

## **TRATAMENTO DE EFLUENTES TEXTÉIS UTILIZANDO O PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA CERÂMICA DE BAIXO CUSTO**

Maria Eduarda Barbosa <sup>(1)</sup>; Antonielly dos Santos Barbosa <sup>(1)</sup>; Meiry Glauca Freire Rodrigues <sup>(1)</sup>

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 – Email: mariaeduardaba@hotmail.com

**Resumo:** Este trabalho teve por objetivo, avaliar a eficiência da membrana de baixo custo no tratamento de efluentes têxteis. A produção da membrana foi realizada a partir da argila bofe policatiônica oriunda de Boa-Vista, Paraíba. A argila bofe foi caracterizada por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X por Energia Dispersa (FRX – ED), Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Adsorção Física de Nitrogênio. Foi utilizada um molde de aço inoxidável onde foi prensada com 4 toneladas, dando origem a membrana inorgânica plana em forma de disco. Nesta etapa do processamento se efetua simultaneamente, a conformação e a compactação do pó da argila. Após a membrana prensada, esta foi conduzida a sinterização em forno mufla a 400°C sob uma taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup> durante 2 horas. Conclui-se que a membrana de baixo custo apresenta a capacidade de remover o corante reativo vermelho. Constata-se que a membrana de baixo custo exibiu percentagem de remoção superior a 90,00%.

**Palavras-chave:** Argila Bofe; corante reativo vermelho; membrana de baixo custo; separação por membrana; tratamento de efluentes têxteis.

### **Introdução**

Um dos problemas mais complexos existentes no mundo é o acesso inadequado a água limpa. Nas próximas décadas, os problemas tendem a piorar com a escassez de água, mesmo em regiões consideradas ricas em água. Enfrentar esses problemas exige uma quantidade enorme de pesquisa a ser realizada para identificar novos métodos robustos de purificação da água a um custo menor e com menos energia, mesmo tempo minimizando o impacto no meio ambiente. Muitos esforços estão sendo realizados a reutilização segura de águas residuais (SHANNON et al., 2008).

O despejo de efluentes industriais representa uma das grandes preocupações para a preservação do meio ambiente e da vida humana (CHAVES, 2011). Um dos setores

industriais que liberam grandes quantidades desses efluentes é o da indústria têxtil.

No estado da Paraíba o uso mais ocorrente dos corantes é na coloração de tecidos em fabricas têxteis. Os efluentes são descartados de forma inadequada, contaminando os corpos d'água, o que interfere nos ecossistemas aquáticos, e prejudica a biosfera marinha (KAUSAR, 2018).

Corantes são substâncias químicas orgânicas que podem proporcionar cor a inúmeros substratos têxteis ou não têxteis, são solúveis em água e se difundem para o interior da fibra produzindo uma interação físico-química entre a fibra e o corante. Existem diferentes aspectos na constituição química dos corantes, como o tamanho da molécula difusão/solidez, grupos funcionais, planariedade e número de grupos iônicos que são importantes para a utilização nos processos industriais (SALEM, 2010).

Uma das formas de tratamento desses efluentes é a utilização de membranas inorgânicas que possuem vantagens significativas, tais como excelentes resistências térmicas, químicas e mecânicas (BURGGRAAF, 1991). Geralmente, a maioria das membranas cerâmicas porosas tem sido preparadas a partir de alumina, zircônia, titânia e sílica (TSURU, 2001). No entanto, a aplicação de membranas inorgânicas é muito restrita pelo alto custo dos materiais de partida e o processo de sinterização. Nos últimos anos, muitos pesquisadores concentraram-se no desenvolvimento de novos tipos de membranas inorgânicas, membrana zeolítica (BARBOSA et al., 2018) e membranas cerâmicas a base mineral natural (DILAVER et al., 2018).

Dentro deste contexto, uma possível fonte de materiais de baixo custo e com excelentes características adsorventes, que pode conduzir a uma solução bem sucedida, são as argilas.

Argila é uma rocha finamente dividida, podendo conter minerais que são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gibisita, alumina, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas (SOUSA SANTOS, 1989). Segundo as definições, as argilas possuem grande afinidade reacional, por ser um material poroso e de fácil aderência com os elementos químicos em geral (SOUZA SANTOS, 1992).

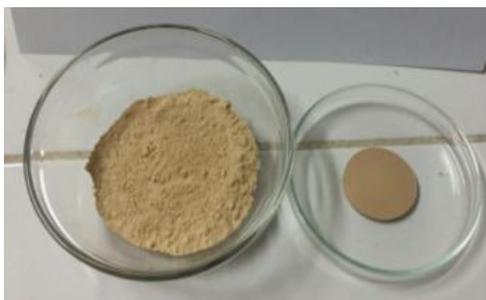
Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da membrana de baixo custo produzida a partir da argila bofe na remoção do corante reativo vermelho.

## Metodologia

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG). Afim da realização dos experimentos foi utilizada a argila bofe (proveniente da cidade de Boa Vista, no Estado da Paraíba, cedida pela empresa BENTONISA) e o corante vermelho reativo BF-4B fornecido pela Texpal.

- **Preparação da membrana de baixo custo produzida a partir da argila bofe**

A argila bofe policatiônica, foi peneirada em peneira ABNT#200. Foram pesadas 3 gramas desta argila e colocada em um molde de aço inoxidável onde foi prensada em uma prensa mecânica com 4 toneladas/2 min, dando origem a membrana inorgânica plana em forma de disco, com as seguintes dimensões: 26 mm de diâmetro e 4 mm de espessura, apresentada na Figura 1. Nesta etapa do processamento se efetua simultaneamente, a conformação e a compactação do pó da argila. Após as membranas prensadas, estas foram levadas a sinterização em forno mufla a 400°C sob uma taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup> durante 2 horas. O processo de preparação da membrana de baixo custo produzida a partir da argila bofe é apresentado na Figura 2.

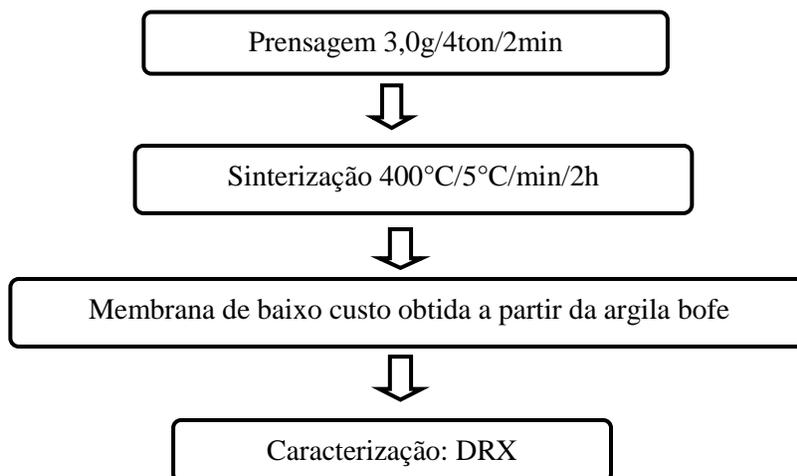


(a)



(b)

**Figura 1.** (a) Argila bofe peneirada e membrana de baixo custo produzida a partir da argila bofe; (b) Foto da prensa mecânica.



**Figura 2.** Diagrama representativo da preparação da membrana de baixo custo produzida a partir da argila bofe.

- **Caracterização**

Difração de raios-X (DRX) - As análises foram realizadas utilizando o método de pó, empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$  tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, passo de  $0,02^\circ$ , tempo por passo de 1,0s e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ , nos intervalos de  $2\theta$  entre  $3^\circ$  e  $50^\circ$ .

Capacidade de Troca de Cátions (CTC) - Para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) foi utilizado um destilador de Kjeldahl modelo MA-036Plus. A metodologia seguida foi relatada por (MONTEIRO, 2015).

Fluorescência de raio-X por energia dispersa (FRX-ED) - As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada em peneira 200 mesh com abertura 0,075mm.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - As micrografias das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSx 550.

Adsorção Física de Nitrogênio - Para realização da análise de Adsorção Física de Nitrogênio, utilizou-se um aparelho ASAP-2020 da Micromeritics.

- **Preparação da solução de corante reativo vermelho BF-4B**

Foi preparada uma solução a  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  do corante reativo vermelho BF-4B e denominou-se de solução mãe. Posteriormente a absorvância foi analisada em um aparelho espectrofotométrico para obtenção da curva de calibração. Em seguida, diluiu-se a solução-mãe ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) para uma concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ .

- **Remoção do corante reativo vermelho utilizando o sistema de separação por membrana de baixo custo**

A concentração na alimentação foi de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  (50 ppm) e corrigida até pH 1. Este valor de pH está baseado na literatura (ARAÚJO et al., 2017). Para obter a correção do pH da solução do corante fixado em 1, foi utilizada solução de ácido clorídrico 3 M.

O sistema de separação por membrana de baixo custo é constituído de um módulo de aço inoxidável, uma bomba peristáltica - Cole Parmer (bomba de alimentação), dois manômetros e tanque de alimentação (Becker de 500mL), reservatório para o permeado (Erlenmeyer 125mL), reservatório para o rejeito (Erlenmeyer 125mL). As condições utilizadas foram temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  e pressão de 4 bar (Figura 3).



(a)



(b)

**Figura 3.** (a) Sistema de separação por membrana de baixo custo; (b) módulo de aço inoxidável.

O volume do permeado produzido após a passagem da alimentação no módulo de separação (em regime tangencial), a cada 30 min, durante 120 min, foi recolhido em um becker e separado para avaliar a concentração posterior ao procedimento em equipamento de espectrofotômetro visível, apresentado na Figura 4, para avaliar a quantidade de corante removido.



**Figura 4.** Espectrofotômetro UV – 1600 da Pró-Análise.

- **Avaliação de remoção do corante reativo vermelho**

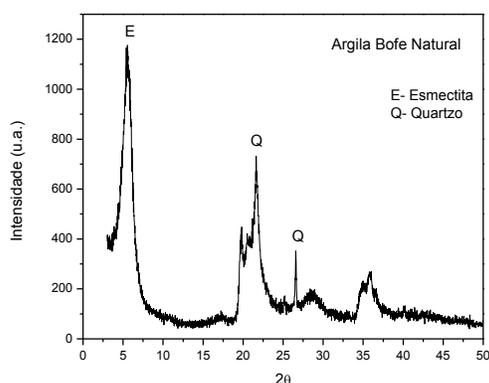
A concentração final de corante reativo vermelho no permeado foi medida em um espectrofotômetro de UV – Visível, a fim de avaliar a concentração remanescente do corante após o processo de separação. A porcentagem de remoção (R%), é calculada a partir da equação 1:

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

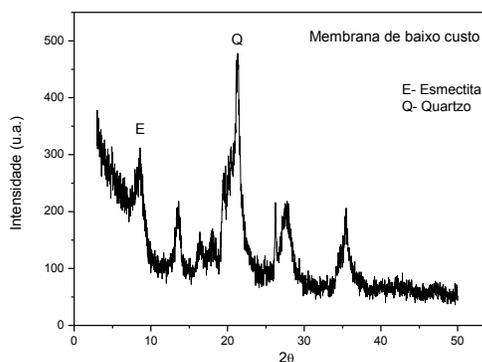
Em que: R%: Porcentagem de remoção;  $C_0$  é a Concentração da solução inicial, em  $\text{mg.L}^{-1}$ ; C é a Concentração da solução final, em  $\text{mg.L}^{-1}$ .

## **Resultados e Discussão**

Nas Figuras 5 e 6 estão apresentados os difratogramas de raios x para a argila bofe e membrana de baixo custo, produzida a partir da argila bofe.



**Figura 5.** DRX da argila bofe.



**Figura 6.** DRX da membrana de baixo custo, produzida a partir da argila bofe.

Por meio do difratograma, apresentado na Figura 5, é possível verificar que a argila bofe apresenta reflexão em aproximadamente  $\theta=5,55^\circ$  o que caracteriza pela ficha catalográfica JCPDS 29-1497 o pico da esmectita; com distância interatômica ( $d_{001}$ ) de 1,59 nm que é característico de seu grupo classificatório na literatura. Outros picos também são observados, caracterizados pela ficha JCPDS 46-1045 referente ao quartzo, considerado mineral acessório (impureza) encontrado na amostra.

No difratograma apresentado na Figura 6, verifica-se que para a membrana de baixo custo, produzida a partir da argila bofe, apresentou uma redução na intensidade do pico esmectítico, encontrado no espaçamento interatômico ( $d_{001}$ ) de 10,32 Å equivalente a 1,032 nm. Este fato pode ser justificado pela temperatura de sinterização da membrana (400°C). Notam-se também resíduos de quartzo, em uma reflexão de ( $\approx 21,20^\circ$ , obedecendo à carta cristalográfica do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1992)). Pode-se evidenciar que a estrutura cristalina da argila depois de compactada, conformada e sinterizada a 400°C foi preservada.

Os resultados obtidos por FRX-ED da análise química da argila bofe estão apresentados na Tabela 1.

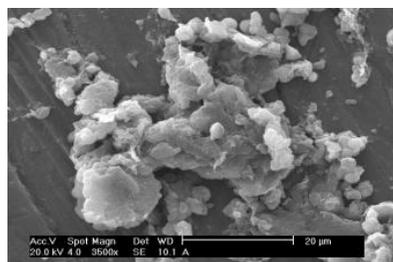
**Tabela 1** - Composição química da argila bofe.

Compostos (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Outros	Total
<b>Argila Bofe</b>	72,82	14,77	7,20	2,14	0,97	0,2	1,9	100,00

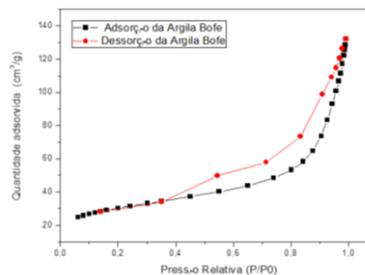
Analisando os resultados mostrados na Tabela 1, identifica-se que para a argila em estudo uma maior quantidade de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), quando comparado com os outros componentes. A amostra também apresentou teores consideráveis de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente a propriedade da argila. Estes resultados concordam com os encontrados na literatura para argilas brasileiras (GRIM, 1968; SOUZA SANTOS, 1992).

Na Figura 7a está mostrada a imagem da argila bofe obtida por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e na Figura 7b estão apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção da argila bofe.

**Figura 7.** (a) Imagem da argila bofe obtida por MEV e (b) Isotermas de Adsorção/dessorção da argila bofe.



(a)



(b)

A partir da imagem é possível verificar que as partículas lamelares se encontram empilhadas e aglomeradas, formando aglomerados de morfologia irregular e com dimensões variáveis, de acordo com o comportamento previsto por (GOMES, 1988), para argilas do grupo esmectita.

A Figura 7b ilustra a forma característica de uma isoterma de adsorção, classificada como tipo IV, característica da formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Este tipo de isoterma sigmoidal (forma 'S') é frequentemente encontrada em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso (BERGAYA, 2006).

A determinação da área superficial específica, volume e diâmetro dos poros da argila bofe foi realizado a partir da isoterma de

adsorção física de nitrogênio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Propriedades texturais da argila bofe.

Argila	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{tp}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Dp (nm)
Bofe	105	0,19	27,21

A argila bofe apresentou valor de área superficial específica de  $105 m^2 \cdot g^{-1}$  e volume total de poros de  $0,19 cm^3 \cdot g^{-1}$ . Estes valores estão próximos aos valores encontrados na literatura (RODRIGUES et al., 2003) para argilas do grupo das esmectitas.

Utilizando do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, foi possível obter os resultados da CTC para a argila em estudo. O valor encontrado foi de 71 meq/100g de argila. SOUZA SANTOS, 1992, relata que valores de CTC de argilas esmectitas encontram-se na faixa de 3 a 150 meq/100g.

### **Remoção do corante reativo vermelho utilizando o sistema de separação por membrana de baixo custo**

Na Tabela 3, estão apresentados os resultados obtidos a partir da remoção do corante reativo vermelho utilizando o sistema de separação por membrana de baixo custo produzida a partir da argila bofe.

**Tabela 3** - Percentagem de remoção do corante reativo utilizando membrana de baixo custo produzida a partir da argila bofe.

tempo (min)	30	60	75	90	120	Referencias
<b>% Rem</b>	55,07	74,54	-	92,06	98,55	Este trabalho Corante reativo vermelho BF-4B Sinterização 400°C
<b>% Rem</b>	91,32	92,46	92,60	-	-	Silva et al., 2017 Corante reativo amarelo BF-3R Sinterização 500°C

Analisando os dados da Tabela 3 constata-se que a membrana de baixo custo apresenta a capacidade de remover o corante reativo vermelho. Neste trabalho, a membrana de baixo custo foi produzida a partir da argila bofe com sinterização de 400 °C por 2 horas. Para investigar o processo de separação por membrana de baixo custo foi preparada uma solução com corante reativo vermelho BF-4B com uma concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup>.

Verifica-se que a membrana de baixo custo exibiu percentagem de remoção superior a 90,00%. Verifica-se também que nos primeiros minutos de avaliação, ou seja, 30 min, a membrana de baixo custo apresentou uma percentagem significativa de remoção com valor de 55,07%, como mostrado na Tabela 3. Pode-se observar que a percentagem de remoção aumentou com o tempo, atingindo um valor máximo de 98,55% em 120 minutos. Observa-se que a partir de 90 minutos ocorre uma tendência de valor para a percentagem de remoção, conforme resultados apresentados na Tabela 3. Isto se deve à boa transferência de massa a superfície da membrana que não permite acúmulo suficiente de uma camada de polarização de concentração de corante para a ocorrência de incrustações.

No estudo realizado por Silva et al. (2017), foi utilizada a membrana cerâmica produzida a partir da argila bofe com sinterização de 500°C para remoção do corante reativo amarelo BF-3R. Estes autores relataram que o valor da remoção a partir dos 30 minutos foram superiores a 90,00%.

Neste trabalho, as condições de remoção foram as mesmas, com exceção da temperatura de sinterização da membrana e o corante reativo. Dois fatores que podem influenciar nos resultados de remoção.

É possível observar no corante reativo amarelo a presença de um grupo cromóforo azo -N=N-, e apenas um grupo reativo o vinilsulfona, enquanto para o corante reativo vermelho, além do grupo cromóforo o mesmo apresenta dois grupos reativos o vinilsulfona e o monoclorotriazina. O corante reativo amarelo possui massa molar com valor igual a 1024,89 g.mol<sup>-1</sup> e fórmula molecular C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>9</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>16</sub>S<sub>5</sub> e o corante reativo vermelho possui massa molar com valor igual a 1136,31 g.mol<sup>-1</sup> e fórmula molecular C<sub>31</sub>H<sub>19</sub>N<sub>7</sub>Na<sub>5</sub>O<sub>19</sub>S<sub>6</sub>Cl.

Portanto, os dois corantes reativos amarelo de vermelho tem diferentes características e conseqüentemente influenciarão nos resultados do processo de remoção.

## Conclusões

A filtração por membrana cerâmica é uma das mais tecnologias robustas para a recuperação de águas residuais. Neste estudo, foi realizada a remoção do corante reativo vermelho utilizando a membrana cerâmica de baixo custo a partir da argila bofe sinterizada a 400°C. Conclui-se que a membrana de baixo custo apresenta a capacidade de remover o corante reativo vermelho. Constata-se que a membrana de baixo custo exibiu percentagem de remoção superior a 90,00%.

## Referências

ARAÚJO, M. E. B; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Emprego da argila chocobofe ativada termicamente na remoção do corante vermelho reativo BF-4B, II Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2017.

BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S., BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. Synthesis of zeolite membrane (NaY/alumina): Effect of precursor of ceramic support and its application in the process of oil–water separation. Separation and Purification Technology, v. 200, p.141–154, 2018.

BERGAYA, F., B. K. G. THENG, G. LAGALY. Handbook of Clay Science, Elsevier, p. 965, 2006.

BURGGRAAF, A. J. AND KEIZER, K., Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications. Chapman & Hall, New York, 1991 (pp. 11–63).

CHAVES, J. R.; ROLIM, H. O.; SILVA FILHO, H. A.; SANTOS, E. V. M. Remoção do corante azul de metileno (AM) utilizando como adsorvente a cinza da casca do arroz (CCA). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 26, 2011.

DILAVER, M; HOCAOGLU, S. M.; SOYDEMIR, G.; DURSUN, M.; KESKINLER, B.; KOYUNCU, I.; AGTAS, M. Hot wastewater recovery by using ceramic membrane ultrafiltration and its reusability in textile industry. Journal of Cleaner Production, v.171, p. 220-233, 2018.

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. 1ª edição, Fundação Calouste

Gulbenkian, Lisboa, 457p., 1988

GRIM, Z.E., Clay Mineralogy, 2<sup>nd</sup> edn., McGraw-Hill Book, New York, 1968.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.; BHATTI, N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using Clay and modified Clay: A review, Journal of Molecular Liquids, 2018 (in press).

RODRIGUES M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. Cerâmica, v. 49, p. 146-150, 2003.

SALEM, V. Tingimento Têxtil Fibras, Conceitos e Tecnologias. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2010.

SHANNON, M.A.; BOHN, P.W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J.G.; MARIÑAS, B.J.; MAYES, A.M. Science and technology for water purification in the coming decades, Nature, v. 45, p. 301-309, 2008.

SLVA, F. M. N.; ARAÚJO, R. N.; CUNHA, R. S.S.; RODRIGUES M. G. F. Preparação e caracterização de membrana inorgânica com propriedades para remoção de corante amarelo reativo BF-3R, II Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2017.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas, v. 1, 2<sup>a</sup> Ed., Ed. Edgard Blücher. Vol. 2, 3, 1992.

SOUZA SANTOS, P., Ciência e Tecnologia de Argilas, v. 1, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, 2<sup>a</sup> ed., p. 408, 1989.

TSURU, T., Inorganic porous membranes for liquid phase separation. Separation and Purification Methods, v.30, p.191-220, 2001.