

## ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILA BENTONITA COM TMOA-Br PARA REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTE TÊXTIL

M. F. D. de Oliveira\* (1); D. M. de A. Melo (1); M. A. de A. Melo (1); M. G. de Souza (1); L. L. S. Borba (1).

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Tecnologia Ambiental, Av. Salgado Filho, s/n, Lagoa Nova, Natal - RN, CEP: 59078-970, Brasil.  
E-mail: maryelzy@hotmail.com

I

*RESUMO – As argilas têm sido usadas na sua forma natural ou modificadas por serem materiais de baixo custo na adsorção de cor presente em efluentes industriais. As argilas organofílicas foram obtidas usando bentonita e um surfactante catiônico (brometo de trimetil octadecil amônio – TMOA-Br) nas razões de 50% (B50) e 100% (B100) de sua capacidade de troca iônica. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho permitindo verificar a intercalação dos cátions do sal quaternário de amônio no espaço interlamelar da argila através do aumento do espaço basal  $d_{001}$  e pela presença de grupos  $CH_2$  e  $CH_3$ , respectivamente. A bentonita e as argilas organofílicas foram usadas na adsorção do corante Remazol Azul RR em solução aquosa, obtendo uma máxima remoção de 30%, 97% e 99%, respectivamente. O modelo de Langmuir se ajustou aos dados de equilíbrio de adsorção da bentonita e das argilas organofílicas.*

*Palavras-chave: bentonita, organofílica, adsorção, corante.*

## INTRODUÇÃO

Na maioria das indústrias como as de plástico, papel, têxtil e cosmético são usados corantes para conferir cor a seus produtos. Portanto, a remoção de corantes de águas servidas, bem como de outros agentes contaminantes (metais, fenol, nitrato, etc.) é condição fundamental para a continuidade dos processos industriais já que é importante solucionar os problemas ambientais, ecológicos e biológicos no que se refere ao derrame de águas servidas.

As técnicas citadas na literatura para a remoção de cor em águas servida envolvem a biodegração, precipitação, degradação eletroquímica e processos de adsorção. A adsorção é um processo bastante eficaz e que apresenta um baixo custo para tratamento de água servida, desde que se use o adsorvente mais adequado ao efluente a ser tratado, e que possa ser regenerado e/ou descartado adequadamente (1 – 4).

As argilas têm sido usadas na sua forma natural ou modificadas em processos industriais e o interesse na utilização das mesmas ocorre devido a vários fatores, entre eles, por ser um material de custo baixo e por apresentar elevada capacidade de troca iônica (5).

Para a produção das argilas organofílicas utilizam-se os íons presentes no espaço interlamelar e na superfície das argilas, os quais não fazem parte da estrutura interna da argila, para o processo de troca iônica e, frequentemente, os sais quaternários de amônio são os surfactantes orgânicos mais comuns para essa finalidade. A inserção destas moléculas nas argilas promove a expansão entre os planos d001 da argila, e trocam a natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica, promovendo a adsorção de alguns compostos orgânicos (6 – 9).

Neste trabalho foi investigada a eficiência da bentonita e organobentonitas intercaladas com o surfactante TMOA-Br, como adsorventes, na remoção do corante Remazol Azul RR presente em soluções aquosas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Materiais

A bentonita (BEN) utilizada foi procedente da cidade de Boa Vista, Paraíba, Brasil. A capacidade de troca catiônica (CTC) é de  $0,85 \text{ meq.g}^{-1}$ .

O surfactante usado na produção da argila organofílica foi o brometo de trimetil octadecil amônio, (TMOA-Br),  $C_{21}H_{46}N-Br$ , adquirido da Sigma Aldrich com 98% de pureza.

O corante usado foi o Remazol Azul RR da Dystar. O remazol é um corante reativo que contém em sua estrutura um grupo vinil sulfônico (VS) o qual é responsável por sua aderência à estrutura das argilas.

### Preparação das argilas organofílicas

Inicialmente 8,0g de argilas foram dispersas em 80 mL de água destilada em erlenmeyer de 125 mL e submetidos à agitação por 30 minutos em um agitador mecânico (Tecnal, modelo TE-420), posteriormente, a este material disperso foi adicionado o sal de TMOA-Br na razão de 50 e 100 % da CTC da argila, denominado B50 e B100, respectivamente. A intercalação ocorreu a 25°C por 150 min. Após intercalação, as organobentonitas foram separadas da solução por filtração e, posteriormente, lavadas várias vezes com água deionizada e secas a 80°C.

### Caracterizações

As amostras foram analisadas em um difractômetro de raios X (XRD) da Shimadzu modelo 7000, usando uma radiação de cobre ( $K\alpha Cu - \lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) e os ângulos de varredura que variaram de 2 a 60 ° ( $2\theta$ ). A amperagem e a voltagem usadas foram 30 kV e 30 mA, respectivamente.

O preparo da amostra para a análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho consistiu na conformação ou empastilhamento do material (adsorvente) com KBr, cuja pastilha foi posteriormente analisada um equipamento FTIR, da Shimadzu, modelo IRPrestige-21, com 35 acumulações.

A caracterização espectroscópica na região do UV-VIS foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro UV-VIS da Shimadzu, modelo UV-2450 e a cor foi determinada pela absorção no comprimento de onda em máxima absorção, 602 nm.

### Estudos de adsorção em batelada

A solução estoque do corante de 1000 mg.L<sup>-1</sup> foi preparada por dissolução da quantidade requerida de amostra em água destilada. A solução foi diluída em água

destilada para a obtenção das demais concentrações que variaram de 50 a 900 mg.L<sup>-1</sup>.

Em 0,20 g do adsorvente foram adicionados 20 mL da solução do corante sob agitação mecânica de 180 rpm por 90 minutos à temperatura ambiente (25±1 °C). Posteriormente, as suspensões foram separadas por centrifugação por 4 min a 3500 rpm e analisada a quantidade do corante AZ. A partir da concentração do corante medida, antes e depois da adsorção (C<sub>i</sub> e C<sub>eq</sub>, respectivamente), da massa do adsorvente (W) e do volume da solução (V em L) foi calculada a quantidade adsorvida do corante Q<sub>eq</sub> (mg.g<sup>-1</sup>) usando a Eq. (A):

$$Q_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq})V}{W} \quad (A)$$

O percentual de remoção (R %) foi definido pela razão da diferença das concentrações inicial e no equilíbrio do corante (C<sub>i</sub> e C<sub>eq</sub>) pela concentração inicial (C<sub>i</sub>), com o uso da Eq. (B):

$$R (\%) = \frac{C_i - C_{eq}}{C_i} \times 100 \quad (B)$$

### Isotermas de adsorção

Dois modelos de isoterma de adsorção foram avaliados neste trabalho: Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir pode ser descrito pela seguinte equação (10, 11):

$$Q_{eq} = \frac{bQ_{max}C_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (C)$$

A forma linear desta expressão é:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{Q_{max}} + \frac{1}{bQ_{max}} \quad (D)$$

onde Q<sub>eq</sub> (mg.g<sup>-1</sup>) e C<sub>eq</sub> (mg.L<sup>-1</sup>) são a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do corante presente na solução que não foi adsorvido, respectivamente. A constante b é a constante de equilíbrio de Langmuir e Q<sub>max</sub> é a capacidade teórica de saturação da monocamada. Portanto,

um gráfico de  $Q_{eq}/Q_{max}$  versus  $C_{eq}$  fornece uma linha reta de inclinação  $1/bQ_{max}$  e o intercepto é  $C_{eq}/Q_{max}$ .

Por outro lado, o modelo de Freundlich envolve uma equação exponencial a qual assume que a adsorção do adsorbato aumenta com o aumento da concentração do adsorbato na superfície de adsorventes heterogêneos (12). A equação é representada pela seguinte equação:

$$Q_{eq} = KC_{eq}^{1/n} \quad (E)$$

A forma linear de Freundlich é:

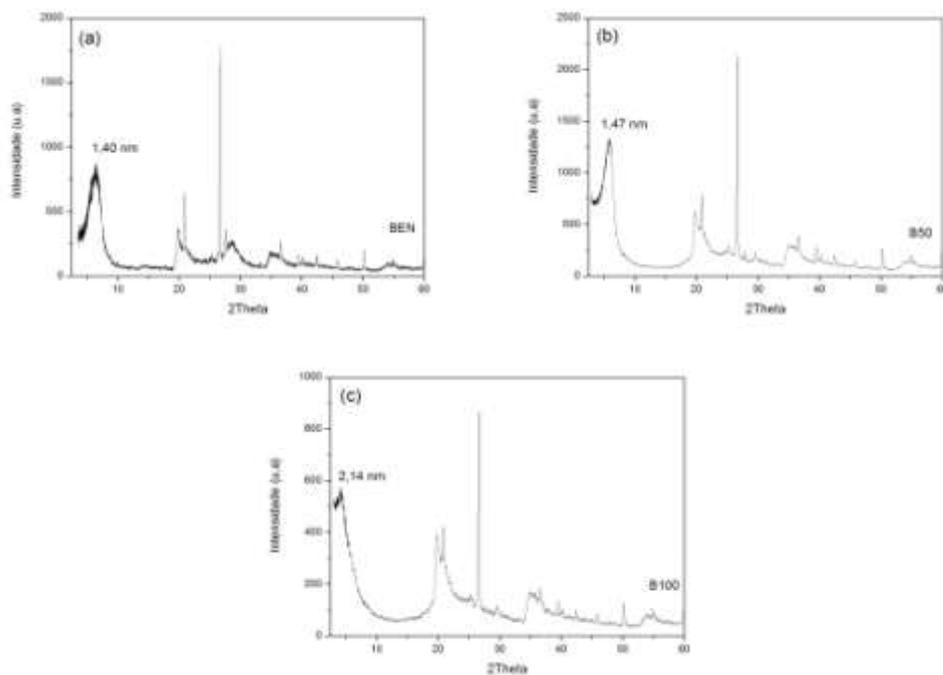
$$\log Q_{eq} = \log K + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (F)$$

onde  $K$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $n$  são constantes de Freundlich relacionados à capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caraterização dos adsorventes

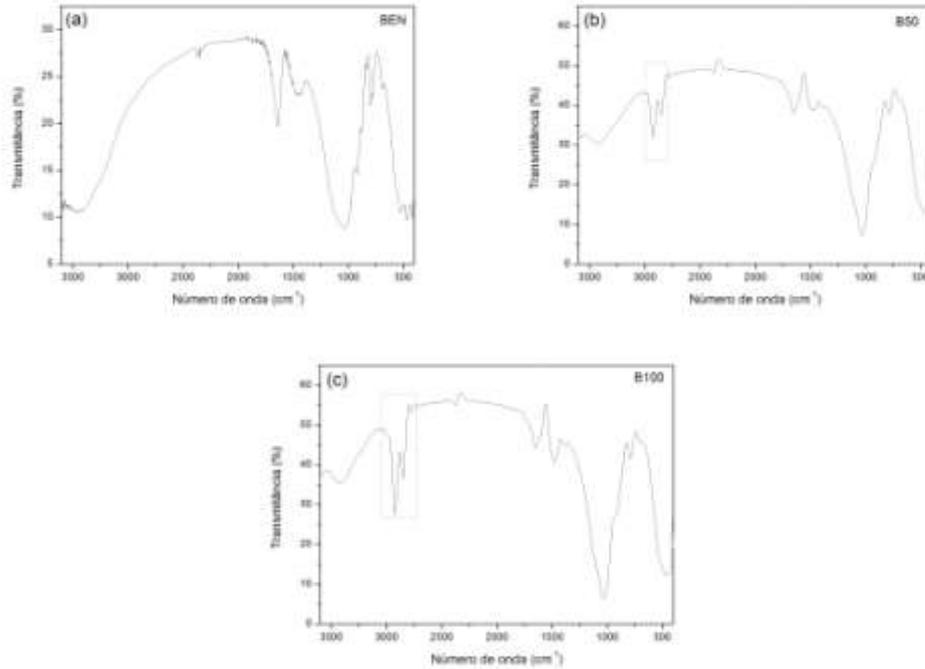
Os difratogramas da bentonita e das organobentonitas estão apresentados nas Figuras 1a, 1b e 1c. O espaçamento basal da BEN, B50 e B100 foi igual a 1,40; 1,47 e 2,14 nm, respectivamente. A expansão do espaço basal nas argilas organofílicas sugere que os íons interlamelares foram intercalados pelos íons de TMOA<sup>+</sup> e estão acomodados na forma de monocamada e pseudotricamada nas organobentonitas B50 e B100, respectivamente (13).



**Figura 1.** Difratoogramas das amostras: (a) BEN, (b) B50 e (c) B100.

Os espectros de IR da bentonita natural e organobentonitas estão apresentados nas Figuras 2a, 2b e 2c. As bandas de estiramento assimétrico Si-O em  $1036\text{ cm}^{-1}$ , vibrações de deformação Al-OH em  $913\text{ cm}^{-1}$  e vibrações Si-O-Al em  $798$  e  $524\text{ cm}^{-1}$  caracterizam a bentonita e estão presentes nas argilas intercaladas com TMOA-Br.

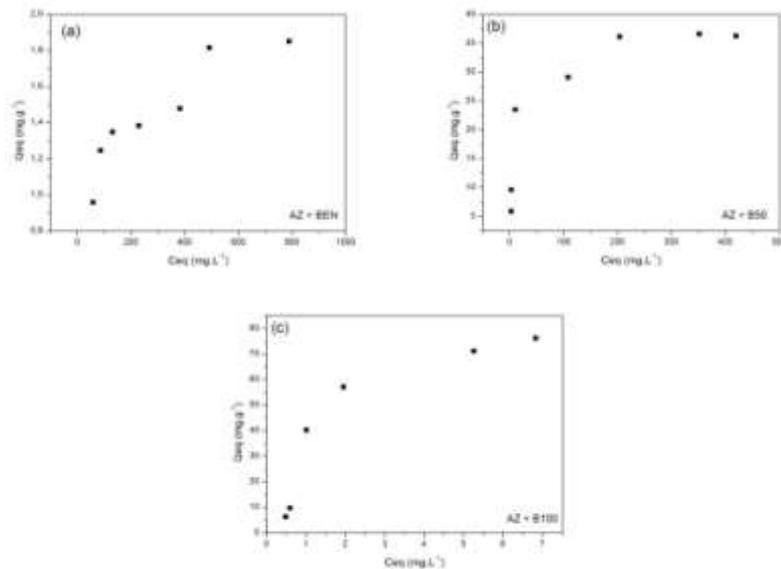
Nas argilas organofílicas são observadas as bandas  $2923$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo a estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, de CH do grupo  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  presentes na cadeia das aminas intercaladas na argila (14).



**Figura 2.** Espectro de IR dos adsorventes: (a) BEN, (b) B50 e (c) B100.

### Estudos de equilíbrio

O sucesso do processo adsorptivo do soluto no adsorvente depende de uma boa separação entre as duas fases. Plotando concentração na fase sólida em relação à concentração na fase líquida, graficamente é possível observar o equilíbrio isotérmico de adsorção. As Figuras 3a, 3b e 3c mostram esses equilíbrios usando os adsorventes BEN, B50 e B100, respectivamente.

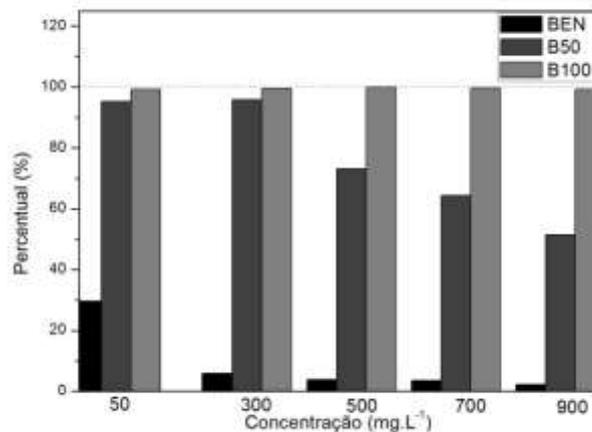


**Figura 3.** Isotermas de equilíbrio do corante em (a) BEN, (b) B50 e (c) B100.

Todas as isotermas são positivas e o aumento da concentração do corante conduz a um aumento na adsorção do corante no equilíbrio. Para todos os adsorventes estudados a bentonita apresentou a menor afinidade ao corante AZ. Essa baixa adsorção entre o corante/argila pode ser atribuída à natureza aniônica e hidrofílica da argila e os corantes reativos serem, também, aniônicos (6).

Por outro lado, há um aumento significativo da quantidade de corante adsorvido quando se utiliza a argila intercalada com o surfactante, este fato pode ser atribuído à transformação do caráter hidrofílico para organofílico. Nota-se, também, uma maior interação entre o grupo reativo do corante e o adsorvente que contém maior quantidade do surfactante (B100), este fato pode ser atribuído à afinidade do surfactante em relação ao corante.

A Figura 4 mostra a % de sorção do corante AZ na bentonita e nas organobentonitas.



**Figura 4.** A percentagem de adsorção do corante AZ em BEN, B50 e B100.

Nas concentrações observadas a argila organofílica B100 mostraram um alto percentual de remoção do corante (maior que 99%) podendo ser atribuído a maior interação entre o surfactante impregnado e o corante. Por outro lado, a bentonita apresentou uma remoção máxima do corante em torno de 30 %.

Os valores dos parâmetros adsorptivos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o corante nas argilas organofílicas são listadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Adsorventes	Langmuir			Freundlich		
	Q <sub>max</sub>	b	R <sup>2</sup>	K	1/n	R <sup>2</sup>
BEN	2,01	0,0145	0,9947	0,9158	0,0770	0,9328
B50	37,23	0,0722	0,9964	7,35	0,2780	0,9747
B100	85,69	1,069	0,9905	15,11	0,9135	0,9506

Com base nos valores de R<sup>2</sup> o modelo de Langmuir ajustou-se bem aos dados de adsorção do corante AZ nos adsorventes estudados (BEN, B50 e B100), cujos valores foram 0,9947, 0,9934 e 0,9801, respectivamente.

As máximas capacidades de adsorção na monocamada (Q<sub>max</sub>) para o corante AZ em bentonita e organobentonitas foram 2,01 (BEN), 37,23 (B50) e 85,69 mg.g<sup>-1</sup> (B100), obtidos à 25±1°C. Por apresentar os menores percentuais de remoção a Q<sub>max</sub> da bentonita foi pequeno em relação aos demais materiais, demonstrando que necessita de tal modificação na adsorção deste corante. A capacidade máxima de adsorção é influenciada por diversos fatores como variáveis do processo, estrutura química do corante e condições da solução (15).

O modelo de Langmuir assume que a sorção ocorre em uma monocamada com todos os sítios idênticos e energeticamente equivalentes e cada sítio é responsável pela adsorção de uma única molécula do corante, e não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (15).

## CONCLUSÃO

Pode-se notar que as técnicas de DRX e IV permitem verificar a intercalação dos cátions do sal quaternário de amônio no espaço interlamelar da argila através do aumento do espaço basal d001 e pela presença de grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, respectivamente.

A bentonita e organobentonitas foram usadas como adsorvente para a remoção de corante têxtil em água. A bentonita modificada com TMOA-Br é uma excelente alternativa para substituir outros adsorventes de custo mais alto devido a

sua boa eficiência na remoção da cor de efluentes têxteis. A máxima remoção do corante foi de 95,7% para B50 e 99,7% para B100, em 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais na adsorção do corante, obtendo coeficientes de correlação iguais a 0,9947 (BEN), 0,9934 (B50) e 0,9801 (B100). A capacidade máxima de adsorção em uma monocamada para os adsorventes BEN, B50 e B100 foram iguais a 2,01, 37,23 e 85,69 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

- (1) Immich, A. P. S.; Souza, A. A. U. de; Arruda, S. M. de; Souza, G. U. de. Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with *Daphnia magna*. *J. of Hazardous Materials* v. 164, n. 2 – 3, p.1580-1585, 2009.
- (2) Mendoza, L.; Jonstrup, M.; Hatti-Kaul, R.; Mattiasson, B. Azo dye decolorization by a laccase/mediator system in a membrane reactor: Enzyme and mediator reusability. *Enzyme and Microbial Technology* v. 49, n. 5, p. 478-484, 2011.
- (3) Dotto, G. L.; Vieira, M. L. G.; Gonçalves, J. O.; Pinto, L. A. de A. Removal of acid blue 9, food yellow 3 and FD&C yellow nº 5 dyes from aqueous solutions using activated carbon, activated earth, diatomaceous earth, chitin and chitosan: equilibrium studies and thermodynamic. *Quim. Nova* v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.
- (4) Souza, A. A. U. de; Melo, A. R.; Guelli, S. M. A.; Souza, U. Re-utilisation conditions of wastewaters from textiles industries. *Conservation and Recycling* v. 49, n. 1, p. 1-13, 2006.
- (5) Xi, Y.; Mallavarapu, M.; Naidu, R. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science* v. 48, n. 1 – 2, p. 92-96, 2010.

- (6) Elemen, S.; Kumbasar, E. P. A.; Yapar, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. *Dyes and Pigments* v. 95, n. 1, p. 102-111, 2012.
- (7) Zhou, Q.; Frost, R. L.; He, H.; Yunfei Xi. Changes in the surfaces of adsorbed p-nitrophenol on methyltrioctadecylammonium bromide organoclay—An XRD, TG, and infrared spectroscopic study. *J. of Colloid and Interface Science* v. 314, n. 2, p. 405-414, 2007.
- (8) Rawajfih, Z.; Nsour, N. Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite. *J. of Colloid and Interface Science* v. 298, n. 1, p. 39-49, 2006.
- (9) Senturk, H. B.; Ozdes, D.; Gundogdu, A.; Duran, C.; Soylak, M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium. kinetic and thermodynamic study. *J. of Hazardous Materials* v. 172, n. 1, p. 353-362, 2009.
- (10) Yang, S.; Zhao, D.; Zhang, H.; Lu, S.; Chen, L.; Yu, X. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. *J. of Hazardous Materials* v. 183, n. 1 – 3, p. 632-640, 2010.
- (11) Tan, X. L.; Fang, M.; Li, J. X.; Lu, Y.; Wang, X. K. Adsorption of Eu (III) onto TiO<sub>2</sub>: Effect of pH, concentration, ionic strength and soil fulvic acid. *J. Hazard. Mater.* v.168, n. 1, p. 458-465.
- (12) Bulut, E.; Özacar, M.; Sengil, I.A. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous Mesoporous Mater* v. 115, n. 3, p. 234-246, 2008.
- (13) Xi, Y.; Ding, Z.; He, H.; Frost, R. L. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science* v. 277, n. 1, p. 116–120, 2004.

(14) Li, Y.; Ishida, H. Concentration-Dependent Conformation of Alkyl Tail in the Nanoconfined Space: Hexadecylamine in the Silicate Galleries. *Langmuir* v. 19, n. 6, p. 2479-2484, 2003.

(15) Crini, G.; Badot, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

## **ORGANOPHILIZATION BENTONITE CLAY WITH ABMT-BR FOR THE REMOVAL OF COLOR IN TEXTILE EFFLUENT**

*ABSTRACT - Clays have been used in their natural form or modified because they are low-cost materials in the adsorption of color in industrial effluents. Clays have been used in their natural form or modified because they are low-cost materials in the adsorption of color present in industrial effluents. The organoclays were obtained using bentonite and a cationic surfactant (trimethyl octadecyl ammonium bromide - TMAO-Br) in the ratios of 50% (B50) and 100% (B100) of its ion exchange capacity. The materials were characterized by the techniques of X-ray diffraction and infrared spectroscopy allowing verification of the intercalation by cations of quaternary ammonium salt in the interlayer space of the clay by increasing the basal spacing  $d_{001}$  and the presence of  $CH_2$  and  $CH_3$  groups, respectively. The bentonite and organoclays were used in the adsorption of the dye Remazol Blue RR in aqueous, obtaining a maximum removal of 30%, 97% and 99%, respectively. The Langmuir model fitted to the data of adsorption equilibrium of bentonite and organoclays.*

*Keywords: bentonite, organoclay, adsorption, dye.*