

TRATAMENTO TÉRMICO E CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA CHOCOBOFE VISANDO SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE CORANTES

Isabel Vidal Paulino ¹
Francisco Alex de Sousa Silva ²
Meiry Glauca Freire Rodrigues ³
Antusia dos Santos Barbosa ⁴

RESUMO

O aumento da produção industrial tem proporcionado à geração de efluentes aquosos contaminados com corantes. Esses devem ser tratados antes de serem descartados no meio ambiente. Por este motivo é muito importante a utilização de processos para reduzir ou eliminar corantes, presentes em efluentes industriais. A presença de corantes sintéticos na água causa sérios problemas ambientais devido à má qualidade da água. A adsorção tornou-se progressivamente um método econômico e viável para a descontaminação de efluentes. Os minerais argilosos são uma alternativa interessante para a remoção de corantes de soluções aquosas coloridas por serem baratos, fáceis de extrair e manusear e não tóxicos. As argilas apresentam propriedades interessantes no processo de adsorção de corantes em efluentes. Esta propriedade das argilas pode ser modificada por ativação térmica, melhorando seu processo de adsorção. Neste trabalho, a caracterização da argila chocobofofe antes e após ativação térmica nas temperaturas de (300°C, 500 °C e 650°C) foram realizadas por Capacidade de troca de cátions (CTC), Análise química por fluorescência de raios X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e Adsorção Física de N₂ (BET). Assim, os resultados experimentais desse estudo indicaram que as principais diferenças entre as argilas chocobofofe ativadas e natural são as modificações estruturais, observadas por DRX.

Palavras-chave: Chocobofofe, Tratamento térmico, Corantes.

¹ Graduando do Curso de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, vidalisabel22@gmail.com;

² Graduando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, francisco.sousa@eq.ufcg.edu.br;

³ Professora orientadora: Doutora, Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, meiry.freire@eq.ufcg.edu.br;

⁴ Pesquisadora do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, antusiasb@hotmail.com <mailto:coautor1@email.com>.

INTRODUÇÃO

Os minerais argilosos naturais são famílias especiais de materiais silicatados com ampla distribuição e abundante reserva na natureza (SOUZA SANTOS, 1992). O mesmo vem recebendo ampla atenção como um material de adsorção natural ecologicamente correto com morfologia cristalina múltipla, maior área superficial específica, cargas superficiais negativas e um grande número de sítios de adsorção ativos (CHABALALA et al., 2021).

As argilas vêm desempenhando um papel muito importante para o meio ambiente por ser uma eliminadora natural de poluentes sendo assim várias pesquisas estão sendo realizadas devido a sua fácil disponibilidade, alta eficiência no processo de adsorção, alta porosidade, grande capacidade de trocas catiônicas e a presença de diversos tipos de sítios ativos em sua superfície (DONG et al., 2020; CHEN et al., 2016). Além do mais, se distinguem as suas propriedades intrínsecas como a elevada área de superfície específica, excelente estabilidade física e química e várias outras propriedades estruturais e de superfície (CHEN et al., 2008).

A modificação física (tratamento térmico) que envolve alteração da composição química e estrutura cristalina pelo efeito da alta temperatura (HUSSIN; AROUA; DAUD, 2011). A estrutura e a composição de argilominerais são modificadas pelo aquecimento. As mudanças, concomitantes, ocorrem nas propriedades. As temperaturas reais em que as mudanças ocorrem variam extremamente de um grupo mineral da argila a outro, e mesmo para espécies diferentes dentro de um dado grupo. Estas temperaturas igualmente dependem do tamanho de partícula e do regime do aquecimento (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Estudos realizados por pesquisadores do LABNOV/UFCG mostraram resultados promissores. Entre eles estão os trabalhos desenvolvidos por VILAR et al., (2009) e SILVA, RODRIGUES E SILVA (2009), VASCONCELOS (2013) e MOTA (2013).

Vilar et al., (2009) Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n.3, p. 39-47.

Silva, Rodrigues & Silva (2009) Removal of cadmium from thermally activated Toritama (Pernambuco state, Brazil) clay under finite bath conditions. **Cerâmica**. v. 55, p. 11-17.

Vasconcelos (2013) Modificação e caracterização de argila esmectita brasgel visando seu uso no processo de remoção de metais pesados (Cd, Ni e Cd/Ni). Tese de doutorado. Brasil: Universidade Federal de Campina Grande.

Mota (2013) Modificação e caracterização de argila esmectita chocolate b visando seu uso no processo de tratamento de águas contaminadas por metais pesados. 2013. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande.

É cada vez maior a preocupação da população e dos órgãos ambientais com a contaminação das águas provenientes de efluentes industriais. Em virtude dessa problemática, busca-se estudar e desenvolver processos de remoção de corantes mais eficientes. Em resposta a essa demanda, pretende-se com este estudo, preparar adsorventes que permitam a melhoria do tratamento desses efluentes industriais.

Este estudo, assim como outros trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na remoção de corantes, foi realizado para caracterizar a argila Chocobofe natural e tratada termicamente para posterior aplicação como adsorvente na remoção de corante utilizando o sistema de banho finito.

METODOLOGIA

Este trabalho vem sendo 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).

- Adsorventes

Foi utilizado como adsorvente a argila, Chocobofe provenientes da cidade de Boa Vista, no Estado da Paraíba, cedida pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda. A argila foi moída e separada através da técnica de peneiramento.

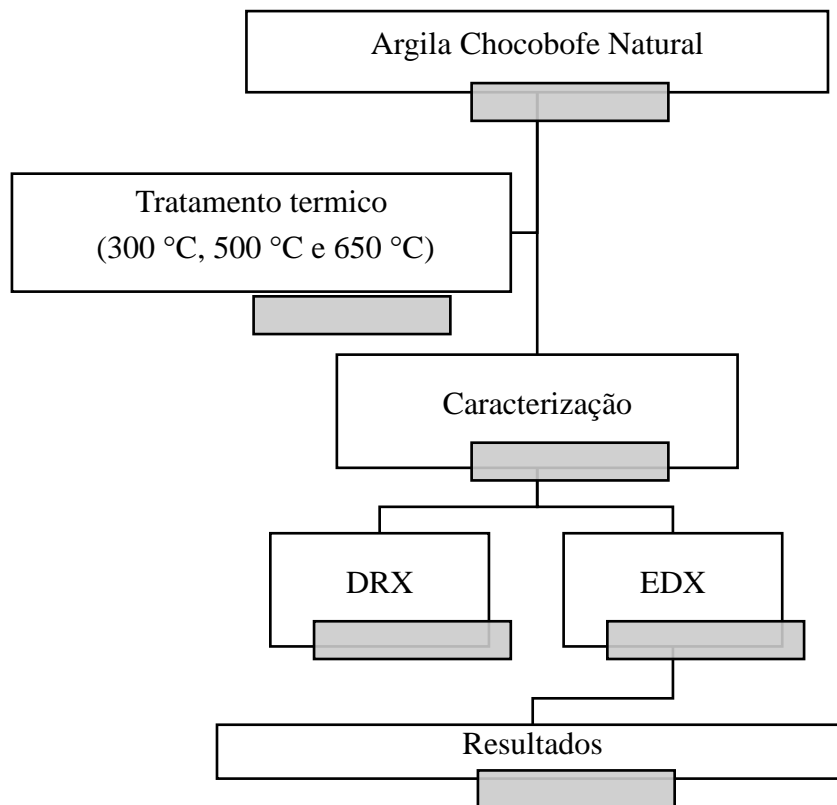
- Tratamento térmico

A argila Chocobofe natural foi submetida a um tratamento térmico visando a sua menor expansão quando submetida à solução aquosa e a agitação. Foram peneiradas e pesadas 30 g da argila Chocobofe natural e distribuídas em 3 cadinhos distintos contendo 10 g da argila cada amostra. As amostras foram submetidas ao tratamento térmico em forno mufla a diferentes

temperaturas. A amostra 1 foi submetida a temperatura de 300 °C, a amostra 2 foi submetida a 500 °C, a amostra 3 foi submetida a 650 °C, o tempo dessas amostras na mufla foi de 2 horas ininterruptos.

Na Figura 1 está apresentado um diagrama representativo da ativação térmica e caracterização da argila Chocobofe.

Figura 1 - Diagrama representativo de ativação térmica e caracterização da argila chocobofe.



Difração de Raios X (DRX)

A amostra foi passada em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e acondicionadas em porta amostra de Alumínio para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°; na faixa de 5° a 50°.

Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

A amostra foi passada em peneira ABNT N° 200 (0,074mm) e submetidas à análise química por fluorescência de raios X. O espectrômetro de fluorescência de raios-X determina semi quantitativamente, os elementos presentes em uma determinada amostra, através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes emitido sem equipamento EDX 720 da Shimadzu. A geração de raios-X é feita por meio de um tubo com alvo de Rh.

Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

O equipamento utilizado para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) foi um destilador de nitrogênio da marca ALPAX, modelo LS1904 220.

Adsorção Física de N₂

A análise foi realizada no equipamento ASAP 2020 Micromeritics, com as seguintes condições: Taxa de aquecimento: 10°C/min.; Temp. Máxima: 350°C; Vácuo: 10µmHg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da composição química da argila Chocobofo natural e modificada termicamente a 300°, 500° e 650 °C.

Tabela 1 - Composição química das argilas Chocobofo: natural e modificada termicamente (300, 500 e 650 °C).

Amostras	Componentes (%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Chocobofo natural	71,79	14,25	8,23	1,05	2,18
Chocobofo 300 °C	73,27	15,44	6,79	0,90	2,15
Chocobofo 500 °C	73,10	14,94	7,33	0,99	2,34
Chocobofo 650 °C	73,23	15,42	6,80	1,00	2,31

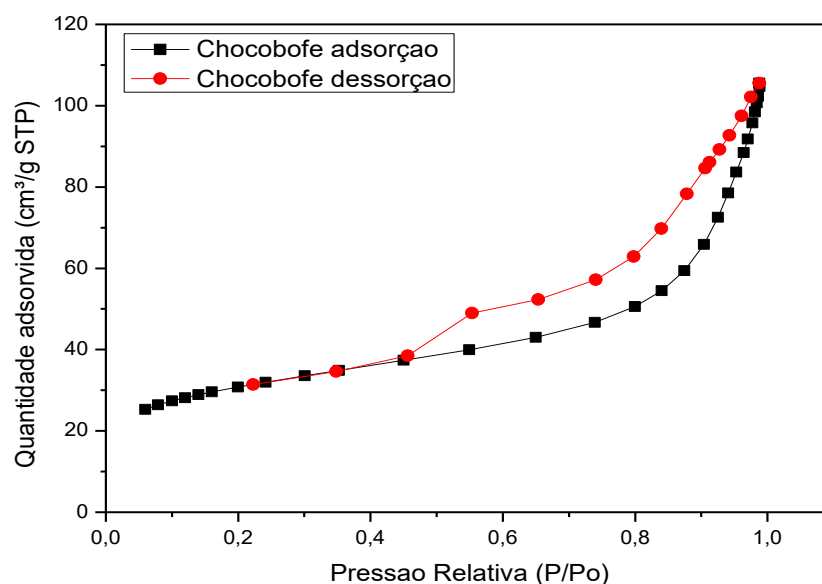
Fonte: Os autores (2022)

A análise de composição química da argila Chocobofo indica a presença de óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃) como principais constituintes dos minerais das argilas, totalizando percentagem acima de 84%, além da presença dos óxidos de ferro (Fe₂O₃), cálcio (CaO) e magnésio (MgO), característicos dos argilominerais nas suas formas naturais. A presença do Al₂O₃ em quantidade significativa nas amostras (14,25 %) resulta, na sua maior parte, do Al que está combinado na estrutura como cátion trocável, derivado dos minerais argilosos presentes nas amostras (SOUZA SANTOS, 1992). O teor de Fe₂O₃ também se encontra em quantidade significativa nas argilas Paraibanas, provando que são ricas em ferro. De acordo com a análise da composição química a argila pode ser classificada como uma bentonita policatiônica, devido à presença dos cátions Ca²⁺ e Mg²⁺ que são relevantes para o processo de adsorção. Esse tipo de argila é frequentemente a mais encontrada no Brasil (CARMO *et al.*, 2021; CORTÉS *et al.*, 2010). O magnésio e o cálcio, estão presentes na amostra, geralmente, como óxidos de cátions trocáveis, adequados para o processo de adsorção (BERTAGNOLLI *et al.*, 2011). Praticamente não houve alteração na composição química da argila após o tratamento térmico, sendo mantidos os principais elementos, como o silício e o alumínio, e os cátions trocáveis (CAVALCANTI *et al.*, 2009; PANDEY *et al.*, 2017).

Através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado de CTC de 66 (meq/100 g de argila). O valor da capacidade de troca catiônica está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da literatura, 50 a 90 meq/100 g de argila (VIEIRA *et al.*, 2010).

Na Figura 2 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196°C referentes à argila Chocobofo natural.

Figura 2 - Isotermas de fisissorção de N₂ da argila Chocobofo natural.



Fonte: Os autores (2022)

Ao analisar o comportamento das isotermas obtidas na Figura 2, é possível classificá-las, de acordo com Brunauer et al., (1938), como isotermas BET tipo IV. A forma da isoterma é típica de sólidos mesoporosos com baixa microporosidade (ALI SDIRI et al., 2011).

A classificação descrita pela IUPAC (1985) classifica o diâmetro de poros com dimensão superior a 50 nm como macroporosos, poros entre 2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å) mesoporosos e poros com diâmetro inferior a 2 nm microporosos. De acordo com essa classificação, o valor obtido para a argila indica que o material possui predominância de mesoporos, confirmando o tipo de isoterma ao qual foi classificada como do tipo IV.

A determinação da área superficial específica, volume e diâmetros de poros da argila chocobofo natural, foi realizado a partir das isotermas de fisissorção de nitrogênio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades texturais da argila Chocobofo natural.

Argila	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{tp} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{meso}	D _p (nm)
				(cm ³ .g ⁻¹)	
Chocobofo	109	0,155	0,0129	0,1378	5,70

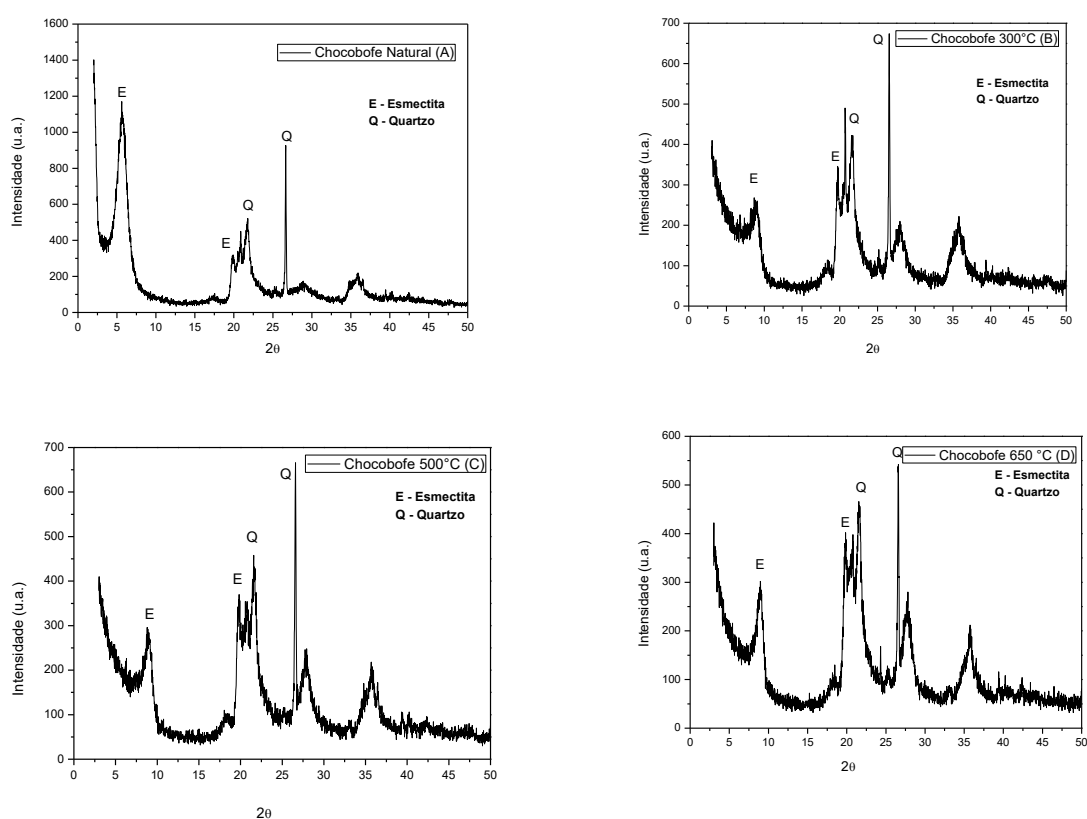
S_{BET}=área específica; V_{tp}=volume total de poros; V_{micro}=volume de microporos; V_{meso}=volume de mesoporos; D_p=diâmetro de poros.

Fonte: Os autores (2022)

A argila Chocobofe natural apresenta valor de área superficial específica de $109 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, que indica a capacidade de superfície disponível para certas reações por unidade de massa e volume total de poros de $0,155 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, valor típico encontrado na literatura para argilas do grupo das esmectitas (RODRIGUES, 2003; GUIMARÃES et al., 2009).

Na Figura 3 estão apresentados os difratogramas de Raios X da argila Chocobofe natural e tratadas termicamente a diferentes temperaturas ($300 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $650 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figura 3 - Difratograma de Raios X da argila chocobofe natural e modificada termicamente.



Fonte: Os autores (2022)

Analisando o difratograma apresentado na Figura 3A da chocobofe natural, observa-se a presença de picos característicos da esmectita (E) e do quartzo (Q), principais componentes do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar $d = 15,61 \text{ \AA}$ e $3,35 \text{ \AA}$, característicos das argilas esmectitas (SOUZA SANTOS, 1992). A identificação por difração de Raios X mostrou que a argila Chocobofe é constituída por uma mistura de argilominerais do grupo das esmectitas.

Qualitativamente todas as amostras (argilas ativadas termicamente a 300, 500, 650 °C) apresentam elevados teores de argilomineral esmectítico. No entanto, verifica-se também a de quartzo em todas as amostras. Estes resultados estão em concordância com os encontrados na literatura (BERTAGNOLLI *et al.*, 2011). A estabilidade térmica é uma propriedade importante do adsorvente que deve ser considerada.

Analisando os difratogramas (Figuras 3B, 3C e 3D), é possível verificar que após a ativação térmica ocorreram modificações estruturais. Os picos referentes às argilas esmectitas foram afetados, este fato foi evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico da esmectita. Fazendo uma análise desses dados foi possível destacar que as argilas ativadas a 300 °C e 500 °C foram menos afetadas que a amostra ativada a 650 °C. Este fato confirma a influência do tratamento térmico (nas condições em que foi realizado) sobre as propriedades estruturais da argila chocobofo (BERTAGNOLLI *et al.*, 2011). A argila quando sofre modificações por meio do tratamento térmico permite aumentar suas capacidades de adsorção e troca catiônica, área superficial específica, reciclabilidade e biocompatibilidade (NOVIKAU e LUJANIENE, 2022).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma associação das técnicas DRX e EDX demonstraram que a argila chocobofo natural e tratada termicamente são formadas basicamente pelo argilomineral esmectita. As análises de CTC e adsorção física de N₂ mostraram que a argila Chocobofo apresenta potencial para adsorção.

Com base nos testes de ativação térmica foi possível concluir que a argila chocobofo apresenta modificações estruturais. Os picos referentes às argilas esmectitas foram afetados, este fato foi evidenciado pela redução da intensidade do pico característico da esmectita.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem todo o apoio do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, fundamental para a elaboração deste trabalho, FAPESQ/ PIBIC (Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba) e a CAPES (Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

BARAKAN, S.; AGHAZADEH, V. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 28(3), p. 2572-2599, 2021

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

BERTAGNOLLI, C.; KLEINUBING, J. S.; SILVA, C. G. M. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 73-79, 2011.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H.; e TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Jornal da Sociedade Americana de Química**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CARMO, A. L. V.; ANGÉLICA, R.S.; PAZ, S.P.A. Ageing characteristics related to cation exchange and interlayer spacing of some Brazilian bentonites. **Heliyon**, v.7, n.2, 2021.

CAVALCANTI, L. F. V. J.; ABREU, M. A. C.; SOBRINHO, M.A.M.; BARAUNA, S. O.; PORTELA, P. A. L. Preparation and use of a organophilic smectitic clay for adsorption of phenol. **Química Nova**, v. 32, (8), 2009.

CHABALALA, M. B.; AL-ABRI, M. Z.; MAMBA, B. B.; NXUMALO, E. N. Mechanistic aspects for the enhanced adsorption of bromophenol blue and atrazine over cyclodextrin modified polyacrylonitrile nanofiber membranes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 169, p. 19–32, 2021.

CHEN, T. C.; SAPITAN, F. J. F. J; BALLESTEROS, J. C. F.; LU, M. C. Using activated clay for adsorption of sulfone compounds in diesel. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 378-382, 2016.

CHEN, W. J; HSIAO, L. C.; CHEN, K. K. Y. Metal desorption from copper (II)/nickel (II)-spiked kaolin as a soil component using plant-derived saponin biosurfactant. **Process Biochemistry**, v. 43, (5), p. 488-498, 2008.

CORTÉS, G. R. M.; SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R. O.; ESPER, F. J.; SANTANA, L. N. L.; HENNIES, W. T.; DÍAZ, V. F. R. Technology characterization of Organo-clays obtained from bentonites of the State of Paraíba. **Materials Science Forum**. v. 660-661, p. 1124-1129, 2010.

DONG, W.; DING, J.; WANG, W.; ZONG, L.; XU, J.; WANG, A. Magnetic nano-hybrids adsorbents formulated from acidic leachates of clay minerals. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, p. 120383, 2020.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Smectite Organofunctionalized with Thiol Groups for Adsorption of Heavy Metals Íons. **Applied Clays Science**, v. 42, p. 410 – 414, 2009.

HUSSIN, F.; AROUA, M.K.; DAUD, W.M.A.W. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 90-106, 2011.

MOTA, J. D. Modificação e caracterização de argila esmectita chocolate b visando seu uso no processo de tratamento de águas contaminadas por metais pesados. 2013. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Unidade Acadêmica de Engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

NOVIKAU, R.; LUJANIENE, G. Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review. **Journal of Environmental Management**, v. 309, n. 114685, 2022.

PANDEY, S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 1091-1113, 2017.

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

SANTOS, S.P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher, v. 2, p. 3, 1992.

SDIRI, A.; HIGASHI, T.; HATTA, T.; JAMOUISSI, F.; TASE, N.; JAMOUISSI, F. N. Avaliação da capacidade adsortiva de argilas montmoriloníticas e calcárias na remoção de diversos metais pesados em sistemas aquosos. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 37-46, 2011.

SIDIQUA, A. M.; PRIYA, V.S. Removal of yellow dye using composite binded adsorbent developed using natural clay and activated carbon from sapindus seed. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 33, p. 101965, 2021.



SILVA, M. L. P.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. G. C. Removal of cadmium from thermally activated Toritama (Pernambuco state, Brazil) clay under finite bath conditions. *Cerâmica*. v. 55, p. 11-17, 2009.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher, v. 2, p. 3, 1992.

VASCONCELOS, P. N. M. Modificação e caracterização de argila esmectita brasgel visando seu uso no processo de remoção de metais pesados (Cd, Ni e Cd/Ni). Tese de doutorado. Brasil: Universidade Federal de Campina Grande 2013.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 109–118, 2010.

VILAR, W.C.T.; BRITO, A.L.F.; LABORDE, H.M.; RODRIGUES, M.G.F.; FERREIRA, H.S. Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4, n.3, p. 39-47, 2009.