

Avaliação da Argila Chocolate B (natural e modificada ácida e termicamente) na descontaminação de efluentes têxteis.

A. S. Barbosa; A. C. Alves; M. G. F. Rodrigues

1-Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58.429-000 – Campina Grande - PB – Brasil. Telefone: (83) 2101-1488 – E-mail: antoniellybarbosa@yahoo.com.br

Resumo: A utilização de argilas esmectitas como adsorventes para remoção de corantes em efluentes sintéticos vem sendo estudada e representa uma alternativa de baixo custo e grande efetividade para resolução de problemas ambientais causados por despejos de corantes. Em alguns casos faz-se necessário submetê-las a tratamentos químicos para aumentar sua eficiência na remoção desses efluentes. Este trabalho tem como objetivo utilizar argila Chocolate B natural e modificada e avaliar suas potencialidades na remoção do corante reativo vermelho de efluentes sintéticos. A argila foi caracterizada por Capacidade de troca de cátions, Adsorção Física de Nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrofotometria de raios x por energia dispersiva. Foram avaliados dois parâmetros massa e tempo através de ensaios de banho finito a fim de avaliar as melhores condições para remoção. Os resultados mostraram que a argila em estudo apresenta um grande potencial para a remoção de efluentes.

Palavras-chave: Argila, adsorção, ativação térmica, ativação química.

INTRODUÇÃO

Grande parte dos efluentes gerados pela atividade industrial contém compostos tóxicos e muitas vezes, em altas concentrações. Os principais problemas destes resíduos são suas características de impacto e a incapacidade do meio ambiente para assimilá-los. Muitos processos industriais, em especial a indústria têxtil, geram efluentes com elevados níveis de agentes contaminantes, sendo a maioria de compostos orgânicos da classe de corantes (Ali, 2009). A resistência de corantes para degradação torna a sua remoção dos efluentes têxteis complicada, porque é difícil de degradar as misturas (corantes e químicos adicionais) por processos convencionais de tratamento biológico (Rajamohan E Rajasimman, 2013).

Adsorção demonstra ser superior a outras técnicas de tratamento de água em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade de *design*, facilidade de operação, insensibilidade aos poluentes tóxicos e também não resulta na formação de substâncias nocivas. Esse sistema de adsorção, se projetado corretamente, é capaz de produzir um efluente tratado de alta qualidade (Crini, 2006). 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, com baixo custo e

alta capacidade de remoção, características estas pertencentes às argilas (Barbosa et al., 2015).

As argilas naturais e modificadas química e termicamente vêm sendo usado para verificar a influência deste no processo de adsorção (Sousa et al., 2016). Uma vez que a argila tratada tem sua estrutura parcialmente modificada e toda a matéria orgânica presente na argila é eliminada durante o processo de ativação, bem como a lixiviação de cátions presentes nas inter-camadas das argilas (Coelho, 2007).

Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil) tem publicado uma série de trabalhos sobre tratamento de efluentes utilizando diversas argilas brasileiras (Sousa et al., 2018; Rocha et al., 2017). Diante disso, ressaltamos a importância em se estudar argilas brasileiras como adsorventes na remoção de corantes reativos. Este trabalho tem como objetivo modificar argila chocolate B através de tratamento térmico e químico e avaliar suas potencialidades na remoção de corantes reativos de efluentes sintéticos.

METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG). O adsorvente utilizado foi a argila Chocolate B natural fornecida pela BENTONISA - Bentonite Nordeste A.S. O corante utilizado foi o corante vermelho reativo BF-4B fornecido pela Texpal, da linha de corantes reativos bifuncionais que é composta com um sistema de cromóforos, ligados a dois sistemas reativos: um grupamento vinilsulfona e outro grupamento clorotriazina.

Tratamentos ácido e térmico da argila

A argila chocolate B natural foi submetida a tratamentos térmico e ácido. Para efetuar o tratamento ácido preparou-se uma solução aquosa de 3M com ácido clorídrico, no qual foi adicionada a argila Chocolate B seca e moída numa razão de 10mL para cada grama de argila, em um bécker. Em seguida, a mistura foi agitada por 5 minutos utilizando um agitador magnético. Após esse tempo, foi levada a estufa durante 3 horas a uma temperatura de 80°C. Após a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado ficasse em torno de 7. O material foi seco em estufa a 60°C por

24h, posteriormente efetuou-se a desagregação e o peneiramento do mesmo (Lima et al., 2015).

CARACTERIZAÇÃO

Capacidade de Troca de cátions (CTC)

Na determinação da CTC, primeiramente foram pesadas 5,0 g da amostra da argila Chocolate B onde foram colocadas em um frasco erlenmeyer com 200 mL de acetato de amônio 3 M, sendo a dispersão mantida sob agitação por 12 horas. Em seguida, foi feita a separação das fases por centrifugação para a obtenção da amostra, sendo centrifugado lavado com álcool etílico com o intuito de retirar o excesso de acetato de amônio, sendo então, centrifugado novamente. Feito isso, o material foi transferido para um vidro de relógio e levado para estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por 24 horas. Retirado da estufa, foi feita a desagregação do material e pesados 1,5 g deste, transferidos para um frasco de kjeldahl, sendo adicionados 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e feita a acoplagem do frasco no destilador kjeldahl. Depois, foi adicionado hidróxido de sódio a 50% até que a solução contida no frasco de kjeldahl ficasse com coloração rosa. Logo em seguida, foi feita injeção de vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. A amônia desprendida foi passada por um destilador e recebida em um erlenmeyer contendo 50mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber $\frac{3}{4}$ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquiriu cor verde à medida que foi recebendo a amônia. Encerrada a destilação, o frasco erlenmeyer foi retirado do sistema e procedida a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1 N até viragem da coloração para vermelho. O volume (mL), gasto na titulação, foi então anotado. Para determinar o valor da CTC foi utilizada a Equação 1

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{M} \quad (\text{Eq. 1})$$

em que: CTC: Capacidade de troca catiônica (meq/g); N: Normalidade do HCl (0,1 N); f: Fator de correção do ácido ($f = 1$); V_{HCl} : Volume de HCl gasto na titulação (mL); M: Massa da amostra (g).

Na determinação da capacidade de troca catiônica da argila Chocolate B foi utilizado um

equipamento destilador Kjeldahl modelo MA – 036 PLUS.

Adsorção Física de Nitrogênio

As características texturais da argila foi investigada mediante isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196°C , utilizando equipamento Micromeritics ASAP 2020. As isotermas adsorção-dessorção foram obtidas na faixa de pressão relativa (P/P_0) entre 0,006 e 0,977.

Ensaio de remoção de corante (banho finito)

Para realizar os ensaios de remoção ajustou-se o pH dos efluentes a 1, estudos anteriores relatam que este seja o melhor pH para a remoção (ARAÚJO et al., 2017). Após ajuste de pH, foram feitos ensaios para avaliar o efeito da massa e tempo na remoção. Para isto foi realizado um planejamento experimental fatorial de dois níveis com três repetições no ponto central. O objetivo deste estudo foi avaliar a tendência para maximizar a eficiência do processo, isto é, para realizar uma estimativa conjunta dos melhores valores para cada variável (Montgomery & Runger, 2009). Duas variáveis independentes foram selecionadas: a massa de argila (Massa), avaliada em 0,5; 1,25 e 2 g e o tempo de contato entre o corante e a argila (Tempo) avaliado num intervalo entre 1 e 3 horas, cuja os valores são codificados como os níveis de (+) e (-), como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Matriz do Planejamento Fatorial.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7
massa (g)	0,5	0,5	2,0	2,0	1,25	1,25	1,25
tempo (h)	1	3	1	3	2	2	2

A Figura 1 mostra o esquema que foi seguido para realização dos testes.

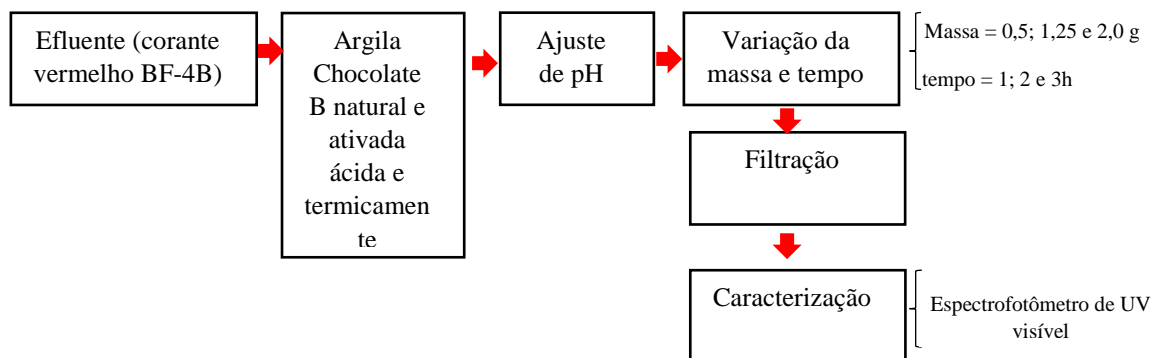


Figura 1 - Metodologia para remoção do corante vermelho utilizando argila Chocolate B.

Testes de determinação do teor de corante vermelho

A concentração de corante reativo vermelho presente na fase aquosa foi determinada pela análise da absorbância usando um espectrofotômetro de UV-visível. A Equação 2 representa a percentagem total de corante reativo vermelho removido (%Rem):

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) * 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: C_0 é a concentração inicial de corante reativo vermelho na solução (solução corante/água), em mg/L; C_{eq} é a concentração final de corante reativo vermelho na solução (solução corante/água), em mg/L.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 2 está ilustrado o resultado referente à capacidade de troca catiônica (CTC) para a argila Chocolate B natural.

Tabela 2. Capacidade de Troca Catiônica da argila Chocolate B natural e outras esmectitas encontradas na literatura.

Capacidade de Troca Catiônica	(meq/100g de argila)
Esmectita (Grim,1968)	70 – 120
Argila verde dura natural (Oliveira, 2016)	72
Argila Chocolate B natural	76

Por meio dos valores de capacidade de troca catiônica apresentados na Tabela 2, foi possível verificar que a argila chocolate B natural apresenta CTC (76 meq/100g de argila) dentro dos limites referentes ao grupo das esmectitas, de acordo com a literatura (Grim, 1968; Oliveira, 2016).

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentados os difratogramas de Raios X das argilas chocolate B natural e modificada.

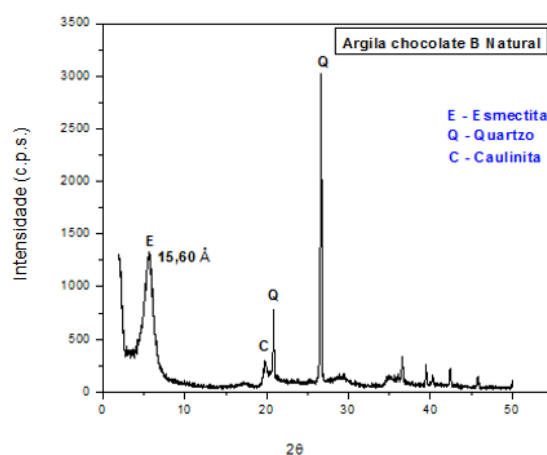


Figura 2 – Difratograma de Raios X da argila chocolate B natural.

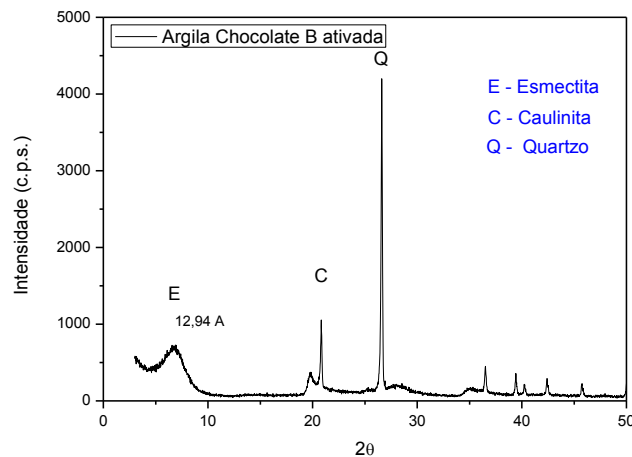


Figura 3 - Difratoograma de Raios X da argila Chocolate B modificada.

O difratograma de raios X (Figura 2), apresenta a composição mineralógica da argila chocolate B natural. É possível observar picos característicos do grupo das esmectitas, onde a mesma apresenta uma distância interplanar (d_{001}) de 15,60 Å correspondente ao argilomineral da esmectita. Além desta, é possível observar como impurezas a presença dos argilominerais caulinita e quartzo (SOUZA SANTOS, 1992; GOMES, 1988). A partir do difratograma de raio X da argila chocolate B ativada (Figura 3), é possível verificar a presença da reflexão do grupo da esmectita com distância interplanar (d_{001}) de 12,94 Å, característica de uma montmorilonita. (SOUZA SANTOS, 1992), comprovando dessa forma que a argila não sofreu modificações em sua estrutura.

Na Tabela 3 estão ilustrados os resultados para a argila chocolate B natural e modificada. Esta análise visa à identificação dos componentes químicos presentes na amostra em forma de óxidos.

De acordo com os valores expostos na Tabela 3, percebe-se que a argila chocolate B natural é composta basicamente por óxidos de silício, alumínio e ferro, provenientes da presença dos argilominerais quartzo, caulinita e esmectita, respectivamente. A presença do Al_2O_3 em quantidade significativa na amostra (14,91%) vem na sua maior parte do Al que está combinado na estrutura como cátion trocável, derivado dos minerais argilosos presentes nas amostras (Souza Santos, 1992). Através do FRX-ED, percebe-se ainda que a argila chocolate B modificada é composta basicamente por óxidos de silício (75,27%), alumínio (15,59%) e ferro (5,94%), provenientes da presença

dos argilominerais quartzo, caulinita e esmectita, respectivamente. A presença do Al_2O_3 em quantidade significativa na amostra vem na sua maior parte do Al^{+3} que está combinado na estrutura como cátion trocável, derivado dos minerais argilosos presentes nas amostras (Souza Santos, 1992).

Tabela 3. Composição química com os principais óxidos da argila Chocolate B natural e modificada.

Composição química (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	OUTROS
Argila Chocolate B natural	69,39	14,91	9,06	2,16	1,99	1,69	2,96
Argila Chocolate B modificada	75,27	15,59	5,94	2,13	0,08	1,86	1,26

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados das propriedades texturais da argila Chocolate B natural.

Tabela 4. Propriedades texturais da argila chocolate B natural.

Argila Chocolate B	Área BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume microporos ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume mesoporos ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
Natural	82	0,01236	0,05589

A argila chocolate B natural apresentou uma área superficial específica de $82 \text{ m}^2/\text{g}$ valor típico de argilas esmectíticas brasileiras (Lima, Brito e Rodrigues, 2012). Esse valor assemelha-se ao valor obtido por Silva et al. (2009) para a Argila Primavera, que foi de $81 \text{ m}^2/\text{g}$.

Na Tabela 5, encontram-se os resultados obtidos para a remoção do corante vermelho reativo.

Tabela 5. Resultados de remoção do corante vermelho reativo.

Ensaio	Varáveis		Rem (%) Argila Chocolate B	
	tempo (h)	massa (g)	Natural	Modificada
1	1	0,5	55,77	59,96
2	3	0,5	64,80	73,57
3	1	2,0	76,43	82,08
4	3	2,0	80,48	87,15
5	2	1,25	65,13	80,48
6	2	1,25	65,25	78,26
7	2	1,25	67,43	76,48

Para a argila chocolate B natural os resultados de remoção do corante foram superiores a 55% enquanto para a argila Chocolate B modificada foram superiores a 59%. A partir da análise dos dados apresentados na Tabela 5, constata-se que os valores das remoções utilizando a argila chocolate B modificada foram superiores aos valores das remoções para a argila chocolate B natural, evidenciando que os tratamentos ácido e térmico favoreceram ao processo de remoção (Sousa et al., 2016) O tratamento químico e térmico na argila influencia no processo de adsorção, uma vez que a argila tratada tem sua estrutura parcialmente modificada, aumentando a área específica do material e toda a matéria orgânica presente na argila é eliminada durante o processo de ativação (Silva et al., 2010; Costa, 2013).

Fica evidenciado que a massa influencia no processo de remoção, pois os maiores valores de remoção encontrados foram para tempos de 1 e 3 horas com massa de 2,0 g.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados de CTC, FRX-ED e Adsorção física de N₂ conclui-se que a argila Chocolate B natural foi caracterizada como argila esmectítica.

A partir dos resultados do FRX-ED, foi possível concluir que a argila Chocolate B modificada não perdeu as composições de Silício e

alumínio, características de uma argila pertencente ao grupo das esmectíticas.

Com os resultados obtidos da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível verificar que as partículas lamelares se encontram empilhadas e aglomeradas, formando aglomerados de morfologia irregular, com contornos bem definidos, concordando com o comportamento apresentado para argilas deste grupo.

A metodologia utilizada para realizar a ativação ácida e térmica se mostrou eficiente e nos mostra que a argila aumenta seu poder de remoção.

AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/CNPq-UFCG e a CAPES pelas bolsas concebidas.

REFERÊNCIAS

ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S., Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 1, p. 322–328, 2009.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S., SANTOS, H. S. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas: uma Revisão. *Química Nova*, 30, 1282-1294, 2007.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, v.97, p.1061-1085, 2006.

LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M. Characterization of National Clays After Acid Treatment and Thermal. *Materials Science Forum*. 805, 662-666. 2015.

OLIVEIRA, L. A. Desenvolvimento de membranas compósitas (PEUAPM/Argila verde dura organofílica) para remoção de emulsão óleo/água. Dissertação de mestrado. Campina Grande - PB, 84p., 2016.

RAJAMOHAN, N., RAJASIMMAN, M. Kinetic modeling of dye effluent biodegradation by *Pseudomonas stutzeri*. *Eng. Technol. Appl. Sci. Res.* 3, 387-390, 2013.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457p., 1988.

GRIM, R. E.; Clay Mineralogy, 2nd Ed, McGraw-Hill Book, New York, EUA, 1968.

LIMA, W. S.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção de zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel. Sci. Plena., 8, 1 – 13, 2012.

SOUSA, A. K. F; BARBOSA, A. S; RODRIGUES, M. G. F. Avaliação da remoção do corante azul BF-5G utilizando argila chocobofe natural. 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2018.

ROCHA, L. N; BARBOSA, A. S; MONTEIRO, G; RODRIGUES, M. G. F. Cinética de adsorção de corantes reativos azul, vermelho e amarelo utilizando a argila Branca como adsorvente. 19º Congresso Brasileiro de Catálise, 2017.

ARAÚJO, M. E. B; BARBOSA, A. S; RODRIGUES, M. G. F. Estudo experimental sobre o comportamento adsorptivo dos corantes reativos vermelho BF-4B, amarelo BF-35 e azul BF-5G na argila chocobofe. II Workshop Internacional sobre água no semiárido brasileiro, 2017.

A.K. F. SOUSA; G. E. L. JUNIOR; W. K. G. SEVERO; J. V. N. SILVA; A. S. BARBOSA; M. G. F. RODRIGUES. Avaliação do pH na remoção do corante azul 5G utilizando a argila chocobofe ativada acidamente. 11º Encontro brasileiro sobre adsorção, 2016.

SILVA, A. A.; BANDEIRA, R. L. C.; FREITAS, M. A. G.; SILVA, M. L. P.; GOMES, K. K. P. Estudo da remoção do corante bi-funcional azul 5G por argila ativada térmica e quimicamente. In: X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá-SP, 2010.

COSTA, T.C.C.; MELO, J. D. D.; PASKOCIMAS, C. A.; Ceramics International, 39, 5063–5067, 2013.