



Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão

J. F. Duarte-Neto¹, J. M. Cartaxo², G. A. Neves², R. R. Menezes²

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande
CEP 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil

²Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande
CEP 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil

(Recebido em 01/02/2014; revisado em 10/06/2014; aceito em 06/07/2014)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Nesta revisão serão apresentados processos de adsorção aplicados na remoção de corantes usando como adsorventes argilas esmectíticas, em solução aquosa. Um dos objetivos deste artigo é organizar algumas informações disponíveis com relação ao potencial dessas argilas in natura e modificadas. A eficácia desses materiais sob diferentes parâmetros que influenciam o processo de adsorção, tais como: pH da solução, tempo de contato, concentração inicial do corante, quantidade do adsorvente e temperatura também foram apresentados. Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich são geralmente utilizados para avaliar a capacidade de adsorção das esmectitas e os dados cinéticos de adsorção de corantes em geral seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Palavras-chave: Esmectitas; adsorção; argilas; corantes.

Abstract:

In this review of adsorption processes involved in the removal of dyes using smectite clays as adsorbents in aqueous solutions will be presented. One goal of this article is to organize some information available about the potential of these raw and modified clays. The effectiveness of these materials under different parameters influencing the adsorption process, such as solution pH, contact time, initial dye concentration, temperature and amount of the adsorbent were also presented. The isotherm models of Freundlich adsorption isotherms and are generally used to evaluate the adsorption capacity of the smectite and adsorption kinetic data dyes generally follow the kinetic model of pseudo-second-order.

Keywords: Smectite; adsorption; clay; dye.

1. Introdução

As argilas possuem aplicações em diversos setores tecnológicos, a exemplo da agricultura e indústrias - cerâmica, metalúrgica, cosméticos, indústria petrolífera, farmacêutica, papel, tintas, entre outras. Dentre suas várias aplicações têm-se destacado nos últimos anos seu uso como adsorvente na clarificação de óleos, no tratamento de águas residuais e na retenção de agroquímicos.

Entre as argilas utilizadas como adsorventes destacam-se as esmectitas, que são aquelas constituídas predominantemente por argilominerais esmectíticos. Sua larga aplicabilidade esta associada a sua elevada área superficial, grande capacidade de troca de cátions (CTC), baixo custo, grande disponibilidade e boa inércia química. Essas argilas mostram uma forte afinidade para a adsorção de corantes catiônicos e aniônicos [1].

O comportamento adsorptivo das esmectitas vem sendo produto de diversas pesquisas em todo o mundo, em virtude do potencial econômico e industrial dos sistemas argila-

composto orgânico. O interesse em uma maior compreensão desse processo de adsorção deve-se as demandas do mercado, principalmente a estabilização de complexos pesticidas-argila, análise do comportamento dos herbicidas catiônicos e das moléculas de corantes orgânicos, e a modificação hidrofóbica das superfícies das argilas [2].

Deste modo, este estudo tem por objetivo revisar processos de adsorção, equilíbrio e cinética, de argilas esmectíticas, in natura e modificadas, visando suas aplicações como adsorventes de corantes.

2. Adsorção em argilas esmectíticas

• Argilas e argilominerais

O termo argila apresenta diversos significados, essa terminologia sofre variação nos setores científicos e tecnológicos que se utilizam desse tipo de material. São constituídas por partículas cristalinas de um número restrito de minerais conhecidos por argilominerais. Também podem

*Email: jfernandesneto@gmail.com (J. F. Duarte-Neto)

conter minerais como calcita, dolomita, quartzo, matéria orgânica e outras impurezas. A sua composição depende muito da sua gênese, ou seja, do tipo de rocha que sofreu intemperismo hidrotermal ou deutérico, propiciando sua formação, e variando, assim, significativamente de um local para o outro [3].

Os argilominerais são definidos como substâncias minerais com características mineralógicas e propriedades tecnológicas definidas, ocorrentes como partículas de dimensões diminuídas e que quimicamente correspondem a silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio [4].

Os argilominerais esmectíticos caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por outros íons, principalmente Mg^{2+} ou Fe^{3+} .

As superfícies dos argilominerais são caracterizados pela presença de sítios ativos, estes pontos podem ser descritos com base na sua localização (aresta vs superfície), arranjo geométrico dos átomos na superfície, composição química e acessibilidade [3].

Os sítios ativos são formados devido a dois fenômenos que ocorrem nas esmectitas: as substituições isomórficas e as interações das arestas. A substituição isomórfica ocorre da seguinte forma: átomos de Si^{+4} são substituídos por átomos de Al^{+3} na folha tetraédrica e na folha octaédrica átomos de Al^{+3} são substituídos por Mg^{+2} (e ou Fe^{+2} ou Fe^{+3}), produzindo déficit de cargas positivas na superfície do argilomineral. Uma vez que esses átomos possuem tamanhos similares, essas substituições não causam elevada distorção na estrutura das folhas. Estas cargas superficiais são equilibradas por cátions adsorvidos, que geralmente são alcalinos e alcalinos terrosos, os quais se fixam eletrostaticamente sobre a superfície e entre as camadas das partículas do argilomineral.

Já as interações nas arestas são oriundas dos processos de protonação ou desprotonação, fato que faz com que as valências situadas nos átomos estejam parcialmente saturadas ou não, e tenham tendências a adsorver compostos orgânicos ou inorgânicos. Em consequência, boa parte das trocas iônicas e do comportamento coloidal dos argilominerais é decorrência do comportamento das arestas.

Várias propriedades físico-químicas dos argilominerais estão intimamente associadas aos fenômenos de superfície e carga superficial. Dentre esses fenômenos tem-se a capacidade de troca de cátions; caráter anfótero e acidez superficial.

O desequilíbrio das cargas resultantes das substituições isomórficas, da dissociação de grupos OH^- e das ligações partidas nas arestas dos argilominerais atraem, especialmente, “cátions trocáveis” (Figura 1) de diferentes cargas e tamanhos, que adsorvidos nos argilominerais, modificam seu comportamento a nível científico, tecnológico e industrial.

Outra propriedade muito importante é o caráter anfótero, ou seja, os sítios ativos situados nas arestas mudam sua carga em função da variação do pH. Com o aumento ou a diminuição do pH haverá uma adsorção ou uma dessorção, respectivamente, de prótons, alterando as cargas das arestas, tanto em magnitude quanto em sinal.

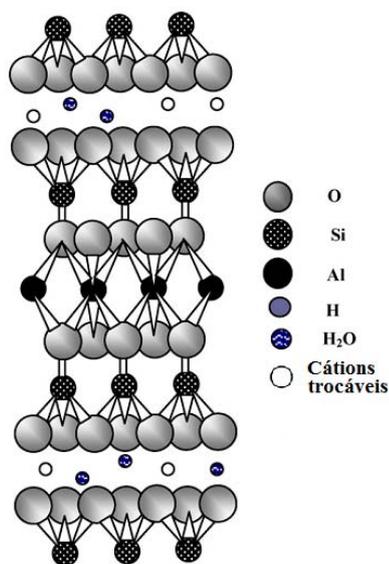


Figura 1. Representação da organização das folhas tetraédricas e octaédricas, das esmectitas (adaptado de [5])

A acidez superficial é proveniente da grande variação de cargas presentes na superfície do argilomineral, que foram formadas devido às substituições isomórficas e as interações nas arestas. Existem dois tipos de acidez superficial, um nos diz que as argilas esmectíticas têm habilidade de doar prótons causando assim a protonação de combinações orgânicas, sendo considerada essa acidez como a acidez de Brønsted. O outro tipo de acidez é provocada por íons superficiais, que em geral são moléculas de água, e que estão parcialmente coordenadas, fazendo com que essa coordenação de íons aumente sua afinidade por elétrons, classificando essa acidez como a acidez de Lewis.

Com o intuito de se produzir argilas esmectíticas com diversas propriedades para os vários usos tecnológicos, modificações químicas são realizadas sobre a superfície dos argilominerais, permitindo o ajuste de suas propriedades físico-químicas, fazendo com que possam ser usadas como: adsorventes de poluentes orgânicos no solo, água e ar; em tintas, cosméticos, verniz refratário; em fluidos tixotrópicos; em agroquímicos; etc.

• Modificação de argilas esmectíticas

Dentre as várias modificações realizadas nas argilas esmectíticas tem-se a ácida, a sódica e a organofilização. O tratamento ácido é um dos tratamentos químicos mais comumente utilizados nas argilas e consiste na exposição da argila a soluções de ácidos inorgânicos, normalmente HCl ou H_2SO_4 [6]. O tratamento ácido é utilizado principalmente na ativação de argilas esmectíticas devido seu baixo custo [3].

O tratamento ácido serve para purificar as argilas esmectíticas, eliminando algumas impurezas (como por exemplos os carbonatos); substituir o cálcio e outros cátions intercalados por cátions hidroxônio (H_3O^+); e dissociar, nas folhas tetraédricas das camadas, alguns cátions como Mg^{2+} ,

Al^{3+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} . A acidez da solução, no processo de ativação ácida, faz com que os extremos e as arestas das camadas 2:1 dos cristais desorientem-se, separem-se e fiquem como um “leque aberto”, constituindo-se, então, por folhas flexíveis e moles de ácido silícico, entretanto, o centro do cristal não se altera e mantém a distância interplanar original. Com isso, há um favorecimento à ocorrência de cátions de hidroxônios no interior das camadas, o que explica a dissolução dos cátions trocáveis adsorvidos na amostra original e produtos solúveis de reação serem obtidos com diferentes concentrações de ácido [7].

A modificação sódica consiste, de forma geral, na substituição de cátions trocáveis presentes na argila por sódio. Este tratamento é usado no melhoramento de propriedades de algumas esmectitas que quando são colocados em meio aquoso (em água) ou em ambientes úmidos, não apresentam expansão na distância interplanar d_{001} , pois os cátions trocáveis originais não se hidratam suficientemente ao ponto de modificar ou modificam muito pouco o espaçamento basal. Nessas condições, os cátions trocáveis (preferencialmente os intercadas) são suscetíveis de serem trocados por outros cátions em uma reação química estequiométrica, para melhorar essa característica de hidratação.

Neste contexto, surgiu o processo de obtenção de argilas esmectíticas sódicas, proposta pela primeira vez por Hofmann and Endell (1936), que consiste na adição de Na_2CO_3 , em solução aquosa contendo a esmectita, que sob agitação, faz com que os “cátions trocáveis” sejam substituídos pelo sódio [3]. No Brasil, a grande maioria das esmectitas são cálcicas, e o processo de substituição dos “cátions trocáveis”, torna-se fundamental para a sua comercialização. O mecanismo ocorre da seguinte maneira:

- os cátions de cálcio (Ca^{+2}) se ioniza com o carbonato (CO_3)⁻², em solução aquosa, precipitando na forma de carbonato de cálcio;

- os cátions de sódio (Na^+) se ligam, por forças de Van Der Waals, nas intercadas dos argilominerais.

Após o tratamento sódico observam-se melhoramentos em suas propriedades físicas e químicas, como:

- maior capacidade de inchamento em contato com umidade, com esta característica essa esmectita desenvolve maior viscosidade em suspensões;

- maior estado de desagregação, formando pequenas partículas de argila, melhorando assim, a propriedade coloidal;

- maior área específica superficial disponível quando comparados com bentonitas brasileiras in natura.

A organofilização baseia-se na troca iônica entre os cátions trocáveis da argila e os cátions orgânicos pretendidos. O objetivo é aumentar o espaçamento entre as camadas (aumentando o número de sítios ativos expostos aos adsorbatos), e alterar as propriedades das argilas de hidrofílicas para hidrofóbicas. O processo de organofilização consiste na adição de sais orgânicos, que na sua maioria são sais quaternários de amônio (com cadeia molecular contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas com esmectitas, que geralmente são sódicas.

A preferência quanto ao uso de esmectitas sódicas nessas sínteses deve-se as pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais. Com isso, a substituição dos cátions Na^+ das argilas esmectitas sódicas pelos cátions orgânicos do sal, são muito rápidas e as trocas são quase 100% completadas, obtendo-se complexos argila-compostos orgânicos, denominados argilas organofílicas. Após a troca catiônica, as argilas apresentam as propriedades de dispersar e expandir em meios orgânicos e têm um caráter hidrofóbico bastante elevado, que dependerá do grau de substituição catiônica [8].

• Processo de adsorção

A adsorção é um processo da interação de uma espécie denominada adsorbato com outra contendo sítios adsorventes. O termo “adsorção” lida com processo em que as moléculas se acumulam na camada interfacial, enquanto o termo “dessorção” designa o processo inverso [9].

No sistema líquido-sólido, a adsorção é um processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida. Nesse processo as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a área interfacial devido à existência de interações com a superfície do adsorvente [10]. Este fenômeno é considerado complexo e depende principalmente de condições experimentais, por exemplos, o pH, a concentração do corante, a quantidade e o tamanho da partícula do adsorvente, a temperatura, e o tipo e a estrutura do corante.

O conceito fundamental em ciência da adsorção é o que chamamos de isotermas de adsorção, ela pode descrever o equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração da solução contendo o adsorbato (Figura 2), em pressão e temperatura constante. Para a isoterma linear, a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente. A isoterma extremamente favorável é côncava para baixo, pois, é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato na solução.

Para as isotermas que apresentam a concavidade para cima observa-se o contrário, isto é, a capacidade de remoção só é satisfatória em condições de alta concentração de adsorbato, em baixas concentrações não são satisfatórias. A isoterma irreversível é a que apresenta um comportamento constante independente da concentração é um caso limite das isotermas favoráveis, ou seja, para valores muito baixos de concentração, são obtidos excelentes capacidades de remoção [11].

As isotermas de adsorção são baseadas em dois aspectos, no equilíbrio e na cinética. As derivações matemáticas obtidas no adaptam a uma extensa faixa experimental de sistemas de adsorção. No estudo verificou-se que os dois modelos mais utilizados na literatura específica são o de Langmuir e o de Freundlich.

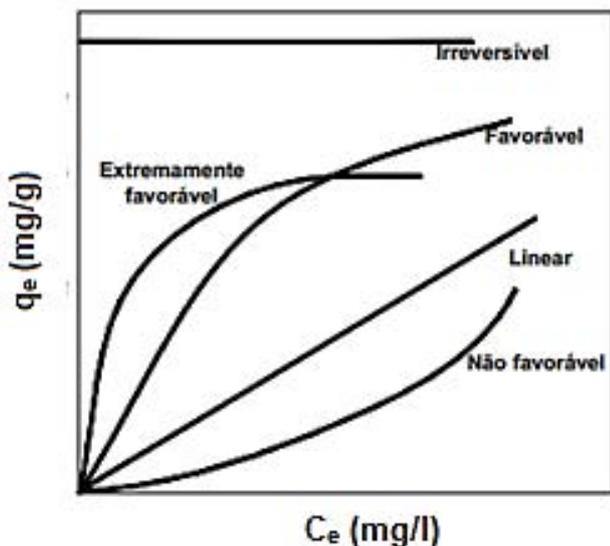


Figura 2. Diferentes comportamentos dos isotermas de adsorção (adaptado de [11])

O modelo de isoterma de Langmuir foi um dos pioneiros no estudo da adequação matemática as informações da adsorção. Essa isoterma pode ser obtida a partir de uma simples abordagem, considerando os seguintes pontos:

- no equilíbrio, as velocidades de adsorção e dessorção são iguais;
- a superfície do adsorbato possui todos os sítios de adsorção com a mesma energia de adsorção;
- as moléculas adsorvidas não se movem na superfície e também não interagem com as moléculas adjacentes, em outras palavras, formam monocamadas que estão adsorvidas na superfície [12-14]. Seguindo esses conceitos a equação foi deduzida, e sua forma mais clássica, é apresentada abaixo:

$$\frac{C_e}{Q} = \left(\frac{1}{Q_{MAX} \cdot K} \right) + \left(\frac{C_e}{Q_{MAX}} \right) \quad (1)$$

onde Q representa à quantidade adsorvida (mg/g), Q_{MAX} é a quantidade máxima adsorvida (mg/g), K é a constante de afinidade (l/mol) e C_e a concentração de equilíbrio na solução(mg/l). Os valores de C_e são determinados experimentalmente, enquanto os valores de Q [5], são encontrados utilizando a seguinte equação:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2)$$

onde C_0 (mg/l) é a concentração inicial do adsorbato, V (l) é o volume da solução e m_s (g) é a massa do adsorvente. Para sabermos se o sistema é adequado ao modelo de Langmuir, o gráfico (C_e/Q) em função de C_e , deve ser linear. Assim sendo, os valores de $(1/Q)$, coeficiente angular, e $(1/Q_{MAX} \cdot K)$,

coeficiente linear, são obtidos através dos cálculos da reta no gráfico.

Outra isoterma clássica em estudos de adsorção é a isoterma de Freundlich. Essa isoterma foi bastante utilizada, devido à sua capacidade de ajustar bem aos dados de adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado e continua sendo usada por outros pesquisadores até hoje. Essa isoterma corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção e tem ampla aplicação em sistemas heterogêneos [15,16]. Sua equação é mostrada abaixo:

$$\log(q_e) = \log(K) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3)$$

onde os valores de n e K podem ser obtidos através do coeficiente angular e linear do gráfico de $\log(q_e)$ versus $\log(C_e)$. A aplicabilidade desta isoterma é restrita a um intervalo de concentração limitado [17].

A cinética da adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, do meio solvente, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental.

O mecanismo da adsorção de corantes na interface sólido-líquido pode envolver quatro fases [18]:

- difusão de moléculas da solução para as proximidades da camada do adsorvente;
- difusão das moléculas na interface e adsorção pelos sítios da superfície externa;
- difusão de moléculas para o interior dos poros do adsorvente (difusão intrapartícula);
- interação das moléculas com os sítios disponíveis na parte interna do adsorvente, ligando-os aos espaços porosos e capilares.

A quantidade de corante adsorvida e a velocidade da adsorção dependem de um ou mais dos estágios indicados acima e estão relacionadas às interações eletrostáticas entre adsorvente/adsorbato. A etapa decisiva, para a velocidade de adsorção, pode ser parcialmente determinada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade [14]. Além disso, a natureza dos corantes, aniônicos e catiônicos, também afetam as interações moleculares entre adsorvente e adsorbato [19]. Calcular e compreender os parâmetros cinéticos são de fundamental importância nos processos de adsorção, pois permite calcular a velocidade de adsorção, além de especificar a quantidade adsorvida, o tempo necessário para remover os contaminantes e o tempo de residência do adsorbato na interface sólido-líquido [20].

Dentre os vários modelos cinéticos, temos: equação de pseudo-primeira ordem e equação de pseudo-segunda ordem. A equação de pseudo-primeira ordem, definida também como a equação de Lagergren, é uma das mais utilizadas para avaliar os processos de adsorção do soluto, de uma solução líquida, e esta baseada na capacidade de adsorção do sólido [5]. A equação linear é descrita da seguinte maneira:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{K}{2,303}\right) t \quad (4)$$

onde, q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção em equilíbrio, q_t (mg/g) é a capacidade de adsorção num determinado tempo, K (min^{-1}) é a constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem e t é o tempo da adsorção (min).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, assim como o modelo cinético de primeira ordem, é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida por relatar o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato, dos tempos curtos aos longos [21]. Geralmente a equação linear usada é:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K \cdot q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (5)$$

onde, K ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante da taxa de adsorção, q_e (mg/g) é a concentração de soluto adsorvido no equilíbrio, q_t (mg/g) é a concentração do soluto na superfície do adsorvente, t (min) é o tempo.

• Estudos envolvendo adsorção em esmectitas

Na literatura existem diversos trabalhos que tratam das interações de corantes com diferentes argilas, sendo observados estudos que remontam ao início do século passado, mas também uma grande diversidade de pesquisas nos últimos anos.

• Processo de adsorção de corantes por esmectitas in natura

Geiseking & Jenny [22] realizaram estudos pioneiros sobre a interação de corante com as partículas de argila. Eles observaram que o processo de adsorção se dava através da troca entre as moléculas de corante e os cátions inorgânicos presentes nas intercadas de algumas argilas. Na década seguinte, Faust [23] concluiu que as argilas apresentam maior capacidade de adsorver corantes básicos, se comparado com materiais não argilosos. Em um dos seus experimentos foi observando que o quartzo adsorvia pequenas quantidades de corante.

A adsorção do corante catiônico azul de metileno em argilas foi observada por Plesh & Robertson [24], eles verificaram que o processo adsorptivo era governado por dois mecanismos, um deles a troca iônica e o outro a adsorção física. Adicionando o corante a suspensão aquosa contendo argila, primeiro ocorre uma troca irreversível do corante pelos cátions originalmente presentes na argila, até que a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) seja atingida. Após esse processo o excesso de corante foi então adsorvido fisicamente na argila. O resultado da adsorção na superfície da argila é descrito, principalmente, pelo processo de troca iônica.

Estudos sobre o processo adsorptivo da montmorilonita utilizando rodamina B foram feitos por Grauer et. al. [25]. Os pesquisadores observaram que quando a suspensão contendo o corante era concentrada as argilas adsorviam em maior quantidade, já quando a adsorção era realizada a partir da suspensão diluída, apenas em uma pequena fração do corante foi adsorvida pelas argilas analisadas. As diferenças de comportamento químico entre o diluído e o concentrado estavam associadas com a fraca basicidade da rodamina B. Arvanitoyannis et. al. [26] fizeram experimentos e analisaram que a adsorção do corante ácido Amarelo 23 (A23) em bentonita foi alta no pH 11, mas para a adsorção do corante básico Violeta 10 o pH 3 e 5 foi onde ocorreu a máxima adsorção.

Outros estudos realizados por Arbeloa et. al. [27] observaram que as moléculas de corante - rodamina 3B - carregadas negativamente interagem com as partículas de argila, sendo protonadas, esse processo é muito importante, pois estabiliza as moléculas de corante. A hidrofobicidade das moléculas de corante também apresenta significante influência nas interações corante-argila.

Em 2002, Gemeay [28] estudou a troca de cátions entre uma montmorilonita e o corante Rodamina 6G verificando a cinética, e observou que a melhor equação que se enquadrava com os dados experimentais foi a equação de pseudo-primeira ordem. Outra observação feita foi a de que o cátion trocável da argila afetou a cinética do processo de adsorção, na seguinte ordem:



Gurses et. al. [29], estudando as principais propriedades da adsorção do sistema argila-água - usando o azul de metileno - observou que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento de temperatura e o equilíbrio da adsorção foi alcançada em 60 minutos. Os autores usaram a concentração inicial do corante de 100 mg/l, e verificaram que a capacidade máxima adsorvida do azul de metileno, no processo de adsorção, foi de 58 mg/l. Foi observado que o sistema argila-corante foi melhor descrito pela equação de pseudo-segunda ordem.

Rouliá e Vassiliadis [30] analisaram a influencia do pH na capacidade de adsorção da bentonita em adsorver corantes catiônicos (Figura 3) e verificaram que em meio ácido houve baixa adsorção, porém em meio básico ocorreu adsorção máxima do corante.

Outros pesquisadores, como Almeida et. al. [31], interagiram montmorilonita com azul de metileno e verificaram que o melhor modelo de isoterma de adsorção foi o de Langmuir, indicando que a adsorção ocorre em monocamadas, a adsorção com relação a concentração inicial do corante, Figura 4. Pode-se observar que usando a concentração inicial de 1.200 mg/l houve 100% de remoção. Com os resultados os autores confirmaram que a montmorilonita estudada é um adsorvente bastante eficiente na remoção do azul de metileno em solução.

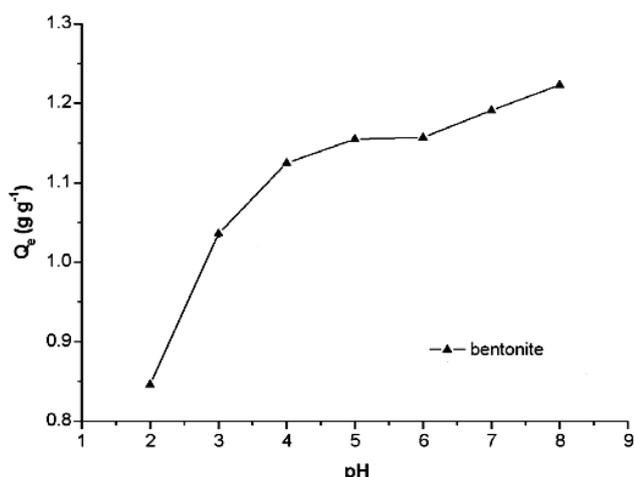


Figura 3. Efeito da variação do pH na capacidade de adsorção da bentonita, a 18°C (adaptado de [30])

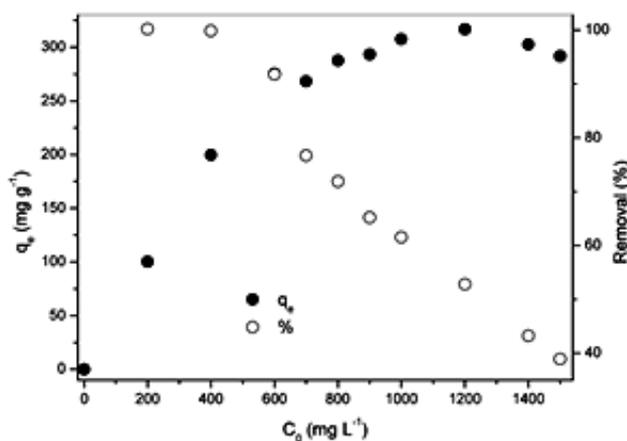


Figura 4. Efeito da concentração inicial do azul de metileno e a porcentagem de remoção do corante em montmorilonita (adaptado de [31])

No estudo de Vimonses et. al. [5] verificou-se que no pH ácido houve um aumento na adsorção do corante aniônico vermelho congo, devido à interação eletrostática ser mais intensa, em comparação com a interação em pH neutro, apresentando adsorção 90% maior.

Por outro lado, Leodopoulos et. al. [32], investigando a adsorção separada e simultânea do alaranjado de metila e do ácido húmico em bentonitas observaram que houve um decréscimo na adsorção de alaranjado de metila e ácido húmico com o aumento do pH. No experimento simultâneo os pesquisadores observaram concorrências dos adsorbatos pelos sítios de adsorção diminuindo a quantidade adsorvida do alaranjado de metila, porém a presença do mesmo aumentou a adsorção do ácido húmico. Na cinética o modelo que se correlacionou com os dados tanto no separado como no simultâneo é o pseudo-segunda ordem.

• *Estudos referentes ao processo de adsorção de corantes por esmectitas modificadas.*

Ozcan & Ozcan [33] trataram bentonita com ácido sulfúrico, e estudaram a sua capacidade em adsorver os corantes ácidos vermelho 57 e Azul 294, os valores obtidos no processo de adsorção foram 416,3 mg/g e 119,1 mg/g, respectivamente. Esses resultados mostraram que esses corantes tem grande afinidade com a superfície da bentonita ácida mesmo estando diluídas foram completamente adsorvidas.

Muitos estudos de adsorção de corantes são realizados em argilas organofilizadas, visando aumentar a afinidade da mesma com corantes. Ozcan e colaboradores [16] trataram bentonita com dodecil trimetil amônio brometo (DTMA), conseguindo bons resultados na adsorção do corante ácido Azul 193 (A193). Em certas condições os pesquisadores averiguaram que as quantidades adsorvidas do corante foi cerca de 10 vezes maior do que a adsorção do mesmo na bentonita sem modificação. Por outro lado, foi observado, Figura 5, que o aumento da temperatura não se mostrou favorável à adsorção e o tempo de contato de 60 minutos foi suficiente para o equilíbrio de adsorção.

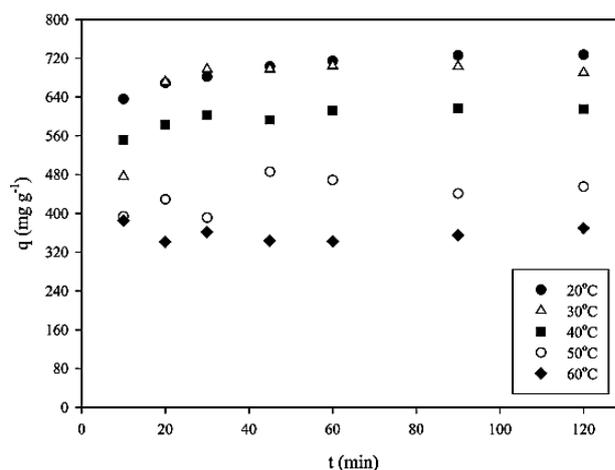


Figura 5. Efeito da variação da temperatura no tempo de contato do A193 em DTMA – bentonita (adaptado de [16])

A mesma técnica adsorptiva foi observada também por Ozcan et al. [34], utilizando o mesmo corante com uma bentonita modificada, com outro cátion, o benzil trimetil amônio (BTMA). Observou-se, Figura 6, que a na temperatura de 20°C e pH de 1,5, houve a máxima quantidade adsorvida do corante azul 195 (A195).

Zohra et al. [35], também modificou a bentonita com o DTMA e interagiu com o corante Azul 19, visualizando uma diminuição da adsorção com o aumento da temperatura e do pH.

Shen et. al. [36] usou cloreto de dialil dimetil amônio na organofilização da bentonita (DDA-bentonita), e analisou a adsorção dos corantes aniônicos - Acid Scarlet GR (AS-GR), Acid Turquoise Blue 2G (ATB-2G) e Indigo Carmine (IC).

Esses corantes foram interagidos com a DDA-bentonita, individualmente. Os pesquisadores observaram que no processo de adsorção, usando a concentração inicial do corante de 100 $\mu\text{mol/l}$ a quantidade de adsorvente para remoção de 95% dos corantes foi: 0,42 g/l para o AS-GR, 0,68 g/l para o ATB-2G e 0,75 g/l para o IC.

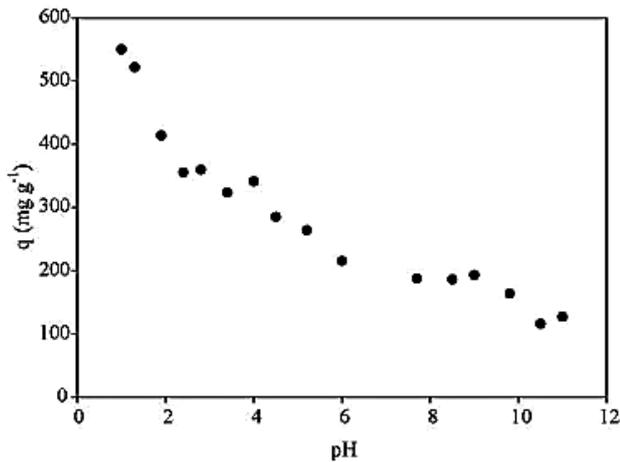


Figura 6. Efeito do pH na adsorção de A195 em BTMA-bentonita a 20°C (adaptado de [34])

Ozer et. al. [37] utilizaram 1,6 – diamino-hexano para modificar a bentonita (DAH-Bentonita), e interagiram com o A19. O efeito do pH na adsorção é mostrada na Figura 7. Observaram que com o aumento do pH há uma diminuição do material adsorvido, porém após o pH 7 a um aumento discreto na adsorção do A19.

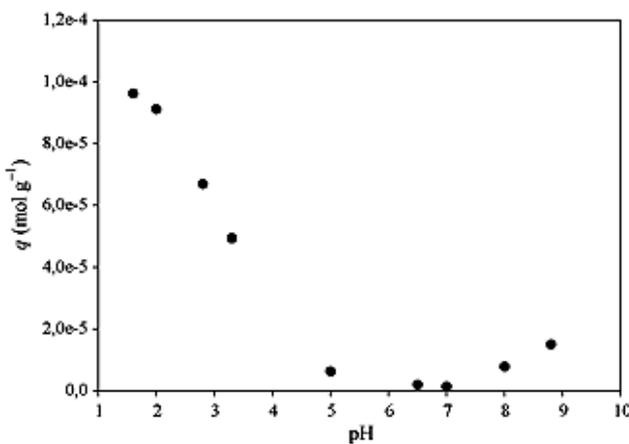


Figura 7. Efeito do pH na adsorção do A19 em DAH-Bentonita à 20°C (adaptado de [37])

O estudo de Chen et. al. [38] apurou as propriedades de adsorção da montmorilonita (MMT) organofilizada com brometo de cetil trimetil amônio (CTMA) e o estereato de sódio (SSTA) intercalados separadamente e simultaneamente em adsorver o corante alaranjado de metila (AM). A Figura 8 destaca o comportamento a relação entre o tempo de contato

do corante e a variação da temperatura no processo de adsorção em montmorilonita modificada com os dois sais simultâneos (SSTA/CTMA-MMT). Pode-se observar cinéticas semelhantes mas que há influência da temperatura no processo de adsorção.

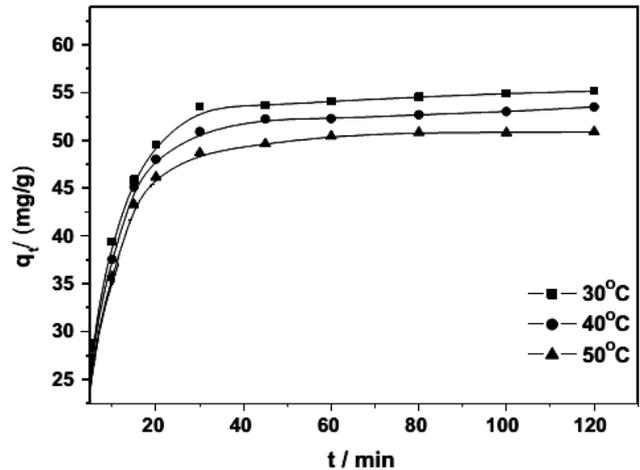


Figura 8. Efeito da variação de temperatura no tempo de contato do processo de adsorção do AM em SSTA/CTMA-MMT (adaptado de [38])

Essa modificação aumentou a eficiência na remoção do alaranjado de metila, se comparado com a organofilização em separado dos dois sais. O processo de equilíbrio da adsorção do alaranjado de metila foi melhor descrito pela isoterma de adsorção de Langmuir (Figura 9).

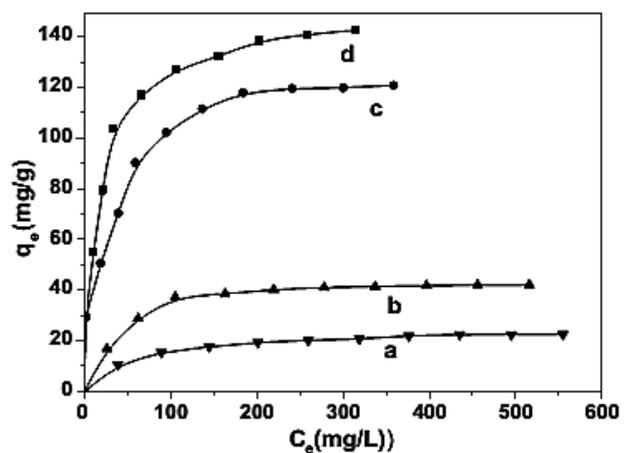


Figura 9. Isotermas de adsorção de AM em: (a) MMT, (b) SSTA-MMT, (c) CTMA-MMT e (d) CTMA/SSTA-MMT (adaptado de [38])

Zhu et. al. [39], mostrou que a montmorilonita pode ser usado como um adsorvente multifuncional para a remoção simultânea de diferentes tipos de contaminantes (violeta de cristal, cetil trimetil amônio e 2 – naftol). No experimento foi simulado um processo de adsorção onde se observou que o

violeta de cristal e o cetil trimetil amônio foram adsorvidos juntos e formaram agregados hidrofóbicos na intercâmara, essa interação aumentou a eficiência da montmorillonita em adsorver o 2-naftol.

3. Conclusões

Em todos os artigos estudados as argilas esmectíticas, tanto in natura como modificadas, se mostraram ótimos adsorventes no processo de remoção de corantes. Conclui-se também que os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich são geralmente utilizados para avaliar a capacidade de adsorção das esmectitas. A revisão da literatura mostrou que existe uma necessidade para mais estudos sistemáticos que melhor detalhem os processos de adsorção/remoção de corantes usando bentonitas, principalmente das variedades nacionais.

Referências

- [1] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184, 2014.
- [2] Neumann, M. G., Gessner, F., Cione, A. P. P., Artori, R. A., Cavalheiro, C. C. S. Interações entre Corantes e Argilas em Suspensão Aquosa. *Química Nova*, 23 (6) 818-824, 2000.
- [3] Santos, P. S. *Ciência e Tecnologia das Argilas*. 2ª ed. São Paulo: Edgar Blücher, vol.1, 1989.
- [4] Bergaya, F., Lagaly, G. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (eds). *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam. *Developments in Clay Science*, vol 1, p. 1-19. 2006.
- [5] Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 148, 354-364, 2009.
- [6] Brigatti, M. F., Galan, E., Theng, B. K. G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (eds). *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam. *Developments in Clay Science*, v. 1, 16-84. 2006.
- [7] Coelho, A. C. V., Santos, P. S., Santos, H. S. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas: uma Revisão. *Química Nova*, 30, 1282-1294, 2007.
- [8] Menezes, R. R., Neves, G. A., Ferreira, H. S., Ferreira, H. C., Martins, A. B., Ferreira, H. C. Análise da Influência do Tratamento de Purificação no Comportamento de Inchamento de Argilas Organofílicas em Meios não Aquosos. *Cerâmica*, 58, 77-85, São Paulo, 2008.
- [9] McKay, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. New York: CRC, p. 208, 1995.
- [10] Stumm, W., Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons, Inc. 3ª edition, 1996.
- [11] McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriot, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5ª edição, McGraw-Hill Book Company, p. 814, 1993.
- [12] Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. *Journal of the American Chemical Society*, v.38, p. 2221-2295, 1916.
- [13] Dabrowski, A. Adsorption - From Theory to Practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135–224, 2001.
- [14] Almeida, C. A. P. Caracterização do Lutito Barro Branco e Avaliação de sua Capacidade como Adsorvente de Corantes Usando o Azul de Metileno como Modelo. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2005.
- [15] Freundlich, H. Concerning adsorption in solutions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie-Stoichiometrie und Verwandtschaftslehre*, v.57, p. 385-470, 1906.
- [16] Ozcan, A. S., Erdem, B., Ozcan, A. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 44-54, 2004.
- [17] Selvam, P. P., Preethi, S., Basakaralingam, P., Thinakaran, N., Sivasamy, A., Sivanesan, S. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 39 – 44, 2008.
- [18] Shaw, D. J. *Introduction to colloid and surface chemistry*. 4th edition. London: Butterworth-Heinemann, p.306, 1994.
- [19] Sanghi, R., Bhattacharya, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology*, 118, 256-269, 2002.
- [20] Ho, Y. S., McKay, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465, 1999.
- [21] Hunter, R. J. *Introduction to modern colloid science*. New York: Oxford University Press, p. 338, 1993.
- [22] Gieseking, J. E., Jenny, H. Behavior of polyvalent Cations in Base Exchange. *Soil Science*, 42, 273-280, 1936.
- [23] Faust, G. T. Staining of Clays Minerals as a Rapid Means of Identification in Natural and Beneficiated Products. United States Bureau of Mines Report of Investigations, p. 3522, 1940.
- [24] Plesh, P. H., Robertson, R. H. S. Adsorption onto Ionogenic Surfaces. *Nature*, 161, 1020-1021, 1948.
- [25] Grauer, Z., Malter, A. B., Yariv, S., Avnir, D. Sorption of rhodamine B by montmorillonite and laponite. *Colloids and Surfaces*, 25, 41-65, 1987.
- [26] Arvanitoyannis, I., Eleftheriadis, I., Tsatsaroni, E. Influence of pH on adsorption of dye-containing effluents with different bentonites. *Chemosphere*, 18 (9-10), 1707-1711, 1989.
- [27] Arbeloa, F. L., Martinez, J. M. H., Arbeloa, T. L., Arbeloa, I. L. The hydrophobic effect on the adsorption of rhodamines in aqueous suspension of smectites. *The*

- rhodamine 3B Laponite B system. *Langmuir*, 14 (16), 4566-4573, 1998.
- [28] Gemeay, A. H. Adsorption characteristics and the kinetics of the cation Exchange of rhodamine-6G with Na⁺-montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 251, 235-241, 2002.
- [29] Gurses, A., Dogar, Ç., Yalçın, M., Açikyildiz, M., Bayrak, R., Karaca, S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131, 217-228, 2006.
- [30] Roulia, M., Vassiliadis, A. A. Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 732-740, 2008.
- [31] Almeida, C. A. P., Debacher, N. A., Downs, A. J., Cottet, L., Mello, C. A. D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 332, 46-53, 2009.
- [32] Leodopoulos, C., Doulia, D., Gimouhopoulos, K., Triantis, T.M. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. *Applied Clay Science*, 70, 84-90, 2012.
- [33] Ozcan, A. S., Ozcan, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 39-46, 2004.
- [34] Ozcan, A. S., Erdem, B., Ozcan, A. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloid and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 266, 73-81, 2005.
- [35] Zohra, B., Aicha, K., Fatima, S., Nourredine, B., Zoubir, D. Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chemical Engineering Journal*, 136, 295-305, 2008.
- [36] Shen, D., Fan, J., Zhou, W., Gao, B., Yue, Q., Kang, Q. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 99-107, 2009.
- [37] Ozer, G., Ozcan, A. S., Ozcan, A. Adsorption behavior of a textile dye of reactive blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied Surface Science*, 256, 5439-5443, 2010.
- [38] Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H., Xia, Z. Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical Engineering Journal*, 171, 1150-1158, 2011.
- [39] Zhu, R., Chen, Q., Liu, H., Ge, F., Zhu, L., Zhu, J., He, H. Montmorillonite as a multifunctional adsorbent can simultaneously remove crystal violet, cetyltrimethylammonium, and 2-naphthol from water. *Applied Clay Science*, 88-89, 33-38, 2014.