



Comparação da capacidade de adsorção de Rodamina B por argilas natural e modificada

SILVA, G. E. H.¹; MELO, C. C. N.²; MARQUES, V. G.³; PANIZ, O. G.²; GONÇALVES, M. R. F.⁴; CARREÑO, N. L. V.⁵;

¹Graduanda do curso de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Pelotas;

²Mestrando no Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Pelotas;

³Mestre do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Pelotas;

⁴Dr^a. Docente do curso de Arquitetura e Urbanismo e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Pelotas,

⁵Dr. Docente do curso de Engenharia de Materiais e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Pelotas.

Palavras chave: Remoção de corantes; Tratamento de água; Bentonita.

Resumo

Argila bentonita natural e após modificações superficiais, foram testadas como adsorventes do corante Rodamina B para fins avaliação da influência dos tratamentos na remoção do corante. As modificações realizadas na argila foram: organofilização em solução, por intercalação do sal quaternário cloreto de cetil trimetil amônio, organofilização no estado sólido pela intercalação do sal cetil trimetil amônio e tratamento ácido, feito com ácido clorídrico. As argilas tiveram tamanho de poro e área superficial analisadas por adsorção de nitrogênio. Soluções de corante na concentração de 10 mg/L para pH diferentes (3,4,9,12) foram feitas e posteriormente as argilas foram dispersas nessas soluções a temperatura ambiente na concentração de 0,4g/L, foram retiradas alíquotas em diferentes tempos (10, 20 e 30 min) e essa levadas para análise de espectrofotometria no UV-Visível, onde pode-se avaliar a variação de corante nas soluções que estiveram em contato com as argilas. As soluções que tiveram contato com a argila ácida foram as que obtiveram melhor resultado de remoção de corante, exceto para o pH 12 onde a argila natural foi mais eficiente. As modificações com sais quaternários não tiveram bons resultados mostrando que não são metodologias adequadas para modificação de adsorventes do corante Rodamina B.

COMPARISON OF RODAMINE B ADSORPTION CAPACITY BY NATURAL AND MODIFIED CLAYS

Keywords: Dye removal; Water treatment; Bentonite.

Abstract

Natural bentonite clay and surface modified clays, were tested as adsorbents of Rhodamine B dye. The modifications made in the clay were: organophilization in solution, by the intercalation of the sodium chloride trimethyl ammonium quaternary salt, solid organophilization, by the intercalation of cetyltrimethyl ammonium bromide salt and acid treatment by hydrochloric acid. The clays had pore size and surface area analyzed by nitrogen adsorption. Dye solutions at concentrations of 10 mg/L for varied pH (3,4,9,12) were formulated and then the clays were dispersed in these solutions at room temperature and at the concentration of 0.4 g/L, the system was kept under manual agitation. Aliquots at different times (10, 20 and 30 min) were removed and taken for UV-Visible spectrophotometry analysis, where the dye variation for the solutions that were in

contact with the clays were evaluated. The clays treated with acid obtained better dye removal results, except for the pH 12 where a natural clay was more efficient. Modifications with the quaternary salts presented non satisfactory results showing that these modification methodologies are not suitable for obtention of adsorbents of Rhodamine B dye.

INTRODUÇÃO

A alta solubilidade dos corantes em água, juntamente com o fato que diferentes setores da indústrias, tais como de tintas, alimentícios, têxteis, fármacos, papel e plásticos, dentre outros, usam corantes para colorir seus produtos acaba gerando a grandes quantidades de corantes contaminantes de recursos hídricos. Para atender à demanda das indústrias estão disponíveis comercialmente mais de 10.000 tipos de corantes (Mcmullan et al., 2001). Grande parte desses corantes acaba sendo eliminado no final do processo, virando efluente. A indústria têxtil é a que tem se apresentado entre as mais poluentes em termos de volume e composição, sendo responsável por despejar 200.000 toneladas por ano em efluentes, durante operações de coloração (Ogugbue; Sawidis, 2011).

Um dos efeitos da presença dos corantes na água é a redução da transparência da mesma, influenciando na quantidade de radiação solar no meio e, dessa forma, afetando a atividade fotossintética dos organismos presentes. Além disso, muitos dos corantes sintéticos podem ser tóxicos, cancerígenos e até mesmo mutagênicos, sendo a Rodamina B um material com potencial carcinogênico já comprovado quando ingerida (Santhi, et al., 2014) Como exemplo de corantes, pode-se citar os do grupo Rodamina, que apresentam estrutura do tipo fluorona e são largamente utilizados na coloração de tecidos e em embalagens de alimentos (Shen; Gondal, 2013).

Em função dos problemas citados, diversas técnicas têm sido utilizadas para tratamento e efluentes industriais, a fim de se evitar a contaminação dos recursos hídricos, os processos tradicionais de tratamento de água envolvem metodologias como coagulação, floculação, sedimentação, filtração e uso de cloro como desinfetante (Liang et al., 2014). Além dessas, outras técnicas foram sendo desenvolvidas outras que incluem aeração, troca de íon, osmose reversa adsorção, principalmente por carbono ativado,

e mais recentemente, temos o desenvolvimento da técnica oxidação avançada (Tsydenova et al., 2015).

Dentre as muitas técnicas, a adsorção possui grande potencial de aplicação em função da eficiência associada a possibilidade de uso de adsorventes de baixo custo e facilidade de processo (Adeyemo et al., 2015). Nesse contexto, em função de seu baixo custo de obtenção, elevada área superficial, estrutura de camadas e elevada porosidade, as argilas surgem como potenciais adsorventes (Elmoubarki et al., 2015).

As bentonitas se classificam no grupo de argilominerais das esmectitas, dessa forma, sua estrutura lamilar é constituída por duas folhas tetraédricas de sílica ensaduchadas por uma folha central octaédrica de alumínio, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, essa estrutura é denominada do tipo 2:1. Durante a formação dos cristais de esmectita, podem ocorrer substituições isomórficas nas folhas tetraédricas de Si^{4+} por Al^{3+} e nas folhas octaédricas de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , de forma isolada ou em combinação. Essas substituições isomórficas, juntamente com as ligações partidas nas arestas dos cristais, geram deficiências de cargas positivas nos mesmos que são compensadas por cátions trocáveis como Na^+ ou Ca^{2+} (Patricio et al., 2014).

Apesar de existirem muitos trabalhos com uso da bentonita como material adsorvente, ainda são poucos os que usam de modificações superficiais na argila numa tentativa de otimizar a capacidade de adsorção dessa argila.

Dessa forma, o objeto desse trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção da argila bentonita após tratamentos de modificação superficial, na remoção do corante Rodamina B, sob diferentes condições de pH e tempos de contato.

METODOLOGIA

O corante escolhido para o estudo se trata da Rodamina B de número CAS 81-88-9. Esse corante pertence ao grupo dos compostos orgânicos chamados fluoronas e apresenta caráter catiônica, sua fórmula estrutural pode ser observada na Figura 1.

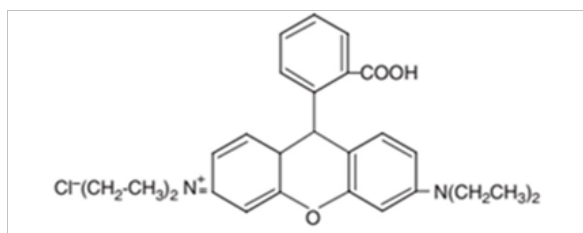


Figura 1: Fórmula estrutural do corante Rodamina B.

Preparação do adsorvente

A bentonita, material de partida utilizado nesse trabalho, foi adquirida pela empresa Buschle & Lepper S.A., trata-se de um argilomineral do grupo das esmectitas de característica naturalmente sódica. Para parâmetros usados na modificação, identificou-se a capacidade de troca catiônica (CTC) da argila através do método do azul de metileno, obtendo-se o valor de 134,5 meq/100g. A argila natural foi identificada pela sigla AN, a partir dessa argila três diferentes modificações foram realizadas: organofilização em solução, organofilização no estado sólido e tratamento ácido.

a) Organofilização em solução

Esse tratamento envolveu a intercalação na argila do sal quaternário cloreto de cetil trimetil amônio (Praepagen), esse surfactante é comercializado em uma massa pastosa contendo solventes e se caracteriza por uma longa cadeia de carbono, apresentando caráter catiônico.

A metodologia utilizada se tratou de uma adaptação da sugerida por Valenzuela Diaz (Díaz, 2001), assim, a argila foi dispersa em água destilada na concentração de 5% em massa de argila, deixada em agitação por 20 min num agitador mecânico juntamente com o surfactante adicionado na concentração de 150% do CTC da argila. Essa dispersão aquosa ficou em repouso por 36 h para que as reações de troca alcançassem equilíbrio e então realizou-se a filtragem com água destilada para a remoção do excesso de surfctante não reagido, a pasta retida foi levada a estufa sob 60°C por 48 h, moída e peneirada novamente em peneira 325 mesh (ABNT), a argila obtida por esse processo foi denominada AM1.

b) Organofilização no estado sólido

O tratamento envolveu a intercalação do brometo de cetil trimetil amônio (Cetrimide), sendo uma adaptação da metodologia de Paiva (Paiva, et al.,

2008). Esse surfactante é comercializado em pó e apresenta caráter catiônico.

Foram preparadas dispersões com concentração de 150% do CTC da argila em surfactante adicionado a argila em solução com água. A dispersão aquosa foi deixada em repouso por 24 h, antes de ser filtrada e lavada com 2000 mL de água destilada. A argila quimicamente modificada foi seca em estufa a 60 °C por 48h, triturada em almofariz e passada em peneira 325 mesh. A argila obtida por esse processo foi denominada AM2.

c) Tratamento ácido

Na modificação por ativação ácida, o tratamento com ácido clorídrico foi baseado na metodologia sugerida por Rodrigues (Rodrigues et al., 2004). Desta forma foi usada uma solução 0,6 N de ácido foi preparada para 2,23 g de argila. Esta dispersão foi aquecida sob refluxo e com agitação constante por 2 h, filtrada e lavada com água destilada quente, seca em estufa à 60 °C por 48 h, moída e passada em peneira 325 mesh. A argila obtida por esse processo foi denominada AM3.

Todas as argilas obtidas foram avaliadas por adsorção de nitrogênio quanto a área superficial, segundo o método Muiltpoint de Brunauer-Emmett -Teller, conhecido como BET e distribuição de tamanho de poro pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), a temperatura de análise foi de 273 K e o equipamento utilizado foi o Autosorb QUANTACHROME.

Testes de adsorção

Para o teste de adsorção foram preparadas soluções com o corante Rodamina B na concentração de 10 mg/L, ajustadas com soluções padronizadas para quatro pH (3,4,9,12). Posteriormente as argilas foram colocadas a temperatura ambiente em contato com cada solução na concentração de 0,4 g/L de adsorvente e agitadas manualmente com tempo de contato variando de 10, 20 e 30 minutos sendo retiradas alíquotas para cada um dos tempos estabelecidos. Essas alíquotas passaram por centrifugação a 3000 rpm por 5 min. O sobrenadante de cada amostra passou por análise de espectrofotometria no UV-Visível no comprimento de onda de absorção característico do corante ($\lambda = 554\text{nm}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação de área superficial e tamanho médio de poro

Os valores de área superficial obtidos segundo método BET foram para a amostra AN 9,821 m²/g, para a amostra AM1 0,045 m²/g, para a amostra AM2 2,665 m²/g e para a amostra AM3 46,714 m²/g.

O aumento da área superficial de argilas tratadas acidamente já foi observado em outros estudos e sugere-se que esse aumento pode ser devido a eliminação dos cátions trocáveis do espaço interlamelar das argilas (Xavier et al., 2014).

Na Figura 2 é apresentada a distribuição do tamanho de poros das amostras obtidas pelo método BJH.

Conforme classificação da IUPAC para tamanhos de poros, esses podem ser divididos em três categorias: microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm), e macroporos (>50 nm). Desta forma, percebe-se que para as 4 argilas estudadas, o tamanho dos poros é em sua maioria do tipo mesoporo, entretanto, apresentando ainda alguns macroporos.

Além disso, também avaliou-se as isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio para cada amostra de argila obtida conforme pode ser observado na Figura 3.

Conforme sugerido por Sing et al., (1985), as isotermas das argilas AN, AM1 e AM3 podem ser classificadas como isotermas do tipo V onde a interação entre adsorvato e adsorvente é fraca. Já a argila AM2 não se encaixa em nenhum tipo de isoterma estudada, sugerindo erro de leitura ou ainda presença de umidade na amostra.

Teste de adsorção com Rodamina B

A Figura 4 apresenta para cada valor de pH a influência do tempo na concentração da solução de ensaio.

Como pode-se ver, o pH ótimo para a adsorção de Rodamina B é em torno de 4, o que está de acordo com estudos prévios para argilas naturais (Kareem et al., 2012). Também observa-se que para as quatro argilas utilizadas no trabalho, a concentração adsorvida manteve-se máximo e constante neste pH.

Destaca-se a amostra AM3 que obteve um percentual de concentração adsorvida do corante muito próximo a 100% e a AN chegando a um grau de remoção de 90% em 20 minutos de contato e sofrendo uma leve queda para o tempo de 30 minutos.

Em todas as faixas de pH analisadas, as amostras AM3 e AN apresentaram maior percentual de adsorção quando comparadas às amostras AM1 e AM2. As justificativas para o elevado teor de adsorção da argila AN é a carga naturalmente negativa da argila que acaba atraindo por interação eletrostática corantes catiônicos, como é o caso da Rodamina B. Já para a argila AM3 como se pode observar pela análise BET a grande área superficial e a redução do diâmetro dos poros resultantes do tratamento ácido na argila, conforme também observado em trabalhos anteriores (Linet al., 2004; Espantaleonet al., 2003). Com relação às argilas AM1 e AM2, a Figura 4 demonstra que para todos os pH avaliados essas argilas resultaram em um baixo teor de adsorção que pode ser atribuído ao caráter hidrofóbico que as argilas organofílicas possuem em função da presença dos surfactantes ou ainda por um impedimento estérico ou eletrostático gerado pelas grandes cadeias do surfactante que pode ter dificultado o contato do corante com a argila.

Avaliando-se o tempo transcorrido para a máxima adsorção, percebe-se que nos tempos avaliados não ocorreu aumento de adsorção, ou o aumento foi pouco significativo, sugerindo que a maioria das argilas já poderiam ter atingido a máxima capacidade de adsorção nos intervalos de tempo avaliados, com exceção das amostras AN no pH 3, AM2 no pH 12 e das que sofreram redução da quantidade adsorvida, como no caso das AM1 e AM2 no pH 3, que sugerem ocorrência de dessorção.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que a argila natural tem capacidade de ser um bom adsorvente para o corante estudado podendo ser superada pela argila ativada acidamente.

A Rodamina B apresenta uma carga molecular global positiva, o que a torna eletrostaticamente atraída pelos sítios negativos da argila durante adsorção. De forma geral, foi possível observar que o

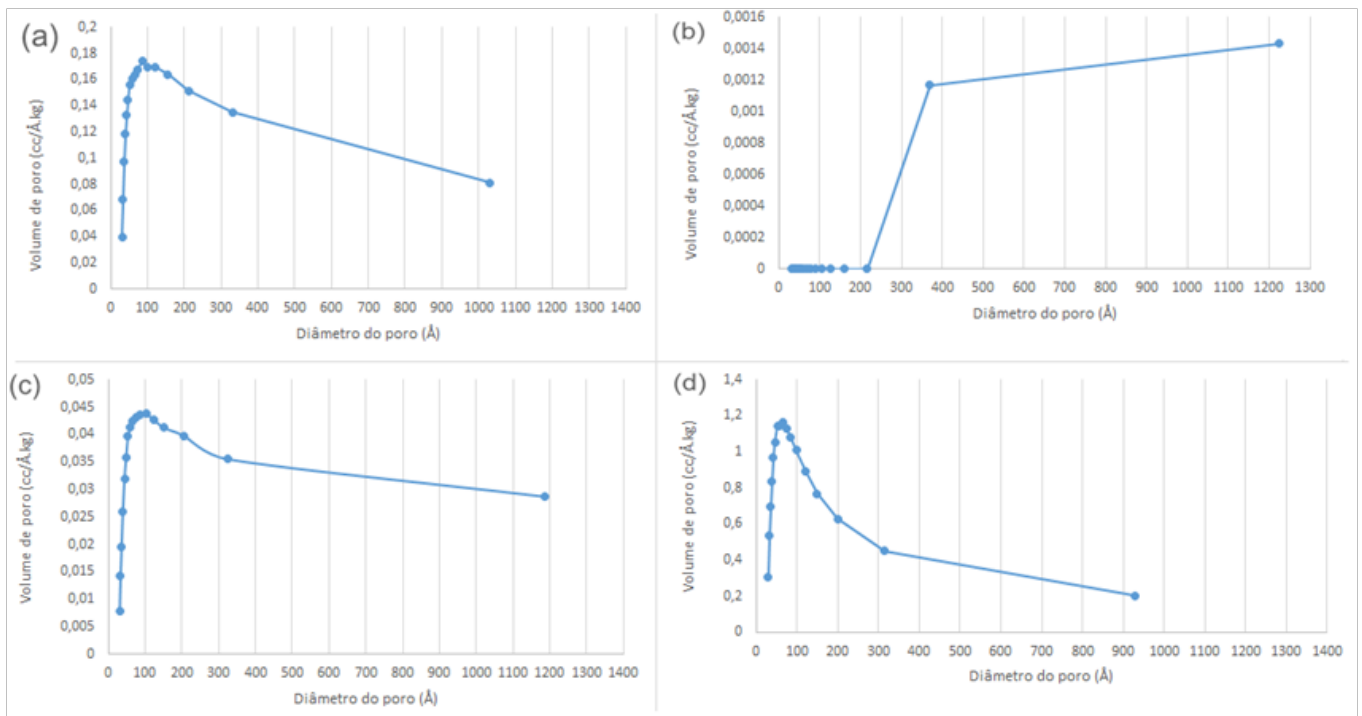


Figura 2: Valores de distribuição do tamanho de poros das amostras (a) AN (b) AM1 (c) AM2 e (d) AM3.

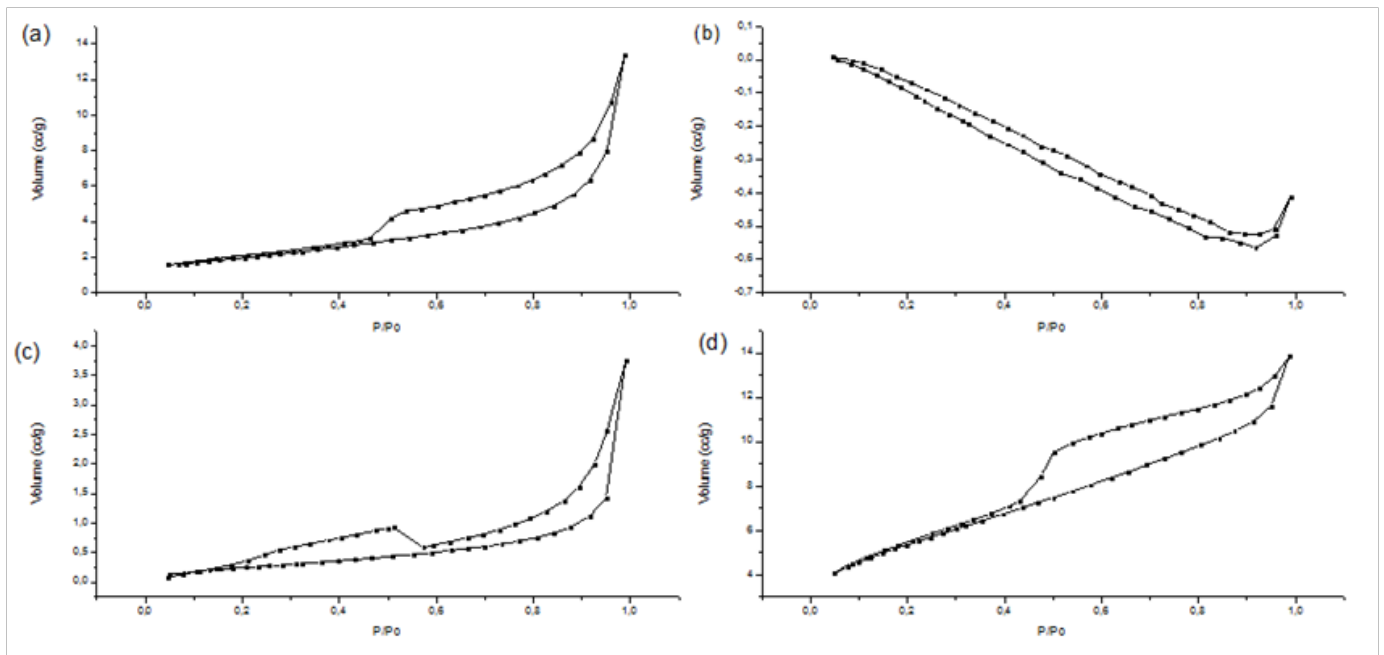


Figura 3: Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77,35K das amostras (a) AN (b) AM1 (c) AM2 e (d) AM3.

melhor pH a se utilizar na adsorção de rodamina B é o 4. Apesar da argila natural ser muito eficiente na remoção de corante a argila tratada acidamente pode apresentar resultados superiores em função da elevada área superficial obtida. Para as argilas modificadas com surfactante a adsorção observada não foi eficiente na remoção do corante avaliado.

REFERÊNCIAS

- AADEYEMO, A. A.; ADEOYE, I. O.; BELLO, O.S. Adsorption of dyes using different types of Clay: a review *Appl Water Sci*, pp 1–26, 2015.
 AKARSLAN, F.; DEMIRALAY, H. Effects of Textile Materials Harmful to Human Health. *Acta Physica Polonica A* 128:2-B, 407-408, 2015.
 DÍAZ, F. R. V. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. *Key Engineering Materials*, v. 189-191, p. 203-207, 2001.

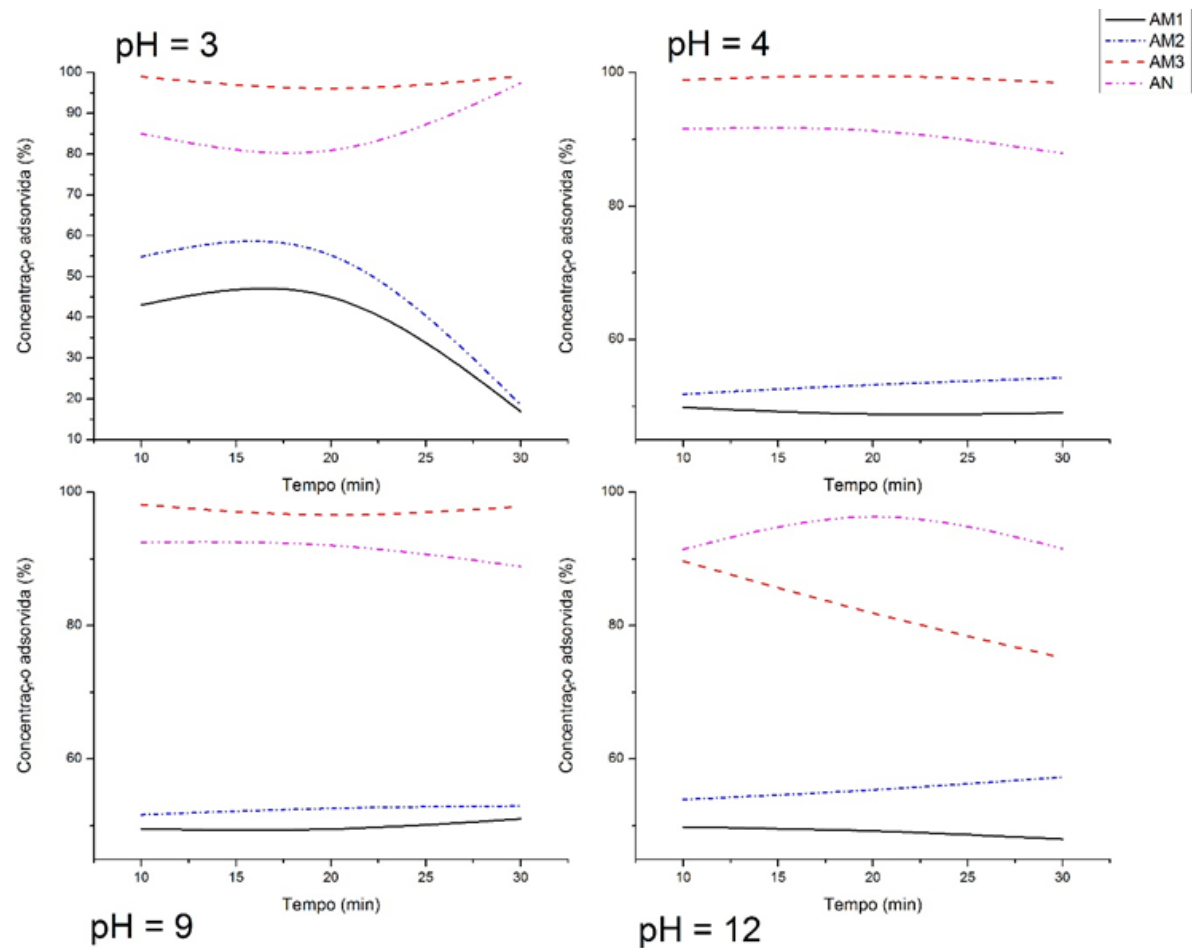


Figura 4: Valores de concentração das argilas natural e modificadas em contato com o corante em função do tempo de contato e do pH.

ELMOUBARKI, R., MAHJOUBI, F.Z., TOUSANDI, H., MOUSTADRAË, J., ABDENNOURI, M., ZOUHRI, A., ELABAN, A., BARKA, N., Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resour. Industry* 9, 16-29, 2015.

KAREEM S. H.; ABD-AL-Hussien, E. Adsorption of Congo Red, red rhodamine B and disperse blue dyes from aqueous solutions on to raw flint clay. *J. Baghdad for Sci.* 9(4): 680-688. 3, 2012.

KASPERCHIK, V. P.; YASKEVICH, A. L.; BIL'DYUKEVICH, A. V. Wastewater treatment for removal of dyes by coagulation and membrane processes. *Pet. Chem.* 52(7), 545-556, 2012.

LIN, S.H.; JUANG, R.S.; WANG, Y.H., Adsorption of Acid Dye from Water onto Pristine and Acid-activated Clays in Fixed Beds, *J. Hazard. Mater.* vol. B113, pp. 195-200, 2004.

MACHADO, K. M.G. et al. Biodegradation of reactive textile dyes by basidiomycetous fungi from Brazilian ecosystems. *Braz. J. Microbiol.*, São Paulo, v. 37, n. 4, p. 481-487, Dec. 2006.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *J Hazard Mater* 113(1):81-88, 2004.

MCMULLAN, G.; MEEHAN, C.; CONNEELY, A.; KIRBY, N.; ROBINSON, T.; NIGAM, P.; BANAT, I. M.; MARCHANT, R. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* vol. 56, pp. 81-87, 2001.

OGUGBUE, C.J.; SAWIDIS, T. Bioremediation and detoxification of synthetic waste water containing triarylmethane

dyes by *Aeromonas hydrophila* isolated from industrial effluent. *Biotechnol Res Int Hindawi Publishing Corporation*, 2011;1.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, 54, p. 213-226. 2008.

PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JUNIOR, A. De. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. *Cerâmica*, São Paulo, v. 60, n. 354, p. 171-178, June 2014.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; KPZOEVITCH, V. F. J.; SHEN, K.; GONDAL, M. A. Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. *Journal of Saudi Chemical Society*, In Press, Corrected Proof, 2013.

SANTHI, T., PRASAD, A.L., MANONMANI, S., A comparative study of microwave and chemically treated *Acacia nilotica* leaf as an ecofriendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution, *Arab. J. Chem.* 7:494-503, (2014).

SEVIMLI, M.F., SARIKAYA, H.Z., Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 77 (7), 842-850, 2002.

SING, K.S.; EVERETTI, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEIROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special

reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied*, 1982.

TSYDENOVA, O.; BATOEV, V.; BATOEVA, A.; Solar-Enhanced Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Simultaneous Removal of Pathogens and Chemical Pollutants. Scholz M, ed. *International Journal of Environmental Research*

and Public Health. 2015;12 (8):9542-9561, 2015 .

XAVIER, K. C. M.; et al. Effects of acid treatment on the clay palygorskite: XRD, surface area, morphological and chemical composition. **Mat. Res.**, São Carlos, v. 17, supl. 1, p. 3-08, Aug. 2014.