

ESTUDO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO DE CORANTES ANIÔNICOS EM ARGILA BENTONITA APÓS TRATAMENTOS TÉRMICO E ÁCIDO

H. C. O. BRUNO¹, F. R. SANTOS¹ e L. Z. MELGAR¹

¹ Universidade Federal de São João del Rei, Departamento de Engenharia Química e Estatística

E-mail para contato: heloisacarolinabruno@outlook.com

RESUMO – O trabalho realizado consiste em modificar a estrutura da argila bentonita, através dos tratamentos ácido e térmico, a fim de melhorar a sua capacidade adsorptiva para corantes aniônicos. Assim, foram feitos estudos em modelos matemáticos teóricos de Clark, Yan e Thomas, cálculo da ZTM e da capacidade adsorptiva dinâmica. Desse modo, obteve-se, para o sistema de adsorção Alaranjado de Metila em argila bentonita tratada termicamente, o modelo de Clark melhor relacionado, ZTM igual a 3,5 cm e capacidade dinâmica da coluna igual a 8,9 mg g⁻¹. Já para o conjunto Vermelho Congo em argila bentonita tratada química e termicamente, teve-se como resultado o modelo de Yan com melhor correlação, ZTM igual a 0,6 cm e capacidade de 27,7 mg g⁻¹.

1. INTRODUÇÃO

Em tratamento de águas, destacam-se as argilas bentonitas do tipo montmorilonita, como adsorventes, pela eficiência na remoção de corantes básicos, ácidos e reativos, alta capacidade adsorptiva, resistência a grandes variações de pH, estabilidade química, possibilidade de regeneração e recuperação, de acordo com Duarte-Neto, *et al.* (2014). Contudo, em alguns casos, é necessário que essas argilas sejam submetidas a tratamentos para melhorarem suas propriedades adsorptivas, em especial na remoção de corantes aniônicos.

Segundo Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009), o tratamento químico com ácidos inorgânicos é utilizado para purificar as argilas esmectíticas, eliminando algumas impurezas, como por exemplo os carbonatos, substituir o cálcio e outros cátions intercalados por cátions hidroxônio (H₃O⁺); e dissociar, nas folhas tetraédricas das camadas, alguns cátions como Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ ou Fe²⁺. No tratamento térmico, por sua vez, basicamente ocorrem dois fenômenos, conforme Patricio (2013): a desidratação, sem alteração estrutural, e a desidroxilação, no qual ocorrem alterações na estrutura do argilomineral.

Os tratamentos, além de favorecerem o fenômeno de adsorção, também viabilizam a utilização das argilas bentonitas em colunas de leito fixo, uma vez que impedem o inchamento dessas argilas dentro da coluna. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo fazer um estudo de adsorção de corantes aniônicos na argila bentonita, em leito fixo, para dois sistemas: Alaranjado de Metila em Argila Bentonita Tratada Termicamente (AM-AT), e Vermelho Congo em Argila Bentonita Tratada Química e Termicamente (VC-AAT). Assim,

foram analisados os modelos matemáticos teóricos de Clark, Yan e Thomas e foram observados os parâmetros da coluna como a ZTM e Capacidade adsorptiva dinâmica que forneceram informações importantes do processo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

No desenvolvimento desta pesquisa, a argila utilizada foi do tipo Bentonita sódica natural proveniente da cidade de Uruguaiana - RS, cedida pela empresa ALIANÇA LATINA INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. Como adsorvatos foram utilizados o corante diazo aniônico Vermelho Congo (VC) e o corante azo aniônico Alaranjado de Metila (AM), ambos fornecidos pela empresa DINÂMICA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA LTDA. Ácido sulfúrico 95-99% (m/m) de pureza, fornecido pela VETEC Química Fina. Para a realização dos experimentos, foi desenvolvida e construída uma coluna de vidro encamisada com 1 cm de diâmetro interno.

2.2. Método

Caracterização: As amostras foram previamente desagregadas em almofariz e padronizadas em peneira malha 200 mesh (0,074 mm). O material foi caracterizado por difratometria de raio-X em equipamento Miniflex, modelo Rigaku 300/600+, usando radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Corrente de 15 mA e tensão de 40kV, com varredura de 5° a 60° (2θ) e velocidade de 1°min^{-1} .

Tratamento Térmico: A argila *in natura* foi submetida ao processo de calcinação em Forno Mufla SP Labor, modelo SP-1200, a 500°C pelo período de 24 horas.

Tratamento Ácido e Térmico: A argila *in natura*, padronizada em peneira malha 200 mesh, foi suspensa em água destilada e, após esse processo, foi adicionado ácido sulfúrico, resultando em uma solução 4 mol L^{-1} , mantida sob agitação constante, durante um período de 12 horas, à temperatura de 90°C . O material foi filtrado, utilizando bomba à vácuo New Pump e submetido a 3 lavagens sucessivas com água destilada. Após esse processo, a argila foi suspensa em água e ajustou-se o pH para 6, com solução de hidróxido de sódio. O material foi lavado, mais uma vez, e seco em Estufa Sterilifer, modelo SX 1.1 DTME, à 60°C . Posteriormente, foi triturado e classificado para a obtenção do diâmetro médio de partícula de 0,074 mm (peneira malha 200 mesh). Em seguida, realizou-se o tratamento térmico de forma análoga ao descrito anteriormente.

Testes de Adsorção: Para avaliar os efeitos dos tratamentos na argila bentonita, foram realizados ensaios em bateladas, no qual foi calculado a porcentagem de remoção dos corantes em cada sistema, AM-AT e VC-AAT. Para esses sistemas, foram realizados os ensaios com as seguintes especificações: 100 mg de adsorvente foram adicionados a 50 mL de solução de corante com concentração de 50 mg L^{-1} e mantidas em contato durante 1 hora, sob agitação constante, para formação de suspensão homogênea. As respectivas absorbâncias foram determinadas utilizando o espectrofotômetro de UV-VIS Micronal, modelo AJX-1600 Spectrophotometer, comprimento de onda de 497 nm para o VC e 468 nm para o AM, empregando-se uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm.

Leito Fixo e Curva de Ruptura: Utilizou-se uma coluna de vidro encamisada de 1 cm de diâmetro interno, preenchida com chumaço de algodão e esferas de vidro para fixação do leito. Os experimentos foram realizados em fluxo ascendente, à temperatura ambiente de 26 °C. As concentrações de saída foram monitoradas utilizando a espectrofotometria de UV-VIS. Na Tabela 1, estão presentes as condições de operação da coluna para os sistemas AM-AT e VC-AAT.

Tabela 1 – Condições de operação da coluna para os sistemas AM-AT e VC-AAT.

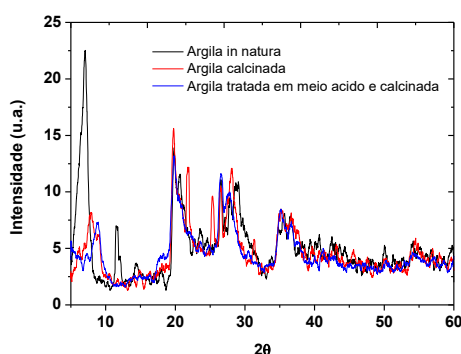
Parâmetros	AM-AT	VC-AAT
Diâmetro (cm)	1,00	1,00
Altura do leito (cm)	4,10	0,80
Vazão (ml min ⁻¹)	4,50	4,00
Concentração (mg L ⁻¹)	15,00	50,00
Granulometria (mm)	0,354 - 0,595	0,354 - 0,595

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1.Caracterização

Através da análise da Figura 1, no difratograma de raio X da argila *in natura*, verificou-se um pico de elevada intensidade em torno de $2\theta = 7,04^\circ$, relativo à distância interplanar basal do argilomineral montmorilonita na ordem de 12,55 Å. Após o tratamento térmico, ocorreu um deslocamento do pico de $2\theta = 7,04^\circ$ para $2\theta = 7,88^\circ$, indicando uma redução do espaçamento basal (d001) de 12,55 Å para 11,20 Å, distâncias obtidas pela lei de Bragg. Isso é observado porque, à 500°C, a estrutura da argila se colapsa, havendo desidratação e desidroxilação devido à eliminação de águas de hidratação de cátions interlamelares (NETO *et al.*, 2012 e ARAUJO *et al.*, 2012). Na amostra da argila tratada em meio ácido e tratamento térmico, constatou-se o deslocamento do pico de $2\theta = 7,04^\circ$ para $2\theta = 8,94^\circ$, o que expressou uma maior redução do espaçamento basal, de 12,55 Å para 10,98 Å, pela lei de Bragg. Isso aconteceu porque, além dos efeitos gerados pela calcinação da argila já mencionados, ocorreram eliminações de muitas impurezas minerais e dissolução parcial das lamelas cristalinas, provocadas pelo tratamento da argila com ácido inorgânico (TEIXEIRA-NETO E TEIXEIRA-NETO, 2009).

Figura 1 – Difratograma de raios X das amostras de argila *in natura*, calcinada e trada em meio ácida com calcinação.

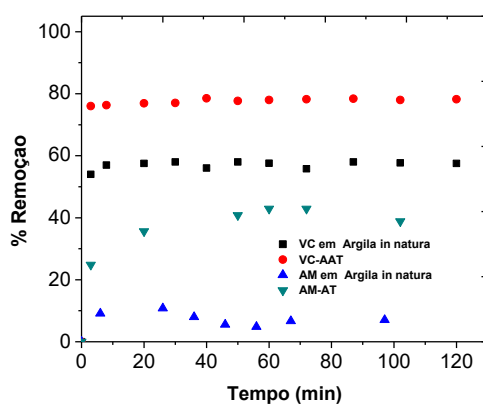


3.2 Teste de Adsorção

Observando a Figura 2, notou-se que os tratamentos na argila bentonita apresentaram resultados promissores, visto que ocorreu um aumento da porcentagem de remoção. Durante os testes não foi observado a adsorção do Alaranjado de Metila em Argila Bentonita tratada em Meio Ácido. O AM tem a sua solubilidade reduzida em meio ácido, ocorrendo a precipitação do mesmo. Além disso, o tratamento ácido da argila aumenta as cargas negativas superficiais (Selvam *et al.*, 2008) que, por sua vez, provocam a repulsão eletrostática com o corante aniônico AM. Contudo o tratamento térmico se mostrou efetivo.

A combinação dos tratamentos químico e térmico foi benéfico, permitindo uma porcentagem de remoção do Vermelho Congo de 80%. Isso foi possível porque ocorrem modificações estruturais nas argilas quando submetidas a meios com ácidos inorgânicos tais como: áreas superficiais maiores, maior porosidade e boa estabilidade térmica, segundo Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009). Somado a isso, o tratamento térmico, contribuiu para evitar o inchamento da argila na coluna, devido ao colapso de sua estrutura, provocado pela eliminação de águas de hidratação de cátions interlamelares, como descrito no trabalho de Neto *et al.*, (2012).

Figura 2 – Porcentagem de remoção dos corantes VC e AM em argila in Natura e nos sistemas VC-AAT e AM-AT.

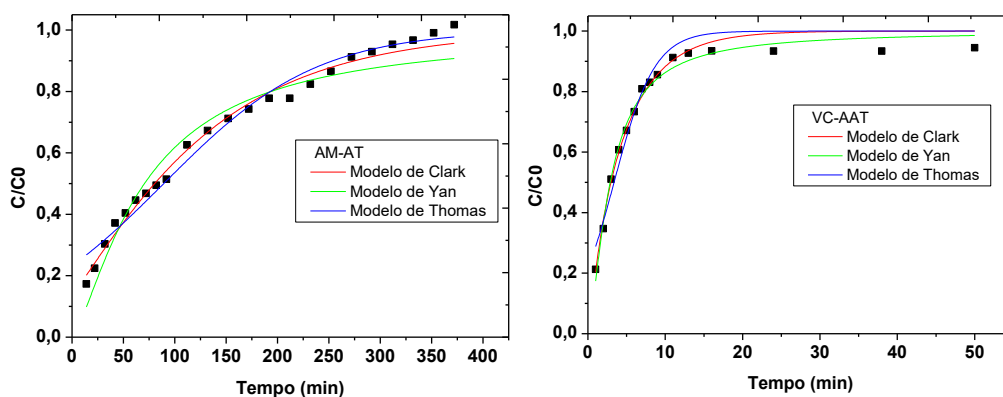


3.3 Leito fixo e Curva de ruptura

Os dados coletados em escala de laboratório servem como base para o design de colunas em grande escala de leitos-fixos adsorvedores. Para isso, utiliza-se modelos matemáticos a fim de se obter de parâmetros importantes que auxiliarão nessa tarefa. Dentre eles, destacam-se o modelo de Thomas (Nascimento *et al.*, 2014), Clark (Canteli, 2013) e Yan (Canteli, 2013).

A Figura 3 ilustra os dados experimentais obtidos para o sistema de adsorção AM-AT e VC-AAT, com os respectivos modelos teóricos.

Figura 3 – Curva de ruptura da adsorção do sistema AM-AT, com 15 mg L⁻¹ de concentração do corante, vazão de 4,5 mL min⁻¹ e altura do leito 4,1 cm e Curva de ruptura da adsorção do sistema VC-AAT, com 50 mg L⁻¹ de concentração do corante, vazão de 4 mL min⁻¹ e altura do leito 0,8 cm.



Pode-se observar que o sistema VC-AAT mostrou-se mais próximo da idealidade. Quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa, ao passe que a curva se torna mais fechada à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quanto menor esta região, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação e mais completa é a dessorção do adsorvato (Nascimento *et al.*, 2014). A Tabela 2 apresenta os parâmetros encontrados conforme cada modelo matemático teórico aplicado. Para o processo de adsorção do conjunto AM-AT o melhor modelo correlacionado foi o de Clark, enquanto que para o conjunto VC-AAT o melhor modelo correlacionado foi o de Yan.

A análise da ZTM e da Capacidade dinâmica da coluna (U), também são características importantes nesse estudo. Dessa forma a ZTM foi calculada de acordo segundo BARBOSA *et al.*, (2014). A Tabela 2 apresenta os valores encontrados para cada conjunto.

Tabela 2 – Parâmetros dos modelos matemáticos de adsorção e propriedades físicas de operação da coluna para o conjunto AM-AT e VC-AAT.

Modelos	Parâmetros dos modelos	AM-AT	VC-AAT
Thomas	q_0 (mg g ⁻¹)	1,513	10,567
	$K_T \cdot 10^5$ (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	9,355	0,6
	R^2	0,978	0,975
Yan	a	1,259	0,786
	$b \cdot 10^{-3}$	0,302	0,116
	R^2	0,972	0,985
Clark	a	0,501	0,034
	$r \cdot 10^4$	107,201	12,567
	n	1,267	0,078
	R^2	0,988	0,967
Propriedades da coluna		AM-AT	VC-AAT
	ZTM (cm)	3,5	0,6
	U (mg g ⁻¹)	8,9	27,7

4.CONCLUSÃO

De acordo com os dados analisados, inferiu-se que a argila bentonita tratadas apresentou uma capacidade adsorptiva promissora quando empregada em leito fixo para corantes aniônicos. Isso ocorreu devido à eficiência dos tratamentos térmico e ácido que minimizaram a repulsão eletrostática entre os corantes e a superfície da argila, ambos de natureza negativa. Dessa forma obteve-se, para o sistema de adsorção AM-AT, o modelo de Clark melhor relacionado, ZTM igual a 3,5 cm e Capacidade dinâmica da coluna igual a 8,9 mg g⁻¹. Já para o conjunto VC-AAT, teve-se como resultado o modelo de Yan com melhor correlação, ZTM igual a 0,6 cm e capacidade de 27,7 mg g⁻¹.

5.REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBOSA, E. M. C. Materiais mistos nanoestruturados baseados em argila bentonita e cobalto coloidal. 2009. 56 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Paraná. 2009.
- CANTELI, A. M. D. Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado. 2013. 129 f. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2013.
- DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R.R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* – Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, n. 1, p. 51-59, vol. 9. 2014.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2014. 256p.
- NETO, A. F. N.; VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. G. C. Caracterização térmica de argilas bentoníticas destinadas à remoção de metais. *TTT 2012 – VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico*. – Faculdade de Engenharia Química Unicamp, Atibaia, SP. 2012.
- PATRICIO, J. S. Caracterização de argilas naturais e ativadas aplicadas na clarificação de óleo de soja. 2013. 83 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2013.
- QUADROS, S. S. Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão. 2005. 110 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau. 2005.
- SELVAM, P.P.; PREETHI, S.; BASAKARALINGAM, P.; Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. Elsevier (Journal of Hazardous Materials) – Department of Chemical Engineering A. C. College of Technology, Tamilnadu, India, n. 155, p. 39-44. 2008.
- TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova* – Centro de Ciências Naturais e Humanas da Universidade Federal do ABC, São Paulo, n. 3, p. 809-817, vol. 32. 2009.