fim de promover a retenção das partículas sólidas do adsorvente. As absorbâncias foram medidas em intervalos de tempo regulares (de 1 min, até 5 min e, após, a

cada 5 min até 30 min, em seguida a cada 15 min até o equilíbrio). A capacidade de adsorção da AB (q_t) foi determinada pela Equação 1.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (1)$$

sendo C_0 a concentração inicial de VC (mg.L^{-1}); C_t a concentração medida no intervalo de tempo (mg.L^{-1}); m a massa de adsorvente utilizada (g); e V o volume de solução que contém o corante (L).

Para a determinação de condições favoráveis que pudessem ser aplicadas na análise da cinética de adsorção do VC pelas partículas de AB, foi analisada a resposta eficiência de remoção (η) de corante, calculada pela Equação 2.

$$n = \frac{(C_0 - C_{t,f})}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

sendo $C_{t,f}$ a concentração de VC no tempo final do processo (mg.L^{-1}).

2.3 MODELAGEM DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

O pacote computacional MatLab[®] foi utilizado para a construção dos perfis cinéticos de adsorção e para a estimação dos parâmetros de diferentes modelos, pelos métodos Levenberg-Marquardt e Trust Region. Os modelos testados foram pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), apresentados nas Equações 3 e 4, respectivamente.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (4)$$

sendo k_1 a constante adimensional da taxa de adsorção de PPO; k_2 a constante adimensional da taxa de adsorção de PSO; t o tempo de adsorção (min); e q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (máxima capacidade adsortiva) (mg.g^{-1}).

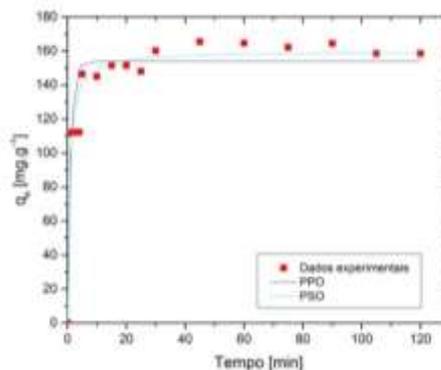
O coeficiente de correlação linear (R^2) e o erro relativo médio (ERM) foram os parâmetros analisados conjuntamente para verificação do melhor ajuste do modelo, considerando-se os melhores ajustes aqueles que apresentaram os maiores valores de R^2 e menores valores de ERM.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 constam os perfis cinéticos de adsorção com os dados experimentais ajustados aos modelos de PPO e PSO para os ensaios de adsorção de VC na concentração de 50 mg.L^{-1} empregando $0,01 \text{ g}$ de AB.

Os resultados apresentados na Figura 1 mostram que, nas condições estudadas, o equilíbrio do processo foi atingido aos 60 min de contato entre o adsorvente e o adsorbato, alcançando-se uma eficiência de remoção de 86,24% para uma capacidade adsortiva de $164,65 \text{ mg.g}^{-1}$.

Figura 1 - Perfis cinéticos com modelos ajustados ao processo de adsorção de VC usando AB.

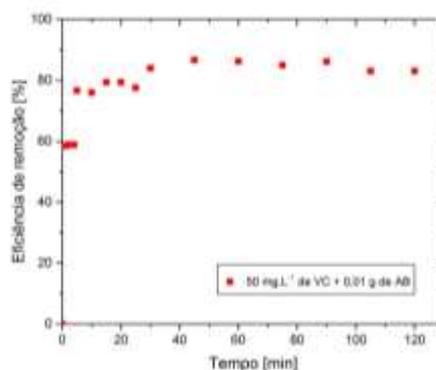


Fonte: autores.

Estudando a adsorção do mesmo corante na concentração inicial de 50 mg.L^{-1} , Maurer *et al.* (2018) obtiveram uma capacidade adsortiva de $6,07 \text{ mg.g}^{-1}$ e uma remoção de $64,7\%$ de VC empregando $0,3 \text{ g}$ de resíduo de sabugo de milho, após 30 min de contato. Enquanto Diel *et al.* (2018), para a mesma concentração de corante em solução, utilizando $0,3 \text{ g}$ da biomassa casca de bergamota *in natura*, em 90 min de contato apresentaram uma capacidade adsortiva de $14,19 \text{ mg.g}^{-1}$ para uma eficiência de remoção de $73,5\%$. Comparando-se estes dados aos obtidos no presente trabalho, pode ser observado que, ao utilizar AB como adsorvente, atingiu-se uma eficiência de remoção de VC aproximadamente $21,6\%$ maior em relação ao sabugo de milho, e cerca de $12,8\%$ maior quanto a casca de bergamota, para um tempo de contato intermediário entre ambos os adsorventes. Já para a capacidade adsortiva, verifica-se um aumento em torno de 27 vezes maior à obtida com sabugo de milho e quase 12 vezes maior que a usando casca de bergamota. Tais dados apontam a potencialidade do emprego de AB como adsorvente na remoção de VC, utilizando-se uma massa bastante inferior aos demais trabalhos e obtendo capacidade adsortiva e remoção mais favoráveis.

A Figura 2 ilustra a eficiência de remoção do processo adsortivo nas condições do ensaio em função do tempo de contato, permitindo realizar uma análise comparativa da evolução da remoção do corante em solução.

Figura 2 – Cinética de eficiência de remoção do corante VC em função do tempo.



Fonte: autores.

Em conformidade com a Figura 2, verifica-se que aos 4 primeiros minutos de contato adsorbato/adsorvente, houve uma redução no percentual de cor da solução de 58% , variando

de 70 a 80% dos 5 aos 25 min, e alcançando valores entre 80 e 90% de remoção dos 30 aos 120 min. Por meio desses dados, pode-se apontar que nos primeiros minutos de contato o processo de adsorção é mais rápido, atingindo-se ligeiramente valores favoráveis de remoção de VC. A partir dos 30 min, observa-se certa estabilidade na eficiência de remoção, o que indica que o processo se encaminha para o equilíbrio. Segundo Dotto, Lima e Pinto (2012), isto se deve a maior disponibilidade de sítios ativos no adsorvente na etapa inicial do processo, uma vez que, à medida que a adsorção vai acontecendo, ocorre um decréscimo no número de sítios ativos na superfície do adsorvente, saturando-a, e assim, a quantidade adsorvida torna-se constante devido à formação de uma camada monomolecular do corante sobre a superfície.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros dos modelos cinéticos utilizados para ajustar os dados experimentais obtidos na adsorção de VC utilizando AB.

Tabela 1 - Dados cinéticos obtidos a partir dos modelos testados para adsorção de VC na concentração de 50 mg.L⁻¹ usando 0,01 g de AB.

Modelos	Massa adsorvente [g]
	0,01
<i>Pseudo-Primeira Ordem (PPO)</i>	
q_1	153,9
k_1	0,8487
SQE	2739
R ²	0,8859
ERM [%]	13,99
<i>Pseudo-Segunda Ordem (PSO)</i>	
q_2	159,8
k_2	0,00919
SQE	1212
R ²	0,9495
ERM [%]	9,305

Fonte: autores.

Considerando-se a condição de maiores valores obtidos para R² e menores valores para ERM, com base nos dados apresentados na Tabela 1, verificou-se que o ajuste ao modelo de PSO foi o mais favorável. Na literatura, diversos estudos cinéticos de adsorção comprovam que o modelo PSO se adequa a adsorção de soluções catiônicas como o corante VC. Maurer *et al.* (2018) e Diel *et al.* (2018) que estudaram a adsorção de VC na concentração de 50 mg.L⁻¹ com 0,3 g de resíduo de sabugo de milho e casca de bergamota *in natura*, respectivamente, também tiveram seus dados cinéticos com melhor ajuste ao modelo de PSO.

De acordo com Massocatto *et al.* (2013), o modelo PSO admite que a adsorção sofre influência da quantidade de corante na superfície do adsorvente e da quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio, o que indica que a taxa de reação é diretamente proporcional ao número de sítios de ligação da superfície do adsorvente. Awad *et al.* (2019) apontam que o modelo cinético de PSO é altamente testado nos casos de adsorção, sendo predominantemente favorável para os casos de utilização de AB como adsorvente.

4 CONCLUSÃO

A análise conjunta dos resultados expostos permite inferir que a AB apresenta potencial para atuar na remoção do corante VC em solução aquosa, demonstrando ser uma alternativa promissora no tratamento de efluentes. Com base nos ensaios realizados, constatou-se que em apenas 60 min de contato, atingiu-se uma eficiência de 86,24% para uma capacidade adsorviva de 164,65 mg.g⁻¹. Por meio dos parâmetros de ajuste aos modelos cinéticos, verificou-se que o modelo de PSO apresentou predominância para esse processo adsorvivo. Neste sentido, aponta-se a AB como uma possibilidade de adsorvente em relação ao tratamento dos demais corantes têxteis e de contaminantes emergentes.

REFERÊNCIAS

ALVES, F.C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

AWAD, A. M.; SHAIKH, S. M. R.; JALAB, R.; GULIED, M. H.; NASSER, M. S.; BENAMOR, A.; ADHAM, S.. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 228, 2019.

BERTOLINI, T.C.R.; FUNGARO, D.A. **Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão**, 3^a rd International Workshop | Advances in Cleaner Production, 2011.

DIEL, J. C.; SALLET, K. T.; CHIQUIM, M. S.; MAURER E.; COLOVINI, B. G.; NUNES, I. dos S.. **Avaliação da capacidade de adsorção de violeta cristal empregando casca de bergamota *in natura***. In: 12^o EBA, Gramado, 2018.

DOTTO, G. L.; LIMA, E. C.; PINTO, L. A. A.. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresour. Technol**, p. 103-123, 2012.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das operações unitárias**. 2^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois/LTC, 1982.

MASSOCATTO, C. L.; ANDRADE, M. D.; HONORATO, A. C.; CAETANO, J.; TARLEY, C. R. T.; GONÇALVES JÚNIOR, A.; COLAUTO, N. B.; LINDE COLAUTO, G. A.. Biosorption of Pb²⁺, Cr³⁺, and Cu²⁺ by peach palm sheath modified colonized by *Agaricus Blazei*. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, p. 1-12, 2013.

MAURER, E.; SALLET, K. T.; DIEL, J. C.; CHIQUIM, M. S.; COLOVINI, B. G.; NUNES, I. dos S.. **Estudo da capacidade de adsorção utilizando resíduo de sabugo de milho para o corante violeta cristal**. In: 12^o EBA, Gramado, 2018.

MIYASHIRO, C.S.; PARISOTTO, E.I.B.; TELEKEN, J.G. Utilização da argila bentonita como material adsorvente para diminuição do índice de acidez dos óleos residuais. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, 2015.

QUADROS, S. S. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão**. 110 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.