

## II-059 - REMOÇÃO DE AMÔNIA POR ADSORÇÃO COM ARGILA BENTONITA

### **Juliana Dotto<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Mestre e doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – Campus Toledo. Integrante do GCatProBio – Grupo de Catálise e Produção de Biocombustíveis da UFPR.

### **Aline de Pauli<sup>(2)</sup>**

Engenheira Química, mestre e doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – Campus Toledo.

### **Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones<sup>(3)</sup>**

Professor da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Graduação em Física pela Universidade Nacional de Engenharia, Lima-Peru (1988). Doutor em Física Nuclear pela Universidade de São Paulo (USP), em 1996. Pós-Doutor em Física Nuclear Aplicada pela Universidade Estadual de Londrina (UEL), em 1997. Formador do Grupo de Pesquisa em Monitoramento e Controle Ambiental. Participante do Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos. Bolsista Produtividade em pesquisa pelo CNPQ.

### **Helton José Alves<sup>(4)</sup>**

Professor Adjunto Nível IV da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Diretor de Apoio aos Campi Avançados da UFPR e Diretor técnico-científico da Associação Brasileira de Hidrogênio. Bolsista Produtividade em Pesquisa da Fundação Araucária-PR. Graduação em Química pela Universidade Estadual de Maringá, mestrado (Universidade Federal de Santa Catarina) e doutorado (Universidade Federal de São Carlos) em Engenharia de Materiais. Líder do Grupo de Catálise e Produção de Biocombustíveis da UFPR.

### **Ítalo Gustavo Vargas Novais<sup>(5)</sup>**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – Campus Toledo.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua da Faculdade, 645 – Jardim Santa Maria - Toledo - PR - CEP: 85903-000 - Brasil - Tel: +55 (45) 3379-7094 - Fax: +55 (45) 3379-7002 - e-mail: [juliana.dotto.86@hotmail.com](mailto:juliana.dotto.86@hotmail.com)

## RESUMO

A amônia, contaminante presente em lixiviados de aterros sanitários, causa aumento da toxicidade de efluentes líquidos e conseqüente contaminação do solo quando da deposição destes. Desta forma, a remoção da mesma se torna de interesse quando em vista o apelo ambiental. Para tanto, se propôs um estudo que utilizou a adsorção com argila bentonita para remoção de amônia de efluente sintético com quantidade similar à presente em lixiviados de aterro sanitário. Assim, caracterizou-se a argila bentonita por Microscopia Eletrônica de varredura, Fisissorção de Nitrogênio, Difração de raios-X, Fluorescência de raios-X e basicidade. O tratamento da solução sintética seguiu um Planejamento Experimental em dois níveis mais ponto central, avaliando-se as variáveis massa de adsorvente, velocidade de agitação e pH e a resposta quantidade de amônia adsorvida. Os resultados mostraram que a variável massa de adsorvente é significativa no processo adsorvivo, sendo a massa de adsorvente e a quantidade de amônia adsorvida inversamente proporcionais. O ponto de máxima remoção atingiu uma quantidade de amônia adsorvida de  $18,10 \text{ mg g}_{ads}^{-1}$ , correspondente a uma redução de 73,27 % deste contaminante.

**PALAVRAS-CHAVE:** Remoção de Amônia, Argila Bentonita, Adsorção, Planejamento Experimental, Efluente Sintético.

## INTRODUÇÃO

Entre as diversas formas de tratamento de lixiviados de aterro sanitário, a adsorção se caracteriza como uma operação unitária de contato entre sólido e fluido, ocorrendo a transferência de massa da fase fluida para a fase sólida (CAVALLARI, 2012).

Argilas podem ser consideradas promissoras matérias primas para aplicação na remoção de amônia de lixiviados, devido à sua versatilidade e baixo custo. São materiais naturais resultantes da mistura de diversos minerais, argilosos ou não, além de matéria orgânica e outras impurezas. A estrutura, mineralogia e química da superfície das argilas são as responsáveis pelo seu importante papel na área ambiental, e sua utilidade em aplicações ambientais e industriais. A maioria dos argilominerais é composto principalmente por camadas contendo folhas de sílica e alumina, que pertencem à classe dos silicatos de camada ou grupo dos filossilicatos (GARDOLINSKI *et al.*, 2003).

Dentre as mais utilizadas em questões ambientais, a argila bentonita é composta principalmente por montmorilonita, sendo que ambas pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (PAIVA *et al.*, 2008). A bentonita é matéria prima abundante, de baixo custo e viável para processos industriais como tratamento de efluentes por adsorção.

## OBJETIVO

O objetivo deste estudo é a remoção da amônia de solução sintética que busca simular a quantidade deste contaminante em lixiviado de aterro sanitário, utilizando como forma de tratamento a adsorção com argila bentonita, tendo como motivação a remoção pela alta toxicidade que a amônia confere a este efluente líquido.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A argila bentonita utilizada nos estudos foi cedida pelo Centro de Revestimentos Cerâmicos (São Carlos/SP), sendo moída e classificada granulometricamente em peneira de 45  $\mu\text{m}$  e acondicionada em frasco plástico em local protegido de umidade. A mesma foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fisissorção de Nitrogênio - método BET, Difração de raios X (DRX), Fluorescência de raios X (FRX) e avaliação de Basicidade com indicadores de Hammett.

A solução sintética de amônia de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  foi preparada dissolvendo-se o pó de cloreto de amônio (Anidrol<sup>®</sup>) em água Milli-Q. A quantificação da concentração final da solução sintética foi determinada pelo método do Fenato.

A solução sintética preparada passou por tratamento por adsorção em shaker Tecnal TE-421, utilizando como adsorvente a argila bentonita caracterizada. Para realização destes experimentos, propôs-se a utilização de um Planejamento Experimental em dois níveis mais ponto central, avaliando-se as variáveis independentes massa de adsorvente, velocidade de agitação e pH sobre o processo de adsorção. O pH da solução sintética foi ajustado com a adição de soluções ácidas ou básicas. A metodologia de superfície de resposta foi usada para obtenção de um modelo matemático empírico que representasse a influência das variáveis independentes no processo de adsorção. As condições experimentais utilizadas foram: 30 mL de volume de solução sintética de amônia, adsorvente com diâmetro 45  $\mu\text{m}$ , temperatura de 30 °C e tempo de adsorção de 24 horas. Após a adsorção, as amostras foram centrifugadas para separação da solução tratada e do adsorvente, sendo a concentração final determinada pelo método Fenato. As variáveis independentes assumiram os valores apresentados na Tabela 1, sendo os experimentos realizados em quadruplicata e octuplicata no ponto central.

**Tabela 1: Variáveis codificadas e reais para planejamento experimental.**

Massa de adsorvente (g)	1,5	2,25	3
Velocidade de agitação (rpm)	50	100	150
pH	4	6	8

A quantidade de amônia removida pelo adsorvente foi calculada pela equação (1).

$$q = \frac{V_{\text{solução}} \cdot (C_i - C_f)}{m_{\text{ads}}} \quad \text{equação (1)}$$

Onde q é quantidade de amônia adsorvida pelo adsorvente, em  $mg_{\text{amônia}} g_{\text{ads}}^{-1}$ ;  $V_{\text{solução}}$  é o volume de solução sintética de amônia em contato com o adsorvente, em L;  $C_i$  é a concentração inicial da solução sintética de amônia, em  $mg L^{-1}$ ;  $C_f$  é a concentração da solução sintética de amônia após tratamento, em  $mg L^{-1}$  e  $m_{\text{ads}}$  é a massa do adsorvente em base seca, em g.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Numa primeira etapa, caracterizou-se o adsorvente argila bentonita. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos por FRX para a determinação quantitativa do percentual em óxidos presentes na argila bentonita.

**Tabela 2 – Resultados da análise de FRX da argila bentonita.**

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	BaO	Perda (fogo)
Porcentagem	71,47	13,46	1,29	0,20	1,59	3,79	0,38	1,29	0,03	6,12

Sabe-se que a formação de argilas ocorre pela deposição de minerais, portanto a composição química das mesmas é variável. Seus elementos constituintes têm influência sobre as características de acidez, basicidade, capacidade de adsorção de água, estabilidade, dentre outras. O teor de ferro da argila influencia a interação da mesma com a água, assim como o caráter ácido do material. Já cálcio e magnésio contribuem para o caráter básico de argilas, portanto a maior quantidade de óxidos de cálcio e magnésio em relação ao óxido de ferro indicam a basicidade da argila. Desta forma, a análise da basicidade com indicadores de Hammett permitiu a confirmação da presença de sítios básicos na argila bentonita. Os resultados, apresentados na Tabela 3, mostram que, para valores maiores de  $pK_{BH}$ , tais como os dos indicadores azul de timol, fenolftaleína, 4-nitroanilina e 2,4-dinitroanilina, não foram detectados sítios básicos para a argila bentonita, o que permite concluir que a mesma não possui sítios ativos básicos com força muito elevada.

**Tabela 3 – Quantidade de sítios básicos para cada faixa de  $pK_{BH}$  para a argila bentonita**

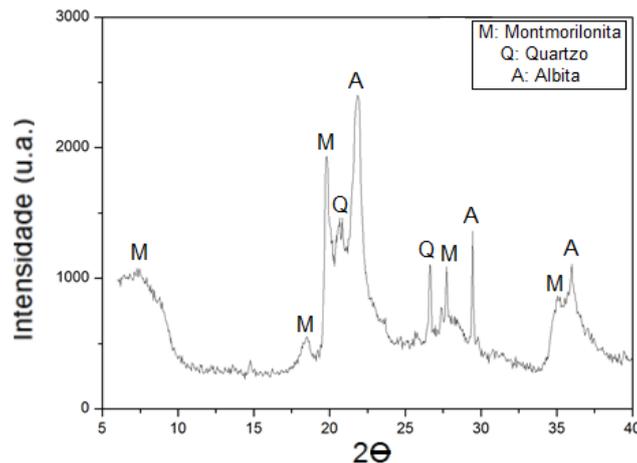
$pK_{BH}$	3,3 (Amarelo dimetil)	6,8 (Vermelho neutro)	8,8 (Azul de timol)	9,8 (Fenolftaleína)	15 (2,4-Dinitroanilina)	18,4 (4-nitroanilina)	Total
Sítios	0,1194	0,0587	-	-	-	-	0,1781

Os resultados de Fisissorção de Nitrogênio, apresentados na Tabela 4, mostram que a argila bentonita possui consideráveis área superficial e volume do poro, o que mostra seu potencial como adsorvente. Já o diâmetro do poro indica mesoporos (diâmetro entre 20 Å e 500 Å) (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

**Tabela 4 – Área superficial, volume do poro e diâmetro do poro para a argila bentonita.**

Área superficial ( $m^2 g^{-1}$ )	Volume do poro ( $c^3 g^{-1}$ )	Diâmetro do poro (Å)
46,008	0,113	36,74

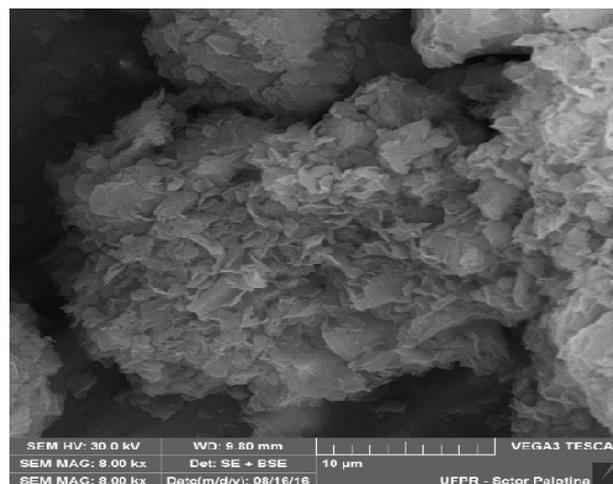
A técnica de DRX foi utilizada para a determinação qualitativa das fases cristalinas presentes na argila bentonita. A Figura 1 apresenta os resultados obtidos, evidenciando as fases cristalinas Montmorilonita (M: Na-Mg-Al-Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>) a 7,2°, 18,5°, 20°, 28° e 35°, Quartzo (Q: SiO<sub>2</sub>) a 21° e 27° e Albita (A: Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)) a 22°, 29,5° e 36°.



**Figura 1 – Difração de raios X para a amostra de argila bentonita.**

O primeiro plano difrator da Montmorilonita, em  $2\theta = 7,2^\circ$ , corresponde ao espaçamento basal da bentonita, isto é,  $d_{001} = 12,3 \text{ \AA}$ , determinado a partir da Lei de Bragg. Espaçamentos basais de aproximadamente  $12,5 \text{ \AA}$  configuram que o cátion intercalar da argila é o  $\text{Na}^+$  (SILVA *et al.*, 2002). A largura do espaçamento basal  $d_{001}$  indica a pureza da amostra. Quanto mais puro o material, mais estreito o pico (ADAMCZEWSKI, 2016), o que indica um certo grau de impureza na amostra de bentonita. Além disto, a maioria dos picos observados na Figura 1 são mais largos e menos intensos, demonstrando um material mais amorfo que cristalino.

Realizou-se a análise por microscopia eletrônica de varredura para observação das características superficiais da amostra analisada. O resultado obtido está apresentado na Figura 2, onde se observou a presença de folhas com formatos de rosetas, usuais em argilas do tipo esmectita.



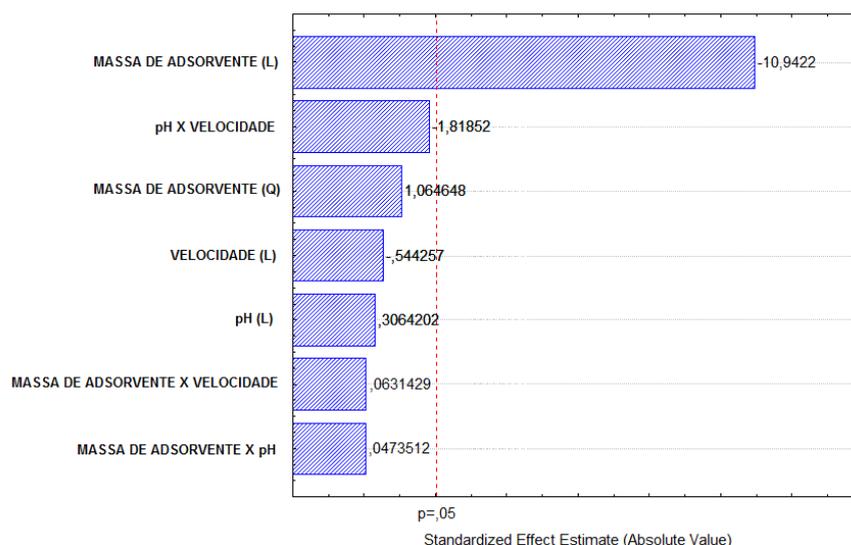
**Figura 2 – Microscopia Eletrônica de varredura para a amostra de argila bentonita.**

Após a caracterização do adsorvente, procedeu-se o tratamento do efluente sintético de amônia utilizando um planejamento completo em dois níveis mais ponto central para as variáveis massa de adsorvente, velocidade de agitação e pH. A Tabela 5 apresenta os valores reais das variáveis e a quantidade amônia removida.

**Tabela 5 – Matriz do planejamento completo em dois níveis e ponto central em seus valores reais.**

Variáveis			Resposta
Massa de adsorvente (g)	pH	Velocidade de agitação (rpm)	q ( mg g <sup>-1</sup> )
1,5	4	50	15,70
1,5	4	50	14,38
1,5	4	50	16,14
1,5	4	50	15,84
3	4	50	9,45
3	4	50	9,96
3	4	50	9,47
3	4	50	8,58
1,5	8	50	18,16
1,5	8	50	19,84
1,5	8	50	18,99
1,5	8	50	15,40
3	8	50	9,60
3	8	50	9,02
3	8	50	10,06
3	8	50	9,76
1,5	4	150	14,33
1,5	4	150	13,73
1,5	4	150	21,13
1,5	4	150	20,90
3	4	150	8,77
3	4	150	8,81
3	4	150	9,35
3	4	150	9,27
1,5	8	150	16,88
1,5	8	150	17,27
1,5	8	150	13,64
1,5	8	150	13,34
3	8	150	9,93
3	8	150	10,08
3	8	150	8,67
3	8	150	8,43
2,25	6	100	10,47
2,25	6	100	11,09
2,25	6	100	14,87
2,25	6	100	15,05
2,25	6	100	10,90
2,25	6	100	10,95
2,25	6	100	12,05
2,25	6	100	12,00

Para confirmação estatística da influência das variáveis massa de adsorvente, pH e velocidade de agitação no processo de adsorção da amônia com a argila bentonita utilizou-se do Gráfico de Pareto, obtido através do software Statistica 8.0 com nível de confiança de 95% e apresentado na Figura 3. Com o mesmo, observa-se que a dependência funcional da remoção da amônia pela argila bentonita é linear com relação às variáveis analisadas, pois somente a massa de adsorvente (L) é significativa na adsorção, sendo que o valor negativo indica que o aumento desta variável provoca a diminuição da quantidade de amônia removida.



**Figura 3 - Gráfico de Pareto para avaliação das variáveis massa de adsorvente, pH e velocidade de agitação na adsorção de amônia pela argila bentonita.**

Para a validação estatística do modelo matemático que representa a remoção de amônia, realizou-se a Análise de Variância (ANOVA) da equação do modelo ajustado aos dados. A Tabela 6 apresenta este estudo.

**Tabela 6 – Análise de variância ANOVA para efeito da massa de adsorvente, pH e velocidade de agitação na adsorção da amônia com bentonita com 95% de confiança.**

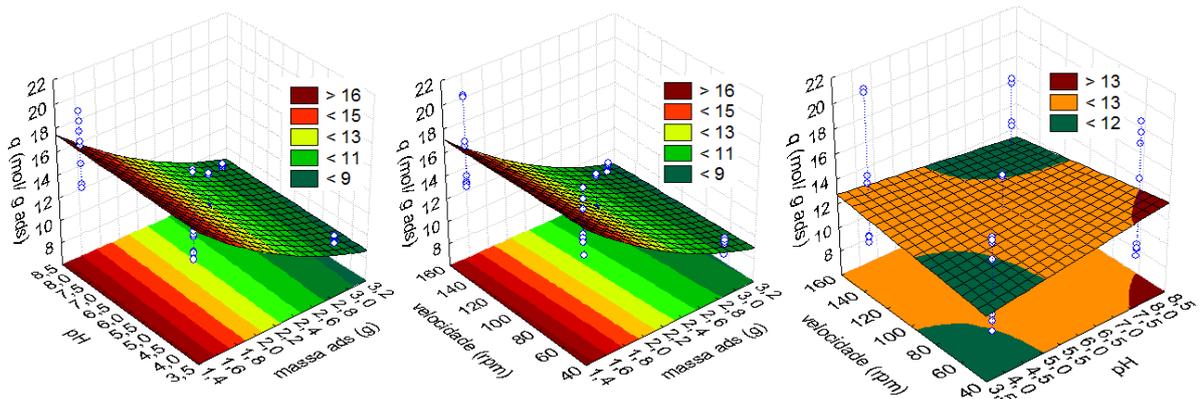
Causas de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Quadrado médio	$F_{tratamento}$	$F_{tabelado}$	$\frac{F_{tratamento}}{F_{tabelado}}$
Regressão	440,963	7	62,995	17,795	2,314	7,690
Resíduos	113,278	32	3,540			
Total	554,241	39	-			

O valor de  $F_{tratamento}$  (17,795) maior que o de  $F_{tabelado}$  (2,314) indica que, no intervalo de confiança de 95%, o modelo gerado (equação (3)) representa o processo de adsorção da amônia pela argila bentonita. Valores de  $F_{tratamento}/F_{tabelado}$  superiores a 10 indicam que o modelo é fortemente válido. O valor obtido, de 7,690, mostra que o modelo matemático ajustado (Equação (3)) é bastante preditivo para a remoção de amônia com as variáveis analisadas.

$$q = 26,9121 - 11,3059.m \quad \text{equação (3)}$$

Onde q é a quantidade de amônia removida em  $mg\ g_{ads}^{-1}$  e m é a massa de adsorvente em g.

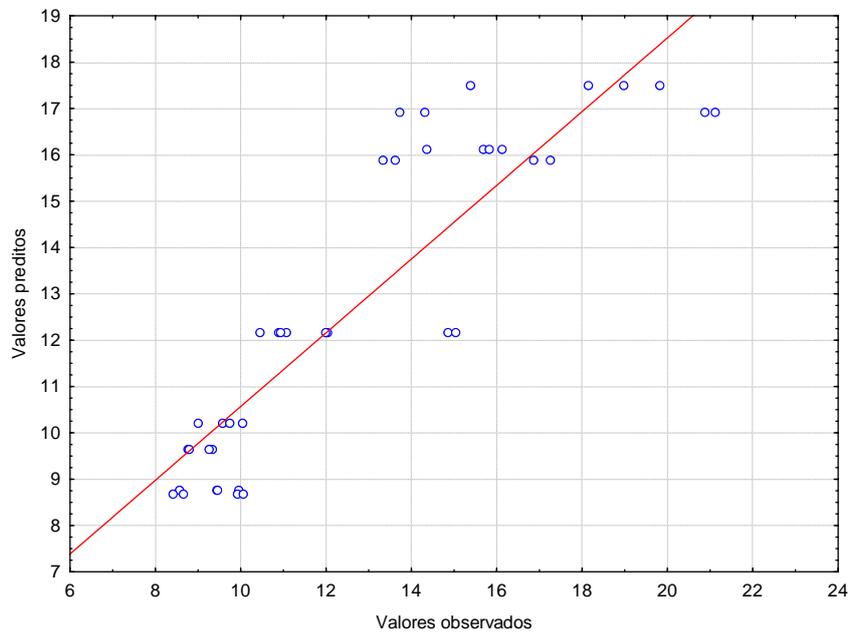
Utilizando-se o software Statistica 8.0 obteve-se também as superfícies de resposta, apresentadas na Figura 4, que permitem a definição das condições que maximizam a remoção da amônia.



**Figura 4 - Superfícies de resposta para a remoção de amônia com argila bentonita.**

Nas mesmas é possível perceber que os mais altos índices de remoção ocorrem nos menores valores de massa de adsorvente analisados. O ponto de máxima eficiência (1,5 g, pH 8 e 50 rpm), observado a partir das superfícies de resposta, atingiu uma quantidade de amônia removida de  $18,10 \text{ mg g}_{\text{ads}}^{-1}$ , reduzindo a concentração na solução mãe de  $1244,25 \text{ mg L}^{-1}$  para  $332,63 \text{ mg L}^{-1}$  na solução tratada, o que corresponde a 73,27 % de remoção de amônia.

Na Figura 5 é apresentado o gráfico dos valores previstos versus valores observados experimentalmente.



**Figura 5 – Valores preditos versus valores observados para a remoção de amônia.**

O gráfico indica que os resíduos se distribuem de forma aleatória e não se verifica a presença de *outlier*. Os pontos estão próximos da reta (equação do modelo), mostrando a eficácia do mesmo.

## CONCLUSÕES

A argila bentonita se mostrou eficiente na remoção de amônia de efluente sintético que buscou simular a quantidade deste contaminante presente em lixiviados de aterros sanitários. A variável independente massa de adsorvente se mostrou significativa neste processo, sendo que os melhores resultados foram obtidos na menor massa de adsorvente estudada. O modelo matemático ajustado para representar a quantidade de amônia adsorvida pela argila bentonita em função da massa de adsorvente, pH e velocidade de agitação se mostrou

representativo deste processo. O presente estudo mostra o potencial da argila bentonita, matéria prima abundante e de baixo custo, para aplicação como adsorvente em processos industriais

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMCZEWSKI, A.G. *Modificação química de argilas bentoníticas visando seu uso como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel*. Ponta Grossa, 2016. Dissertação de mestrado–Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada-Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2016.
2. CAVALLARI, P.I. *Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca*. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Química - Universidade de São Paulo, 2012.
3. GARDOLINSKI, J.E., FILHO, H.P.M.F., WYPYCH, F. *Comportamento térmico da caulinita hidratada*. *Química Nova*, v.26, n.1, p. 30-35, feb. 2003.
4. PAIVA, L.B.de, MORALES, A.R., DÍAZ, F.R.V. *Organoclays: Properties, preparation and applications*. *Applied Clay Science*, v.42, p.8-24, dec. 2008.
5. SILVA, F.C.da, FERREIRA, V.F., RIANELLI, R.S., PEREIRA, W.C. *Natural clays as efficient catalyst for transesterification of  $\beta$ -keto esters with carbohydrate derivatives*. *Tetrahedron Letters*, v.43, n.7, p.1165-1168, feb. 2002.
6. TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S. *The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins*. *Química Nova*, v.24, n.6, p.808-818, dec. 2001.