

ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL ALARANJADO DE METILA EM BENTONITA ATIVADA TERMICAMENTE

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

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

E-mail para contato: fernandaribeirods@hotmail.com

RESUMO – O estudo teve como objetivo a realização de um estudo cinético do processo de adsorção do corante aniônico Alaranjado de Metila (AM) em argila bentonita ativada termicamente, a fim de avaliar a natureza desse processo. A argila tratada foi caracterizada por difratometria de raio X e foi avaliado o efeito da concentração inicial (300–500 mg L⁻¹). O estudo cinético revelou que o modelo de pseudosegunda ordem foi melhor ajustado. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 313,47 mg g⁻¹. Os resultados revelaram que a argila bentonita é um adsorvente promissor para a retenção do Alaranjado de Metila.

1. INTRODUÇÃO

Somente a indústria têxtil consome 15% do volume de água potável mundial, devolvendo-a contaminada ao meio ambiente (QUADROS, 2005). Nesse contexto, as argilas, que são materiais naturais e considerados de baixo custo, estão sendo muito estudadas nos últimos anos como adsorventes alternativos ao carvão ativado na remoção de corantes em efluentes (ROSSETTO *et al.*, 2009), principal resíduo das indústrias têxteis.

Entre as argilas utilizadas como adsorventes destacam-se as esmectitas, que são aquelas constituídas, em sua maioria, por argilominerais esmectíticos, dentre eles a montmorillonita. Essas argilas estão dispostas em estrutura de lamelas ou folhas que são formadas por tetraedros de sílcio e octaedros de alumínio, combinadas em arranjo T-O-T ou 2:1, uma folha octaédrica central com duas folhas tetraédricas nas extremidades que são unidas por ligação covalente. Entre uma lamela e outra existe uma distância denominada distância basal ou interlamelar, onde há a presença de água e cátions metálicos (Na⁺, K⁺, Ca²⁺) que podem ser substituídos por outras moléculas (BARBOSA, 2009).

A larga aplicabilidade desse material está associada à elevada área superficial, grande capacidade de troca de cátions (CTC), baixo custo, grande disponibilidade e boa inércia química. Além disso, as argilas bentonitas mostram uma forte afinidade para a adsorção de corantes catiônicos e aniônicos (DUARTE-NETO *et al.*, 2014).

Para produzir um material com melhor capacidade de retenção de efluentes têxteis é necessária a sua modificação e de suas propriedades físico-químicas. A capacidade dos argilominerais em adsorver água nas regiões interlamelares e expandir, reduz a adsorção de corantes (TEIXEIRA-NETO, TEIXEIRA-NETO, 2009). Para minimizar esse efeito nas argilas realizou-se tratamento térmico a fim de torná-la mais adequada ao processo de adsorção e suas aplicações industriais. Portanto, neste estudo foi utilizada argila bentonita tratada termicamente para a remoção de corante têxtil de soluções aquosas. Foi investigado o efeito da concentração inicial de AM e os resultados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de Weber-Morris.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Argila utilizada foi do tipo Bentonita sódica natural, cedida pela empresa ALIANÇA LATINA INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA proveniente da cidade de Uruguaiana/RS. O corante estudado foi Alaranjado de Metila (AM) com grau de pureza de 85% (m/m), fornecido pela empresa DINÂMICA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA LTDA.

2.2. Metodologia Experimental

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 e padronizadas em peneira malha 200 mesh.

Caracterização: As amostras foram caracterizadas 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 40 kV, com varredura de 5° a 60° (2 θ) e velocidade de 1° min⁻¹.

Teste de adsorção: 200 mg da argila *in natura* e calcinada foram adicionados a 50 mL de água destilada e mantidas em contato durante 2 horas. Em seguida, adicionou-se o corante (AM) resultando em solução com concentração de 5,68 mg/L, pH 8 e mantidos à 25°C.

Estudo cinético: Os estudos para avaliar a cinética da adsorção foram realizados adicionando argila modificada termicamente (1 g L⁻¹) em 50 mL de solução de corante, mantidos a agitação e temperatura constantes de 200 rpm e 25 °C. O sistema foi monitorado utilizando incubadora Shaker Lucadema, modelo Luca-223, controlando o tempo de contato estabelecido de 180 minutos. Variou-se a concentração inicial (300-500 mg L⁻¹) do corante AM. A fim de analisar as concentrações no equilíbrio, as absorbâncias foram medidas utilizando o espectrofotômetro de UV-VIS Micronal, modelo AJX-1600 Spectrophotometer, comprimento de onda de 468 nm.

2.3. Modelos cinéticos

O comportamento cinético da adsorção foi obtido por ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 1), pseudossegunda ordem (Equação 2) e modelo de Weber-Morris (Equação 3) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

$$q_{te} = K_d t^{0.5} + C \quad (3)$$

Onde, k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), q_e e q_t : quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente (mg g^{-1}), k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_{te} : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min), K_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$), C : constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir dos dados de quantidade adsorvida Q_e (mg g^{-1}), concentração inicial de corante C_0 (mg L^{-1}), concentração de equilíbrio na solução C_e (mg L^{-1}), volume da solução V (L) e massa de adsorvente m (g) que podem ser relacionados pela Equação 4 (AUTA e HAMEED, 2014).

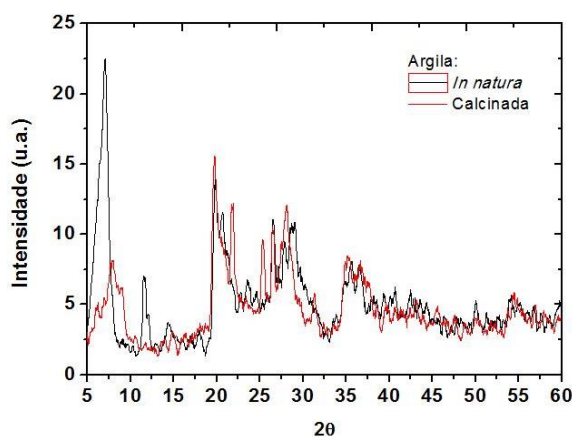
$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

Na Figura 1, no difratograma de raios X da argila *in natura*, pode-se observar que o pico correspondente a $2\theta=7,04^\circ$ relativo à distância interplanar basal do argilomineral Montmorilonita foi da ordem de $12,55\text{\AA}$ diminuiu para $11,20\text{\AA}$ correspondente ao pico $2\theta=7,88^\circ$, após a calcinação. Esse resultado mostrou-se coerente, pois indica a redução do espaçamento basal (d_{001}) após o tratamento térmico, que provocou o colapso da estrutura da argila devido à eliminação de águas de hidratação de cátions interlamelares (NETO *et al.*, 2012). Uma vez que a 500°C ocorre a desidratação e desidroxilação do argilomineral provocando a alteração estrutural e perda de massa (ARAUJO *et al.*, 2012).

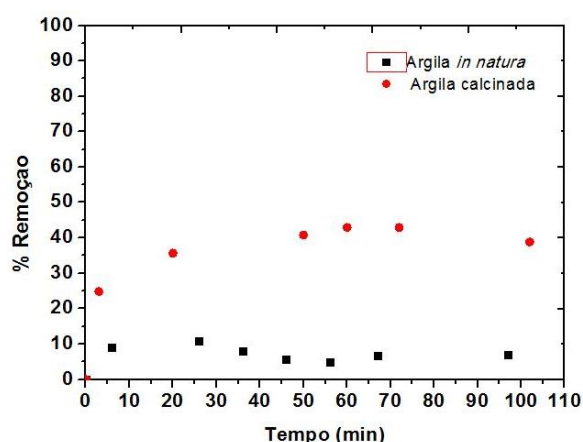
Figura 1 – Difratograma de raios X da argila *in natura* e calcinada.



3.2. Teste de adsorção

Na Figura 2 pode-se notar que a porcentagem de remoção do AM em argila *in natura* foi em torno de 10% enquanto que em argila calcinada foi aproximadamente 40%. Dessa forma, foi evidenciado que o tratamento térmico provocou aumento na capacidade adsorativa do corante aniônico, sugerindo que houve a minimização das cargas negativas interlamelares e, assim, redução da repulsão eletrostática entre corante e adsorvente.

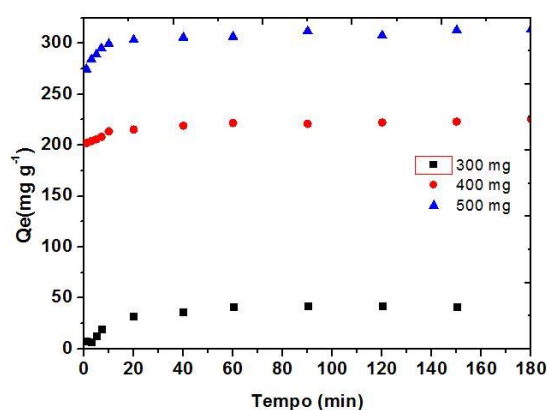
Figura 2 – Estudo da porcentagem de remoção de AM ($5,68 \text{ mg L}^{-1}$) em argila *in natura* e bentonita calcinada (4 g L^{-1}), pH 8, à 25°C .



3.3. Efeito da concentração inicial

Pela análise do estudo cinético na Figura 3, pode-se perceber que o aumento da concentração inicial favorece a maior adsorção do corante. Isto pode ser explicado pelo fato de que com o aumento da concentração inicial, a força motriz para que a adsorção ocorra aumenta (GOEL *et al.*, 2005), favorecendo a transferência de massa do corante do seio da solução para a superfície do adsorvente. Esse resultado pode ser confirmado pela máxima capacidade de adsorção encontrada de $313,4796 \text{ mg g}^{-1}$ para o ensaio realizado com maior concentração de AM como mostrado na Tabela 1.

Figura 3 – Estudo cinético para avaliar o efeito da variação da concentração inicial na adsorção do AM ($300, 400 \text{ e } 500 \text{ mg L}^{-1}$) em bentonita calcinada (1 g L^{-1}), pH 8, à 25°C .



Foi possível constatar também que a adsorção do AM em argila calcinada segue a cinética de pseudossegunda ordem, como demonstrado na Tabela 1, segundo os valores de R^2 dessa correlação. Os dados experimentais dos ensaios que utilizaram concentrações de 400 e 500 mg L⁻¹ foram correlacionados pelo modelo de Weber-Morris e, assim, revelam que a etapa limitante é a difusão externa, uma vez que o coeficiente linear da reta (C) encontrado não foi igual a zero (NASCIMENTO, 2014).

Tabela 1 – Valores dos parâmetros dos ajustes aos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de Weber-Morris aos dados experimentais obtidos pelos ensaios de adsorção do AM a 25°C e pH 8, em argila calcinada.

Pseudoprimeira ordem			
Concentração (mg L ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
300	297,5582	0,00078	0,6279
400	206,0893	0,00055	0,7001
500	258,1988	0,00060	0,5835
Pseudossegunda ordem			
Concentração (mg L ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
300	45,5580	0,00532	0,9998
400	224,7191	0,00669	0,9998
500	313,4796	0,00231	0,9952
Weber-Morris			
Concentração (mg L ⁻¹)	Kd (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	C (mg g ⁻¹)	R ²
300	13,4515	-16,3646	0,9655
400	2,8769	199,2317	0,9775
500	11,7435	263,0959	0,9859

Durante os experimentos foi observado que houve precipitação do corante utilizando concentração 300 mg L⁻¹ em pH<5 e protonação do corante (PREVIDELLO *et al.*, 2006). Dessa forma, os ensaios em pH mais ácidos, foram impossibilitados, pois não seria possível atribuir a remoção do adsorvato completamente pelo processo de adsorção. A redução da solubilidade do AM em meio ácido ocorre pela reação entre os íons SO₄⁻² (provenientes da dissociação do ácido sulfúrico em solução aquosa, utilizado para a manutenção do pH baixo) com os cátions livres presentes na região interlamelar da argila. Portanto, ocorre a formação de sais e a presença de eletrólitos fortes reduz a solubilidade do Alaranjado de Metila conforme se aumenta a concentração desse sal (LEAL, 2011). Assim, os ensaios foram todos realizados em pH básico a fim de evitar a interferência da precipitação no processo adsorptivo. O pH 8 foi escolhido uma vez que obteve-se melhor remoção em comparação ao pH 7.

4. CONCLUSÃO

O estudo mostrou que a argila pode ser empregada como adsorvente de corante aniônico em soluções aquosas, sendo eficiente e barato, em comparação a outros métodos de tratamento de efluentes têxteis. Foi possível constatar que o aumento da concentração inicial de corante favoreceu a maior taxa de adsorção. O modelo de pseudossegunda ordem correlacionou melhor ao sistema e encontrou-se a capacidade máxima de adsorção de 313,47 mg g⁻¹.

5. REFERÊNCIAS

- ARAUJO, A.L.P.; NOGUEIRA, I.L.; DA SILVA, M.G.C.; GIMENES, M.L.; DE BARROS, M.A.S.D. Tratamento térmico em argila Bentonita para uso na remoção de zinco em leito fixo. *TTT 2012 – VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico* – Departamento de Engenharia Química Universidade Federal de Maringá e Universidade Estadual de Campinas, Atibaia, SP. 2012.
- AUTA, M.; HAMEED, B.H. Chitosan-Clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption for methylene blue. *Chemical Engineering Journal* – Chemical Engineering Department, College of Engineering King Saud University, Saudi Arabia, n. 237, p. 352-361, 2014.
- 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.
- 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.
- GOEL, J.; KADIRVELU, K.; RAJAGOPAL, C.; GARG, V. K. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *J. Hazard. Mater.*, v. 125, p. 211–220, 2005.
- LEAL, C. M. S. Solubilidade de corantes azo. Dissertação de Mestrado em Química Industrial – Universidade da Beira Interior, Covilhã. 2011.
- 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.
- PREVIDELLO, B. A. F.; CARVALHO F. R.; TESSARO, A. L.; SOUZA, V. R.; HOIKA, N. O pK_A de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais. *Quim. Nova* – Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Vol. 29, No. 3, 600-606, 2006.
- 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.
- ROSSETTO, E.; BERALDIN, R.; PENHA, F.G.; PERGHER, S.B.C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. *Quim. Nova* - Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, Vol. 32, No. 8, 2064-2067, 2009.
- 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.