



Processo adsorptivo de corantes por argilas esmectíticas do município de Boa Vista – Paraíba

J. F. Duarte-Neto^{1*}, R. R. Menezes², G. A. Neves²

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina
Avenida Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande - Paraíba

²Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande
Avenida Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande - Paraíba

(Recebido em 06/09/2014; revisado em 25/09/2014; aceito em 30/09/2014)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Este estudo teve como objetivo a verificação do equilíbrio e cinética de adsorção dos corantes alaranjado de metila (AM) e rodamina B (RB) em argilas esmectíticas da Paraíba. A interação corante-argila foi realizada em solução aquosa. A adsorção desses corantes foi observada fazendo o controle dos seguintes parâmetros experimentais: concentração inicial do adsorbato e do adsorvente; tempo de contato; pH e temperatura. O efeito do tempo de contato não foi significativo. Por meio das isotermas foi possível observar que a quantidade adsorvida de RB aumentou com a diminuição da temperatura e com o aumento da concentração inicial do adsorvente. Com a variação do pH os corantes apresentaram comportamentos semelhantes em meio ácido, onde adsorveram-se em maior quantidade em ambas as argilas. Os dados ajustaram-se melhor ao modelo de isotermas de Freundlich e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Palavras-chave: Esmectitas; equilíbrio; cinética; adsorção.

Abstract:

This study aimed to check the equilibrium and adsorption kinetics of smectite using the dyes - methyl orange (AM) and rhodamine B (RB). The interaction (dye-clay) was performed in aqueous solution. The adsorption of these dyes was observed by making the control of the following experimental parameters: initial concentration of the adsorbate and the adsorbent; contact time; pH and temperature. The effect of contact time was not significant, since the adsorption occurred within 60 minutes for all solutions. Through the isotherm was observed that the amount of adsorbed RB increased with decreasing temperature and increasing the initial concentration of the adsorbent. With the variation of pH the dyes had similar behavior in acidic medium, where it was adsorbed in greater amounts in both clays. The data were best fitted to Freundlich model and the kinetic model of pseudo-second order.

Keywords: Smectites; kinetic; equilibrium; adsorption.

1. Introdução

As argilas possuem aplicações em diversas áreas, dentre suas várias aplicações têm-se destacado nos últimos anos seu uso como adsorventes [1]. Entre essas se destacam as argilas esmectíticas. As estruturas moleculares dos argilominerais, presentes nas esmectitas, são organizadas em folhas de tetraedros de silício e oxigênio ligados a folhas de octaedros de alumínio ou magnésio, e hidroxila e oxigênio. Os tetraedros de silício são constituídos de átomos de oxigênio localizados nos vértices e um átomo de silício no centro [2].

A propriedade adsorvente dessas argilas esta interligada com os sítios ativos presentes, nos argilominerais, em sua superfície e nas suas arestas. Esses sítios são formados devido a dois fenômenos: 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. 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 [3]. Em consequência, boa parte das trocas iônicas e do comportamento coloidal dos argilominerais é decorrência do comportamento das arestas [4]. Sua larga aplicabilidade esta associada a sua elevada área superficial, grande capacidade de troca de iônica e baixo custo [5].

O estudo do comportamento adsorvente das esmectitas vem sendo produto de diversas pesquisas devido ao seu potencial econômico e industrial dos sistemas argila-composto

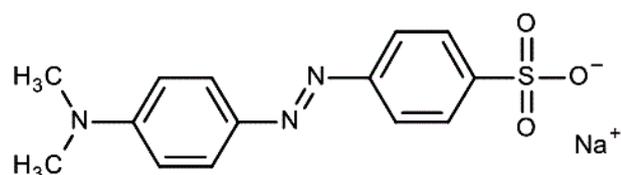
*Email: jfernandesneto@gmail.com (J. F. Duarte-Neto)

orgânico [6,7]. Nesse sentido, este trabalho possui como objetivo analisar o mecanismo de adsorção de corantes com características químicas distintos em argilas esmectíticas.

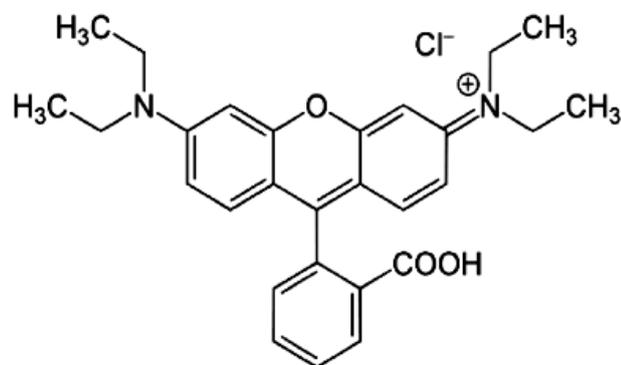
2. Materiais e Métodos

No desenvolvimento desta pesquisa foram utilizadas duas argilas oriundas do município de Boa Vista-PB, denominadas por: Bentonita-Chocolate (AM01) e Bentonita-Chocobofo (AM02). As composições químicas das argilas foram determinadas por fluorescência de raio X (Shimadzu EDX-720) e a identificação cristalográfica determinadas por difração de raio X (Shimadzu XRD-6000).

Como adsorbatos foram utilizados dois corantes, alaranjado de metila (VETEC, P.A.) e rodamina B (VETEC, P.A.). O alaranjado de metila é um corante aniônico, já a rodamina B é um corante básico catiônico, esses corantes apresentam as seguintes estruturas químicas, Figura 1:



Alaranjado de metila



Rodamina B

Figura 1. Estruturas químicas dos corantes

Os experimentos para avaliar os processos de adsorção foram realizados em sistema de bateladas. Foram avaliadas diferentes condições experimentais, tais como, temperatura e tempo de adsorção, pH e a concentração do adsorbato e do adsorvente. As condições experimentais de temperatura e tempo de contato foram controladas com o uso do agitador orbital com incubação (IKA KS 4000i CONTROL). Todos os ensaios foram realizados em erlenmeyer contendo 200 ml de água destilada, com velocidade de agitação de 225 RPM.

Após as interações – corante + argila - todos os ensaios eram centrifugados por 5 minutos a 3.600 RPM. Logo após a centrifugação eram medidas as absorbâncias referentes às

diferentes interações argila-corante, para se determinar essas absorbâncias utilizou-se de espectrofotômetro (PerkinElmer UV-VIS modelo Lambda-35), empregando-se uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm.

Para determinar a quantidade adsorvida do corante no adsorvente foi utilizada a equação (Eq. 1):

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

onde Q (mg/g) representa a quantidade adsorvida, C_0 (mg/l) é a concentração inicial do adsorbato, C_e (mg/l) é a concentração de equilíbrio na solução, V (l) é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorvente [8,9].

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a composição química das argilas utilizadas no trabalho. As argilas são aparentemente policatiónicas, sem presença de sódio. As argilas apresentam alto teor de ferro, e presença significativa de magnésio e cálcio. Na Argila AM01 esses teores são mais elevados, o que pode influenciar sua capacidade adsortiva.

Tabela I - Composição química das argilas.

Constituintes	AM01	AM02
SiO ₂	47,48%	59,92%
Al ₂ O ₃	15,35%	12,15%
Fe ₂ O ₃	9,23%	6,08%
CaO	3,21%	1,69%
MgO	2,35%	0,90%
K ₂ O	0,52%	0,22%
TiO ₂	0,83%	0,58%
PR*	20,60%	19,30%

PR* = Perda ao rubro

A identificação cristalográfica foi realizada através das interpretações dos difratogramas, Figura 2. As amostras apresentam argilomineral esmectítico em sua constituição, mas também quartzo (na AM01 e AM02) e cristobalita (na AM02). A presença de cristobalita em apenas uma das amostras indica que a gênese das argilas pode ter sido diferenciada, o que pode ter influência na capacidade de adsorção das argilas.

Avaliando o tempo de contato (de 0 a 180min.) e as quantidades adsorvidas dos corantes pelas argilas, Figura 3, para as interações com rodamina B (AM02-RB e AM01-RB), verificou-se que houve aumento de adsorbato adsorvido na argila com o passar do tempo. Observou-se que a taxa de adsorção do corante foi mais intensa até os 60 minutos iniciais do experimento, a partir deste tempo há uma diminuição na taxa de adsorção [10].

Analisando a interação das argilas com o alaranjado de metila (AM02-AL e AM01-AL) foi observado que ocorreu a adsorção de pequena quantidade de corante nas argilas. Esse comportamento é devido à característica dos argilominerais

esmectíticos possuem cargas negativas na superfície e as moléculas do corante terem natureza aniônica [11,12].

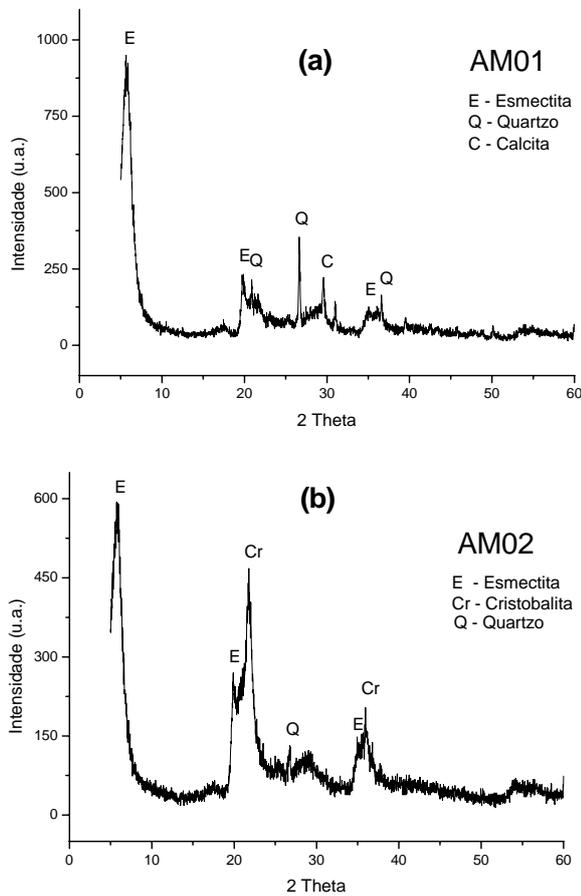


Figura 2. Difratomogramas: (a) da AM01 e (b) da AM02

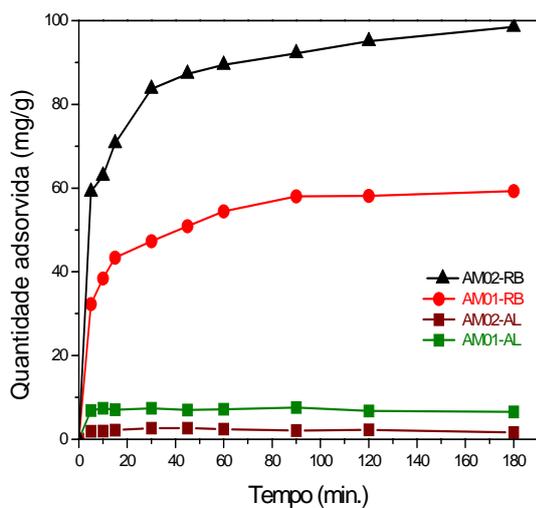


Figura 3. Efeito de tempo de contato no processo de adsorção

A observação da variação de quantidade de adsorvente – tanto da AM01 como da AM02 – no processo de adsorção da RB, Figura 4, indica que ocorre uma diminuição na capacidade de adsorção com o aumento da quantidade de adsorvente, esse fato se deu devido aos sítios de adsorção das argilas permanecerem em sua maior parte insaturadas [13].

No caso do alaranjado de metila houve baixa variação na concentração inicial, ou seja, adsorveu pouco adsorbato com as diferentes quantidades de adsorvente.

A Figura 5 descreve o efeito da mudança de pH na remoção do AL e da RB, para as duas amostras. A remoção do AL e do RB diminui drasticamente com o aumento dos valores de pH no intervalo de 3 a 11, para os dois adsorventes.

O efeito da temperatura sobre a taxa de captação dos corantes foi estudada, variando a temperatura de 30 a 60°C, e fixando o tempo de contato em 60 minutos. Os resultados obtidos são apresentados na Figura (VI). Não foi observado variação significativa na taxa de adsorção com o aumento da temperatura, na faixa de temperatura estudada.

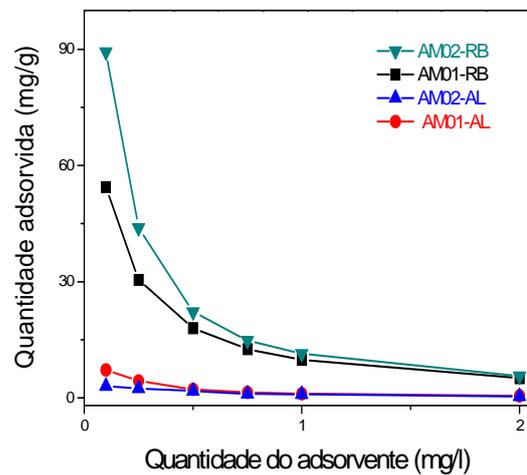


Figura 4. Efeito da quantidade de adsorvente no processo de adsorção

Uma que o aumento de temperatura iria levar a uma diminuição da viscosidade da solução de corante e aumentar a difusividade do corante na solução e no interior dos poros do adsorvente [14], esperar-se-ia um aumento da quantidade adsorvida. Por outro lado, como a adsorção é um processo exotérmico, aumentos de temperatura podem comprometer a cinética da adsorção. No presente estudo, o efeito da temperatura não foi significativo, o que pode ser consequência da somatória dos dois efeitos descritos anteriormente, por conseguinte.

A eficiência dos adsorventes foi avaliada somente para a RB, pois o AL adsorveu muito pouco nas argilas estudadas. Os mecanismos de controle foram examinados com o auxílio de dois modelos de isoterma e um cinético. Os modelos de isoterma de Langmuir [15,16] e Freundlich [17,18] (Eq. 1 e 2, respectivamente) foram escolhidos no estudo do equilíbrio da adsorção:

$$\frac{C_e}{Q} = \left(\frac{1}{Q_{max} \cdot K1} \right) + \left(\frac{C_e}{Q_{max}} \right) \quad \text{Eq.1}$$

onde Q_{max} (mg/g) é a capacidade máxima adsorvida e $K1$ (L/mg) é a constante de afinidade;

$$\log(Q) = \log(K2) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{Eq.2}$$

onde $K2$ é a constante de Freundlich, e representa a capacidade de adsorção do sólido ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$), e n é um parâmetro da equação de Freundlich relacionado a intensidade de adsorção.

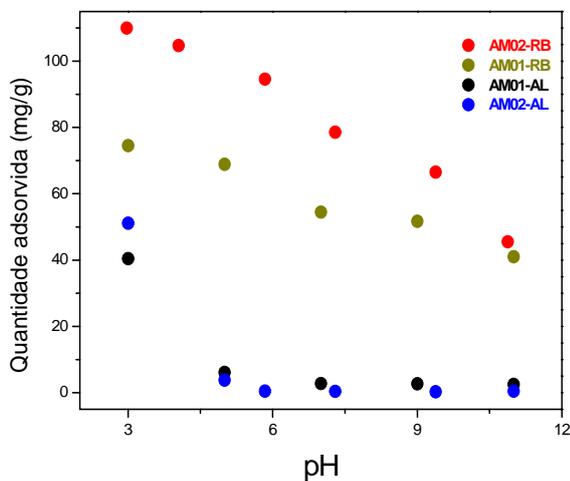


Figura 5. Efeito do pH no processo de adsorção

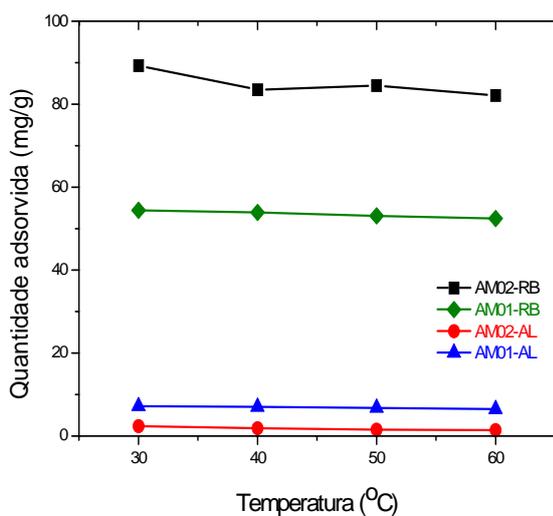


Figura 4. Efeito da temperatura no processo de adsorção

Com os interceptos das Eq. 1 e Eq. 2 podemos construir gráficos e através dos mesmos podemos determinar os valores dos parâmetros. A Figura 7 representa o ajuste ao modelo de Langmuir e a Tabela 2 os valores dos parâmetros calculados dos modelos de Lagmuir. Pode-se avaliar que na AM01-RB e na AM02-RB, as quantidades máximas adsorvidas calculadas estão muito acima dos valores encontrados experimentalmente, demonstrando que esse modelo não se ajustou a esse processo de adsorção específico. Esse modelo é teórico e envolve um conjunto de sítios de adsorção uniforme. Devido a essa exigência as isotermas podem ter falhas quando aplicadas a sistemas argilosos, pois as argilas apresentam heterogeneidade na superfície, sob o ponto de vista energético e físico [19].

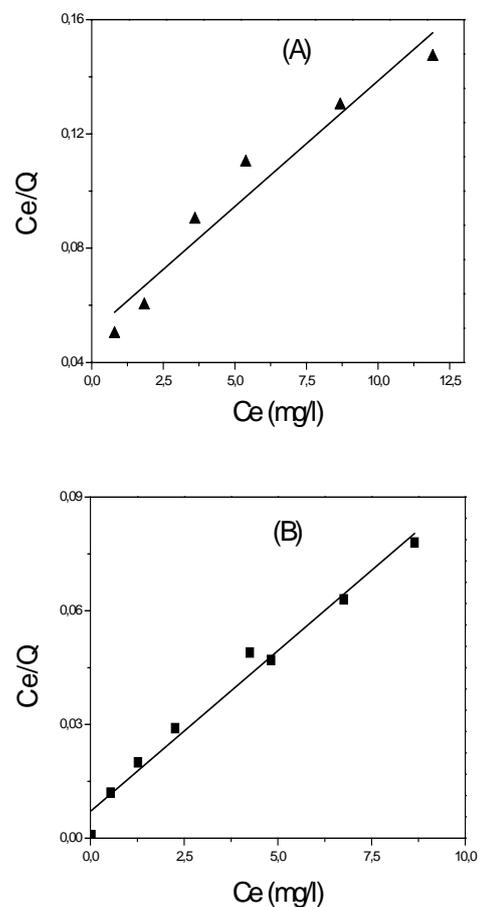


Figura 7. Ajuste linear do modelo de Langmuir: (A) AM01-RB e (B) AM02-RB

A Figura 8 apresenta os ajustes matemáticos usando o modelo de Freundlich e a Tabela 2 os valores calculados dos modelos de Freundlich.

Os valores de n e $K2$ podem ser obtidos através do coeficiente angular e linear do gráfico acima. $K2$ e n são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. Uma característica

interessante dessa equação é que o parâmetro n à medida que aumenta indica um aumento da não linearidade da isoterma, e a constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1, e está relacionada a heterogeneidade da superfície. O parâmetro $1/n$ apresenta valor menor que 1, indicando um aumento da não linearidade da isoterma em ambas as interações [20]. Ou seja, esse modelo se ajusta muito bem ao processo de adsorção em estudo, e confirma a heterogeneidade superficial das esmectitas.

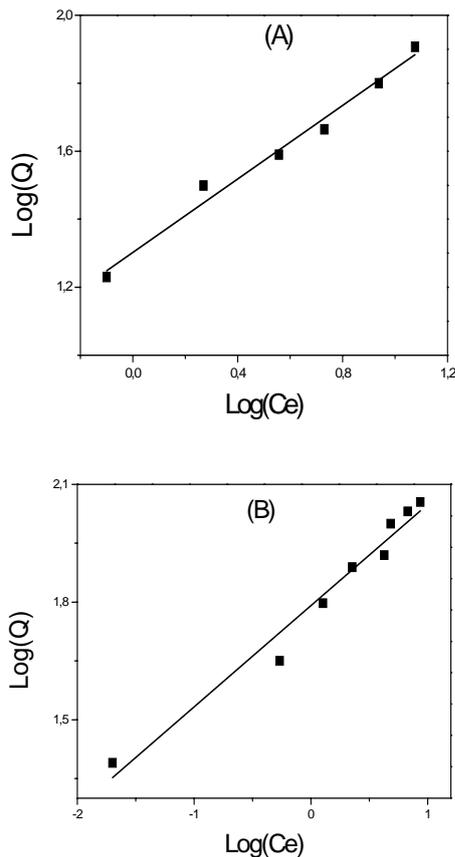


Figura 8. Ajuste linear do modelo de Freundlich: (A) AM01-RB e (B) AM02-RB

No que diz respeito ao estudo cinético, o modelo de equação pseudo-segunda ordem (Eq.3) foi utilizado para examinar e descobrir o mecanismo de adsorção dos corantes [21].

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{(K_f \cdot q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad \text{Eq.3}$$

Os resultados da Tabela 3 sugerem que a adsorção estudada obedeceu bem o modelo cinético, sugerindo que o mecanismo de adsorção é dependente da concentração do adsorbato [22].

Tabela 2. Valores dos parâmetros calculados dos modelos de Lagmuir e Freundlich para adsorção da RB

Constantes	AM01-RB	AM02-RB
<u>Langmuir</u>		
Qmax (mg.g ⁻¹)	113,64	117,65
K1 (L.mg ⁻¹)	0,17	1,20
R ²	0,94	0,98
<u>Freundlich</u>		
1/n	0,54	0,26
K2(mg ^{1-1/n} .kg ⁻¹ .L ^{1/n})	20,13	61,79
R ²	0,98	0,98

Tabela 3. Constantes cinéticas do processo de adsorção da RB

Amostras	Pseudo-segunda ordem		R ²
	Qe (mg/g)	K3 (g.mg ⁻¹ .min. ⁻¹)	
AM01-RB	61,34	2,38 . 10 ⁻³	0,99
AM02-RB	101,01	1,60 . 10 ⁻³	0,99

Os resultados do fator de correlação (R²), próximo a 1, nos diz que a interação corante e argila ocorre através da quimissorção ou adsorção química.

4. Conclusões

As argilas esmectíticas estudadas adsorvem eficientemente o corante rodamina B, , porém há pouca adsorção do corante alaranjado de metila. O equilíbrio de adsorção foi atingido em cerca de 60 minutos, a AM02 adsorveu cerca de 30% mais de rodamina B, com relação a AM01. A adsorção é altamente dependente da concentração do adsorvente e pH, já para a temperatura não houve modificação significativa. A isoterma de Freundlich foi a que melhor apresentou o fator de correlação. Verificou-se que o tipo de adsorção que ocorre na interação do corante rodamina B com as argilas são adsorções químicas.

Referências

- [1] Harvey, C. C., Lagaly, G. Conventional applications. In: Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (editors). Handbook of clay science. Developments in clay science. Amsterdam: Elsevier; 2006.
- [2] Murray H. H. Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties. developments in clay science. Amsterdam: Elsevier; 2006.
- [3] Santos, P. S. Ciência e Tecnologia das Argilas. 2ª ed. São Paulo: Edgar Blücher; 1989.
- [4] Schoonheydt, R. A., Johnston, C. T. Surface and interface chemistry of clayminerals. . In: Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (editors). Handbook of

- clay science. Developments in clay science. Amsterdam: Elsevier; 2006.
- [5] Brigatti, M. F., Galan, E., Theng, B. K. G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. . In: Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (editors). Handbook of clay science. Developments in clay science. Amsterdam: Elsevier; 2006.
- [6] 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.
- [7] 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), 2000.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Grauer, Z., Malter, A. B., Yariv, S., Avnir, D. Sorption of rhodamine B by montmorillonite and laponite. *Colloids and Surfaces*, 25, 41-65, 1987.
- [11] Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivasenan S. Adsorption of acid dye onto organobentonite. *Journal Hazardous Materials*, 128, 138–144, 2006.
- [12] Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085, 2006.
- [13] Honeyman, B. D., Santschi, A. H. Metals in aquatic systems. *Environmental Science Technology*, 22, 862–869, 1988.
- [14] Guiza, S., Bagane, M., Al-Soudani A. H., Ben-Amore, H. Adsorption of Basic Dyes onto Natural Clay. *Adsorption Science & Technology*, 22 (3), 245-255, 2004.
- [15] Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2295, 1916.
- [16] Dabrowski, A. Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135–224, 2001.
- [17] Freundlich, H. Concerning adsorption in solutions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie-Stoichiometrie und Verwandtschaftslehre*, 57, 385-470, 1906.
- [18] 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.
- [19] Malik, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments*, 56, 239-249, 2003.
- [20] Selvam, P. P., Preethi, S., Basakaralingam, P., Thinakaran, N., Sivasamy, A., Sivasenan, S. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 39 – 44, 2008.
- [21] Ho, Y. S., McKay, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465, 1999.
- [22] Alkan, M., Demirbas, O., Dogan, M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 101, 388-396, 2007.